DER ESTLÄNDISCHE BRENNSCHIEFER KUKERSIT SEINE CHEMIE TECHNOLOGIE UND ANALYSE

Et. A - 11547

est. A-11547
1 ex

Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse

von

K. LUTS

Unveränderter Nachdruck

1944

REVALER BUCHVERLAG G. M. B. H. REVAL

Est. A
Tartu Riiklik Ülikool
Raamatukogu
22231

AfV. Nr. 1/00156. Auflage: 1000. Papier: Papierfabrik Koil, 70 × 108 cm. Druck u. Buchbinderarbeiten: K. Mattiesens Buchdruckerei u. -binderei, Dorpat. Erschienen: April 1944.

Vorwort.

Die erste Auflage des vorliegenden Werkes erschien im Jahre 1934. Wie der Verfasser K. Luts, Chefchemiker u. Direktor der Ölfabrik der damaligen „Staatlichen Brennschieferindustrie Estlands" in seinem Vorwort zur ersten Auflage mitteilt, bilden den Inhalt des Buches vorwiegend Arbeiten aus den Laboratorien der „Staatlichen Brennschieferindustrie" in Kohtla-Järve aus den Jahren 1921 bis 1933. Berücksichtigt wurden ausserdem alle bis zum Jahre 1933 veröffentlichten Arbeiten über den estländischen Ölschiefer, die jedoch nur im Auszuge gebracht oder in den reichhaltigen Literaturhinweisen des Buches genannt sind.

Da die erste Auflage des Werkes vergriffen, der Bedarf an einem Handbuch der Ölschieferindustrie jedoch dringend ist, bringt der „Revaler Buchverlag G. m. b. H." die vorliegende Neuauflage des Werkes heraus.

Mit Ausnahme der Einfügung einiger deutschsprachiger Ortsbezeichnungen sind im Text der ersten Auflage keinerlei Änderungen vorgenommen worden. Das Werk schildert somit die Verhältnisse in der Ölschieferindustrie und den Stand der Erkenntnisse bei der Erforschung des Kukersits und seiner Abbauprodukte vom Jahre 1933. Dieses ist bei Gebrauch des Werkes zu berücksichtigen.

Inhalt.

Seite

Kapitel I. Der Kukersit . . . . . 1—29

Vorkommen und Entstehung 1
Normales Profil und Beschreibung der Schichten 6
Eigenschaften des Brennschiefers 10
Mittlere Analysen 17
Brennschiefergewinnung 25
Literatur 29

Kapitel II. Der normale Schiefer und sein Verwitterungsprozess . 30—80

Geschichtliches 30
Verwitterungsprozess 33
Normaler Kukersit 43
Elementaranalysen 46
Heizwert und Verbrennungswärme 48
Künstliche Oxydation bei erhöhter Temperatur 54
Ölausbeute 57
Einfluss der Verwitterung auf die Ölausbeute 59
Wasserstoffgehalt, Ölausbeute und Verbrennungswärme . . . 61
Einfluss der Verwitterung auf die Zusammensetzung des Öls . 63
Spez. Gewicht und Ölausbeute 64
Destillation des Schiefers unter Druck 67
Schwefelverteilung in den Destillationsprodukten 68
Schwelwärme 69
Trocknen des Schiefers 70
Stickstoff und Chlorgehalt 71
Einwirkung chemischer Reagenzien 72
Okkludierte Gase 78
Zerfall des Kukersits 79
Literatur 80

Kapitel III. Thermischer Zerfall — Kracken — des Schiefers . . 81—102

Destillation des Schiefers in flüssiger Phase 93
Hydrierung des Brennschiefers 95
Vergasung des Brennschiefers 98
Literatur 102

Kapitel IV. Ölgewinnung aus dem Brennschiefer . . . . . 103—136

Allgemeine Bemerkungen über Schieferöle 103
Ölgewinnung in der Technik 108

Seite

Schwelöfen der Staatlichen Brennschiefer-Industrie 110
Tunnelofen des Ölschieferkonsortiums in Sillamäe 117
Tunnelofen der A.-G. „Kiviõli“ 122
Bamag-Meguine-Retorte 127
Davidson'sche Drehretorte der Gold-Fields Ltd. 128
N. T. U. Retorte 134
Literatur 135

Kapitel V. Brennschieferöl und seine Verarbeitungsprodukte . . 137—252

Krackprozess 137
Reaktionen des Krackprozesses 142
Reaktionswärme des Krackprozesses 152
Reaktionsgeschwindigkeit des Krackprozesses 154
Krackbetrieb 156
Physikalisch-chemische Eigenschaften der Brennschieferöle . 165
Elementaranalysen und Verbrennungswärme 171
Molekulargewichte der Brennschieferöle 175
Neutralisation der Öle 176
Rohöl der Pintsch'schen Retorten 176
Basen, Säuren, Chlor, Schwefel, Stickstoff, metallorganische Verbindungen, Jodzahlen und zyklische Kohlenwasserstoffe 177
Einfluss der flüssigen schwefligen Säure 181
Eignung der Brennschieferöle für motorische Zwecke 184
Literatur 187
Zusammensetzung und wichtigste Eigenschaften der Schiefertreib- und Heizöle 188
Brennschieferbenzine, ihre Eigenschaften 190
Raffination des Benzins mit Plumbit, Hypochlorit 196
Wirkung der Bleicherden und Kohlen 200
Detonation, Klopffestigkeit, Oktanzahlen 201
Harzbildungen (Gum) 204
Literatur, Anilinpunkt 210
Motorpetroleum und Motortreiböl . . . . . 211—212
Vakuumdestillation und Schmieröle 214
Literatur, Schieferöle als Ölgasquelle 217
Hydrierung der Öle 217
Literatur 226
Phenole 227
Konservierende Eigenschaften der Öle 229
Technisches Phenolat 231
Brennschieferbitumene 238
Literatur 238
Eigenschaften der Estobitumene 248
Dachlack und Bitumenemulsionen . . . . . 250—251
Mischung der Estobitumene mit Steinkohlenteer, Literatur . . 252

Kapitel VI. Ausnutzung der Kalksteine und Brennschieferasche . 253—264

Kalk aus Kalksteinen 253

Seite

Kapitel VII. Brennschiefer und Zementbereitung . . . . . 260—264

Literatur 264

Kapitel VIII. Brennschiefer als Feuerungsmaterial . . . . . 265—280

Berechnung der zur Verbrennung erforderlichen Luftmenge . 271
Puksov'sches Verbrennungsdreieck 275
Berechnung des Schieferheizwertes 277
Literatur 280

Kapitel IX. Analyse des Brennschiefers . . . . . 281—356

Probeentnahme 281
Bestimmung der Feuchtigkeit 285
Methoden zur Bestimmung des Aschengehalts im Brennschiefer 289
Bestimmung des Aschengehalts in asphaltiertem Schiefer . . 311
Bestimmung von „freiem Kohlenstoff" in asphaltiertem Brennschiefer 312
Elementaranalyse des Brennschiefers 313
Kalorimetrische Verbrennungen 318
Kalorimeter von Junkers 322
Berechnung der Verbrennungswärme eines Gases aus den Daten seiner Elementaranalyse 323
Literatur 325
Destillation des Brennschiefers im Fischer'schen Aluminiumapparat 325
Literatur 329
Analyse von Brennschieferölen 329
Über die Viskosität von Ölen und deren Bestimmung 333
Einfluss der Temperatur auf die Viskosität von Ölen 340
Bestimmung grosser Gasmengen 345
Literatur 347
Bestimmung der Ölnebelmenge in Gasen 349
Analyse des Phenolates 350

Allgemeine Literatur über die Ölschiefer.

(Nur die wichtigsten Arbeiten genannt.)

Memorials of the Geological Survey, Scotland. The Oil Shale of the Lothians. London. 1927.

W. Scheithauer. Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig, 1911.

W. Alderson. The Oil-Shale Industry. New York, 1920.

M. Gavin. Oil-Shale. An Historical, Technical and Oeconomic-Study. 1922.

H. Cronshaw. Oil-Shales. London. 1921.

Ralph McKee. Shale-Oil. 1925.

B. Holmberg. Skifferundersökningar. Ingeniors Vetenskap Akademian. Handlingar Nr. 6, 1922. Handlingar Nr. 16, 1923. Handlingar Nr. 30, 1924.

A. Schamarin. Chemische Untersuchung des Brennschiefers von Kukers. 1870.

Л. Фокин. О строении и продуктах распада битуминозных горных пород Эстляндии. Горный Журнал 1913. (Bau- und Zerfallprodukte der bituminösen Bergarten Estlands.)

H. v. Winkler. Der estländische Brennschiefer. 1930.

A. Öpik. Aufbau der Kukersit-Stufe. Fauna und Flora, Entstehung der Kukersit-Stufe. (In „Der estl. Brennschiefer". H. v. Winkler.)

P. Kogerman. On the Chemistry of the Estonian Oil-Shale „Kukersite". Tartu. 1931.

Н. Погребов. Прибалтийские горючие сланцы. 1920. (Der Brennschiefer des Baltikums.)

Н. Погребов. Месторождение горючих сланцев Ленинградской области. Сборник „Горючие Сланцы". 1932. (Fundort des Brennschiefers im Leningrader Gebiet.)

Festschrift der Staatlichen Brennschiefer-Industrie. Riigi Põlevkivi Tööstus. 1918—1928 und 1918—1933.

Sammelwerk über die russischen Ölschiefer und ihre technische Verwertung Сборник „Горючие Сланцы и их техническое применение. Ленинград. 1932.

Die einzige zur Zeit erscheinende Zeitschrift über die Ölschiefer ist die russische Monatsschrift in Moskau: „Горючие Сланцы" („Der Brennschiefer") von 1931 an. (Stellte 1935 ihr Erscheinen ein.)

Kapitel I.

Der Kukersit.

Die Kukersitlager sind im Ordovicium von Nord-Estland enthalten. Auf dem folgenden schematischen Profil (Abb. 1) ist ihre Lage in den Schichten sichtbar. Die Kukersitschichten treten in Nord-Estland in der Nähe des Finnischen Meerbusens zutage.

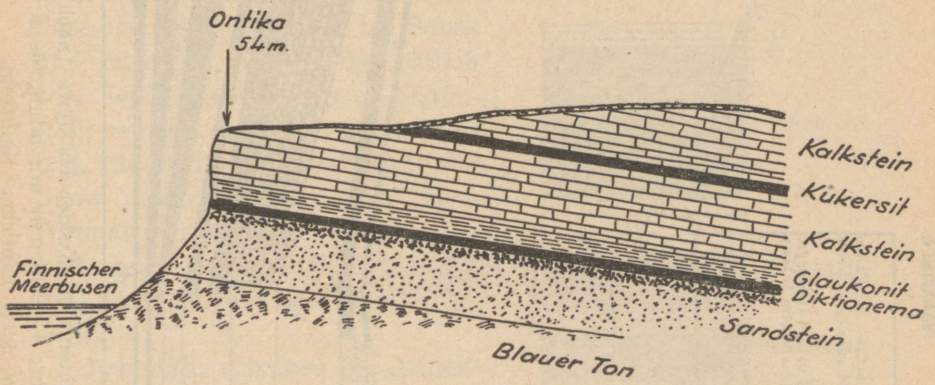


Abb. 1. Schichtenlagerung des Brennschiefers am Finnischen Meerbusen in Nord-Estland.

Den anderen Ordoviciumschichten entsprechend weisen auch die Kukersitschichten in südwestlicher Richtung eine Neigung von 3,5 m pro Kilometer oder ungefähr 12′ auf. Obgleich sich die Kukersitschichten von Westen nach Osten durch ganz Estland ziehen, beschränkt sich ihr industriell wertvoller Teil nur auf das Areal zwischen den Städten Taps—Wesenberg—Narwa. In der Richtung von Norden nach Süden ist durch Bohrungen die Ausdehnung des industriell wertvollen Feldes bis Isak festgestellt worden, was einer Länge von 30 Kilometern entspricht. Mithin beträgt die industriell verwertbare Fläche dieses Bodenschatzes, rund gerechnet, 120×30 Quadratkilometer und da jeder Quadratmeter, rund gerechnet, im Osten 1,8 Tonnen und im Westen nur unbedeutend weniger Brennschieferausbeute liefert, so dürfte der

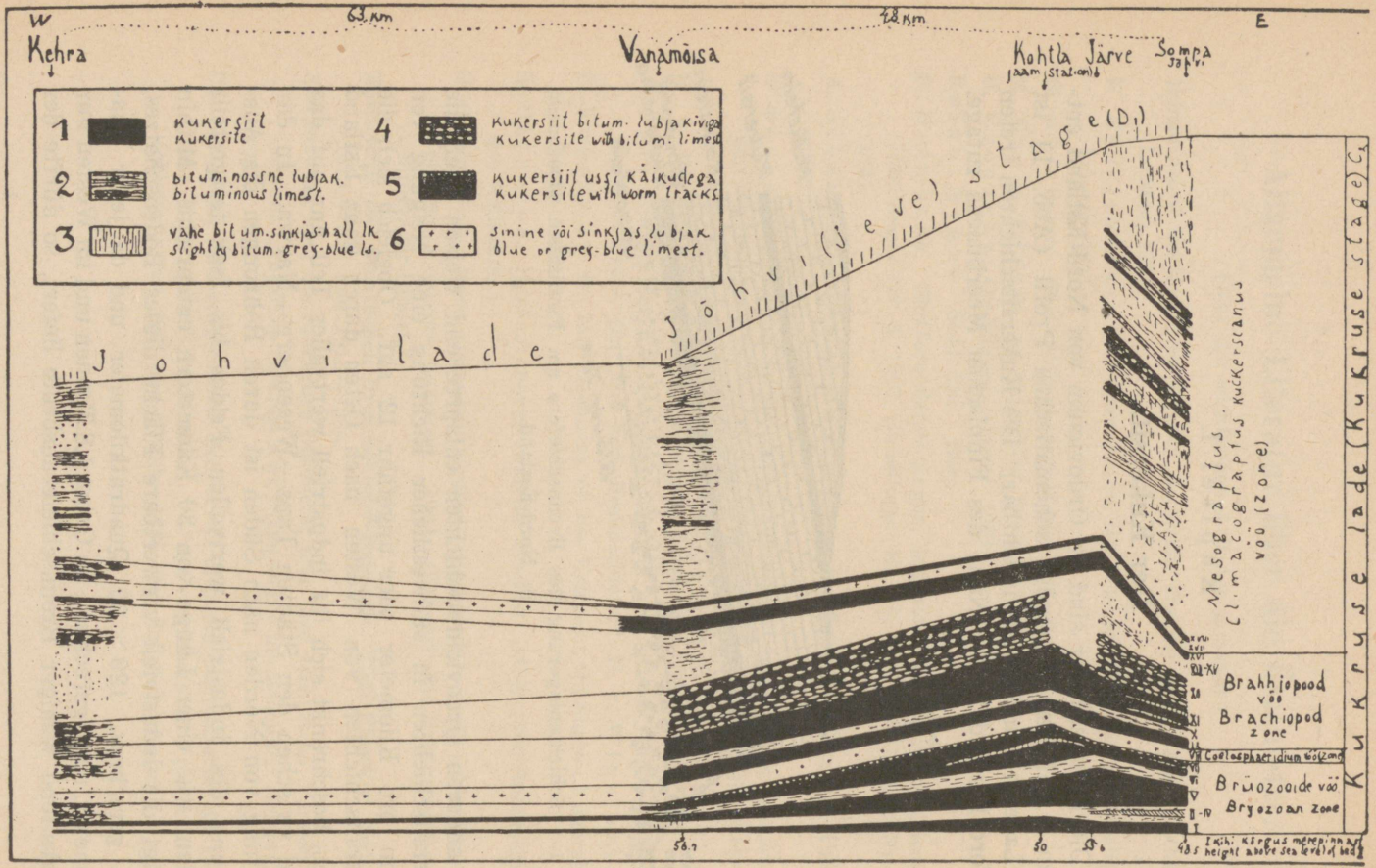


Abb. 2. Schematische Darstellung der Kukersitschichten von Kedder bis Jewe (nach H. Becker) 1. Kukersit; 2. Bituminöser Kalkstein; 3. Schwach bituminöser Kalkstein; 4. Kukersit mit bituminösem Kalk; 5. Kukersit mit Wurmgängen; 6. Blauer oder bläulicher Kalkstein.

Gesamtwert der Brennschieferlager im Mittel genommen 5,0 Milliarden Tonnen betragen.

In Übereinstimmung mit der allgemeinen Beständigkeit der Ordoviciumschichten weist auch die Kukersitstufe einen beständigen Charakter auf. Über die ganze genannte Landfläche verläuft ein und dieselbe normale Schichtfolge (siehe Abb. 2). Unregelmässigkeiten bestehen nur darin, dass die Schichten A, B und C im Westen schmaler und wertloser werden, während, im Gegenteil, die Schichten E und D in der Umgebung von Wesenberg an Stärke zunehmen.

Die jüngsten geologischen Forschungen in Russland, jenseits des Peipus, haben eine grosse Erweiterung der bisher angenommenen Ausdehnung der Kukersitflöze ergeben; so sind sie bei Sabsk und Lutschna, 50—60 km östlich von dem Narowa-Flusse, festgestellt worden. Ebenso steht jetzt fest, dass die Kukersitflöze von Gdow ununterbrochen bis nach Weimarn gehen, und von da vielleicht noch weiter nach Gatschina. Ihre Tiefe beträgt bei Gdow 60 bis 70 m.

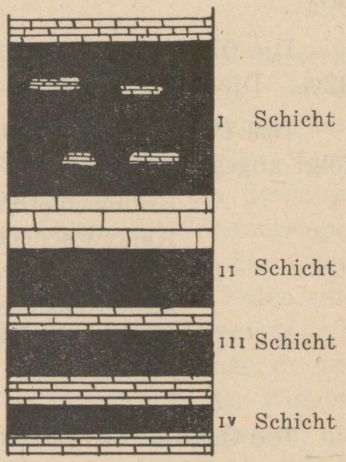


Abb. 3. Profil des Gdow'schen Brennschiefervorkommens.

Jedenfalls scheinen die Schichten nach Osten auszuklingen. So wird bei Gdow folgendes Profil angegeben (Abb. 3). Die Schichten IV, III und II entsprechen wahrscheinlich unseren A-, B- und C-Schichten. Die Kalkschicht (0,286 m dick) zwischen den Schichten I und II scheint unser „Doppelkalk" zu sein. In diesem Falle muss die dünne Kalkschicht (0,128 m) unserem bituminösen Kalk B/C entsprechen. Die Schicht I soll ihrerseits an Stelle unserer Schichten E und D liegen.

Die vorläufige Untersuchung [1]) der Flöze bei Gdow hat folgenden Aschengehalt ergeben:

[1]) И. Нихамов и В. Цыбасов. Предвар. данные по исследованию гдовских сланцев. Сборник „Гор. Сланцы", 1933, № 3.

Schicht:	I.	II.	III.	IV.
Feuchtigkeit der Probe	8,50	11,4	9,4	9,6
Mineralasche, auf trockenen Schiefer bezogen	47,4	47,5	41,5	52,7
CO_2	19,3	11,8	12,9	13,6
Analysen der Asche:				
SiO_2	24,8	40,2	33,5	42,9
Al_2O_3	8,7	8,0	8,1	9,6
Fe_2O_3	8,8	8,0	8,8	7,6
CaO	46,8	34,5	39,8	30,7
MgO	2,4	2,6	2,3	2,5
SO_3	7,7	5,8	7,0	5,1

Die Ölausbeute aus den Schichten schwankt zwischen 21 bis 32%. Die beste Schicht ist die dritte.

Das Profil des Weimarnschen Schiefervorkommens wird wie folgt angegeben [1]):

I.	Brennschieferschicht	0,30 m
	Kalkzwischenschicht	0,34 „
II.	Brennschieferschicht	0,12 „
	Kalkzwischenschicht	0,13 „
III.	Brennschieferschicht	0,15 „
	Im Ganzen	1,04 m

Die Qualität des Schiefers soll aber hier geringer sein als die in Gdow. Die einzelnen Flöze entsprechen denjenigen von Gdow.

Über die Entstehung des Kukersits sind beinahe alle Forscher — Fokin, Zalessky, Lindenbein, Öpik, Becker und andere, Cunningham Craig ausgenommen — derselben Meinung, dass der Kukersit ein maritimes Produkt pflanzlichen Ursprunges darstelle. Dagegen soll nach Cunningham Craig der Kukersit ein Endprodukt der Polymerisation und Oxydation des in Kalksteinschichten eingewanderten natürlichen Erdöls sein. Mit einer gewissen Ergänzung bekennt sich auch Kogermann zur Algentheorie; seiner Meinung nach ist jedoch ein Teil des Kukersits durch tierische Lebenstätigkeit als Koprolithniederschlag entstanden. Fokin war der erste, der im

[1]) Сланцы Ленинградской Области. Сборник „Гор. Сланцы", 1932, № 3.

Kukersit mit Hilfe des Mikroskops runde, gelbbraune, 40—100 μ grosse Anhäufungen entdeckte.

Zalessky meint, dass diese Anhäufungen im Kukersit merkwürdiger Weise erhaltene Algen seien, welche in einem flachen Meerbusen in der Nähe der Küste gelebt haben mussten. Ihrer Ähnlichkeit mit einer jetzt lebenden Art Gloeocapsa wegen erhielten sie von ihm den Namen „Gloeocapsamorpha prisca". Er bezeichnet den Kukersit als marinen Sapropelith oder als Faulschlammgestein.

Lindenbein findet es nicht möglich Gloeocapsamorpha einer der jetzt lebenden Algenordnungen zuzuweisen und schlägt deshalb den Namen „Protophycea" für diese besondere Ordnung vor.

Bezüglich der geologischen Entstehungsbedingungen bemerkt A. Öpik folgendes: die Annahme, die Kukersitstufe sei in Küstennähe oder in Buchten abgelagert, ist unwahrscheinlich. Vielmehr dürfte die Ablagerung in einem grossen, offenen Meere und wenigstens in 200 Meter Tiefe in ruhigem, vom Seegange nicht betroffenem Wasser stattgefunden haben. Die Tiefentemperatur dürfte warm gewesen sein und die Temperatur der Oberfläche erst recht, jedenfalls nicht unter 15° C. Die Kalke sind bakterielle Kalke und durch die Tätigkeit von Bakterien, wie Pseudomonia calcis, entstanden. Im Wechsel von Kukersit und Kalkbänken in der Ablagerung kommt ein Schwanken der Wasserwärme zum Ausdruck: beim Sinken der Wassertemperatur um ein Geringes wurde die Lebenskraft der stickstoffabbauenden Kalkbakterien geschwächt, wodurch sich Stickstoff im Wasser anreicherte; ein reicherer Vorrat an Stickstoff begünstigte die Algenentwicklung, was zur Bildung einer neuen Kukersitschicht führte.

Obgleich vom geologischen Standpunkte aus die Frage des Kukersit-Ursprunges geklärt erscheint, bleiben vom chemischen Standpunkte aus noch die Fragen offen: von welcher chemischen Beschaffenheit die ursprüngliche Masse war und wie und durch welche chemischen Vorgänge diese ursprüngliche Algenmasse sich in die organische Masse des Kukersits verwandelt hat, in der fast gar kein Stickstoff, keine Proteine, weder Zellulose noch Lignin nachzuweisen sind. Es kann nur im allgemeinen gesagt werden, dass ein Fäulnisprozess, d. h. eine bakterielle Tätigkeit stattge-

funden haben müsse, welche die ursprüngliche Algenmasse in den heutigen Kukersit verwandelt hat.

Stadnikow (Chemie der Kohle) vermutet eine Schwefelwasserstoff-Gärung, welche eine Reduktion der ursprünglichen organischen Masse herbeigeführt habe.

Literatur.

(Nur die wichtigsten Quellen angegeben).

M. D. Zalessky. „Sur le sapropélite marin de l'âge silurien formé par une algue cyanophycée. Annuaire de la Société Pal. de Russie, 1916.

H. Becker. „The Kuckers Stage of the Ordovician Rocks of NE Estonia." Tartu, 1921 (Acta et Comm. Univ. Dorp. A III).

H. Lindenbein. „La Kuckersite. Étude d'un dépôt marin phytogène du silurien inférieur d'Estonie". Genève, 1921.

A. Öpik. „Beiträge zur Kenntnis der Kukruse (C_2) Stufe in Eesti. I. Tartu, 1925. (Acta, A VIII_5); II (Acta, A XII_3); III (Acta, A XII_{II} 1928).

P. Kogermann. The Chemical Nature of Estonian Oil-Shale. The Origin of Oil-Shale. 1927.

Ш. Сланцы Ленинградской области. Ж. Горючие Сланцы, 1932, № 3.

Геолого-разведывательные работы по сланцам. Ж. Гор. Сланцы, 1932, № 4.

И. Нихамов и В. Цыбасов. Предварительные данные по исследованию гдовских сланцев. Ж. Гор. Сланцы, 1933, № 3.

Das normale Profil.

Sowohl durch die Arbeit in den Gruben, als auch durch ergänzende Bohrungen ist, wie schon erwähnt, ein beständiger Schichtenkomplex festgestellt worden. Im Profil (Abb. 4) ist dieser Komplex für den Rayon der Staatlichen Gruben Järve-Kuckers dargestellt. Wir sehen hier 11 gut ausgebildete Schieferschichten. Von diesen sind 8 schon früher bekannt geworden und fanden in verschiedenen Büchern und Zeitschriften Erwähnung. Drei weitere, tiefere Schichten sind in der Grube Järve bei der Anlage tiefer Brunnen entdeckt worden. Es liegt kein Grund vor anzunehmen, dass diese 3 die letzten der tiefergelegenen Schichten sind, daher bezeichnen wir sie in umgekehrter Reihenfolge, vom vorher bekannten Profil von oben nach unten vorschreitend, und nennen diese Schichten a, b und c (Abb. 5).

Ausser den im abgebildeten Schnitt dargestellten Schichten kommen bedeutend höher gelegen noch weitere Schichten vor. Das Vorkommen dieser Schichten ist durch Bohrungen bei Isak und Tudulinn bekannt geworden. Da von diesen Schichten weder

ihre Mächtigkeit noch die Beständigkeit bekannt sind, sehen wir von einer Beschreibung derselben ab. Sie liegen ungefähr in einer Höhe von 11—12 Metern über der Grubensohle.

Die Gesamtmächtigkeit des ganzen Schichtenkomplexes ist im Rayon Järve-Kuckers wahrscheinlich am grössten. Weiter nach Westen zu nimmt die Mächtigkeit ab; schon nach 15 Kilometern, im Rayon der Grube Küttejõud, beträgt die Mächtigkeit der Schicht B nur noch 30 cm, statt 50 cm im Rayon Järve; noch weiter nach Westen zu, beim Dorfe Wanamöis, ist sie bloss noch 10 cm stark. Die Schichten A und C werden ebenfalls schwächer. Im Rayon Wanamöis ist ihre Mächtigkeit so unbedeutend, dass ein Abbau derselben nicht mehr lohnend erscheint. Dafür ist die Mächtigkeit der Schichten D und E gewachsen. Besonders stark ist hier die Schicht E, nämlich 40—60 cm, gegen 30 cm im Rayon Järve-Kuckers [1]).

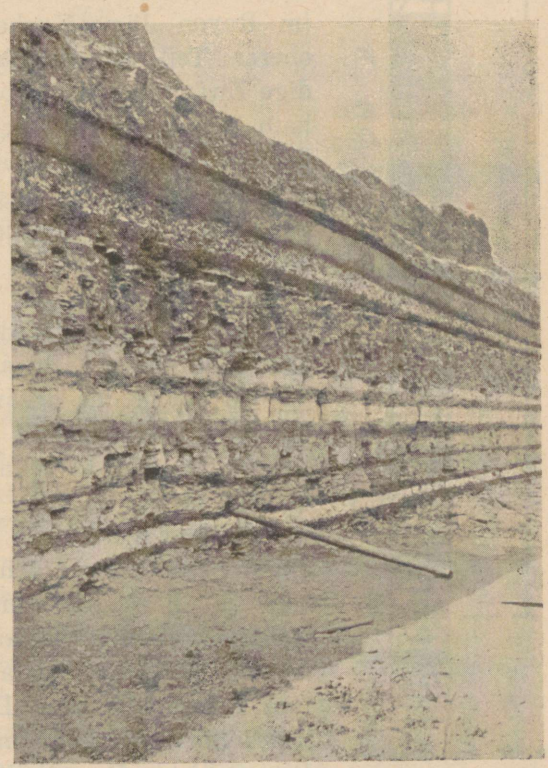


Abb. 4. Normalprofil im Rayon der Staatlichen Gruben Järve-Kuckers

Bei der Berechnung der Ergiebigkeit der einzelnen Schichten darf man aber nicht von der vollen Mächtigkeit der einzelnen Schichten ausgehen, da bei der Gewinnung eine Sortierung stattfindet, bei der die Kalksteineinschlüsse ausgesondert werden und daher eine geringere Ausbeute erzielt wird, als auf Grund

[1]) Siehe den Schnitt nach Becker, Abb. 2.

der Mächtigkeit zu erwarten gewesen wäre. Im Rayon von Järve-Kuckers rechnet man im Untertagebau (Tiefbau) gewöhnlich mit einer Ausbeute von 1,8 Tonnen pro Quadratmeter.

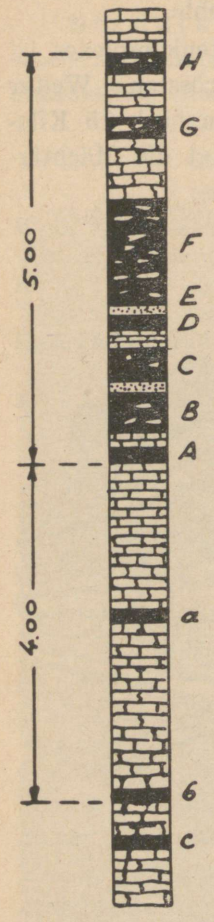


Abb. 5. Schematischer Schnitt durch die Schichten im Rayon der Staatlichen Gruben Järve-Kuckers.

Brennschiefer,
Bituminöser Kalkstein,
Kalkstein

Beschreibung der einzelnen Schichten.

Schicht A. — Ihre Mächtigkeit beträgt im Rayon Järve-Kuckers gegen 30 cm. Im oberen Teil der Schicht verläuft eine beständige Zwischenschicht von Kalkstein. Der oberhalb dieser Kalksteinschicht liegende Teil der Schicht A ist häufig so stark aschehaltig und enthält soviel Lehm, dass er bei der Sortierung gewöhnlich als untauglich ausgesondert werden muss. Die Schicht A ist häufiger als die übrigen Schichten der auslaugenden Wirkung des in ihr hinfliessenden Wassers ausgesetzt und gibt daher schwankende Ölausbeuten — 55—65% von der organischen Substanz. Der mittlere Aschengehalt beträgt 45—55% auf Trockenschiefer berechnet. Das spez. Gewicht beträgt im Mittel 1,5.

Schicht B. — Im Rayon von Kohtla-Järve beträgt die Mächtigkeit 50 cm. Ausser zerstreut liegenden, runden bituminösen Kalksteinkonkretionen verlaufen in dieser Schicht dünne, bläuliche kristallinische Kalksteinstreifen von 5—10 mm Dicke. Durch gewöhnliches Sortieren kann man sie nicht entfernen. Die Schicht B enthält mehr Pyrit als die übrigen. Gespaltene Schieferstücke sind häufig mit einem weissen Netz von Algen überzogen. Der Aschengehalt beträgt 45—55%. Einzelproben sowohl von dieser, als auch von den anderen Schichten weisen grosse Abweichungen im Aschengehalt auf, beständig ist also bloss der mittlere Aschengehalt. Einige Beispiele vom Aschengehalte von Einzelproben der Schicht B seien hier angeführt.

CO_2	Mineralische Asche	Gesamtasche
%	%	%
10,6	33,1	43,7
10,6	37,4	48,0
13,5	38,2	51,7
7,1	31,4	38,5
9,5	30,6	40,1
14,7	38,7	53,4
13,6	41,5	55,1
11,6	35,6	47,2

Das spez. Gewicht beträgt gegen 1,5.

Schicht C. — Charakteristisch für diese Schicht sind die vielen bituminösen Kalksteinkonkretionen. Ein besonderes Aussehen hat der obere, an den Doppelkalk sich anschliessende Teil dieser Schicht. Er ist von einer grossen Zahl Kalksteinadern unbekannter Herkunft (Wurmgänge?) durchzogen, die im Schnitt charakteristische weisse Punkte bilden. Dieser aschenreiche Teil ist von der Hauptschicht C durch einen Kalksteinstreifen getrennt. Die Mächtigkeit der Schicht beträgt gegen 30 cm. Das spez. Gewicht beträgt gegen 1,5. Der Aschengehalt stellt sich nach dem Aussortieren der Kalksteinkonkretionen auf 45—55%.

Schicht D. — Im Tagebau ist diese Schicht leicht zu erkennen. Sie unterscheidet sich von den übrigen Schichten durch eine grünliche Färbung und durch das grössere spez. Gewicht. Unter Tag sind die Schichten überhaupt schwerer zu unterscheiden. Die Mächtigkeit dieser Schicht beträgt in Kohtla-Järve 0,15—0,20 Meter. Das mittlere spezifische Gewicht der Stücke ist 1,7. Der mittlere Aschengehalt trockner Stücke beträgt 61—65%. In der Schicht verlaufen dünne Zwischenstreifen von Kalkstein. Im Rayon von Wanamöis fanden wir etwas weniger Asche und zwar gegen 55%. Die Ölausbeute schwankt und beträgt auf die organische Substanz bezogen 55—65%. Die verminderte Ölausbeute wird durch Wasser verursacht, welches die Schicht durchfliesst und eine Oxydation des Schiefers hervorruft. Dieselbe Ursache bewirkt auch ein stellenweises Erweichen des Schiefers.

Schicht E. — Diese Schicht ist am reichsten an organischer Substanz. Befreit von den groben bituminösen Konkretionen enthält der Schiefer 35—40% Asche. Der Kohlensäuregehalt der Asche ist nicht gross, da nur wenig Versteinerungen

aus kohlensaurem Kalk vorhanden sind. Das spez. Gewicht der Stücke beträgt im Mittel 1,3. Die Mächtigkeit im Rayon von Kohtla-Järve beträgt 0,3—0,4 Meter. Nach Westen zu wächst sie und beträgt bei Wanamöis bis zu 0,6 Meter. Hier sind auch Proben der Schicht E mit einem Aschengehalt von nur 19—21% gefunden worden. Dieser geringe Aschengehalt ist aber nicht durch einen reichen Gehalt an organischer Substanz im ursprünglichen Material verursacht, sondern durch ein vollkommenes Auslaugen von $CaCO_3$ aus der Schicht. Charakteristisch für die Schicht E ist auch, dass die Spaltflächen des Schiefers von feinen Pyritkristallen bedeckt sind.

Die übrigen Schichten. — Da die übrigen Schichten technisch nicht verwertet werden, so wollen wir sie nur kurz berühren. Die Schicht F wird teilweise verarbeitet; sie stellt eine wechselweise Folge von bituminösem Kalkstein und Schiefer dar. Die Gewinnung von brauchbarem Schiefer aus dieser Schicht wird durch die notwendige weitgehende Aussortierung erschwert. Die Schichten G und H sind von geringer Mächtigkeit und werden des weiten Abstandes von den abbaulohnenden Schichten wegen nirgends verarbeitet. Daher ist auch ihr genauer Aschengehalt unbekannt. Einzelne Proben zeigten 50—60% Asche.

Die unteren Schichten a, b und c sind für die Verarbeitung unzugänglich. Der mittlere Aschengehalt in ihnen beträgt gegen 65%, es kommen aber auch Stücke mit einem normalen Aschengehalt von gegen 50% vor.

10—12 Meter über den beschriebenen Schichten liegt ein Komplex von wenig untersuchten Schichten, die durch Bohrungen entdeckt worden sind. Über die Schichtfolge und den Aschengehalt gibt es nur vereinzelte Angaben.

Das spezifische Gewicht des Schiefers.

Das spezifische Gewicht ist in erster Linie von der Aschenmenge abhängig. Da das spez. Gewicht des mineralischen Teiles etwas über 2 ist, so beeinflusst dieses das spez. Gewicht des Gemisches. Bei einem Aschengehalt von 30—40% in der Trockensubstanz ist das spez. Gewicht des Schiefers gegen 1,3; bei einem Aschengehalt von 45—55% ist es 1,5, bei 60—65% — 1,65.

Die Werte für das spez. Gewicht der einzelnen Schichten sind bei deren Beschreibung angeführt worden. In einzelnen Proben

sind natürlich bedeutende Abweichungen vom mittleren spez. Gewicht zu verzeichnen. Wir führen einige Beispiele an. Das spez. Gewicht wurde durch Wasserverdrängung bestimmt und stellt das sogenannte „scheinbare" spez. Gewicht dar, da die Poren des Schiefers bei dieser Bestimmung mit Luft angefüllt bleiben.

Das spezifische Gewicht des normalen, unverwitterten Schiefers.

Schicht	Feuchtigkeit	Mittleres spez. Gewicht	Einzelbestimmungen des spez. Gewichtes von unverwittertem Schiefer	Aschengehalt %
A.	10 %	1,53	1,44; 1,52; 1,50; 1,70; 1,49	CO_2 = 10,6 miner. Asche = 40,7 Ges. Asche = 51,3
B.	10,4 %	1,5	1,40; 1,58; 1,44; 1,55; 1,29; 1,37; 1,67; 1,40	CO_2 = 13,4 miner. Asche = 37,9 Ges. Asche = 50,9
C.	12,2 %	1,5	1,58; 1,3; 1,52; 1,48; 1,61	CO_2 = 10,4 miner. Asche = 44,9 Ges. Asche = 55,3
D.	11 %	1,66	1,51; 1,53; 1,69; 1,57; 2,22; 1,71; 1,62; 1,70; 1,45	CO_2 = 12,8 miner. Asche = 54,0 Ges. Asche = 66,8
E.	14,4 %	1,34	1,26; 1,57; 1,36; 1,33; 1,34; 1,18; 1,37; 1,22; 1,27; 1,38	CO_2 = 8,4 miner. Asche = 30,4 Ges. Asche = 38,8
F.	12,4 %	1,5	1,48; 1,53; 1,5; 1,43	CO_2 = 11,7 miner. Asche = 37,9 Ges. Asche = 49,6

Aus dem Vergleiche dieser und der folgenden (S. 12) Tabelle geht hervor, dass das spez. Gewicht des verwitterten Schiefers im Mittel um 0,2 Einheiten geringer ist als das des entsprechenden normalen Schiefers.

Wegen der starken Divergenz in den spez. Gewichten ist es nicht möglich, eine allgemeine Formel für die Beziehungen zwischen dem spez. Gewicht und dem Aschengehalt, wie solches von D. Engelhardt vorgeschlagen wurde, aufzustellen. Im Kapitel über die Schieferanalyse weisen wir darauf hin, wann die Formel von Engelhardt Anwendung finden kann.

Das spezifische Gewicht des verwitterten Schiefers.

Schicht	Feuchtigkeit	Mittleres spez. Gewicht	Einzelbestimmungen des spez. Gewichtes von verwittertem Schiefer	Aschengehalt %
A.	10,8 %	1,47	1,46; 1,48; 1,51; 1,46; 1,42	CO_2 = 10,0 miner. Asche = 39,1 Ges. Asche = 49,1
B.	9,0 %	1,3	1,28; 1,35; 1,34; 1,34	CO_2 = 9,8 miner. Asche = 37,0 Ges. Asche = 46,8
C.	10,4 %	1,56	1,5; 1,59; 1,64; 1,5	CO_2 = 6,4 miner. Asche = 45,2 Ges. Asche = 51,6
D.	14,4 %	1,65	1,73; 1,62; 1,65; 1,61	CO_2 = 7,5 miner. Asche = 47,7 Ges. Asche = 55,2

Vom spez. Gewicht ganzer Stücke unterscheidet sich das Schüttgewicht des Schiefers. Selbstverständlich ist letzteres um so grösser, je dichter der Schiefer liegt. Stückschiefer liegt lockerer als Feinschiefer, daher ist sein Schüttgewicht geringer als das des feinen Schiefers III. Sorte. Durch Wägung und Messung des Inhaltes von 5 Wagen Schiefer I. Sorte wurde ein Gewicht von 0,78 Tonnen pro Kubikmeter für Stückschiefer gefunden. Der Aschengehalt dieser Sendung betrug im Mittel 48,7%. Auf demselben Wege wurde bei 5 Wagen Schiefer III. Sorte ein Schüttgewicht von 0,85 Tonnen pro Kubikmeter ermittelt. In letzterer Sendung betrug der Aschengehalt 58% der Trockensubstanz. Das Feine hat ein Sieb von 16 × 16 mm passiert.

Diese Zahlen dienen als Unterlage für die Bestandaufnahme auf den Lagerplätzen. Durch direkte Wägung von gelagertem Schiefer, der sich etwas verdichtet hatte, wurden ein wenig grössere Zahlen gefunden und zwar 0,89 für Schiefer I. Sorte und 0,98 für die III. Sorte; der Aschengehalt wurde nicht bestimmt. Es ist verständlich, dass das Schüttgewicht einer gelagerten Masse etwas grösser wird; das beobachtet man bei allen geschütteten Materialien, wie Erde, Sand usw., wo das Gewicht eines Kubikmeters um 10% grösser wird als ursprünglich.

Die Wärmeleitfähigkeit.

Die Wärmeleitfähigkeit des amerikanischen Schiefers ist von McKee und Lyder auf 0,00086 cgs bestimmt worden. Winkler fand für den Kukersit die Zahl 0,0005, er gibt aber nicht an, ob sie für trocknen oder feuchten Schiefer gilt. Die Wärmeleitfähigkeit des trocknen Schiefers muss eine andere sein als die des feuchten, da im trocknen Schiefer die Poren mit Luft — einem sehr schlechten Wärmeleiter — angefüllt sind, während die Poren des feuchten Schiefers Wasser enthalten. Endlich fehlt auch die Angabe des Aschengehaltes, der ebenso für die Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung ist, denn sowohl die Poren als auch die schlechte Wärmeleitfähigkeit sind dem organischen Teil des Schiefers zuzuschreiben; daher ist die Wärmeleitfähigkeit um so geringer, je grösser der Gehalt an organischer Substanz ist.

Auf der internationalen Konferenz in Pitsburg sind im Jahre 1931 für die Wärmeleitfähigkeit von Kohle folgende Angaben gemacht worden:

Für Kokskohle: $C = 0{,}003 + 0{,}0016 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0{,}0016 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$

Für Kohlen, die einen Koks von mittlerer Dichte geben:

$$C = 0{,}003 + 0{,}0013 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0{,}0015 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$$

Für Kohlen, die porösen Koks geben:

$$C = 0{,}0003 + 0{,}0013 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0{,}001 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$$

Die spezifische Wärme.

Experimentelle Zahlen für die spezifische Wärme des Kukersits liegen nicht vor, doch kann man diese theoretisch, auf Grund der Regel von Kopp-Dulong über den additiven Charakter der spezifischen Wärme fester Körper annähernd berechnen. Die spez. Wärme des organischen Teiles des Schiefers ist, wie im Kapitel über die reine organische Substanz ausgeführt wird, gleich 0,36. Für den mineralischen Teil des Schiefers ist die spez. Wärme analog berechnet worden, wobei die mittlere Zusammensetzung der Mineralsubstanz eines unverwitterten Schiefers zugrunde gelegt wurde:

Zusammensetzung der Mineralsubstanz		Spez. Wärme		Summe
SiO_2	30,0 x	0,191	=	0,7
Fe_2O_3	6,0 x	0,167	=	0,4
Al_2O_3	9,0 x	0,188	=	1,6
CaO	42,0 x	0,18	=	7,6
SO_3	8,0 x	0,18	=	1,7
MgO	1,6 x	0,244	=	1,0
$K_2O + Na_2O$	3,4 x	0,2	=	5,7
	100,0			18,7

Man erhält auf diese Weise eine spez. Wärme von 0,19, die der spez. Wärme von Silikaten entspricht.

Für trocknen Schiefer, aus 50% organischer und 50% Mineralsubstanz bestehend, ist die spez. Wärme

$$\frac{0{,}36 + 0{,}19}{2} = 0{,}27$$

Je reicher an organischen Bestandteilen der Schiefer ist, um so grösser ist seine spez. Wärme. Für amerikanischen Schiefer fanden McKee und Lyder[1]) experimentell folgende Werte:

Ölschiefer von De-Beque	0,265	Bestimmungen vom Bureau of Mines
„ „ Parachuté	0,242	
„ „ De-Beque	0,273	McKee and Lyder
„ „ De-Beque	0,280	
Schwelrückstand	0,223	Bureau of Mines.

Der Heizwert.

In bezug auf seinen Heizwert ist der Schiefer dem Holz ungefähr gleichwertig, d. h. er entwickelt 3000—3500 Kalorien. Genauere Angaben und Berechnungen befinden sich im Kapitel „Der Schiefer als Heizmaterial".

Die Ölausbeute.

Die Ölausbeute aus den Schieferschichten ist abhängig: vom Aschengehalt, von der Destillationsweise, von der Einrichtung der Destillationsapparatur, von der Geschwindigkeit des Destillierens usw. Darüber ist Näheres im Kapitel über die reine organische Substanz gesagt. Im Mittel geben die Schieferschichten, bei einem Aschengehalt von 50% in der Trockensubstanz und 12% Feuchtigkeit, im Aluminium-Schwelapparat eine Ölausbeute von 26—28% auf das feuchte Material berechnet.

Die Kalksteinschichten und ihre Analysen.

In regelmässiger Folge mit den Schieferschichten liegen reine und bituminöse Kalksteinschichten. Wir wollen die Kalksteinschicht, die zwischen den Schieferschichten A und B liegt, mit A/B bezeichnen. Die folgende reine Kalksteinschicht braucht keine besondere Bezeichnung, da sich für diese schon der Name

[1]) Ralf McKee and E. Lyder. „The Thermal Decomposition of Shales." Petroleum Times, 1922, Nr. 160, 163, 164.

„Doppelkalk" eingebürgert hat. Diesen Namen hat diese Schicht deshalb erhalten, weil sie beim Liegen an der Luft gerade in der Mitte sich spaltet.

Die bituminösen Kalksteinschichten bezeichnen wir wiederum durch Kombination der Buchstabenbezeichnung der entsprechenden Schieferschichten. So bezeichnen wir die untere bituminöse Kalksteinschicht mit B/C, die obere (blassrosa) mit D/E. Die Analysen dieser Schichten stammen von Prof. Wittlich [1]).

Analyse der Kalksteinschichten.

	Die obere Zwischenschicht in der Schicht A.	Der untere blaue Kalkstein A/B.	Die untere bituminöse Kalksteinschicht B/C.	Der Doppelkalk	Die obere bituminöse Schicht D/E.
	%	%	%	%	%
Feuchtigkeit	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2
Organ. Substanz	7,3	4,7	5,9	0,8	8,7
CO_2	36,4	35,0	38,8	39,0	36,3
SiO_2	5,8	11,0	2,9	7,1	5,3
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,9	3,7	1,7	2,5	1,9
CaO	44,4	43,8	49,0	49,1	45,8
MgO	1,3	1,0	1,4	0,8	1,3
$K_2O + Na_2O$	1,3	0,6	0,2	0,5	0,4
	99,8	100,1	100,1	100,1	99,9

Die Farbe.

Der normale Schiefer ist von hellbrauner Farbe, nur die Schicht D hat einen grünlich-grauen Farbton. Der im Tiefbau gewonnene Schiefer hat eine etwas dunklere Färbung, als der vom Tagebau stammende; man kann diese Färbung als hellschokoladenfarben bezeichnen. Während es im Tagebau möglich ist, die Schicht D der Farbe nach zu erkennen, muss man bei dem unter Tag gewonnenen Schiefer mit der Hand das spezifisch schwerere Gewicht zu erkennen versuchen. Bei der Verwitterung wird die Farbe des Schiefers merklich dunkler, wovon noch im Kapitel über die Verwitterung die Rede sein wird. Feuchter Schiefer ist immer dunkler als trockner. Gepulverter trockner Schiefer hat die Farbe von Kakao.

[1]) M. Wittlich. Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefer-Kukersit. 1922.

Die Festigkeit.

Gewöhnlicher unverwitterter Schiefer kann durch einen Schlag mit dem Hammer in der Schichtrichtung leicht gespalten werden. Grosse Blöcke, besonders wenn sie bituminöse Konkretionen enthalten, lassen sich nur schwer zerschlagen. Nach Verlust des Feuchtigkeitswassers lässt sich der Schiefer, besonders in der Schichtrichtung, leichter zerschlagen. Ein Zerreissversuch mit dem Apparat von Michaelis ergab eine Festigkeit von 36 kg/cm² in der Schichtrichtung. Trotz der relativ grossen Festigkeit werden beim Fall von den Rändern Stücke abgespalten, so dass noch so sorgfältig gesiebter Schiefer immer eine gewisse Menge Feines enthält. Das muss man im Auge behalten, wenn man das Absieben auf dem Lager oder im Wagen beurteilen will. Beim Sieben und Verladen im Handbetrieb beträgt die Menge des übriggebliebenen und neugebildeten Feinen 5—10%.

Die Feuchtigkeit.

Die Feuchtigkeit des Schiefers schwankt in recht weiten Grenzen und hängt nicht nur von der Schicht ab, aus der der Schiefer stammt, sondern auch von der Grösse der Blöcke oder der Körnung; ausserdem auch noch davon, ob der Schiefer im Tagebau oder unter Tag gewonnen wurde, d. h. ob er fest oder weich ist. Die Gründe für den ungleichmässigen Feuchtigkeitsgehalt werden wir bei der Besprechung der Verwitterungserscheinungen näher untersuchen. Hier wollen wir nur einige Angaben über den Feuchtigkeitsgehalt von Schiefer aus dem Tagebau und Tiefbau anführen.

In den Jahren 1919—1926 versandte die Grube Kohtla-Järve den Schiefer aus Tagebaugruben. Der Schiefer wurde nach einzelnen Sorten sortiert: der grobstückige, vom feinen Material befreite Schiefer bildete die Sorte I^a, der Nuss-Schiefer die Sorte I^b, der nicht besonders sortierte Gesamtschiefer aus der Grube — die Sorte II und, endlich, der mulmige Feinschiefer die III. Sorte. Alles was auf dem Sieb von 40 × 40 mm zurückblieb, bildete die Sorte I^a; das Material, welches dieses Sieb passierte, das Sieb von 15 × 15 mm aber nicht, bildete die Sorte I^b; die III. Sorte ging durch das Sieb von 15 × 15 mm.

Die genannten Sorten hatten folgenden Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt:

Analysen des Brennschiefers aus der Grube Kohtla-Järve.

Im Jahre	Ia Sorte				Ib Sorte				II. Sorte				III. Sorte			
	H_2O %	CO_2 %	Min. Asche. %	Ges. Asche. %	H_2O %	CO_2 %	Min. Asche. %	Ges. Asche. %	H_2O %	CO_2 %	Min. Asche. %	Ges. Asche. %	H_2O %	CO_2 %	Min. Asche. %	Ges. Asche. %
1921	—	9,5	35,0	44,5	—	—	—	—	—	—	—	—	19,4	9,0	46,2	55,2
1922	18,2	10,1	36,2	46,3	—	—	—	—	—	—	—	—	27,0	9,6	45,0	54,6
1923	18,8	9,7	37,0	46,7	—	—	—	—	23,9	9,4	43,8	53,2	25,9	9,1	48,6	57,7
1924	18,3	9,7	37,3	47,0	—	—	—	—	23,1	8,8	40,5	49,3	25,6	8,9	46,5	55,4
1925	19,0	9,9	37,3	47,2	22,6	9,9	42,0	51,9	23,3	8,1	42,3	50,4	24,7	9,7	47,4	57,1
1926	16,0	10,6	35,9	46,5	20,9	10,6	42,4	53,0	23,2	10,3	45,5	55,8	24,3	10,6	46,8	57,4
1927	12,3	10,7	35,2	45,9	15,2	11,7	43,4	55,1	—	—	—	—	18,7	11,2	47,7	58,9
1928	13,2	10,4	36,4	46,8	14,8	12,8	44,0	56,8	13,8	12,5	43,4	55,9	20,1	12,9	47,8	60,7
1929	12,5	11,0	37,7	48,7	13,4	13,5	44,1	57,6	—	—	—	—	19,9	13,1	48,1	61,2
1930	12,7	10,7	36,1	46,8	12,9	12,8	43,2	56,0	—	—	—	—	16,8	14,4	47,5	61,7
1931	11,8	10,7	35,6	46,3	13,9	13,1	43,5	56,6	12,7	12,3	41,9	54,2	17,1	13,4	46,3	59,7
1932	—	—	—	—	12,5	14,6	43,8	58,4	11,7	13,9	43,0	56,9	15,9	14,0	45,9	59,9
1933	11,6	10,6	35,6	46,2	12,1	13,8	43,9	57,7	10,5	14,0	42,4	56,4	—	—	—	—

Bis zum Jahre 1926 wurde der Schiefer in Tagebau gewonnen, später in Tiefbau. Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass der Feuchtigkeitsgehalt des unter Tag gebrochenen Schiefers geringer, der Aschengehalt aber höher ist als in dem in Tagebau gewonnenen. Der höhere Aschengehalt wird dadurch erklärt, dass in den offenen Gruben ein Teil der mineralischen Asche vom Wasser ausgelaugt wird, ausserdem gelangen durch die Sprengung beim Tiefbau viele Kalksteinsplitter in den Schiefer, die später schwer und nur unvollständig auszusortieren sind.

Saisonmässige Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes sind bei dem Stückschiefer I. Sorte wenig zu bemerken, deutlich aber bei der III. Sorte.

Feuchtigkeitsgehalt	I. Sorte %	III. Sorte %
Im Juli	13,4	19,1
„ August	14,1	20,0
„ September	16,8	21,0
„ Oktober	15,8	25,0
„ November	17,3	—

Ausser den monatlichen Schwankungen sind auch die täglichen Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes von Interesse. Im Oktober 1923 wurden für die III. Sorte aus wenig bedeckten Lagerstellen folgende Zahlen gefunden:

%	%	%
19,1	21,8	32,3
23,5	22,1	27,0
22,6	23,4	26,3
20,9	24,9	24,2
23,2	28,5*)	28,7
23,2	28,4	
24,6	29,7	

Im Laufe dieses Monats ging die Sortierung und das Verladen bei fast ununterbrochenem Regen vor sich. Von dem Tage an, der mit *) bezeichnet ist, herrschte Schlackwetter. Es ist bemerkenswert, dass auch im trocknen Monat Juli die maximale Feuchtigkeit der III. Sorte immerhin 24,5% betrug.

Der Feuchtigkeitsgehalt des unter Tag gebrochenen Schiefers ist immer geringer als der des im Tagebau gewonnenen.

Der Unterschied zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt des Stückschiefers und Feinschiefers ist dort, wenn auch vorhanden, so doch weniger gross. In der folgenden Tabelle bringen wir Angaben über den Feuchtigkeitsgehalt des Schiefers aus der unterirdischen Grube von Kuckers.

Die Feuchtigkeit des Schiefers I. Sorte aus der Grube „Kuckers".

	1926	1927	1928	1929	1930
	%	%	%	%	%
Januar	12,6	11,3	13,5	14,6	12,5
Februar	13,1	11,6	14,1	14,9	13,4
März	12,0	11,7	13,3	13,1	13,2
April	11,5	12,1	12,0	13,5	12,9
Mai	10,6	13,8	11,1	13,4	12,5
Juni	8,3[1])	11,6	12,1	12,7	11,4
Juli	8,5[1])	10,3	11,7	12,3	11,0
August	10,8	11,7	12,1	12,6	11,3
September	10,4	12,0	13,4	12,0	11,7
Oktober	10,7	13,8	14,6	12,7	11,5
November	11,1	12,6	15,4	13,7	13,4
Dezember	11,2	13,3	15,1	13,7	13,2

Die mittlere Feuchtigkeit des im Tiefbau geförderten Schiefers beträgt 11—13%. Saisonmässige Schwankungen sind hier wenig zu merken. Obgleich im Herbst und im Frühling reichlich Wasser in die Gruben gelangt, so dass die Sohle überschwemmt wird und der Schiefer im Wasser liegt, nimmt der feste Stückschiefer hier doch nicht mehr als 11—13% Wasser auf.

Kleine Abweichungen von dieser mittleren Feuchtigkeit können durch die Besonderheit der einzelnen Gruben hervorgerufen werden. Wenn die Grubenwände Spalten enthalten, so wird in diese Lehm hineingeschwemmt, der auch die Schieferstücke umhüllt, deren Aschengehalt und Feuchtigkeit erhöhend. Die angeführten normalen Feuchtigkeitswerte beziehen sich auf frisch geförderten Schiefer. Schon durch ein kurzes Verweilen an der Luft findet ein Trocknen statt; die Feuchtigkeit sinkt dabei auf 9—10% oder auch weiter. Auch noch spät im Herbst, bis zum Eintreten der Fröste, ist ein Nachtrocknen des Schiefers zu beobachten.

[1]) In der heissen Sommerzeit verlieren die Proben, während sie aus der Grube ins Laboratorium gebracht werden, an Feuchtigkeitswasser.

Dieser Unterschied gibt uns ein billiges und bequemes Mittel in die Hand, um den Heizwert des Schiefers zu heben: man braucht sich nur den Wintervorrat zeitig in den trocknen Sommermonaten anzulegen und ihn unter Dach zu lagern.

Wir bringen hier eine graphische Darstellung vom Verlauf des Trocknungsprozesses im Laboratorium (Abb. 6). Es wurde ein Stück Schiefer von folgender Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	29,2%
CO_2	4,2%
Mineral. Asche	29,1%
Gesamtasche	43,3%

in einen Exsikkator über Schwefelsäure zum Trocknen gelegt. Der Schiefer gab sein Feuchtigkeitswasser anfangs schneller ab, dann langsamer, bis zum Gehalt unter 3%. Hier fing er dann an begierig geringe Wassermengen wieder aufzunehmen, die er nur langsam abgegeben hatte. Das wurde durch die zweimaligen täglichen Wägungen der Proben erwiesen. Zum Ende der Trocknung waren die Proben regelmässig am Morgen leichter als am Abend, was durch die ungleichen Zeitintervalle zwischen den Wägungen am Morgen und am Abend verursacht wurde: zwischen den Wägungen am Abend und am Morgen lagen 17 Stunden, zwischen jenen am Morgen und am Abend nur 7 Stunden. In diesen 7 Stunden hatten der Schiefer und die Luft im Exsikkator noch nicht die ganze Feuchtigkeit wieder abgegeben, die der Schiefer während der kurzen Zeit der Öffnung und der Wägung aufgenommen hatte.

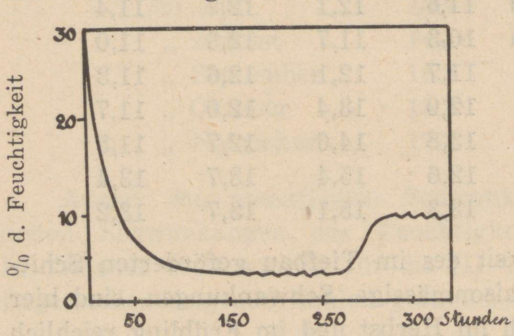


Abb. 6. Verlauf des Trocknungsprozesses von Brennschiefer im Laboratoriumsversuche.

Hierauf wurde der Schiefer in ein Gefäss über Wasser gebracht, wo er wieder bis zu 9% Wasser aufnahm. Nachdem diese Grenze erreicht war, wiederholte sich die oben beschriebene Erscheinung: das Gewicht der Probe fing regelmässig an zu schwanken, am Morgen war sie schwerer als am Abend.

Der Schiefer hatte während der Wägung am Morgen Feuchtigkeit abgegeben, diese aber während des 7stündigen Verweilens über Wasser nicht wieder kompensiert.

Von Interesse war die Frage: kann der Schiefer längere Zeit unter Wasser liegen ohne mehr Wasser aufzunehmen?

Theoretisch musste man annehmen, dass, da der Schiefer während seiner dauernden Lagerung unter dem Grundwasser nicht mehr als 12% Wasser aufgenommen hatte, er auch nach dem Trocknen nicht mehr als dieselbe Menge wieder aufnehmen würde. Um diese Frage experimentell zu untersuchen, wurde ein kubisches Stück festen Schiefers im Gewicht von 150,8 g in destilliertes Wasser gelegt. Von Zeit zu Zeit wurde das Stück aus dem Wasser herausgenommen, oberflächlich mit Fliesspapier getrocknet und gewogen. Nach 16 Tagen wurde die aufgenommene Feuchtigkeit im Vakuum-Exsikkator bei 60° bestimmt. Es wurden 10,5% gefunden. Die Probe enthielt: $CO_2 = 12{,}6\%$, mineralische Asche 37,2%. Aus diesem Versuch ist zu folgern, dass ein normaler, d. h. unverwitterter, fester Schiefer lange dem Regen ausgesetzt liegen kann, ohne dass sein Feuchtigkeitsgehalt eine bestimmte Grenze — 12—14% — überschreitet.

Die äussersten Grenzen sowohl der Anfeuchtung als auch der Trocknung werden nur mit Mühe erreicht; das gehört jedoch schon in das Gebiet des hygroskopischen Verhaltens, das wir im Folgenden näher besprechen wollen.

Das hygroskopische Verhalten.

Zum Unterschied von der gewöhnlichen Feuchtigkeit, die der Schiefer an der Luft verliert, bezeichnen wir als hygroskopisch jene Feuchtigkeit, welche der Schiefer auch nach längerer Aufbewahrung bei Zimmertemperatur nicht verliert, sondern erst durch besondere Trocknung abgibt. Die Abgabe der gewöhnlichen Feuchtigkeit bis zur hygroskopischen geht anfangs schneller, dann langsamer vor sich, was daher kommt, dass die kapillaren Kanälchen, die das Wasser zurückhalten, von verschiedenem Durchmesser sind. Aus den gröberen Kanälen verdunstet das Wasser schnell; je feiner sie sind, um so schwerer geben sie das Wasser ab. Die Wasserabgabe ist nicht nur dann beendet, wenn der Wassergehalt der Substanz gleich Null ist, sondern schon dann, wenn der Dampfdruck in den kapillaren Kanälen der Substanz dem Dampfdruck der Umgebung gleich

geworden ist. Das ist der Zustand des verschiebbaren Gleichgewichtes: der getrocknete Schiefer kann neue Feuchtigkeit aufnehmen, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes in der Umgebung grösser wird. Oben, bei Besprechung der Feuchtigkeit, ist schon erwähnt worden, dass die Feuchtigkeitswerte wegen Wasseraufnahme während der Wägung schwanken. Weiterhin wurde im Laufe von mehreren Monaten 2mal täglich das Gewicht eines Brennschieferpulvers kontrolliert, das sich im Exsikkator über Chlorkalzium befand. Dabei zeigte sich, dass das Pulver, wenn es einmal zwecks Wägung aus dem Exsikkator entfernt war, am nächsten Tage noch nicht wieder die minimale hygroskopische Feuchtigkeit zurückerlangt hatte; zu letzterem war ein mindestens 48stündiges ununterbrochenes Verweilen im Exsikkator notwendig. Es ist klar, dass ein so energisch getrockneter Schiefer begierig Feuchtigkeit wieder aufnimmt, sobald er aus dem Exsikkator herausgenommen ist.

Datum	Zeit	Gewicht einer Probe der I. Sorte	Gewicht einer Probe der II. Sorte
20/VI. 30	11.00 Uhr	47,0938 g	49,9574 g
„	14.00 „	47,0626 „	49,9034 „
21/VI.	9.26 „	47,0374 „	49,8054 „
„	13.55 „	47,0372 „	49,8040 „
23/VI.	9.50 „	47,0272 „	49,7518 „
„	13.55 „	47,0292 „	49,7662 „
26/VI.	9.10 „	47,0238 „	49,7270 „
27/VI.	9.00 „	47,0250 „	49,7290 „
„	14.30 „	47,0298 „	49,7430 „
28/VI.	8.35 „	47,0280 „	49,7366 „
„	13.55 „	47,0308 „	49,7476 „
30/VI.	9.55 „	47,0322 „	49,7238 „
„	15.00 „	47,0354 „	49,7480 „
1/VII.	9.10 „	47,0270 „	49,7418 „
„	14.20 „	47,0322 „	49,7474 „
2/VII.	8.40 „	47,0380 „	49,7368 „
„	14.45 „	47,0344 „	49,7538 „
3/VII.	8.55 „	47,0298 „	49,7462 „
„	14.25 „	47,0298 „	49,7550 „
4/VII.	8.55 „	47,0316 „	49,7426 „
„	14.20 „	47,0326 „	49,7516 „
5/VII.	8.40 „	47,0288 „	49,7418 „
„	13.40 „	47,0340 „	49,7550 „
7/VII.	9.00 „	47,0268 „	49,7320 „
„	14.20 „	47,0324 „	49,7500 „
8/VII.	8.35 „	47,0304 „	49,7448 „
„	14.35 „	47,0348 „	49,7604 „
9/VII.	8.50 „	47,0318 „	49,7480 „
„	14.05 „	47,0356 „	49,7608 „

Datum	Zeit	Gewicht einer Probe der I. Sorte	Gewicht einer Probe der II. Sorte
10/VII. 30	8.35 Uhr	47,0334 g	49,7566 g
„	14.05 „	47,0364 „	49,7666 „
11/VII.	8.45 „	47,0310 „	49,7526 „
„	14.25 „	47,0368 „	49,7634 „
12/VII.	8.40 „	47,0352 „	49,7436 „
„	13.15 „	47,0328 „	49,7550 „
14/VII.	9.00 „	47,0250 „	49,7300 „
„	14.50 „	47,0316 „	49,7442 „
15/VII.	8.40 „	47,0344 „	49,7352 „
„	15.00 „	47,0340 „	49,7528 „
16/VII.	9.55 „	47,0314 „	49,7430 „
„	14.05 „	47,0340 „	49,7532 „
17/VII.	8.30 „	47,0310 „	49,7428 „
„	14.00 „	47,0350 „	49,7550 „
18/VII.	8.30 „	47,0316 „	49,7420 „
„	14.00 „	47,0348 „	49,7546 „
19/VII.	8.20 „	47,0324 „	49,7458 „
„	13.15 „	47,0364 „	49,7576 „
21/VII.	8.40 „	47,0294 „	49,7300 „
„	14.10 „	47,0362 „	49,7536 „
22/VII.	8.40 „	47,0326 „	49,7430 „
„	14.20 „	47,0362 „	49,7556 „
23/VII.	8.30 „	47,0320 „	49,7408 „
„	14.00 „	47,0342 „	49,7498 „
24/VII.	8.25 „	47,0318 „	49,7404 „
„	14.10 „	47,0350 „	49,7498 „
25/VII.	8.40 „	47,0326 „	49,7422 „
„	14.15 „	47,0354 „	49,7532 „
26/VII.	8.30 „	47,0332 „	49,7398 „
„	13.50 „	47,0360 „	49,7520 „
28/VII.	9.35 „	47,0318 „	49,7240 „
29/VII.	9.00 „	47,0330 „	49,7302 „
„	14.50 „	47,0354 „	49,7396 „
30/VII.	8.55 „	47,0310 „	49,7312 „

Diese Eigenschaft des Schiefers muss vom Analytiker beachtet werden. Es ist weder nötig noch möglich mit absolut trocknem Schiefer zu operieren; es ist aber bequem und auch vollkommen genügend mit lufttrocknem Schiefer, dessen hygroskopische Feuchtigkeit in einer Einzelprobe bestimmt worden ist, zu arbeiten.

Das hygroskopische Vermögen und die Feuchtigkeit aller Substanzen wird durch das Vorhandensein von Poren in ihnen bedingt und dient zugleich als Mass für die Menge derselben. Wenn z. B. der Schiefer 12% Feuchtigkeitswasser enthält, so beträgt die Menge der Poren dem Gewicht nach auch 12%, dem Volumen nach beträgt sie $12 \cdot d$; da d beim Schiefer gleich 1,5 ist (das spez. Gewicht), so sind das 18%. Da mineralische

Ablagerungen, wie Kalkstein, eine nur sehr geringe Hygroskopizität (Porösität) besitzen, so muss man annehmen, dass auch im Schiefer der mineralische Anteil weniger hygroskopisch ist als der organische. Diese Annahme hat durch Versuche ihre Bestätigung gefunden: der organische Anteil des Schiefers ist der Träger seiner Feuchtigkeit; je reicher der Schiefer an organischer Substanz ist, um so feuchter ist er. Von zwei aus der unterirdischen Grube Käwa gleichzeitig, sofort nach dem Sprengen, entnommenen Schieferproben hatte die eine — von der Schicht E — einen Aschengehalt von 39,7% und 13,9% Feuchtigkeit, während die andere — aus der Schicht D — bei einem Aschengehalt von 63,4% nur 12,0% Feuchtigkeitswasser enthielt. Weiter zeigten auch Versuche über die Wasseraufnahmefähigkeit von gewöhnlichem Schieferpulver und von bis auf einen Aschengehalt von nur 6% angereichertem Schieferpulver, dass die Wasseraufnahme bei der angereicherten Probe viel schneller vor sich ging. Je reicher an organischen Bestandteilen der Schiefer ist, um so hygroskopischer ist er. Die organische Substanz ist somit die Trägerin der Feuchtigkeit.

Sowohl durch direkte Beobachtung der Wasseraufnahmefähigkeit der reinen organischen Substanz, als auch durch Berechnung aus der Menge der Poren, wurde gefunden, dass die Feuchtigkeitsgrenze der gepulverten reinen unverwitterten organischen Substanz etwa 25% beträgt.

Das Vorhandensein einer grossen Anzahl von mit Luft oder Wasser gefüllten Poren im organischen Anteil macht es auch erklärlich, warum des Schiefers scheinbares spez. Gewicht bei der Bestimmung in Wasser gegen 1,02 beträgt, während es tatsächlich ungefähr 1,2 ausmacht. Aus demselben Grunde stellt das spez. Gewicht des Schiefers kein arithmetisches Mittel aus den Mengen seiner mineralischen und organischen Anteile dar.

Die Dichtigkeitsgrade d_0, d_1 und d_2, welche jenen des Schiefers, der organischen Substanz und des mineralischen Anteils entsprechen, stehen in folgender Beziehung zu einander:

$$\frac{100}{d_0} = \frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2} + \frac{\%_0 \text{ der Poren}}{1},$$

wo a den prozentuellen Gehalt an organischer Substanz im feuchten Schiefer und b — seinen Aschengehalt bedeutet.

Die Verwitterung und Feuchtigkeit.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Schiefers in offenen verwitterten Gruben ist nicht so sehr von der Jahreszeit und täglichen Niederschlagsmenge abhängig, als vielmehr vom Grade der Verwitterung. Während in den mit Kalkstein mehr abgedeckten Stellen der offenen Grube Järve gewöhnlich ein Feuchtigkeitsgehalt von 14% gefunden wurde, war dieser an den nur wenig bedeckten, niedrigen, weichen Stellen sehr schwankend. So wurden an einer Stelle, wo der Doppelkalk zwar vorhanden, aber stark zerklüftet war, folgende Werte für die Schichten B und C gefunden:

	Schicht B	Schicht C
	%	%
Feuchtigkeit	26,4	27,0
CO_2	7,5	8,8
Mineral. Asche	36,0	43,4
Gesamtasche	43,5	52,2

Die Proben wurden im August an einem heissen, trocknen Tage genommen. Trotz des hohen Feuchtigkeitsgehalts erscheinen solche Schieferproben weder feucht noch nass. Die Feuchtigkeit ist in ihnen ebenso verdeckt, wie im Torfe. Ein Stück Torf z. B., das beim Zerkleinern staubte, enthielt trotzdem 60% Wasser.

Der höchste Feuchtigkeitsgehalt, gegen 35%, wurde in einzelnen Stücken von Schiefer gefunden, der ohne Kalksteindeckschicht direkt unter der Humusschicht lag.

Weichheit und Feuchtigkeit hängen wie Ursache und Wirkung zusammen: wenn der Schiefer weich ist, so ist seine Porosität vergrössert; ist die Porosität gross, so wächst auch der Feuchtigkeitsgehalt.

Die Brennschiefergewinnung.

Die Gewinnung erfolgt je nach den örtlichen Verhältnissen entweder durch Tagebau oder Tiefbau. Die Tagebauarbeiten werden so durchgeführt, dass von der schmalspurigen Grubenbahn Nebenwege in die einzelnen Arbeitsstätten geführt werden. Hier wird das Deckgebirge auf Schubkarren über den Schienenweg hinweg auf die schon früher ausgebeuteten Arbeitsorte abge-

tragen und der darunter liegende Brennschiefer auf Kippwagen verladen, wobei das taube Material (Kalksteineinlagerungen) ausgeklaubt und fortgeworfen wird.

Als Vorteile der Gewinnung durch Tagebau sind die rasche Organisation der Förderung, die Billigkeit des geförderten Produktes und die gute Sortierungsmöglichkeit zu nennen; als Nachteil gelten die starken Schwankungen der jeweiligen Fördermenge zu den verschiedenen Jahreszeiten, woraus sich grosse

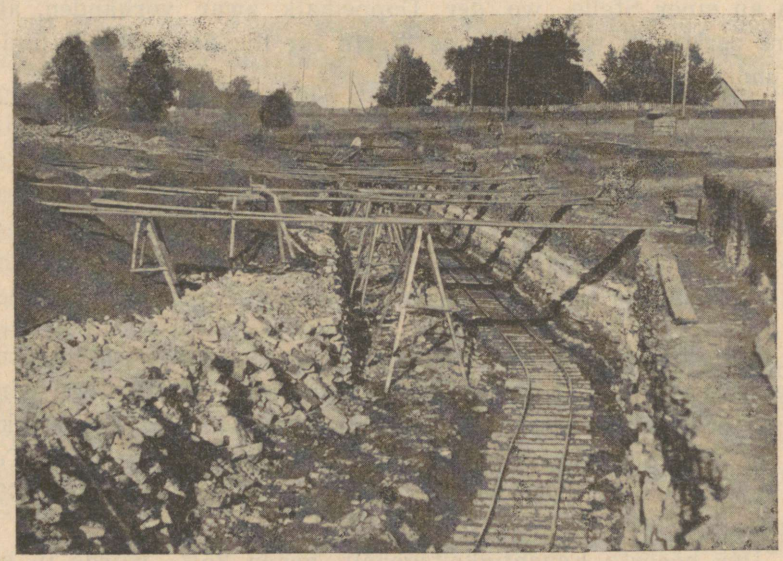


Abb. 7. Schiefergewinnung durch Tagebau.

Schwankungen seitens der Zahl der Belegschaft ergeben. Auch ist die Menge an feinem Material bedeutend grösser als bei durch Tiefbau gewonnenem Schiefer. Besonders unangenehm wird der starke Rückgang der Ausbeute in den Wintermonaten empfunden, in denen die Nachfrage nach Brennschiefer naturgemäss am grössten ist.

In der Brennschiefergrube „Käva" wurde die Gewinnung ausschliesslich mittels Handarbeit durchgeführt. Dampfexkavatoren mit Transportband verbunden erwiesen sich bei der Anwendung wegen ihrer Ungefügigkeit als ungeeignet.

In der Grube „Küttejõud" wird dagegen bis in gegenwärtige Zeit das eiszeitliche Deckgebirge durch einen mächtigen Exkava-

tor abgetragen und durch einen automatisch betriebenen Kippwagen auf die Schutthalde abgeführt.

Bei Arbeiten unter Tag gilt die erste Sorge der Grubenentwässerung, die durch einen Wasserstollen mit in der Sohle abgeteuftem Kanal bewerkstelligt wird. Der Warenverkehr geschieht durch zwei Hauptstollen: einer dient zur Abfuhr der gefüllten, der andere zur Rückbeförderung der leeren Wagen zur Abbruchstelle. Die Förderung der gefüllten Kippwagen von 1 t Nutzlast

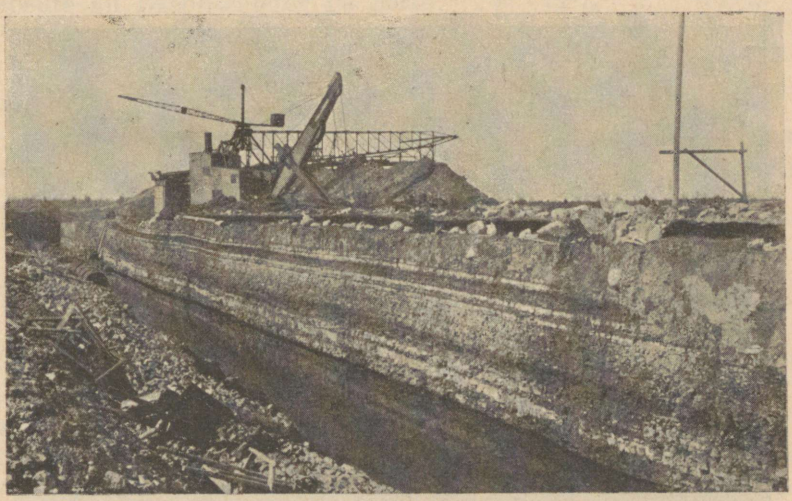


Abb. 8. Exkavatorbenutzung in der Grube „Küttejõud".

wird von der Abbruchstelle zu den Hauptstollen mittels Menschenkraft bewerkstelligt; die Weiterbeförderung erfolgte durch Pferde, später durch Seilzug. Die Abbauarbeiten werden in der Grube „Käva" mittels Streckenbetrieb und Strebbau ausgeführt. Die Breite der Strecken beträgt 2,7—3,8 m, ihre Höhe 2,25 bis 2,45 m. In ihnen arbeiten gleichzeitig zwei Mann. Da die Arbeit im Streckenbetrieb schwieriger und teurer ist und die Leistung eines Arbeiters um 50% geringer ist als im Strebbau, so versucht man nach Möglichkeit den Streckenbetrieb zu verringern und es entfallen daher von der Gesamtförderung nur 6% auf Streckenbetrieb, die übrigen 94% auf Strebbau. Der Verbrauch an Sprengstoff im Streckenbetrieb beträgt 0,5—0,7 kg auf einen Kubikmeter, im Strebbau dagegen nur 0,2—0,35 kg. Ein Kubik-

meter gibt je nach dem Sortiment 780—800 kg Brennschiefer. Zwecks Sprengung wird in die Schicht C bis zu 1,2 Meter Tiefe gebohrt und werden 3—4 Sprengpatronen à 100 g auf einmal eingeführt. Der Kalkstein der Zwischenschichten dient zum Ausfüllen der entstehenden Hohlräume.

Ein Arbeiter fördert in 8 Stunden 2,5—2,8 Tonnen Brennschiefer. Zur Ventilation dienen auf jede laufenden 200 Meter in der Richtung der Hauptstollen aufgefahrene Ventilations-

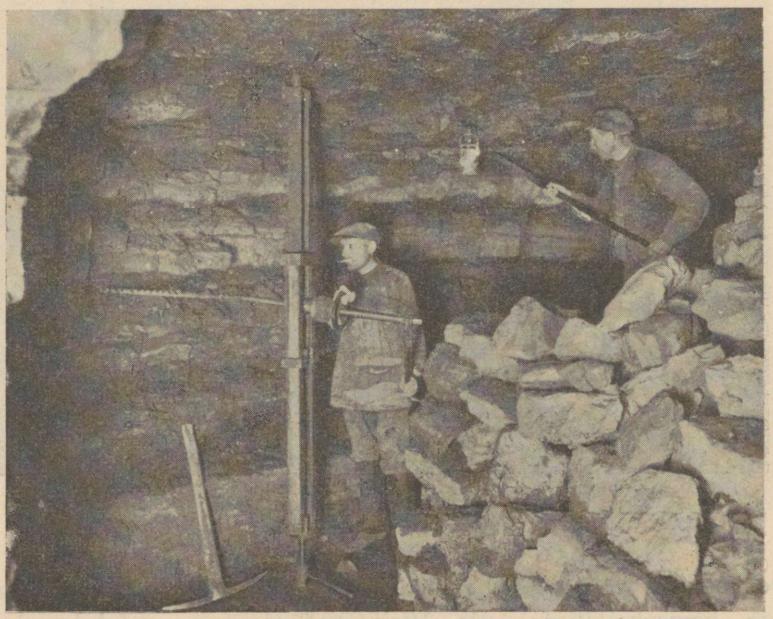


Abb. 9. Arbeiter beim Anlegen von Bohrlöchern.

schächte, die einen natürlichen Zug verursachen. In den Stollen herrscht das ganze Jahr hindurch eine Temperatur von 7—8° C. In Stollen mit fester Decke werden keine Stützen gebraucht, während bei brüchiger Decke eine Zimmerung aus Türstöcken oder aus Stempeln mit aufgekeiltem, kurzem Querholz eingebracht wird. Von Interesse dürfte sein zu vermerken, dass das durch die Entwässerungskanäle abgeführte Wasser die fast gleichbleibende Härte von 16° hat, wovon 3° auf Sulfate entfallen.

Ein Versuch mit der Schrammaschine zeitigte folgende Resultate:

	bei Handarbeit	bei Arbeit mit der Schrammmaschine
Leistung eines Arbeiters in einer Schicht	2,35 to	3,41 to
Sprengstoffverbrauch pro 1 m^3 . . .	0,422 kg	0,087 kg
Ausbeute an Brennschiefer Ia Sorte. .	71%	71%
„ „ „ IIb „ . .	14%	6%
„ „ „ III. „ . .	15%	23%

Die benutzte Schrammaschine stammte von der Firma Demag. Ihre Stundenleistung betrug 9,55 m^2, die 17,20 Tonnen sortierten Brennschiefer enthielten.

Literatur.

J. Reinwald. Bohrarbeit im Schurffelde. Im Buche: Der estl. Brennschiefer. H. v. Winkler.

Ing. Berg. Der estl. Brennschiefer. Nobelhefte, August 1930.

J. Pochvalski (Katovic). Sprengstoffe im Brennschieferabbau. Tehn. Ajakiri, 1930, Nr. 11.

Riigi Põlevkivi Tööstus. 1918—28; 1918—33.

Kapitel II.

Der normale Schiefer und sein Verwitterungsprozess.

Sowohl für den Forscher als auch für den Praktiker ist die Frage von Bedeutung, ob der Kukersit in allen seinen Lagerstätten gleichartig und von gleichförmiger Zusammensetzung ist, und ob diese Lagerstätten einen gleichmässigen Charakter tragen.

In beiden Beziehungen bietet die Geschichte der diesbezüglichen Nachforschungen recht viel Interessantes. Im XIX. Jahrhundert wurden scharf zwei Typen von Kukersit unterschieden: der eine Typus, ein ausserordentlich reicher Schiefer, mit einem Gehalt von 80% an organischer Substanz, wurde in den 40er Jahren beim Dorfe Wanamõis gefunden und vom Akademiker Helmersen beschrieben; der andere — von der Fundstätte Kuckers stammend — ist der jetzt allgemein bekannte Kukersit, mit einem Gehalt von 50% organischer Substanz, der in den 70er Jahren von Schamarin eingehend studiert worden ist.

Im XX. Jahrhundert wurde durch die Arbeiten von Fokin und vieler anderer Forscher eine bunte Reihe von Kukersitarten mit stark auseinandergehenden Eigenschaften beschrieben. Fokin isolierte eine reine organische Substanz mit einem bedeutend höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (73% C, 9% H) als Schamarin[1]) (70% C, 7% H). Die Mitarbeiter von Winkler beschreiben einen Kukersit mit stark vermindertem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (61% C). Je mehr sich Forschungsmaterial ansammelte, um so mehr begannen die Angaben über Aschengehalt und Feuchtigkeit zu divergieren. Kurz, der Kukersit schien, je näher man ihn kennenlernte, um so unbeständiger und veränderlicher in seinen Eigenschaften zu sein. Es ist daher kein Wunder, dass, als dieses ungeordnete, bunte Material gegen Ende des Weltkrieges in die Hände deutscher Forscher geriet und als deren selbständige Untersuchungen dasselbe bunte, widerspruchsvolle Resultat ergeben hatten, die Ansicht aufkam, der Kukersit sei sowohl in chemischer Beziehung als auch hinsichtlich der Art seiner Lagerstätten stark veränderlich und unsicher (Ansicht von Dr. Gaebert über die linsenartigen Ablagerungen).

Im Zusammenhang mit der wirtschaftlichen Verwertung des Schiefers im unabhängigen Eesti hat auch seine geologische und besonders seine chemische Erforschung ganz bedeutende Fortschritte gemacht. Bald wurden Schichten bekannt, die in beständiger Anzahl und Folge und mit beständigem

[1]) Cand. Schamarin, Chem. Unters. d. Brandschiefers von Kuckers. 1870.

Aschengehalt auftraten. Diese wurden mit römischen Buchstaben und Ziffern bezeichnet, welche Bezeichnungsart bis jetzt beibehalten worden ist. Als Grundlage dienten die Analysen von Prof. Wittlich, der zu diesem Zweck systematisiertes Material aus der Tagebau-Grube Kohtla-Järve erhielt. Die Proben der Schieferschichten und der Kalksteinzwischenschichten wurden im Kohtlaschen Stollen auf einer Strecke von 120 Metern entnommen. Es folgt die Tabelle mit den Analysen von Prof. Wittlich. Die Proben sind, in der Grube von unten beginnend, mit römischen Ziffern bezeichnet worden und unter diesen Bezeichnungen sind die Analysen auch veröffentlicht worden.

Schicht	A	B	C	D	E	F
	I.	V.	VII.	IX.	XI.	XII.
	%	%	%	%	%	%
H_2O	3,1	1,3	2,7	2,1	2,5	2,3
C	35,6	37,5	35,8	25,4	37,4	34,1
H	4,2	4,5	4,2	3,1	4,4	4,1
O	9,9	9,6	10,1	7,1	9,6	9,2
N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
S	0,7	1,5	0,6	0,4	0,8	0,5
CO_2	10,3	13,1	8,6	10,4	9,4	12,3
SiO_2	15,3	9,4	18,0	26,4	14,7	14,4
Fe_2O_3	1,3	2,9	2,0	1,9	1,8	2,0
Al_2O_3	4,0	2,1	4,0	4,6	4,1	3,5
CaO	13,3	16,8	11,9	13,8	12,6	15,6
MgO	0,6	0,5	0,9	1,4	0,7	0,6
K_2O+Na_2O	1,9	1,2	1,9	3,1	2,3	2,0
	100,3	100,5	100,2	99,8	100,4	100,6
In der organischen Substanz:						
C	71,5	72,4	71,3	71,1	72,4	71,6
H	8,4	8,7	8,4	8,6	8,5	8,6
O	19,9	18,7	20,1	20,0	18,9	19,6
N	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2

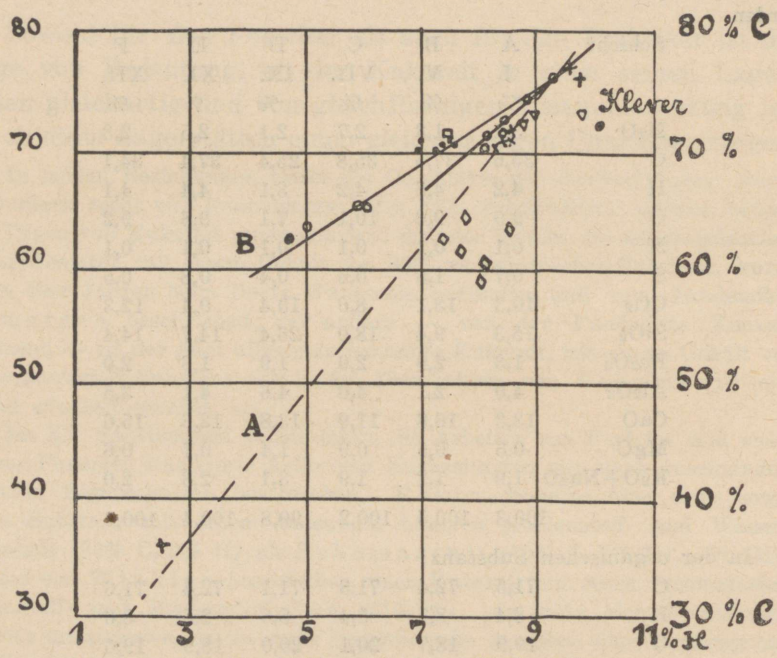
In dieser neuen Periode einer eingehenderen Untersuchung des Schiefers hörte man auf, diesen als einheitlichen Stoff zu betrachten und studierte ihn nun in seinen Repräsentanten aus den einzelnen Schichten.

In dem Masse, wie sich der Abbau des Schiefers im Tiefbau entwickelte und sich Untersuchungsmaterial ansammelte, zeigten die Untersuchungsresultate immer mehr Abweichungen von den Angaben der angeführten Tabelle. Der Aschengehalt erwies sich als etwas grösser, die Feuchtigkeit in allen Schichten als geringer und zwar stellten sich konstante Werte zwischen 12—14% ein. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der organischen Substanz wurde grösser und näherte sich einer konstanten Zusammensetzung. Die umfangreichen Arbeiten, die vom Jahre 1922 an im Laboratorium von Kohtla-Järve durchgeführt wurden und sich anfangs mit der Frage der Ölergiebigkeit der Schichten, dann mit der elementaren Zusammensetzung und der Verbrennungswärme der reinen organischen Substanz befassten,

führten zur Überzeugung, dass die Zusammensetzung der organischen Substanz eine erstaunlich gleichmässige ist: in allen Schichten und in der ganzen Ausdehnung der Lagerstätten enthält sie gegen 76,5% Kohlenstoff und gegen 9,2% Wasserstoff.

Auf diese Weise verschwanden allmählich die früher gültigen Abarten des Kukersits und es verblieb eine konstante Anzahl von Schichten, die alle eine gleichartige organische Substanz enthalten.

Die weiteren Arbeiten, die den einheitlichen Charakter der organischen Substanz erhärten sollten, bestanden in Versuchen, die Gründe für die abwei-



△ Fokin, □ Kogermann, + Lindenbein,
○ Luts, ● Schamarin, ◇ Winkler, × Wittlich

Abb. 10. Graphische Darstellung des Oxydationsvorganges bei Einwirkung von Sauerstoff auf die reine organische Substanz des Kukersits nach den Analysen verschiedener Autoren.

chenden Ergebnisse früherer Forschungen zu klären. Das ist fast vollständig gelungen. Hauptsächlich dem Verwitterungsvorgange ist es zuzuschreiben, dass den Forschern ein so verschiedenartiges Material in die Hände geraten ist, und dass es, besonders bei der Neuheit der Materie, nicht gleich gelungen war, sich in der Vielfältigkeit zurecht zu finden. Die niedrigen Zahlen für den Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz, die Winkler anführt, werden durch die natürliche Verwitterung seiner Proben durchaus überzeugend erklärt. Dasselbe gilt für die Analysen-Tabelle von Wittlich. Es hat sich noch eine interessante Eigenschaft der reinen organischen Substanz des Brennschiefers herausgestellt: der gleichmässige Gang der Oxy-

dation derselben. Der Sauerstoff wirkt auf die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in einer bestimmten Richtung ein, wobei sich Oxydationsprodukte bilden, die, wenn sie nach Oxydationsstufen geordnet werden, auf einer Geraden liegen, die von der unveränderten Ausgangssubstanz ausgeht. Die obige graphische Darstellung (Abb. 10) erklärt das Gesagte. Es sind hier die elementaranalytischen Angaben bekannter Autoren angeführt. Hinzugefügt sind noch die Analysen zweier künstlich hergestellter Oxydationsprodukte von Lindenbein. Interessant ist, dass eine vorsichtige künstliche Oxydation unterhalb 100° schnell die Stadien eines langsamen natürlichen Verwitterungsprozesses durchläuft. Die abweichende Lage einiger Punkte rechts von der Geraden muss einem unvollkommenen Analysengang zugeschrieben werden.

Von besonderem Interesse sind die Analysen von Schamarin, Die dicht gedrängte Lage der Resultate deutet auf einen gleichmässigen, gut ausgearbeiteten Analysengang hin, während die Tatsache, dass diese Resultate sich links von der Geraden im wasserstoffarmen Gebiet befinden, davon zeugt, dass das Untersuchungsmaterial während der Bearbeitung künstlich „verdorben" worden ist. In der Tat, Schamarin trocknete seine Proben bei 140° C. Daher rühren auch die Fehler. Diese Temperatur ist für den Kukersit zu hoch. In einem von unseren Versuchen, welche die künstliche Oxydation zum Gegenstand hatten, wurde eine Probe 4 Stunden lang bei 180° erhitzt; die Ölausbeute war dadurch von 65% auf 20,7%, auf die organische Substanz bezogen, gesunken. Einige andere Proben wurden im Thermostat bis 110° erwärmt. Da die Erhitzung durch Gasbrenner stattfand, konnte der Boden des Thermostats leicht etwas überhitzt worden sein und daher — durch Wärmestrahlung — auch eine Überhitzung der Proben stattgefunden haben. Daher zeigten diese — der Oxydation wegen — einen anderen, schnelleren Gang der Wasserstoffabnahme. Diese Punkte liegen, als Resultate einer künstlichen Oxydation, auf einer anderen Geraden B, die auch die Punkte, welche den Analysen Schamarins entsprechen, berührt.

Es scheint, dass man, folglich, zwei Arten von Oxydation unterscheiden kann: erstens, die natürliche und künstliche bei niedrigen Temperaturen, zweitens, — die künstliche bei Temperaturen über 100°.

Der Verwitterungsprozess.

Unter Verwitterung verstehen wir im folgenden den gesamten Komplex von chemischen und physikalischen Veränderungen, denen der Schiefer und der ihn begleitende Kalkstein unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft und des fliessenden Wassers unterworfen ist. Zu den physikalischen Veränderungen gehört die Auflockerung und das Weichwerden des Schiefers, die Verminderung seines spez. Gewichtes, der Zerfall in einzelne Blättchen usw.

In seinen natürlichen, unberührten Lagerstätten ist der Schiefer von mehr oder weniger starken Kalksteinschichten

bedeckt und daher vor den atmosphärischen Einwirkungen und vor schroffen Temperaturschwankungen geschützt; nachdem er aber an die Erdoberfläche gebracht ist, zeigt er nach einigen Jahren schon deutliche Spuren der atmosphärischen Einwirkung.

Dem Einfluss des Grund- und Sickerwassers ist die Schieferablagerung als Ganzes ausgesetzt, da das Grundwasser überall hoch steht.

Das Grundwasser spielt beim Verwitterungsprozess eine entscheidende Rolle: wo es mit seinem kleinen Sauerstoffgehalt Zutritt zum Schiefer hat, ist dieser verändert. Besonders deutliche Fälle von natürlichen Verwitterungsprozessen kann man in den „Åsen" (eiszeitlichen Sanddünen) beobachten. Einer ebenso starken Einwirkung sind auch jene primären Schieferablagerungen unterworfen, die von einer dünnen, zerfallenen Kalksteinschicht bedeckt sind. Noch stärker ist die Verwitterung dort, wo die Schieferschicht bloss mit Sand oder Humus bedeckt ist. Wegen der Auslaugung ist hier der Schiefer sehr hygroskopisch, locker, weich, leicht, gewöhnlich frei von Versteinerungen und häufig von rötlicher oder dunkelgrauer Färbung. Folgende Gesetzmässigkeit im Verwitterungsprozess ist zu bemerken: je näher der Schiefer der Oberfläche liegt und je weniger er geschützt ist, um so stärker ist die Verwitterung. Die Kalksteinschichten bilden den natürlichen Schutz des Schiefers vor Verwitterung. An Stellen jedoch, wo sich in der Kalksteinschicht Spalten befinden, entstehen besondere unterirdische Strömungen, die die zerstörenden Elemente Sauerstoff und Kohlensäure mit sich führen. Das Vorhandensein solcher Strömungen wird durch eben diese Verwitterung des Schiefers in der Tiefe bewiesen: die verwitterten Stellen sind die Spuren dieser unsichtbaren unterirdischen Strömungen.

Eines der ersten Anzeichen für die Verwitterung ist die Verminderung, oder sogar das Verschwinden des kohlensauren Kalkes in den Schieferschichten. Die freie Kohlensäure des Grundwassers laugt das neutrale Karbonat aus, indem es dasselbe vorher in das lösliche Bikarbonat verwandelt.

Daher kann man schon durch die blosse Kohlensäurebestimmung im Schiefer den Verwitterungsgrad desselben beurteilen. Eine bedeutende Verminderung des CO_2-Gehaltes weist eindeutig auf eine begonnene Verwitterung hin.

Als Beispiel für das Gesagte mögen die vom Autor ausgeführten Analysen der Schieferschichten beim Dorfe Wanamöis (Abb. 11) dienen. Hier

war der Schiefer wohl von einer über 2 Meter starken Kalksteinschicht bedeckt, jedoch waren diese Kalksteinschichten stark gestört, zusammengedrückt, verschoben und zum Teil sogar vertikal aufgerichtet worden. Die am höchsten gelegene Schicht E ist, obgleich noch fest, doch deutlich ausgelaugt. An mineralischer Asche enthält sie nur 18%.

In den 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts machte der Akademiker Helmersen gerade in dieser Gegend seine ersten Versuche und fand hier diesen so wertvollen („reichen") Schiefer mit 80% organischer Substanz.

Doch ist durch unsere jetzigen Untersuchungen festgestellt, dass dieser „Reichtum" des Schiefers nicht durch einen von vornherein geringen Aschengehalt verursacht wird, sondern dass er bloss das Resultat einer weitgehenden Auslaugung ist. Die letzten Zweifel an der Richtigkeit dieser Ansicht sind durch die Destillationsversuche mit dem Schiefer aus Wanamöis behoben worden: die Ölausbeute beträgt im Aluminiumapparat nur 40% der organischen Substanz, anstatt, wie bei einem normalen Schiefer, 65—66%.

Eine ähnliche Verminderung des Kohlensäuregehaltes ist auch in den Tagebaugruben in Kohtla-Järve beobachtet worden. An den niedrigen, schwach bedeckten Arbeitsstellen sind folgende Mengen CO_2 in den einzelnen Schieferschichten gefunden worden: 4,2%, 0,18% und 0,0%. Im letzten Falle befand sich der Schiefer unmittelbar unter der Humusdecke.

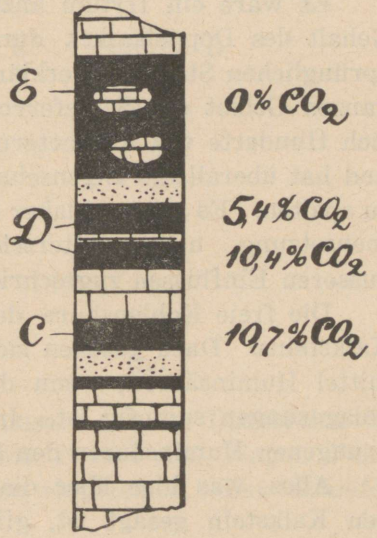


Abb. 11. Der CO_2-Gehalt in den Schieferschichten von Wanamöis.

Die Tatsache, dass beim Verwitterungsprozess $CaCO_3$ aus dem Schiefer ausgelaugt wird, drängt zur Annahme, dass verwitterter Schiefer ärmer an Asche ist, als ursprünglicher. Doch dem ist nicht immer so. Das auslaugende Wasser schwemmt nämlich aus den oberen Schichten Lehm und Sand in die Schieferschicht, wobei der Lehm meist aus der Deckschicht stammt, die sich über den Schiefer- und Kalkschichten befindet. Es kann sich aber Lehm unter dem Einfluss der Kohlensäure auch an Ort und Stelle, d. h. in den Kalksteinschichten bilden. Der Kalkstein enthält nämlich nur 85—90% kohlensauren Kalk, der Rest sind Silikate und Spuren organischer Substanz. Die Silikate werden, wenn auch langsam, von der Kohlensäure zersetzt.

Dass die Kalksteine selbst verwittern, wird durch ihr Äusseres und die Analysen bewiesen.

In einem „Doppelkalk", der einer Auslaugung unterworfen gewesen war, hat man, z. B., folgenden verminderten Gehalt an kohlensaurem Kalk gefunden:

CO_2	35,5%	32,1%
$CaCO_3$	80,6%	73,0%

Es wäre ein Irrtum anzunehmen, dass der geringere CO_2-Gehalt des Doppelkalkes durch eine Ungleichartigkeit des ursprünglichen Steines zu erklären sei: der Doppelkalk ist auf dem ganzen Gebiet des Schiefervorkommens vorhanden, er erstreckt sich Hunderte von Kilometern weit mit der gleichen Mächtigkeit und hat überall die Eigenschaft, sich zuerst genau in der Mitte zu spalten. Es müssen daher die Abweichungen in seiner Zusammensetzung nicht unterschiedlichen Ablagerungen, sondern äusseren Einflüssen zugeschrieben werden.

Die freie Kohlensäure des Wassers ist der Zerstörer des Kalksteins. Dazu gesellen sich manchmal noch als Zersetzungsmittel Huminsäuren, wenn die Deckschicht über den Schieferablagerungen sumpfig ist. In solchem Falle färben die eingedrungenen Huminsäuren den Schiefer dunkelgrau.

Alles, was hier über die Einwirkung der Kohlensäure auf den Kalkstein gesagt ist, gilt auch für die mineralische Substanz des Schiefers. Auf diese wirkt die Kohlensäure ebenso ein, wie auf den Kalkstein.

Ausser dem rein chemischen Schutze gewähren die Kalksteinschichten dem Schiefer auch einen Schutz vor dem Angriffe von Bakterien. Aus den Untersuchungen Taylors über die Entstehung der Steinkohle ist bekannt, dass die Bakterien zu ihrer Entwicklung einer gewissen alkalischen Reaktion — einer bestimmten P_H-Konzentration — bedürfen, ohne deren Vorhandensein ihre Lebenstätigkeit aufhört. Die alkalische Reaktion wird gewöhnlich von der Lehmschicht, durch Austausch von Calcium gegen Natrium, hervorgerufen. Hier nun sorgt der Kalkstein dafür, dass das Wasser, welches den Schiefer durchdringt, immer eine schwach saure Reaktion besitzt, die eine Bakterienentwicklung verhindert. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass sich der Schiefer bis zum heutigen Tage in einem Zustande erhalten hat, der seinem ursprünglichen so nahe kommt.

Es wird also durch langandauernde Einwirkung von Kohlensäure die mineralische Substanz des Schiefers verändert, — schliesslich ist der ganze kohlensaure Kalk ausgelaugt und die Silikate sind zum Teil zersetzt. Schon beim Vergleiche von wenig und teilweise verwittertem Schiefer mit normalem sieht man in ersterem ein Schwinden von Kalziumoxyd und ein Anwachsen der in Salzsäure unlöslichen Kieselsäure. Die Analysen der mineralischen Substanz von unverwittertem Schiefer aus den Schichten E und B ergaben:

	Schicht E.	Schicht B
	%	%
SiO_2	30,8	28,8
Fe_2O_3	5,5	7,2
Al_2O_3	10,7	6,8
CaO	40,1	42,9
SO_3	7,9	9,3
MgO	1,5	1,8
$K_2O + Na_2O$	3,7	3,6
	100,2	100,4

Mit diesen Zahlen wollen wir unsere aus der Durchschnittsprobe von 400 Wagen Stückschiefer I^a und 400 Wagen Feinschiefer III. Sorte erhaltenen Zahlen vergleichen. Der Schiefer stammte aus dem Tagebau:

	Analyse der I^a Sorte	Analyse der III. Sorte
	%	%
SiO_2 in HCl löslich	18,0	17,7
SiO_2 in HCl unlöslich	—	—
Summe der SiO_2	38,5	50,7
Fe_2O_3	6,3	6,8
Al_2O_3	6,5	6,6
CaO	39,6	28,7
SO_3	6,0	3,6
MgO	1,1	1,0
$K_2O + Na_2O$	2,1	2,8
	100,1	100,2

Die Auslaugung des $CaCO_3$ und die Anreicherung an unlöslicher SiO_2 tritt bei der III. Sorte deutlicher in Erscheinung,

Das ist verständlich, denn die im Tagebau gewonnene III. Sorte ist ja nichts anderes, als der ausgesiebte, weiche, folglich schon mehr ausgelaugte Teil des Schiefers.

Fast identische Resultate ergaben die Analysen auf der Zementfabrik Port-Kunda im Jahre 1921/22, als der Schiefer von der Tagebaugrube Järve bezogen wurde. Diese Resultate waren folgende:

Glühverlust	0%	0%	0%	0%
SiO_2	47,8 „	44,1 „	44,6 „	47,7 „
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	18,2 „	15,3 „	16,9 „	17,0 „
CaO	27,9 „	33,8 „	32,2 „	31,9 „
MgO	1,3 „	1,2 „	1,7 „	1,5 „

Die Asche wurde durch Schmelzen mit $KNaCO_3$ aufgeschlossen. Der Gehalt an SO_3 war für das Werk nicht von Bedeutung und daher nicht mit bestimmt worden.

Die Differenzen zwischen diesen Analysen der III. Sorte und den unsrigen sind gering. Aus den Analysen von Port-Kunda ist zu ersehen, dass die Zusammensetzung der mineralischen Substanz der III. Sorte eine schwankende gewesen ist; das ist durchaus verständlich, weil in der Grube Järve zu jener Zeit der Schiefer gleichzeitig aus wenig verwitterten, hohen Stollen und aus stark verwitterten niedrigen Stollen gefördert wurde.

Wir wollen noch bemerken, dass gegenwärtig beim Tiefbau die Zusammensetzung der feinen III. Sorte sich bedeutend verändert hat. Das ist nicht mehr der frühere weiche, lehmige Schiefer, der durch Verwitterung morsch und weich geworden, dann von den gröberen Stücken beim Brechen, Sieben und Verladen abgebröckelt war. Der feine Schiefer aus dem Tiefbau braucht überhaupt nicht verwittert zu sein, er ist ja bloss durch die Sprengung in kleine Stücke zersplitterter normaler Schiefer. Nur ein Teil von ihm verdankt seine Entstehung den alten Ursachen, da eine gewisse Verwitterung auch unter der Erde stattfindet, wenn die Deckschicht schwach oder zerklüftet ist. Dem veränderten Gewinnungsort entsprechend ist im feinen Schiefer aus dem Tiefbau der Gehalt an CO_2 gewachsen, einerseits der verminderten Auslaugung wegen, andererseits wegen der Beimengung kleiner Kalksteinsplitter, die beim Sprengen entstehen

und in die in der Nähe liegenden Schiefervorräte gelangen. Da diese Splitter sich mit Schieferstaub bedecken, entgehen sie dem Auge bei der Sortierung; ausserdem sind sie zu klein, als dass ein Aussortieren von Hand möglich wäre.

Wie sieht ein verwitterter Schiefer aus? Wenn die Veränderung nicht weit vorgeschritten ist, so ist von ihr nur die Oberfläche berührt worden. Bei einem solchen Schieferstück ist der Bruch von ungleicher Färbung: die Ränder sind dunkel, bis schwarz, die Mitte ist von gewöhnlicher hellbrauner Farbe. Diese Zonen sind scharf abgegrenzt und gut zu unterscheiden. Zu Beginn der Verwitterung sind die Versteinerungen noch erhalten. Bei einer tiefer gehenden Verwitterung ist der Stein leicht zu zerbrechen; die Bruchflächen sind dunkler gefärbt und die Versteinerungen zum Teil verschwunden. Beim Trocknen spaltet der Schiefer sich in einzelne Platten.

Im äussersten Stadium der natürlichen Verwitterung, das seltener vorkommt, sind im Schiefer gar keine Versteinerungen mehr zu sehen, er ist weich, zerfallen und leicht.

An der Erdoberfläche gelagert ist der Schiefer den Einwirkungen des Luftsauerstoffes, den Temperaturschwankungen und besonders den Niederschlägen ausgesetzt. Während die ersten zwei Faktore nur wenig und langsam auf den Schiefer einwirken, ist der Einfluss der Niederschläge, besonders bei Frost, ein bedeutender. Das in die kapillaren Kanäle eingedrungene Regenwasser sprengt diese beim Gefrieren und der Schiefer zerfällt. Im ersten Winter bilden sich unbedeutende Risse, weiterhin wird er in dünne Platten zerspalten. Wenn der Schiefer aber vor dem Eindringen von Regenwasser durch Lagern unter Dach geschützt wird, so treten diese Erscheinungen nicht ein; der Schiefer trocknet, ohne seine Form oder Farbe zu verändern.

Die Zerspaltung des Schiefers ist ein rein physikalischer Vorgang und hat mit der langsamen chemischen Veränderung nichts zu tun. Der Kalkstein spaltet sich doch ebenso. Eine vertikal zusammengefügte Mauer aus Kalksteinen zerfällt genau ebenso, wenn die Fugen nicht mit Mörtel verschmiert wurden und das Regenwasser daher freien Zutritt zu den einzelnen Steinen hatte, obgleich diese nur Spuren von organischen Stoffen enthalten.

Jetzt wollen wir uns zu den Veränderungen wenden, die in der organischen Substanz beim Verwitterungsprozess vor sich gehen.

Während die Kohlensäure als Zerstörer der mineralischen Substanz anzusprechen ist, müsste sie für den organischen Anteil des Schiefers unschädlich sein. Beim verdeckt sauren Charakter der organischen Substanz dürfte die Wirkung der schwachen Kohlensäure kaum bemerkbar sein. Indirekt wirkt die Kohlensäure jedoch beim Verwitterungsprozess der organischen Substanz dennoch mit: indem sie die Versteinerungen, die Kalkeinschlüsse und Zwischenschichten auslaugt, vergrössert sie die Oberfläche für die Adsorption des Sauerstoffes. Dadurch, dass die Kohlensäure Kanäle in den Kalkstein einfrisst, durch welche das Wasser in die Tiefe eindringen kann, macht sie sogar solche Schieferschichten dem Angriffe durch Sauerstoff zugänglich, von denen man annehmen konnte, dass sie durch die überlagerten Kalksteinschichten genügend geschützt wären. In gleicher Weise wird die Oxydation durch die natürlichen Spalten, Deformierungen und Verschiebungen der Schichten ermöglicht, da diese Umstände den Durchstrom von sauerstofftragendem Grundwasser begünstigen. Ob nun der Luftsauerstoff im Wasser gelöst an die tiefliegenden Schichten gelangt und eine oxydierende Wirkung direkt ausübt, oder ob diese Wirkung durch Zwischenträger — etwa im Wasser gelöste Eisen- oder Mangansalze — vermittelt wird, Tatsache ist jedenfalls, dass die Oxydation auch in Tiefen stattfindet, wo man sie nicht hätte erwarten können.

Noch vor nicht gar zu langer Zeit herrschten bei uns Meinungsverschiedenheiten darüber, ob in grossen Tiefen eine Oxydation des Schiefers möglich wäre. Wenn man in einer Tiefe von 5—6 Metern weiche, lehmige Schieferstücke mit verminderter Ölergiebigkeit fand, so war die Beurteilung derselben eine verschiedene. Professor Öpik z. B. verteidigt den Standpunkt, dass die Verschiedenheit des Schiefers durch ungleiche Bedingungen bei der primären Ablagerung verursacht werde: der Schiefer sei „schlecht" der ungünstigen Ablagerungsverhältnisse wegen.

Der Verfasser ist anderer Ansicht: die Ablagerungen sind überall gleichartig, „verdorben" wird der Schiefer durch spätere

Einwirkungen. Auf diesen Gedanken hat den Verfasser die Tatsache gewiesen, dass an den nassen unterirdischen Gewinnungsorten ständig oxydierter Schiefer gefunden wird. Wo sich Spalten befinden, wo Wasser durch die Schichten sickert und Lehm sich in den Spalten ansammelt, kann man fast gewiss sein, immer Schieferstücke zu finden, die an den Rändern oxydiert sind. Diese Erscheinung ist zwar praktisch als eine rein örtliche nur von geringem Einfluss auf die Qualität des Schiefers, da solche Stellen im Vergleich zur gesamten Abbaufläche minim sind; theoretisch ist sie aber von grossem Interesse, da sie den ganzen Fragenkomplex löst. In der Tat klärt sie uns darüber auf, warum bei einem Schiefer mit einer wasserführenden Spalte der der Spalte zugewandte Rand in der Bruchfläche von dunkler Färbung ist, während die Mitte hell gefärbt ist; ebenso warum ein Schiefer, der im offnen Stollen an einer nassen Stelle gefunden wurde, eine geringe Ölausbeute gibt, während eine in nächster Nähe, doch an trockner Stelle entnommene Probe die normale Ölausbeute zeigt. Es folgen hier die entsprechenden Analysen:

Schicht E.	Probe von einer nassen Stelle entnommen.	Probe von der benachbarten trocknen Stelle.
	%	%
CO_2	11,4	10,1
Mineralische Asche	35,3	35,8
Organische Substanz	53,3	54,1
Ausbeute bei der Destillation:		
Öl	25,1	36,5
Wasser	7,1	2,8
Koks	60,0	53,2
Gas + Verlust	7,8	7,5
auf die reine organische Substanz berechnet:		
Öl	47,1	67,5
Wasser	13,3	5,2
Gas	14,6	14,2
Koks	24,7	13,1

Vor kurzem gelang es, die oxydierende Einwirkung in einer Tiefe festzustellen, die weit unterhalb des gewöhnlichen Schieferprofils liegt. Bei der Anlage eines Brunnens auf der Grube Järve fand man in einer Tiefe von 2,3 Metern unterhalb der Sohle die schon vorher bekannte erste Schieferschicht *a* und weiter, in einer Tiefe von 4 Metern unterhalb der Sohle, die bis

dahin unbekannte Schicht *b*. Beide Schieferschichten führten Wasser, während die Kalksteinschichten zwischen und über ihnen kein Wasser enthielten. Der Schiefer war in beiden Schichten verhältnismässig weich, d. h. er war teilweise verwittert und von Lehm umhüllt. Aus der Schicht *b* wurde ein verhältnismässig festes Stück Schiefer erhalten, das beim Zerspalten an den Rändern eine dunkle Färbung zeigte, während die Mitte hell war. Schon dem Äusseren nach konnte man annehmen, dass das Stück der Verwitterung unterworfen gewesen war; der Vollständigkeit wegen wurde aber eine Analyse der dunklen, von der übrigen Masse abgetrennten Anteile durchgeführt. Dem Resultat ist, um es anschaulicher zu machen, die Analyse eines normalen Schiefers gegenübergestellt.

Veraschungsanalyse der gefundenen Probe:

	%
CO_2	15,6
Mineralische Asche	45,2
Organische Substanz	39,2

	% C	% H	% (O + S + Cl + N)	Verbrennungswärme des organ. Teiles	Ölausbeute vom organ. Teil %
Im normalen Schiefer	77,0	9,2	13,8	8900 cal	65—66
In der gefundenen Probe	74,9	9,0	16,1	8450 „	54,1

Berücksichtigt man, dass die Sohle des Schieferprofils an dieser Stelle 4 Meter unter der Oberfläche liegt, so befindet sich die Schicht *b* in einer Tiefe von 8 Metern unter der Erde: und hier ist sie einer Oxydation ausgesetzt gewesen! Von einer ungünstigen primären Ablagerung kann hier nicht die Rede sein, denn das Stück war nur am Rande „verdorben", die Mitte war nicht angegriffen. Die Veränderung ist folglich fraglos sekundären Ursprungs, durch Oxydation hervorgerufen. Auf der Abbildung 12 ist der Unterschied in der Färbung der Ränder und der Mitte genügend deutlich zu sehen.

Die Ergiebigkeit des erwähnten Brunnens hat die Voraussetzung, unter der er angelegt wurde, bestätigt, dass nämlich unterirdische Wasserströmungen sich in den Schieferschichten befinden mussten, diese also wasserführend wären.

Auf Grund des Obenangeführten können wir folgenden wichtigen Grundsatz formulieren:

Die Schieferablagerung ist innerhalb der ganzen untersuchten Fläche primär eine gleichartige. Die Abweichungen vom normalen Schiefertypus erklären sich durch späteren Einfluss oxydierender und auslaugender Vorgänge.

Die Feststellung der Gleichartigkeit der organischen Substanz des Schiefers vereinfacht die Forschungsarbeit in hohem Grade, indem sie die Vielfältigkeit der Erscheinungsformen des Schiefers auf einen normalen Typus zurückführt, durch dessen spätere Veränderungen die Mannigfaltigkeit entstanden ist. Die verschiedenen Erscheinungsformen der organischen Schiefersubstanz stellen Stufen ein und desselben Oxydationsprozesses dar, der in dem einen Falle eben begonnen hatte, im anderen aber schon sehr weit fortgeschritten war.

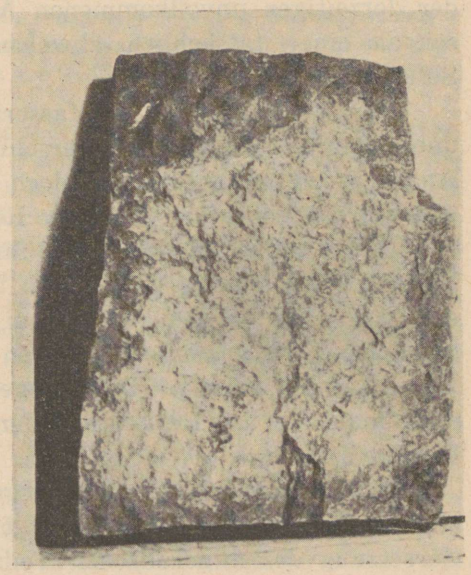


Abb. 12. Durch Oxydation bedingte Farbenveränderung des Schiefers.

Die Erforschung der organischen Schiefersubstanz hat daher naturgemäss mit dem Auffinden und der Untersuchung der normalen, unverwitterten Substanz zu beginnen. Wie erhält man sie, welcherlei ist ihre Zusammensetzung, welche Eigenschaften weist sie auf?

Aus der Genese des Schiefers geht klar hervor, dass dieser keinen einheitlichen Körper darstellt, wenngleich die elementare Zusammensetzung eine äusserst beständige ist. Wir haben es bei ihm mit einem Gemische zu tun, das allerdings sehr beständig und gleichmässig ist. Bisher ist es nicht gelun-

gen dieses Gemisch in seine Teile zu zerlegen, wenn auch Ansätze dazu vorhanden sind. So weist Fokin[1]) darauf hin, dass es ihm durch Schlämmen gelungen sei, zwei Substanzen von verschiedener Zusammensetzung zu erhalten:

C	72,82%	72,88%
H	8,66%	9,32%

Dem Verfasser scheint es jedoch, dass diese Verschiedenheit eher der derzeitigen unvollkommenen Analysenmethode zuzuschreiben sei, als einer tatsächlich abweichenden Zusammensetzung der Substanzen.

Die Versuche des Verfassers in dieser Richtung gaben unbestimmte Resultate: Unterschiede in den Ergebnissen der Analysen waren vorhanden, doch waren sie unbedeutend; darüber wird noch weiter unten die Rede sein.

Eine fraglose Abweichung fand man bei der Analyse einer Substanz, die mittels Aether aus dem Schiefer extrahiert worden war. Es wurden 0,6% vom Schiefer einer wachsartigen, gelblichen Substanz erhalten, deren Zusammensetzung C. . 77,9%; H . . . 10,4% betrug. Die Menge war aber eine so geringe, dass man sie als Bestandteil der Mischung nicht ansprechen konnte.

Die Isolierung der reinen organischen Substanz des Kukersits wurde von Fokin, Narbut[2]) und Schneider durch Zersetzung des mineralischen Teils mit Hilfe von starken Säuren — HCl und H_2F_2 — bei gewöhnlicher T^0 und unter Erwärmung durchgeführt. Diese Methode hat einen grossen Nachteil: die starken Säuren wirken auf die organische Masse ein, was schon durch die Veränderung der Farbe zu erkennen ist, — die hellbraune Kakao-Farbe geht in eine dunkelbraune Schokoladenfarbe über. Hinsichtlich der Verminderung des Aschengehaltes sind die Resultate gut. Es wurde ein Aschengehalt von 1—3% erreicht. Durch eine geringe Veränderung dieser Methode gelangten wir bis zu einem Aschengehalt von 0,9%. Anstatt Salzsäure wandten wir eine 5%ige Salpetersäure an. Später verliessen wir die Methode der chemischen Eingriffe und

---

[1]) Горный Журнал, 1913.

[2]) Narbut, Zeitschr. f. angew. Chem. 35. 238 (1922). Lindenbein, Arch. Gen., 1921. Vol. 3; W. Schneider, Abh. Kohle, 2, 73 (1923),

ersetzten sie durch die mechanische Trennung mit Hilfe von schweren Flüssigkeiten [1]).

Man nimmt eine schwere Lösung, z. B. eine Chlorkalziumlösung mit dem spez. Gewicht 1,06—1,15, schüttet in diese getrockneten und fein gepulverten Schiefer und schüttelt stark. Nach einiger Zeit schwimmt dann der angereicherte Schiefer oben. Das Absetzen geht rasch vor sich, wenn man die Mischung zentrifugiert. Es ist nützlich, den obenaufschwimmenden Teil nochmals zu zentrifugieren. Das Präparat enthält 3—8% Asche. Verwitterter Schiefer ist schwerer zu bearbeiten. In der angereicherten Substanz sind 0,5—2% $CaCO_3$ enthalten, daher muss sie vor der Elementaranalyse noch mit schwacher 2—5%iger Salzsäure behandelt werden. Letztere wirkt auf die organische Substanz nicht ein: die Farbe wird nicht verändert, Chlor wird nicht gebunden.

Eine mechanische Bearbeitung bei gewöhnlicher T^0 kann die organische Substanz, selbstverständlich, chemisch nicht verändern, sie wird also in ihrem ursprünglichen Zustande erhalten. Der Zusatz von Chlorkalzium zum Präparat — ist auch unschädlich, weil dieses später bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen wird. Da der Aschenrest nur ein ganz geringer ist, kann die Berechnung der Resultate der Elementaranalyse auf reine organische Substanz mit geringsten Fehlern — die ja mit zunehmendem Aschengehalt wachsen würden — durchgeführt werden. Bei einiger Übung und bei Anwendung einer guten Aschenbestimmungsmethode kann man mit Erfolg auch aschenreiche Proben der Elementaranalyse unterwerfen.

Aus der Tatsache, dass die gepulverte organische Masse in den Lösungen mit dem spez. Gewicht 1,06 obenauf schwimmt, könnte man den Schluss ziehen, dass das spez. Gewicht derselben 1,06 nicht übersteige. Das ist aber nicht der Fall. Bei der Erscheinung des Obenaufschwimmens der organischen Masse spielt die sogenannte „Flotation" durch die Chlorkalziumlösung eine Rolle, denn bei Anwendung einer Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff muss man mit dem spez. Gewicht bis gegen 1,3 gehen, damit die organische Masse schwimme. Ihr spez. Gewicht müsste gegen 1,2 sein, was durch die Bestimmung desselben in einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff bestätigt wurde. Die Farbe der gepulverten, trocknen, reinen organischen Substanz ist fast genau die des Kakao-Pulvers. Die aus bituminösem Kalkstein isolierte organische Substanz war etwas heller, doch ergab die Elementaranalyse dieselbe Zusammensetzung, wie gewöhnlich.

[1]) K. Luts, Brennstoff-Chemie, 1928.

Die im Laboratorium von Kohtla-Järve ausgeführten Analysen des reinen Kukersits ergaben folgende Resultate:

Elementaranalysen der Brennschieferschichten.

Proben aus Kohtla-Järve.

Schicht	A	B	Unterer bituminöser Kalkstein B/C	C	D	Oberer bituminöser Kalkstein D/E	E
	%	%	%	%	%	%	%
C	77.49	76.25	77.56	76.47	76.87	76.65	76.93
H	9.13	9.10	9.42	9.20	9.32	9.20	9.30
S	1.78	1.58	1.75	1.87	2.01	2.04	2.22
Cl . . .	0.68	0.50	11.27	0.64	0.63	12.11	0.54
O + N . .	10.92	12.57		11.82	11.17		11.01
Aschengehalt in der angereicherten Probe .	7.77	5.09	6.56	6.27	6.07	9.08	3.19
Aschengehalt im Brennschiefer							
CO_2 . . .	11.7	8.9	37.0	10.7	11.5	36.2	5.7
Mineralasche .	41.3	33.3	54.4	41.7	47.3	54.0	30.3
Gesamtasche .	53.0	42.2	91.4	52.4	58.8	90.2	36.0

	Proben aus Wanamöis:		Aus dem Bohrloch „Kokoloki“:	
	D	E	B [1])	E
	%	%	%	%
C	77.13	76.74	75.85	77.21
H	9.28	9.23	8.72	9.22
S	1.86	2.41	15.43	2.01
O + N	11.73	11.62		11.56
Aschengehalt in der angereicherten Probe .	14.09	6.78	7.10	9.76
Aschengehalt im Brennschiefer: CO_2 . .	13.0	10.1	9.0	12.9
Mineralasche . . .	46.1	32.2	37.0	40.1
Gesamtasche . . .	59.1	42.3	46.0	53.0

Zu diesen Angaben sei noch folgendes bemerkt:

Bei einer Gegenüberstellung der Angaben obiger Tabelle mit den kalorimetrischen Verbrennungsresultaten, traten kleine Disharmonien zutage, die auch die Veranlassung zu einer Ver-

[1]) Der Schiefer dieser Probe ist wahrscheinlich einer Oxydation unter Tag ausgesetzt gewesen.

besserung der üblichen Analysenmethode abgaben. Es stellte sich heraus, dass in Proben, welche nach der kalten Behandlung mit HCl keine Kohlensäure hätten enthalten dürfen, bis zu 0,5% CO_2 enthalten war; weiter, dass der Rest im Verbrennungsschiffchen immer um etwa 1% grösser war, als der eigentliche Rückstand im Tiegel. Endlich bedurfte die veränderliche Hygroskopizität einer Korrektur. Nach Vornahme aller dieser Korrekturen näherten sich die einzelnen Werte der obenangeführten Tabelle noch mehr, und ergaben eine für den gesamten unverwitterten Schiefer gemeinsame Zusammensetzung.

Die mittlere Zusammensetzung des normalen reinen Kukersits ist die folgende:

C	76,5—76,8%
H	9,1— 9,3%
S	1,7— 2,2%
Cl	0,5— 0,7%
N	0,2— 0,5%
O (aus der Differenz)	10,5—11,9%

Dieser Zusammensetzung entspricht ungefähr die empirische Formel ($C_7H_{10}O$) n. Hier wäre C = 76,4%, H = 9,10%; 0 = 14,4% — was der tatsächlichen Zusammensetzung sehr nahe kommen dürfte. Diese Formel ist natürlich nur ein Schema, denn der Kukersit ist ja kein chemisches Individuum, aber sie gibt uns ein Bild vom zahlenmässigen Verhältnis der Atome. Im schottischen Schiefer kann die Zusammensetzung der reinen organischen Substanz durch die empirische Formel ($C_6H_{10}O$) [1]) ausgedrückt werden. Das Verhältnis des Kohlenstoffes zum Wasserstoff ist im Kukersit 8,4 : 1, im schottischen Schiefer ist es 7 : 1, letzterer ist also reicher an Wasserstoff. Seiner Zusammensetzung nach passt der Kukersit gut in die Gruppe der paläozoischen Sapropelite, welche nach Engler [2]) 75—83% C und 7,5—10% H enthalten. Auf Grund der früheren unvollkommenen Elementaranalysen wurde von L. Rüger angenommen, dass der Kukersit wegen seines geringen Kohlenstoffgehalts (70%) eine Ausnahme innerhalb der entsprechenden Gruppe bilde [3]).

---

[1]) Nach Mill ist die Zusammensetzung der reinen organischen Substanz folgende:

C...80,5% H...12—13% N...0,5—2% O...5—6% S...02,—0,3%

C...73,0% H....10,62% O....16,3% — —

[2]) Engler-Höfer. „Das Erdöl" Bd. I.

[3]) L. Rüger. „Die Ergebn. neuer Unters. ü. d. estl. Kukersit". Geol. Runds., XVII. 33.

Aus der obigen Tabelle ist zu ersehen, dass mit Ausnahme des Schwefels, bei dem die Schwankungen bis 0,6% betragen, die übrigen Elemente nur geringe Schwankungen aufweisen. Der Stickstoff wurde in einer Einzelprobe nach der von Klever und Mauch[1]) vorgeschlagenen Methode bestimmt, — es wurden 0,5% gefunden. Überraschend ist der hohe Chlorgehalt des Kukersits. Die Bestimmung des Chlors wurde im Verbrennungsofen nach Dennstedt ausgeführt.

Der Heizwert und die Verbrennungswärme des reinen Kukersits.

Um die Verbrennungswärme des reinen Kukersits zu ermitteln, wurden Proben aus den einzelnen Schichten, die bei der Elementaranalyse die in der Tabelle auf Seite 46 enthaltenen Werte ergeben hatten, in der kalorimetrischen Bombe von Kroeker-Mahler verbrannt. Auch hier wurde angereichertes Material verwandt, um Fehler, die bei der Aschenbestimmung entstehen könnten, möglichst zu vermeiden.

Zwecks Anreicherung wurden die zerkleinerten Proben in einer Chlorkalziumlösung mit dem spez. Gewicht 1,06—1,07 zentrifugiert. Darauf wurden sie mit einer 5%igen Salzsäurelösung behandelt und dann bis zum Verschwinden des Cl-Ions mit Wasser gewaschen. Der Rest an CO_2 wurde gewichtsanalytisch nach Finkener bestimmt. Die mineralische Asche wurde durch Verbrennen im Tiegel ermittelt. Das hygroskopische Wasser wurde durch Trocknen im Vakuum-Exsikkator bei 60° bestimmt. Um ein Zerstäuben der Probe während der Sauerstoffeinfüllung in die Bombe zu vermeiden, wurde das Pulver in einem Zellulosesäckchen untergebracht, dessen Heizwert vorher ermittelt worden war. Weitere Einzelheiten über die Technik der Vebrennung und die Korrekturen finden sich im Kapitel über die Analyse.

Eine Schieferprobe war anstatt mit Salzsäure mit Essigsäure behandelt worden, um zu sehen, ob nicht eventuell eine Bindung von Salzsäure an die organische Substanz und damit eine Verminderung des Heizwertes eintritt. Im Resultat waren jedoch keine Unterschiede zu verzeichnen.

Die Resultate der Analysen sind in der folgenden Tabelle (auf S. 49) aufgeführt.

Auf Grund dieser Tabelle beträgt die Verbrennungswärme (der obere Heizwert) des reinen Kukersits 8900 cal/g. Da der Wasserstoffgehalt des reinen Kukersits 9,2% beträgt, berechnet

[1]) H. Klever und K. Mauch. Über den estl. Kukersit. 1927.

sich der untere Heizwert wie folgt: $8900 - 9{,}2 \times 5{,}86 = 8416$, oder abgerundet 8400 cal/g.

Die Verbrennungswärme der Reinsubstanz.

Schichten aus der unterirdischen Grube „Käva“	In der Trockensubstanz %	In d. verbrannten Probe %	Verbrennungswärme cal/g: von 1 g der Probe	Verbrennungswärme cal/g: von 1 g Reinsubstanz	Verbrennungswärme + vermutliche Dissoziationswärme von $CaCO_3$ cal/g	Bemerkungen
A	H_2O . . . 0,0	1,23				
	CO_2 . . . 11,7	0,37	8064	8898	8902	
	Min. Asche 41,3	7,77				
	53,0	9,37				
B	H_2O . . . 0,0	0,31				Karbonate anstatt der 10% Salzsäure mit Essigsäure entfernt.
	CO_2 . . . 9,55	0,50	7746	8896	8901	
	Min. Asche 34,84	12,12				
	44,39	12,93				
D/E bituminöser Kalkstein	H_2O . . . 0,0	1,20				
	CO_2 . . . 36,2	0,61	7944	8915	8921	
	Min. Asche 54,0	9,08				
	90,2	10,89				
E	H_2O . . . 0,0	1,09				
	CO_2 . . . 5,7	0,52	8470	8897	8902	
	Min. Asche 30,3	3,19				
	36,0	4,80				
D aus Wanamöis	H_2O . . . 0,0	1,35				
	CO_2 . . . 13,0	0,54	7468	8888	8897	
	Min. Asche 46,1	14,09				
	59,1	15,98				
	Im Mittel		. . .	8899	8904	

Durch die den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt im Kukersit vermindernde Verwitterung wird naturgemäss auch die Verbrennungswärme herabgesetzt, und zwar um so mehr, je weiter der Verwitterungsprozess vorgeschritten war. Die folgende Tabelle zeigt die Beziehung zwischen der elementaren Zusammensetzung und der Vebrennungswärme von verwittertem Schiefer. Die beiden letzten Proben sind künstlich oxydiert worden.

Substanz:	Elementare Zusammensetzung:				Verbrennungswärme:
	C %.	H %.	O + S + Cl + N %	C : H	cal/g
Normaler, nicht verwitterter Stückschiefer	76,6	9,2	14,2	8,4	8900
Probe der Schicht D/E, 3 Jahre im Laborat. gelegen	75,6	9,15	15,3	8,3	8659
Gemisch von Stück- und Feinschiefer	74,76	8,78	16,46	8,5	8450
Feiner Schiefer III. Sorte	72,87	8,34	18,79	8,7	8062
Feiner Schiefer III. Sorte	71,62	8,12	20,16	8,8	7826
Mit 5% HNO_3 bei 80°C 2 Stunden lang behandelter Schiefer	66,94	7,8	25,26	8,6	7617
Mit Sauerstoff bei 100° C oxydierter Schiefer	65,71	6,01	28,28	10,9	6776

Das Verhältnis C : H steigt bei fortschreitender Verwitterung nur wenig, bei künstlicher Oxydation aber bedeutend.

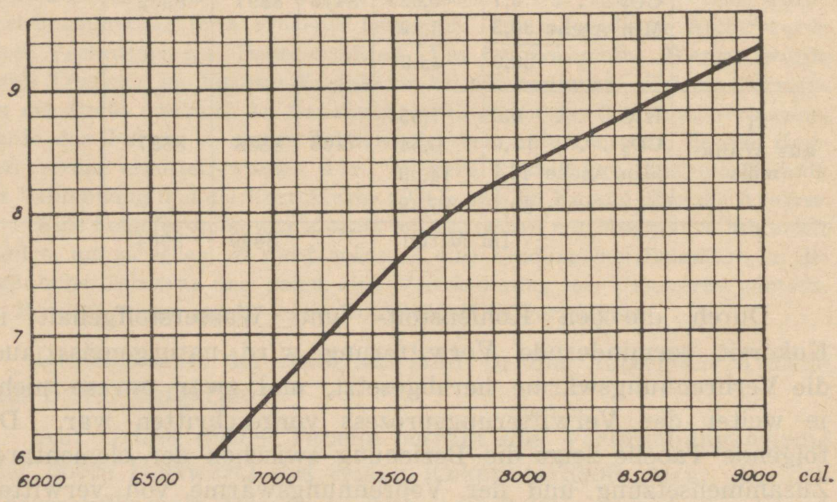


Abb. 13. Graphische Darstellung der Tabellenresultate zur Ermittelung des Wasserstoffgehaltes in verwittertem Kukersit.

Zur Berechnung des unteren Heizwertes aus der in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Verbrennungswärme muss man den Wasserstoffgehalt des reinen Kukersits kennen. Im normalen Schiefer ist er konstant und beträgt im Mittel 9,2%, in verwitterten Proben fällt er aber allmählich. Er kann aus der graphischen Darstellung der Resultate der obenangeführten Tabelle (Abb. 13) ermittelt werden. In dieser graphischen Darstellung sind die Verbrennungswärmen und der Wasserstoffgehalt der reinen Substanz enthalten.

Wenn man nur die auf natürlichem Wege verwitterten Produkte berücksichtigt und die künstlich oxydierten Präparate ausserhalb der Betrachtung lässt, so kann der Zusammenhang zwischen den kalorimetrischen Werten und dem Wasserstoffgehalt, den wir hier graphisch darstellten, durch eine einfache Formel ausgedrückt werden: $Q = 1000 . H - 300$, wo Q die Verbrennungswärme (den oberen Heizwert) bedeutet.

Wieweit die so erhaltenen Zahlen den experimentellen entsprechen, zeigt folgende Tabelle:

% H im reinen Kukersit:	Verbrennungswärme: experimentell.	nach der Formel berechnet.	Abweichung von den experiment. Zahlen: %
9,20	8900 cal/g	8900 cal/g	0,0
8,78	8450 „	8480 „	+ 0,4
8,34	8062 „	8040 „	— 0,3
8,12	7826 „	7820 „	— 0,08

In der Praxis wird man sich dieser Formel zur Bestimmung des Heizwertes wohl kaum bedienen, da sie eine sehr genaue Wasserstoffbestimmung erfordert, was nicht überall durchführbar ist. Wenn wir die Gleichung aber wie folgt umformen

$$H = \frac{Q + 300}{1000},$$

so kann aus dieser Formel, wenn die Verbrennungswärme bekannt ist, der Wasserstoffgehalt der organischen Substanz ohne eine Elementaranalyse ausführen zu müssen errechnet werden. Diese Zahl braucht man aber, um aus dem oberen Heizwert den unteren zu berechnen.

Ein Verbrennungsofen für die Elementaranalyse ist in wenigen Laboratorien vorhanden, während die kalorimetrische Bombe recht verbreitet ist; zudem ist die Arbeit mit dieser einfacher und die Bestimmungen sind schneller auszuführen.

TRÜ Raamatukogu

Daher ist die rechnerische Ermittlung des für die Feststellung des unteren Heizwertes nötigen Wasserstoffgehalts praktisch wertvoll.

Vergleichen wir wieder die analytischen Resultate mit den errechneten:

Die in der Bombe bestimmte Verbrennungswärme:	Der Wasserstoffgehalt: analytisch	errechnet
cal/g	%	%
8900	9,20	9,20
8450	8,78	8,75
8062	8,34	8,36
7826	8,12	8,12

Weiter kann man auch, falls nötig, aus der Verbrennungswärme den Kohlenstoffgehalt der Substanz mit Hilfe der Formel

$$C = 0{,}00452\,Q + 36{,}4$$

errechnen. Die so erhaltenen Werte weichen von den analytischen nicht mehr als um 0,2% ab.

Diese Formel kann für verwitterten Schiefer vereinfacht werden, und zwar:

$$C = 0{,}005\,Q + 32{,}5.$$

Die Übereinstimmung der errechneten Zahlen mit den analytischen zeigt folgende Tabelle:

Die Verbrennungswärme:	Der Kohlenstoffgehalt: analytisch	errechnet
cal/g	%	%
8450	74,76	74,7
8062	72,87	72,8
7826	71,62	71,5

Für unverwitterten Schiefer wurde C = 77,0% statt 76,6% gefunden. Wir vermerken noch die interessante Beziehung zwischen der Verbrennungswärme und dem Kohlenstoffgehalt, die durch die Formel

$$Q = 200\,C - 6500$$

ausgedrückt wird.

Die Verbrennungswärme ist ein objektives Mass für die eingetretene Verwitterung. Wenn wir mit Q_1 und Q_0 die Verbrennungswärmen des verwitterten und normalen reinen Kukersits bezeichnen, so wird der Verwitterungsgrad in Prozenten auf folgende Weise ausgedrückt:

$$\text{Der Verwitterungsgrad} = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}\,100.$$

In seinen natürlichen Lagerstätten zeigt der Schiefer nur an wenigen, unmittelbar an Spalten liegenden Stellen an der Oberfläche der Stücke einen Verwitterungsgrad von über 10%. Sogar abgesiebter Feinschiefer, in dem sich doch die weichen

verwitterten Anteile ansammeln, hat gewöhnlich einen Verwitterungsgrad von nicht mehr als 10%. So zeigte eine grosse Kontrollprobe von den Lagern der III. Sorte in der Grube Kuckers einen Verwitterungsgrad von nur 9,5%.

Die Probe wurde zuerst angereichert und dann analysiert. Die Resultate waren:

CO_2	0,24%	C	72,87%
Miner. Asche . .	9,56%	H	8,34%
H_2O	0,32%	(O + S + Cl + N) .	18,79%
			100,00%

Die Verbrennungswärme der Probe . . . . . 7246 cal/g
Die Verbrennungswärme der Reinsubstanz . . . 8062 cal/g

Die Bestimmung der allmählichen Veränderung der Verbrennungswärme des reinen Kukersits gibt uns ein Mittel in die Hand zur Lösung der Frage, ob der Kukersit eine den chemischen Einwirkungen gegenüber beständige oder unbeständige Substanz sei. Lindenbein charakterisiert den Kukersit als einen „den Lösungsmitteln und gewöhnlichen Reagenzien gegenüber äusserst widerstandsfähigen Körper". Fokin jedoch weist darauf hin, dass der reine Kukersit schon durch das Liegen an der Luft nachdunkele. H. Winkler nimmt an, dass schon bei 40° C eine künstliche Oxydation von selbst stattfinde und dass der gelagerte Schiefer ein ganz anderes Material darstelle, als der frisch aus der Grube gewonnene.

Die beiden letzten Annahmen sind nicht richtig. Der Kukersit ist tatsächlich der oxydierenden Einwirkung der Luft gegenüber sehr widerstandsfähig. Verfasser hat eine Menge Proben von reinem Kukersit in den Händen gehabt und konnte erst nach mehreren Jahren eine geringe Veränderung ihres Farbtones feststellen. Ein schnelles Nachdunkeln hat er nur bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure beobachtet. Um ein objektives Urteil über die Geschwindigkeit der Verwitterung unter Bedingungen, wie sie im Laboratorium herrschen, zu gewinnen, wurden Verbrennungen der Substanz in Zeitintervallen von drei Jahren ausgeführt. Dabei erwies sich, dass die Verbrennungswärme der Reinsubstanz von 8918 cal/g auf 8659 gesunken war, was einem Oxydationsgrad von 2,9% entspricht. In einer anderen Probe verminderte sich die Verbrennungswärme von 8682 auf 8595 cal, oder um rund 1% im Laufe eines Jahres [1]).

[1]) K. Luts, „Zur Frage der Beständigkeit des Kukersits." Chem. Zeit. 1932, 721.

Wie hieraus zu ersehen, verändert der Schiefer sich nur wenig und zwar ungefähr um 1% im Jahr; dabei muss man aber noch im Auge behalten, dass die Proben in feingepulvertem Zustande aufbewahrt wurden, wodurch sie der oxydierenden Einwirkung der Luft eine viel grössere Oberfläche darboten, als das bei heilen Stücken der Fall ist, wo daher die Oxydation auch viel langsamer vor sich geht. Sogar eine künstliche Oxydierung bei 105° verändert die Substanz nur langsam. Der Kukersit ist daher als sehr beständig anzusprechen und man kann ihn durchaus nicht mit der Braunkohle vergleichen, die durch blosses Trocknen an der Luft bei 105° ihre Ausbeute an Öl von 16% auf 6,5% vermindert.

Die künstliche Oxydation bei erhöhter Temperatur.

Die hierher gehörenden Versuche sollten die Geschwindigkeit und den Grad der Oxydation klären und die Frage beantworten, ob bei der Oxydation nur ein Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff eintrete, oder ob hierbei auch Sauerstoff in die organische Substanz eindringe. In erster Linie interessierte uns die Frage, wie lange man den Schiefer bei 105° erwärmen kann, ohne dass eine merkbare Veränderung der elementaren Zusammensetzung einträte.

Eine unverwitterte Probe aus der Schicht C mit folgender Zusammensetzung der reinen organischen Substanz: C.....76,5%; H.....9,2%; O + Cl + N.....12,5%; S.....1,8%; Ölausbeute aus der Reinsubstanz 65% und das spez. Gewicht des Öles 0,91, wurde fein zermahlen und im Thermostat bei 105° gehalten. Die Probe wurde täglich durchgemischt. Nach 340-stündiger ununterbrochener Erwärmung war die Probe dunkel geworden und ergab: C.....65,5%; H.....5,8%; O + Cl + N.....27,4%; S.....1,3%. Ölausbeute aus der Reinsubstanz 18,5%; das spez. Gewicht des Öles 0,88.

Der erhaltene veränderte Wert der organischen Substanz dividiert durch die Anzahl der Erwärmungsstunden ergibt die ungefähre Verminderung des Wasserstoffgehaltes um 0,01% pro Stunde. Die Verminderung der Ölausbeute beträgt pro Stunde ungefähr 0,1%.

Dieselbe Probe zeigte nach weiteren 408 Erwärmungsstunden: C..... 62,3%; H.....4,7%; O + S + Cl + N.....33,0%; Ölausbeute aus der Reinsubstanz 9,4%; das spez. Gewicht des Öles 0,78.

Die ungefähre Verminderung des Wasserstoffgehaltes betrug etwa 0,003% pro Stunde, die der Ölausbeute 0,02%.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass eine 1—3stündige Erwärmung bei 105° keine wesentlichen Veränderungen hervorruft.

Um sich davon zu überzeugen, dass die eingetretenen Veränderungen tatsächlich durch die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs verursacht werden und nicht durch die Erwärmung an sich, wurde eine andere Probe in einem mit Wasserstoff gefüllten geschlossenen Gefäss 1100 Stunden lang bei 105° gehalten. Die Ölausbeute betrug darnach 64,4%. Einen merkbaren Einfluss hat die erhöhte Temperatur allein also nicht gehabt.

Wenn man diese Resultate mit den für Braun- und Steinkohle gefundenen Resultaten vergleicht, so sieht man die unvergleichlich grössere Beständigkeit des Kukersits.

Scheithauer führt an, dass Braunkohle, die 6 Monate lang der Luft und dem Licht ausgesetzt gelegen hatte, von der Oberfläche des Lagers entnommen eine Ölausbeuteverminderung um 10%, aus einer Tiefe von 2 Fuss eine Verminderung um 5% zeigte.

Fr. Fischer[1]) gibt einen Vergleich der Ölausbeute aus Braunkohle von Schwandorf und Kain:

Ölausbeute: aus		frischer Kohle	nach 14 Tagen	nach d. Trocknen bei 105° an der Luft
		%	%	%
Kohle	*Schwandorf*	16	13	6,5
„	*Kain*	15	11	8,5

Strache — Lant (Chemie der Kohle) führt für Steinkohle folgendes an: Eine Kohle verlor nach 9monatl. Aufbewahren in einer mit Luft gefüllten Flasche 0,8—1,4% ihrer Verbrennungswärme. Eine Gaskohle verminderte nach 1½jährigem Aufbewahren ihre Verbrennungswärme von 6603 auf 6084 cal, d. h. um 7,8%. Nach K. Peters (Zeit. f, ang. Chemie 1933, 498) zeigte eine Fettkohle nach dem Erwärmen bei 110° an der Luft in 6 Wochen eine Gewichtszunahme von 7% und eine Heizwertverminderung bis zu 21%.

Die Gewichtsveränderung des Schiefers beim Trocknen hat Kogerman[2]) systematisch untersucht. Wir bringen hier nach Kogerman eine graphische Darstellung der Gewichtsveränderung beim Erwärmen an der Luft und im Kohlensäurestrom. Aus der graphischen Darstellung Abb. 14 ist zu ersehen, dass die Gewichtsverluste an der Luft und im inerten Gase bis 105° fast gleich gross sind. Grössere Gewichtsverluste traten erst bei Temperaturen über 150° ein. Die Schlussfolgerung von Kogerman, dass die Verluste unterhalb 150° an der Luft durch Gasaustritt entstünden, scheint uns nicht ganz richtig zu sein. Die aufgezeichneten Kurven zeigen vielmehr den Gang der Verdunstung des hygroskopischen Wassers, das in jedem lufttrocknen Schie-

[1]) Gesammelte Abhandlungen, Bd. 5.

[2]) On the Chemistry of the Estonian Oil Shale Kukersite.

fer, je nach dem Grade der Verwitterung, in grösseren oder kleineren Mengen enthalten ist. Okkludierte Gase sind im Schiefer in ganz unbedeutenden Mengen — im ganzen zu 0.0035% — vorhanden (siehe „Okkludierte Gase"). Die Kohlensäure kann von dem Schiefer sogar absorbiert werden. Dass durch Erhitzen an der Luft bei mehr als 150° bedeutende Verluste eintreten, ist verständlich, da bei dieser Temperatur schon eine bedeutende

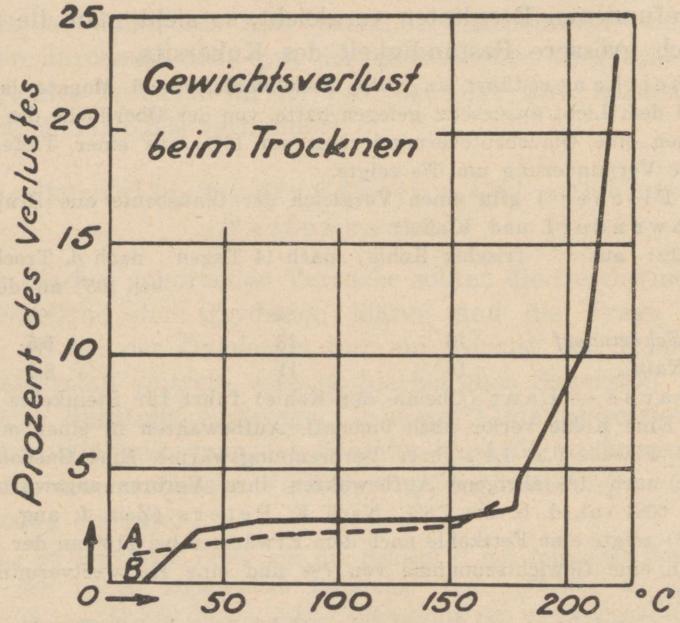


Abb. 14. Gewichtsveränderung des Schiefers beim Trocknen: A — im Kohlensäurestrom; B — an der Luft.

Oxydation vor sich geht; in der Atmosphäre eines inerten Gases müssten die Verhältnisse jedoch anders liegen.

Da das Vorhandensein von in der Wärme Wasser abspaltenden Silikaten zu Fehlresultaten führen könnte, wurde ein Oxydationsversuch mit angereichertem Material ausgeführt. In einem U-Rohr waren 3,3324 g Substanz untergebracht und im Laufe von 246 Stunden wurden bei 100° C in langsamem Strome 27,6 Liter Sauerstoff durchgeleitet. Der Gewichtszuwachs betrug 0,1584 g, das sind 4,65%. Ausgetreten waren 0,7203 g Kohlensäure, die 3,58% vom Gewicht des Schieferkohlenstoffs enthielt, und 0,7203 g Wasser mit einer Wasserstoffmenge, die

2,42% vom Schiefergewicht betrug. Im ganzen wurden 6% aufgefangen. Die Zusammensetzung der Substanz war

	vor der Oxydierung %	nach der Oxydierung %
C	75,85	65,71
H	9,16	6,01
(O + S + Cl + N)	14,99	28,28
Asche	9,08	8,57

C : H = 8,32

In den verflüchtigten Anteilen betrug das Verhältnis C : H = 3,58 : 2,42 oder 1,48. Da in der Ausgangssubstanz dieses Verhältnis 8,32 : 1 war, so folgt hieraus, dass sich der Wasserstoff 8,32 : 1,48 = 5,63 mal schneller oxydiert, als der Kohlenstoff. Der Wasserstoffverlust beträgt bei 105° im Sauerstoffstrom 0,002% stündlich. An der Luft geht die Reaktion um ein vielfaches langsamer vor sich.

Der Gang der Veränderung in der Zusammensetzung war in diesem Versuch folgender:

	Ursprüngliche Zusammensetzung	Zu- oder Abnahme	Zusammensetzung zum Versuchsschluss
C	75,85 g (75,85%)	— 3,94 g	= 71,91 g (65,71%)
H	9,16 g (9,16%)	— 2,62 g	= 6,54 g (6,01%)
O + S + Cl + N	14,99 g (14,99%)	+ 16,41 g	= 31,49 g (28,28%)

Wir vermerken noch, dass eine 10stündige Oxydation des angereicherten Schiefers mit Wasserstoffsuperoxyd auf dem siedenden Wasserbade ein Oxydationsprodukt von folgender Zusammensetzung ergeben hat: C..... 71,99%, H..... 8,68%. Von gleicher Zusammensetzung ist auch auf natürlichem Wege oxydierter Schiefer. Dadurch wird unsere schon früher ausgesprochene Ansicht bestätigt, dass die künstliche Oxydation einen beschleunigten Ablauf des natürlichen Oxydationsprozesses darstelle.

Die Ölausbeute.

Alle Schieferschichten sind systematisch auf ihre Ölergiebigkeit hin untersucht worden. Es sind 82 Proben 21 Fundstellen auf den Staatlichen Werken, Kiviõli, Vanamõis, der Konzession Port-Kunda, aus Bohrlöchern im Osten und Süden entnommen worden. Dabei wurden die Ölausbeute und die wesentlichsten Eigenschaften der Öle, wie das spez. Gewicht, der

Phenolgehalt und der Sättigungsgrad, bestimmt. Die von den Proben erfasste Fläche erstreckt sich vom östlichen Ufer der Narova bis Wesenberg und in nord-südlicher Richtung bis Isak und Tudulinn; das sind 100×30 Kilometer. Wo es nur irgend möglich war, wurde der Schiefer aus Schichten unter verschieden starken Deckschichten entnommen, um Einsicht über den Einfluss verschieden starker Deckschichten auf ein und dieselbe Schieferschicht zu gewinnen.

Die Resultate der Untersuchungen sind in der Tageszeitung „Revaler Bote" 1924 Nr. 46—47 ausführlich beschrieben. Hier bringen wir nur eine kurze Zusammenfassung derselben:

Schicht unverwittert	A	B	C	D	E	F	G	H
	%	%	%	%	%	%	%	%
Ölausbeute	27	34	32	19	36	—	—	—
Von der organ. Substanz	55	69	66	56	66	61	66	66

Wie ersichtlich, gaben alle Schichten, mit Ausnahme der Schichten A und D, auf die organische Substanz bezogen gleiche Ausbeuten. Die Einzelbestimmungen der Ausbeuten von den Schichten A und D schwankten zwischen 53 und 63%, und es gab damals keine Erklärung für das abweichende Verhalten dieser beiden Schichten.

Später wurden Proben aus den Bohrlöchern bei Isak und Tudulinn analysiert, wobei gleichfalls auf die organische Substanz bezogen geringere Ausbeuten festgestellt wurden.

Bohrlöcher von Isak und Tudulinn.

	Schichten:		
Schieferanalyse:	I—V	VIII	Nr. 1
	%	%	%
CO_2 auf Trockensubstanz bezogen	23,9	25,9	12,8
Mineralische Asche „ „	55,8	55,9	52,0
Organische Substanz	20,4	18,2	35,2
Schwelanalyse:			
Öl	11,5	9,9	20,8
Wasser	1,9	1,5	2,7
Koks	82,0	85,2	70,5
Gas + Verlust	4,6	3,4	6,0
Spez. Gewicht des Öles	0,892	0,882	0,913
Von der organ. Substanz hat sich verwandelt in:			
Wasser	9,3	8,1	7,7
Öl	56,3	54,3	59,2
Koks	11,9	18,9	16,1
Gas + Verlust	22,5	18,7	17,0

Die in diesen Bohrlöchern beobachtete verminderte Ölausbeute findet unserer Meinung nach ihre Erklärung in der starken Einwirkung des in reichlicher Menge vorhandenen kohlensauren Kalkes der Mineralsubstanz auf die Säuren und die Phenole des Öles.

In allen übrigen Fällen wurde die verminderte Ölausbeute, wie das jetzt feststeht, durch Verwitterung (Oxydation) verursacht. Daher sind die Tabellen und die Ausbeuteangaben vom Jahre 1924 nur noch von historischem Interesse. Da die organische Substanz auf der ganzen Ausdehnung ihrer Lagerstätten konstant ist, sind auch die Ölausbeuten, auf die organische Substanz bezogen, gleiche.

Im allgemeinen kann man annehmen, dass ein normaler Schiefer, mit einem Aschengehalt von 40—60%, im Aluminiumapparat eine Ölausbeute von 65—66%, auf die reinorganische Substanz berechnet, ergibt.

In angereicherten oder mit Salzsäure behandelten Proben steigt die Ausbeute bis zu 70—72%. Einige noch höhere Ausbeuten finden in einer ungenauen Aschenbestimmung des Schiefers ihre Erklärung.

Der Einfluss der Verwitterung auf die Ölausbeute.

Da die Verwitterung den Wasserstoffgehalt des Kukersits vermindert, so muss sie auch die Ölausbeute herabsetzen, was auch in der Tat der Fall ist. Aus der grossen Anzahl von Schwelanalysen führen wir nur einige der markantesten Beispiele an:

	Schicht E		
	Normaler Schiefer	Mässig verwitterter Schiefer	Stark verwitterter Schiefer
Schieferanalyse	%	%	%
CO_2	10,1	11,4	0,7
Mineral. Asche	35,8	35,3	55,7
Organ. Substanz	54,1	53,3	43,6
Schwelanalyse:			
Öl	36,5	25,1	13,5
Wasser	2,8	7,1	5,4
Koks	53,2	60,0	70,7
Gas	7,5	7,8	10,4

	Schicht E		
	Normaler Schiefer	Mässig verwitterter Schiefer	Stark verwitterter Schiefer
Koksanalyse:			
CO_2	18,9	18,5	1,1
Mineral. Asche	66,6	58,9	79,0
Organ. Substanz	14,5	22,6	19,9
Es hat sich verwandelt in:			
Öl	67,5	47,1	31,0
Wasser	5,2	13,6	12,4
Koks	14,2	—	32,4
Gas	13,9	14,6	23,9
Spez. Gewicht des Öles	0,93	0,92	0,92
Phenolgehalt „ „ . .	30,2	27,9	17,5
Ungesättigt im Öl . . .	70,7	70,7	71,6

Das Sinken der Ölausbeute ging bei allen angeführten Schwelversuchen gesetzmässig vor sich: je verwitterter der Schiefer war, um so geringer war auch die Ölausbeute, auf reinen Kukersit bezogen. Es erwies sich noch, dass das Sinken der Ölausbeute nicht nur mit der Abnahme des Wasserstoffgehalts Schritt hielt, sondern dieser sogar vorauseilte: die Ölausbeute fällt schneller, als der Wasserstoffgehalt.

Graphisch dargestellt ergeben die auf reinen Kukersit bezogenen Ölausbeuten in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt des Kukersits die aus Abb. 15 ersichtliche Kurve.

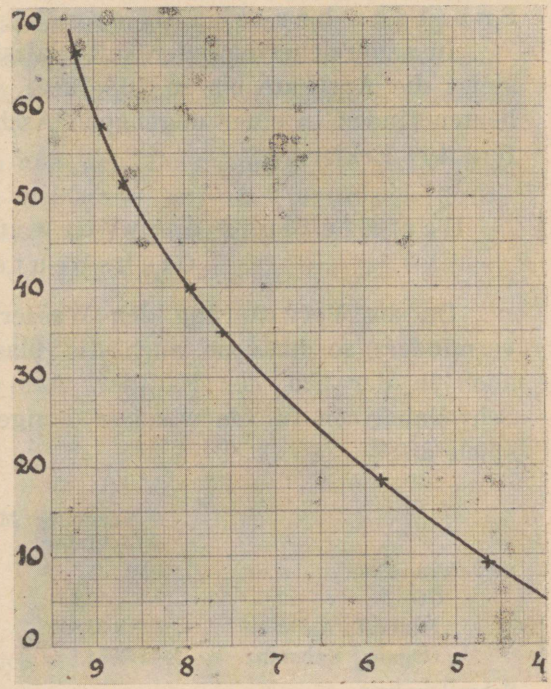


Abb. 15. Beziehung zwischen dem Ölertrage und dem Wasserstoffgehalte in reinem Kukersit.

Die folgende Tabelle zeigt uns, dass beim Sinken des Wasserstoffgehaltes die Ölausbeute fast um 2mal schneller fällt, als die Verbrennungswärme; letztere ist aus der Formel $Q = 1000\,H - 300$ berechnet.

Die Beziehung zwischen dem Wasserstoffgehalt, der Ölausbeute und der Verbrennungswärme.

Der Wasserstoffgehalt der reinen organischen Substanz	Die Ölausbeute von der reinen organischen Substanz	Die Verbrennungswärme der reinen organischen Substanz
%	%	cal/g
9,2	66,0 = 100,0	8900 = 100,0
8,9	58,2 = 88,3	8600 = 96,6
8,7	51,4 = 78,0	8400 = 94,4
8,2	47,6 = 72,1	7900 = 88,7
7,6	35,0 = 53,1	7300 = 82,0
5,8	18,4 = 27,9	
5,1	10,7 = 16,2	

Die merklichste Folge einer Oxydation des Schiefers ist also die Verminderung der Ölausbeute und diese ist daher das empfindlichste Kriterium für eine beginnende Verwitterung. Gleichzeitig mit der Verminderung der Ölausbeute ändern sich auch die Ausbeuten an den übrigen Schwelprodukten — an Gas, Wasser und Koks; hier ist die Veränderung aber nicht so merklich.

Nachdem uns nun bekannt ist, dass die Ölausbeute durch die Verwitterung stark herabgesetzt wird, entsteht die Frage: warum das so ist? Warum wird bei gleicher Verminderung des Wasserstoffgehalts die Ölausbeute mehr herabgesetzt, als die Verbrennungswärme? Auf den ersten Blick könnte man folgende Erklärung gelten lassen: der Sauerstoff greift zuerst die ölbildenden Anteile des Kukersits an. Das ist aber nicht der Fall. Der schnellen Verminderung der Ölausbeute liegen vielmehr sehr einfache energetische Ursachen zugrunde. Die drei Produkte der Destillation: 1. der reine Kukersit, 2. das Öl plus Gas und 3. der Koks sind miteinander energetisch in der Weise verbunden, dass die Wärmemenge des Kukersits — Q_0 immer der Summe der Wärmemengen der flüchtigen Produkte — Q_1, des Kokses — Q_2 und einer gewissen Reaktionswärme — U gleich ist. Man erhält die Gleichung:

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 + U.$$

Die Grösse U ist bei der Destillation fast aller sauerstoffhaltigen Verbindungen positiv und heisst die „Entgasungswärme". Für den Kukersit ist sie experimentell nicht bestimmt worden, doch kann sie in Analogie mit den amerikanischen Schiefern als leicht negativ angenommen werden. Wir werden diesen Wert jedoch nicht berücksichtigen. Um eine Gleichung zusammenzustellen nehmen wir 100 g Kukersit; die Ausbeute an flüchtigen Produkten (Öl und Gas) mag xg betragen. Die Koksmenge beträgt dann (100 — x) g. Die Verbrennungswärme eines Grammes reinen Kukersits bezeichnen wir mit Q_0; Q_1 und Q_2 sind die entsprechenden Verbrennungswärmen eines Grammes der flüchtigen Produkte und des Kokses. Die ursprüngliche Formel schreiben wir dann wie folgt:

$$100 \cdot Q_0 = x \cdot Q_1 + (100 - x)\, Q_2$$

daraus berechnen wir

$$x = \frac{Q_0 - Q_2}{Q_1 - Q_2} \cdot 100$$

Wir nehmen an, dass die Vebrennungswärmen des Öles Q_1 und des Kokses Q_2 bei normalem und verwittertem Schiefer gleich bleiben und substituieren in der Formel verschiedene abnehmende Werte für Q_0, mit dem Wert 8900 für normalen Kukersit beginnend. Bei einem spez. Gewicht von 0,91, wie es das im Laboratorium erhaltene Öl gewöhnlich aufweist, hat es eine Verbrennungswärme von 10 000 cal/g; für den reinen, trocknen, aschenfreien Koks von normalem Schiefer haben wir 7660 cal/g gefunden. Wenn wir diese Zahlen in die Formel einsetzen, so erhalten wir:

Wasserstoffgehalt	Ölausbeute auf reinen Kukersit berechnet
%	%
9,2	73
8,7	57
8,2	40
7,7	24
7,2	7

Das Resultat der theoretischen Berechnungen zeigt das Bild eines schnellen Sinkens der Ausbeute an flüchtigen Produkten.

Wir können das schnelle Sinken der Ölausbeute auch auf andere Weise erklären, und zwar indem wir den Wasserstoff-

gehalt des Kukersits — H_0, der flüchtigen Stoffe — H_1 und des Kokses — H_2, in Beziehung zueinander bringen.

Auf analoge Weise, wie oben, erhalten wir:

$$100\,H_0 = x\,H_1 + (100 - x)\,H_2$$

und:

$$x = \frac{H_0 - H_2}{H_1 - H_2}\,100.$$

Indem wir für H_1 und H_2 konstante Zahlen, für H_0 abnehmende Werte einsetzen, erhalten wir eine mit der vorigen identische Reihe schnell sinkender Ölausbeuten.

So sehen wir also, dass das schnelle Sinken der Ölausbeute bei der Verwitterung des Schiefers nicht durch Sauerstoffangriff auf die ölbildenden Anteile des Kukersits verursacht wird, sondern durch das energetische Verhalten von Öl und Koks zur Ausgangssubstanz [1]).

Der Einfluss der Verwitterung des Schiefers auf die Zusammensetzung des Öles.

Bei der Schwelung von Schiefer in der Aluminiumretorte von F. Fischer kann man eine leichte Veränderung in der Zusammensetzung des Öles aus einer verwitterten Probe feststellen. So wurden unter gleichen Bedingungen aus normalem und verwittertem Schiefer folgende Öle erhalten

	Ölausbeute auf reinen Kukersit berechnet	Elementare Zusammensetzung				Sp. Gew. d. Öles	Phenole im Öl	Ungesätt. Verbind.	Mittl. Molekulargew.
		C	H	(O + N + Cl)	S				
	%	%	%	%	%	%	%	%	
Aus unverwittertem Schiefer .	71,1	82,3	9,4	7,1	1,1	0,92	34	80	249
Ebenfalls . . .	—	82,6	10,1	7,3	—	0,96	—	—	—
Aus verwittertem Schiefer . .	41,7	84,5	9,6	5,0	0,8	0,93	19	61	211

Die elementare Zusammensetzung des verwitterten Schiefers, aus dem das Öl erhalten wurde, war folgende:

C 70,7%
H . . . . . 8,1 „
O + S + Cl + N . . 21,2 „

[1]) K. Luts. „Põlevkivi oksüdatsiooni ja õlisaagise sõltuvusest.“ Keemia Teated, 1932, 2.

Dieser Tabelle entsprechend ist in allen Ölen aus verwittertem Schiefer eine bedeutende Verminderung des Phenolgehalts und eine etwas geringere Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure zu bemerken. Gewöhnlich wird auch das spez. Gewicht des Öles geringer: statt 0,91 und 0,92 findet man 0,87 und sogar 0,84. Dass die Ölausbeute durch den Verlust an Phenolen vermindert wird, ist klar; ungeklärt bleibt aber noch, warum in den verwitterten Proben die Phenole sich zersetzen. Möglicherweise ist der Grund in einer geringen Hitzebeständigkeit der komplizierten Phenole zu suchen.

Lindenbein hat eine Verschwelung des Schiefers im luftleeren Raum durchgeführt und ein sehr viskoses Öl von folgender Zusammensetzung erhalten:

Organische Säuren .	3,3%
Phenole	21,4 „
Basen	0,2 „
Ungesättigte Verbind.	74,7 „

Das spezifische Gewicht des Schiefers und die Ölausbeute.

Weil zwischen dem spez. Gewicht und dem Gehalt an organischer Substanz im Schiefer eine gewisse empirische Beziehung besteht, so steht auch die Ölausbeute in einer gewissen Abhängigkeit vom spez. Gewicht des Schiefers, während die reine organische Substanz gegen 65% Öl ergibt.

So erhält man bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 12% im Aluminiumapparat aus

Schicht	E,	mit spez. Gewicht	1,3	eine Ausbeute von	37%	Öl
„	B,	„ „	„	1,5	„ „	„	29% „
„	D,	„ „	„	1,7	„ „	„	20% „

Annähernd ist also die Ausbeute im Laboratorium

$$105 - 50\ d.$$

Nach dieser empirischen Formel erhält man aus den oben angeführten Schichten Ausbeuten von 40%, 30% und 20%.

Wir wollen noch bemerken, dass die Zusammensetzung der in der Aluminiumretorte von Franz Fischer erhaltenen Öle von der Art der Destillation abhängt. Im Folgenden bringen wir einige von unseren Ölanalysen, denen wir zum Ver-

gleich die Analyse eines Vakuum-Öles von Lindenbein gegenüberstellen:

Art der Destillation:	Spez. Gew. des Öles	C	H	O+S+Cl+N	Ausbeute von der organ. Substanz	Verbrennungswärme cal/g
Trockne . . .	0,956	82,6	10,1	7,2	65 %	9451
Im CO_2 — Strom	0,963	81,9	10,2	7,9	66,9%	—
Mit Dampf . .	0,976	81,6	10,1	8,3	74,5%	—
Vakuum-Öl von Lindenbein	—	83,3	9,8	6,9	—	—

Die Zusammensetzung des zuletzt angeführten Öles stimmt fast genau mit der des Rohöls zusammen, das in der Retorte von Pintsch erhalten wird.

Der Koks aus der Aluminiumretorte ist nicht analysiert worden, seine Verbrennungswärme wurde im Kalorimeter bestimmt und beträgt, auf die reine, aschenfreie trockne Substanz berechnet 7660 cal.

Die Zusammensetzung der Schwelgase ist natürlich auch von der Art der Destillation abhängig. Bei der gewöhnlichen Destillation in der Aluminiumretorte — Erhitzung bis zu 530° mit einer Dauer von 45 Minuten — war die Zusammensetzung des Gases folgende:

	%
$CO_2 + H_2S$	39,4
C_nH_m	14,1
CO	10,5
H_2	3,0
$C_2H_6 + CH_4$	33,0

Kogerman hat die Veränderung des Gases bei der Destillation im Rohr bei verschiedenen Temperaturen untersucht [1])

Zusammensetzung des Gases:	Temperatur: 500°	600°	700°	900°
H_2S	—	2,1	2,2	—
CO_2	22,5	19,6	15,6	7,4
C_nH_m	28,2	24,8	22,0	20,2
CO	9,3	11,2	12,5	16,4
CH_4	34,0	26,6	19,6	12,9
H_2	4,2	10,8	22,9	33,0
N_2	1,8	7,8	5,2	9,1

[1]) The Chemical Composition of the Estonian Ordovician Oil Bearing Mineral „Kukersite". 1922.

Diese interessante Tabelle zeigt deutlich mit steigender Temperatur eine anwachsende Krackung der organischen Substanz. Während bei 500° durch Zersetzung der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Kukersits in reichlichen Mengen CO_2 und H_2S entstehen, wächst bei weiterer Temperatursteigerung durch Zersetzung der primären Öle und Gase die Menge an Wasserstoff und Kohlenoxyd und vermindert sich in der Mischung der Gehalt an CO_2 und CH_4. Man muss annehmen, dass die Sauerstoffverbindungen am wenigsten beständig sind und sich daher zuerst zersetzen.

Die Zusammensetzung des Schwelgases von Weimarn'schem Schiefer bei verschiedenen Temperaturen ist von J. Nichamoff И. Нихамов Горючие сланцы, 5—6, 1932) untersucht worden. Seine Angaben weichen hinsichtlich des Wasserstoff- und Methangehaltes von den Kogerman'schen ab:

Versuchs-temperatur	Gasmenge in Litern pro 1 kg Schiefer	Zusammensetzung in Vol. %					
		H_2S	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	CH_4
250°	0,42	0	80,5	0	0	22,0	0
300°	0,88	3,6	65,5	0	5,0	8,7	10,8
350°	4,73	15,0	55,4	0	10,2	5,2	13,2
400°	9,40	36,3	21,8	6,7	20,3	10,1	17,1
450°	23,00	20,4	19,8	7,0	13,4	18,0	19,0
500°	39,00	14,3	17,8	10,0	5,7	22,0	35,0
550°	46,00	13,8	15,1	9,8	7,1	19,5	37,3
600°	48,00	12,2	14,7	8,5	8,5	13,8	43,9

Nichamoff findet weniger schwere Kohlenwasserstoffe, dafür mehr Wasserstoff und Methan. Diese Abweichungen werden wahrscheinlich durch Unterschiede in der Art der Erhitzung hervorgerufen. Bei Nichamoff wurde der Schiefer gleich der Versuchstemperatur ausgesetzt, während Kogerman allmählich bis zur gewünschten Temperatur erhitzte. Daher konnten die schweren Kohlenwasserstoffe bei den Versuchen Nichamoffs stärker und weiter gekrackt werden, wobei sich Wasserstoff und Methan bildeten.

Das Auftreten bedeutender Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bei der Krackung ist eine allgemeine Erscheinung.

Bei der Verschwelung von Braunkohle fand Trutnowsky[1]) im Gase:

	bei 321°	351°	450°
$CO_2 + H_2S$	74,4 Vol. %	57,2 Vol. %	37,9 Vol. %

[1]) Trutnowsky, Schwelgas, 1927.

Bei der Verschwelung von Braunkohle in einer horizontalen Drehretorte wurde nach Erdmann ein Gas von folgender Zusammensetzung erhalten:

	%
$CO_2 + H_2S$	38,6
C_nH_m	5,4
O_2	2,0
CO	7,8
H_2	5,8
$CH_4 + C_2H_6$	25,9
N_2	14,5

Dieses Gas ist dem Kukersit-Schwelgas sehr ähnlich.

Die Destillation des Schiefers unter Druck.

Eine Destillation des Schiefers unter Druck hat Popham [1]) ausgeführt.

Die Produkte sind von ihm nicht näher untersucht worden. Seine Angaben sind folgende:

Angewandte Schiefermenge	100 g	200 g	300 g	400 g
Erhitzungsdauer	3 Std.	3 Std.	3 Std.	3 Std. 20 Min.
Endtemperatur	420° C	418° C	422° C	418° C
Druck in Atm/cm²	13,5	35	40	46
Extrahiertes Öl	17 cm³	22 cm³	16 cm³	146 cm³
Flüchtiges im Rückstande	nicht vorhanden		nicht vorhanden	

Nachdem Popham noch Destillationen in Gegenwart verschiedener Gase ausgeführt hatte, kommt er zu folgender Schlussfolgerung: Die organische Substanz des Schiefers kann durch Erhitzen unter Druck mit einer besseren Ausbeute, als bei der gewöhnlichen Destillation, in flüssige Kohlenwasserstoffe zerlegt werden. Die Gegenwart von Wasserstoff ist unbedingt vorteilhaft. Die Erhitzung des Schiefers muss möglichst rasch erfolgen, am besten in flüssiger Phase.

Wir kennen noch einen Versuch mit Braunkohle, der von R. Walter [2]) ausgeführt wurde. Er erhielt:

ohne Druck		unter Druck	
	%		%
Teer	41,2	Öl	23,3
Spez. Gewicht desselben	0,930	Spez. Gewicht desselben	0,828
Koks —	33,4	Koks	40,8
Destillationswasser	12,1	Destillationswasser	20,1
Gas und Verlust	13,3	Gas und Verlust	13,3

[1]) F. Popham, Shale-Some New Reactions. The Industr. Chemist, 1929.

[2]) R. Walter. „Ölgewinnung durch Druckverschwelung von Braunkohle." Z. f. ang. Chemie, 1930.

Das unter Druck erhaltene Öl war sehr leicht und bestand eigentlich nur aus Benzin und Petroleumfraktionen. Walter schreibt seinem Resultat eine grosse Bedeutung zu. Aus der Gegenüberstellung der Zahlen für Öl und Koks sieht man aber gleich, dass das Resultat, welches Walter erzielt hat, durch eine weitgehende Krackung der Braunkohle und der primären Zwischenprodukte zu erklären ist: es hatte sich mehr Koks gebildet, das Öl wurde zwar leichter, die Ausbeute war aber stark vermindert.

Die Verteilung des Schwefels in den Destillationsprodukten.

Diese Frage hat Wittlich[1]) bearbeitet. Untersucht wurde ein Schiefer aus der Schicht B mit einem Schwefelgehalt von 2,07%. Er wurde in der Aluminiumretorte von Fischer mit und ohne Dampfzusatz verschwelt. Die Ausbeuten waren folgende

Art der Destillation	% Ölausbeute	Spez. Gew. des Öles	% S	% Koks	% Gas
Ohne Dampf	33,2	0,9483	1,16	52,5	14,2
Mit Dampf	35,8	0,9557	1,02	50,8	13,4

Der Schwefel verteilte sich wie folgt:

| | | |

Die für die Verschwelung des Schiefers nötige Wärme.

Die theoretische Berechnung basiert auf einem normalen Schiefer von mittlerer Qualität. Er enthält in %:

Feuchtigkeit	12
CO_2 und mineral. Asche	44
Organisches	44
	100

Die zur Verschwelung nötige Wärme wird auf folgende Weise berechnet:

1.	Die Erwärmung bis 100° von	
	12 kg Wasser von 0—100°	1200 cal
	88 „ Schiefer (Spez. Wärme 0,26) . .	2288 „
2.	Die Verdampfung des Wassers (12×537) . .	6444 „
3.	Die Erhitzung von 88 kg Schiefer von	
	100—500°	9152 „
	Im ganzen sind für 100 kg Schiefer nötig . .	19 084 cal

Zum Verschwelen von 1 g Schiefer braucht man also, wenn man den thermischen Charakter der Zersetzung nicht berücksichtigt, gegen 190 Kalorien.

Die Wärmeverhältnisse während des Schwelprozesses haben Kogerman und Kopvillem[1]) mit Hilfe eines Differenzial-Thermoelements qualitativ untersucht. Das folgende Diagramm gibt hierüber Aufschluss:

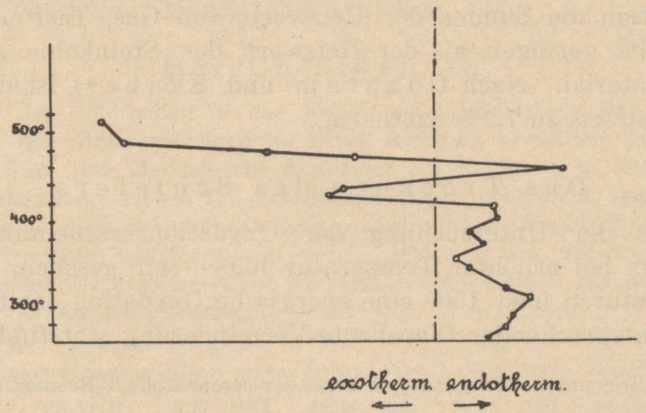


Abb. 16. Diagramm, welches die Wärmeverhältnisse während des Schwelprozesses veranschaulicht.

[1]) П. Когерман. „Пиролиз керогена сланцев при разных температурах.“ Сборник „Гор. Сланцы“. 1932.

Zum Verständnis des angeführten Diagramms sei folgendes bemerkt. Anfangs zersetzen sich oder kracken die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Dabei entstehen CO_2, H_2O und H_2S und die Reaktionswärme ist positiv. Die vom Sauerstoff befreiten Kohlenwasserstoffe werden sogleich weiter gekrackt — mit negativer Reaktionswärme. Bei einem gleichzeitigen Verlauf beider Reaktionen gibt die stärkere von beiden das Vorzeichen. Daher ist es verständlich, dass je reicher die Substanz an Sauerstoff, um so grösser auch der positive Effekt derselben ist. Das erklärt auch die von Strache[1]) experimentell gefundene Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt der Substanz und der Verschwelungswärme: diese Wärme wächst mit dem Sauerstoffgehalt, nimmt aber bei einem minimalen Gehalt an Sauerstoff einen negativen Wert an.

Die Reaktionswärme der ersten Umsetzung der organischen Masse des Ölschiefers in ein halbfestes lösliches Produkt hat Ralf McKee experimentell bestimmt[2]). Er erhitzte den Schiefer elektrisch in einem geschlossenen Kalorimetersystem und bestimmte die Wärmedifferenz zwischen der zugeführten und der kalorimetrisch gewonnenen Wärmemenge. Für drei ganz verschiedene Schieferproben ergab sich fast die gleiche Reaktionswärme: von 421—484 cal pro 1 g gewonnenes Öl und Gas.

Bei den hohen Endtemperaturen einer Zersetzung organischer Verbindungen, wenn schon eine starke Koksabscheidung stattfindet, wird immer eine gewisse Reaktionswärme frei und die Reaktion ist positiv. So ist, nach Mahler[3]), bei der Gasfabrikation die Summe der Heizwerte von Gas, Teer und Koks um 3,56% geringer, als der Heizwert der Steinkohle als Ausgangsmaterial. Nach Constam und Kolbe[4]) ist die Reaktion sogar bis zu 7,2% exotherm.

Das Trocknen des Schiefers.

Aus der Untersuchung der Oxydationserscheinungen des Schiefers bei erhöhter Temperatur haben wir gesehen, dass bei Temperaturen über 150° eine energische Oxydation des Schiefers unter entsprechender Ölausbeute-Verminderung stattfindet. Das

[1]) „Die untere Entgasungswärme der Brennstoffe." Brennstoff-Chemie, 1922, 337.

[2]) Ralf McKee and E. Lyder. „The Thermal Decomposition of Shale-Oils." Petr. Times, 1922, I Nr. 160, 163, 164.

[3]) P. Mahler. Estudes sur les combustibles. 1925.

[4]) Constam und Kolbe. Journ. für Gasbeleucht., 1908/09.

muss man im Auge behalten, wenn man die Wärme der Abgase zum Trocknen des Schiefers vor der Schwelung ausnutzen will. Ein solches Trocknen ist nur statthaft, wenn die Temperatur an der Oberfläche des Schiefers 100—110° nicht überschreitet. Bei 170—180° kann leicht eine Entzündung des sich stark oxydierenden Schiefers stattfinden, schon gar nicht zu reden von den grossen Ausbeuteverlusten an Öl, die dadurch entstehen. Ein Trocknen mit inerten Gasen oder mit überhitztem Wasserdampf ist unschädlich. Es muss immer im Parallelstrom getrocknet werden. Ein Erhitzen im Gegenstrom führt leicht zu Feuerschäden. Für die Schnelligkeit des Trockenprozesses und die Dimensionen der Trockenanlage ist die Korngrösse des Schiefers von grosser Bedeutung.

Der Stickstoffgehalt.

Der Stickstoffgehalt des reinen Kukersits ist gering — 0,2 bis 0,5%. Um eine grössere Genauigkeit bei der Bestimmung geringer Stickstoffmengen zu erzielen, haben Klever und Mauch die Gewinnungsmethode für die spülende reine Kohlensäure verbessert. Sie enthält darnach keine Spuren von Luft. Ausserdem haben sie den Durchmesser der Messbürette verringert, was eine genauere Ablesung des erhaltenen Stickstoffvolumens ermöglicht. Schamarin fand im Durchschnitt 0,3% Stickstoff, Wittlich 0,2%, während wir nach der Methode von Klever-Mauch 0,5% erhielten.

Der Chlorgehalt.

Über den Chlorgehalt in der Kohle und in Schiefern war, als wir im Jahre 1924 Untersuchungen in dieser Richtung anstellten, fast nichts bekannt. Eine gute Methode zur Zerlegung des Kukersits in seinen organischen und anorganischen Teil kannte man damals noch nicht; daher wurde die Arbeit mit dem Schiefer in seiner ursprünglichen Gestalt durchgeführt. Analysiert wurde Schiefer der einzelnen Schichten aus verwitterten und unverwitterten Fundstellen, wobei die Methode von Volhard zur Anwendung gelangte. Die Resultate waren folgende:

Schieferschicht:	A		B		C		D		E		F
	unverw.	verw.	unverw.	verw.	unverw.	verw.	unverw	verw.	unverw.	verw.	unverw.
CO_2	11,30	11,71	9,72	9,63	12,88	9,08	10,04	5,29	11,66	0,47	10,77
Min. Asche	41,29	48,01	41,20	36,03	46,04	43,62	43,73	57,22	34,49	32,85	45,05
Organisch.	47,41	40,28	49,08	54,34	41,08	47.30	46.23	37,49	53,85	66,68	44,18
% Chlor im Schiefer.	0,25	0,30	0,44	0,43	0,19	0,26	0,16	0,34	0,42	0,41	0,37

Ein Unterschied im Chlorgehalt der verwitterten und unverwitterten Proben ist nicht zu bemerken.

Bei späteren Untersuchungen der reinen organischen Substanz stellte es sich heraus, dass der Chlorgehalt derselben fast konstant 0,5% beträgt. Aus dieser Tatsache und den Angaben der vorigen Tabelle folgt, dass im organischen Anteil 60—90% des gesamten Chlors enthalten sind. In der mineralischen Substanz des Schiefers sind keine löslichen Chlorverbindungen vorhanden. Das Chlor ist an Silikate gebunden, die von verdünnter Salpetersäure nicht zersetzt werden. Beim Glühen verflüchtigt sich ein Teil des Chlors der mineralischen Substanz.

Es wurden auch einige Schiefersorten anderen Ursprunges untersucht und überall wurde Chlor gefunden.

Clorgehalt in %:

In englischer Schmiedekohle	0,15
Im Schiefer aus Autun	0,18
„ Bogheadschiefer aus Autun	0,25
„ Schiefer aus Colorado	0,06
„ Posydonien-Schiefer	0,10

Über den Chlorgehalt in Kohlen siehe Brennst. Chemie 1929, 447.

Die Einwirkung chemischer Reagenzien.

Salzsäure.

Eine schwächere als 10%iger Salzsäure wirkt auf den Kukersit nicht ein. Bei Anwendung einer 10%igen und einer stärkeren Säure tritt Salzsäure schon bei gewöhnlicher T° in die organische Substanz ein. Den Einfluss der Säurekonzentration und der Einwirkungsdauer kann man aus der weiter unten angeführten Tabelle aus Seite 75 ersehen. Konzentrierte Salzsäure reagiert beim Erwärmen so energisch, dass die hellbraune Farbe des Kukersits sofort dunkelbraun wird.

Salpetersäure.

Schwache Salpetersäure wirkt langsam ein. Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure haben zum Teil Lindenbein[1]) und Kogerman[2]) untersucht. Lindenbein hat Oxydationsprodukte von folgender Zusammensetzung erhalten:

	%	%
C	51,8	35,1
H	5,8	4,6
O + N + S . . .	42,3	60,3

[1]) H. Lindenbein. La Kuckersite. Genève, 1921.

[2]) P. Kogerman. On the Chemistry of the Kukersite.

Gleichzeitig mit der Oxydation hat auch eine Nitrierung der Masse stattgefunden, worauf der vergrösserte Stickstoffgehalt hinweist. Gewöhnlich enthält der Kukersit 0,2—0,5% N, nach der Oxydation jedoch wurden 1,8% gefunden.

Die Nitrierung des Kukersits nach P. Kogerman.

Zeit	Temperatur	Gewicht des Schiefers vor d. Bearb.	nach d. Bearb.	Die mit Aceton erhaltene Extraktmenge berechnet auf den karbonatfreien Schiefer %
2 Stunden	16—20° C	9.88	10,130	2,33
4 „	11	9,689	9,957	3,50
6 „	11	10,040	10,461	4,27
8 „	11	10,024	10,427	4,84
4 „	50	10,000	10,099	8,77
1 „	100	10,000	8,168	18,04
1 „	100	10,000	6,792	44,28

Ätzalkalien.

Natronlauge wirkt bei gewöhnlicher T° auf den Kukersit fast gar nicht ein. Klever und Mauch gelang es nur Spuren von Huminsäuren zu extrahieren. Bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck wird die Reaktion viel energischer. Fokin ist es gelungen 10% lösliche Stoffe zu erhalten. Verfasser bemerkte beim Erhitzen des Kukersits im Autoklav bei einem Druck von 5—10 Atm. eine plötzliche Veränderung der Schieferkonsistenz: es entstand eine dunkle, breiartige Masse, die Alkohol stark färbte.

Schwefel.

Eine von Kogerman ausgeführte Erhitzung mit Schwefel im zugeschmolzenen Glasrohr bei 180—200° im Laufe von 2 Stunden ergab eine nur geringe Extraktmenge. Der alkoholische Extrakt — gegen 1% vom Gewichte des Kukersits — hatte die Farbe von frisch vulkanisiertem Kautschuk.

Chlor und Brom.

Chlor wird vom Kukersit unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff begierig absorbiert. Verfasser hat hierbei eine Gewichtszunahme des Kukersits von 30% festgestellt. Die Wir-

kungsweise des Chlors ist von Kogerman genauer untersucht worden. Die angereicherten Proben zeigten nach der Einwirkung von Chlor, dass dieses sowohl substituiert als auch angelagert wird. Es folgt die Tabelle von Kogerman[1]):

Die Chlorierung des Kukersits

Dauer in Stunden	Prozentuale Gewichtszunahme
24	21,3
36	21,6
36	24,3

Der Ätherauszug des chlorierten Kukersits hatte, nach Kogerman, folgende Zusammensetzung:

C	H	Cl
48—50,5%	5,4—5,9%	34,8—36,6%

Bromwasser wird vom Kukersit sofort entfärbt (Lindenbein). Die aufgenommene Brommenge hat Kogerman[2]) bestimmt. Sie betrug:

Dauer in Stunden	Menge des absorbierten Broms auf trocknen Schiefer berechnet, %	auf reinen Kukersit berechnet, %
24	48,65	—
36	53,35	—
48	54,96	106,3
60	55,34	107,0

Um die Einwirkung einiger gewöhnlicher Reagenzien und Manipulationen auf den reinen Kukersit quantitativ zu messen, wurden von uns die Vebrennungswärmen des Kukersits vor und nach den Reaktionen bestimmt. Es wurden folgende Resultate erzielt:

[1]) On the Chemistry of the Kukersite.
[2]) Ebenda.

Die Einwirkung chemischer Agentien auf den reinen Kukersit.

Substanz	Einwirkungsart	Verbrennungswärme cal/g	Oxydationsgrad in %
Normaler Schiefer der Schicht B		8900	0
—„—	10 % Essigsäure über dem Wasserbade, 5 Stunden bei 80—90°	8880	0,24
—„—	100 Stunden über dem Wasserbade bei 80—90°	8859	0,47
—„—	5 % HCl-Lösung, 2 Stunden über dem Wasserbade	8857	0,50
—„—	5 % HNO_3, 2 Stunden über dem Wasserbade	7617	13,3
Schicht D	28 Stunden in 10%iger HCl, Filtrieren und 2maliges Auskochen zu je 15 Min.	8464	4,90
Schicht G	1 Stunde in 10%iger HCl bei Zimmertemperatur, mit Wasser einige Minuten gekocht	8729	1,92
Schicht H	2,5 Stunden in 10%iger HCl bei Zimmertemperatur, ½ Stunde in Wasser bei 80—90°	8668	2,61
Schicht B	Die trockne Probe wurde 30 Minuten lang im Thermostat bei 120° gehalten.	8851	0,56

Das Verhalten des Schiefers Lösungsmitteln gegenüber.

Kogerman [1]) hat folgende Resultate erhalten:

Lösungsmittel	Extraktionsdauer in Stunden	Ausbeute an Extrakt in %	Farbe des Extraktes	Bemerkungen
Aceton	120	0,27	hellgelb	
Chloroform . . .	120	0,22	„	
Benzol	124	0,43	orange-grün	
Schwefelkohlenstoff .	100	0,49	gelb	
Petrolaether . . .	119	0,49	fast farblos	
Toluol	124	0,52	„ „	
Xylol	120	0,77	gelb	
Pyridin	48	0,70	dunkelrot	
Tetrachlorkohlenstoff	70	2,20	dunkelbraun	Zersetzt den Schiefer, es entwickelt sich HCl.

[1]) The Chemical Comp. of the Kukersite.

Über die Einwirkung von CCl_4 auf den Kukersit beim Erwärmen ist folgendes zu bemerken: es findet wahrscheinlich eine Reduktion von CCl_4 zu C_2Cl_6 statt; jedenfalls fanden wir in der CCl_4-Lösung leicht sublimierende feste Kristalle, die dem C_2Cl_6 sehr ähnlich waren. Es ist folgende Reduktion möglich:

$$2\,CCl_4 + 2\,HR = 2\,HCl + C_2Cl_6 + RR,$$

wo R irgendeine der unbekannten Kukersitverbindungen ist. Da das C_2Cl_6 einen geringeren Chlorgehalt besitzt, als das CCl_4, so hat augenscheinlich eine Reduktion stattgefunden.

Die Einwirkung der Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur ist eine andere. Von 200° an beginnt die Asphaltbildung, die erste Stufe der Schieferkrackung; die Lösungsmittel extrahieren dann schon dieses sekundäre Produkt. So erhielt Schneider[1]) durch Extraktion bei 250° unter Drukt 1% einer viskosen Masse. Klever und Mauch[2]) extrahierten 12 Stunden lang bei 240—250° und erhielten 1,86% Asphalt.

Klever und Mauch bestimmten die Zusammensetzung ihres Benzol-Extraktes. Der Extrakt war dunkelrot, enthielt Spuren von Paraffin und Phenolen. Die Elementaranalyse ergab: C . . . 80,59%; H . . . 8,89%; N . . . 0,12%; S . . . 2,64%; O . . . 7,76%; C : H = 9,05.

Kogerman[3]) fand, dass der Schiefer bei 230—240° C 4% Lösliches bildet, bei 260—280° — 8%. Bei der zuletzt genannten Temperatur hatte aber schon eine Zersetzung der Substanz begonnen.

Der von uns erhaltene Äther-Extrakt war gelblich, wachsartig. Die Zusammensetzung war folgende: C . . . 77,9%; H . . . 10,4%; C : H = 7,5.

Es erweist sich, dass jedes Lösungsmittel besondere Verbindungen extrahiert. Interessant ist der Vergleich des Resultats unserer Analyse mit dem der ähnlichen Analyse von Schneider[4]), das er von dem Teer-Anteil der Braunkohle erhalten hat: C . . . 78,4%; H . . . 10,5%; S . . . 1,3%; C : H = 7,45. Klever und Mauch extrahierten mit Natron-

[1]) W. Schneider. „Über die Teerergiebigkeit und das Bitumen ein. estl. Ölschiefers." Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle Bd. 5, 1922.

[2]) Über d. estl. Ölschiefer „Kukersit".

[3]) On the Chemistry of Est. Oil Shale.

[4]) W. Schneider. „Die Zerlegung der Braunkohle". Ges. Abh. Bd. 3.

lauge aus dem reinen Kukersit von 0,025 — 0,07% Huminsäuren. Deren Zusammensetzung war:

C	H	N + S + O
%	%	%
66,13	6,55	27,32
62,12	6,79	31,09
65,05	7,16	27,79

Obgleich bei den Untersuchungen des Kukersits fast garkeine Säuren gefunden wurden, ist doch anzunehmen, dass Säuren, oder innere Anhydride derselben, im Kukersit vorhanden sein müssen, denn das bei der Verschwelung enstehende Gas ist reich an Kohlensäure. Letztere nimmt aber ihren Ursprung wahrscheinlich von der Zersetzung der Karboxylgruppen; als Beispiel kann die leichte Zersetzung der zweibasischen Säuren dienen. Auch Essigsäure verwandelt sich beim Erhitzen in Aceton und CO_2. Die Kohlensäure wird aber nicht nur bei der Zersetzung von Verbindungen mit einer freien Karboxylgruppe ausgeschieden, sondern auch aus gebundenen Gruppen. So zerfällt 2 — Monoformin $CH_2OH \cdot CH \cdot CH_2OH$ beim Erhitzen auf

$$\begin{array}{l} \\ | \\ OOCH \end{array}$$

220—260° in $CH_2 = CH \cdot CH_2OH + CO_2 + H_2O$.

Wenn man den Zerfall der freien oder gebundenen Säuren im Kukersit als Quelle der im Schwelgas enthaltenen Kohlensäure gelten lässt und auf dieser Basis die Menge der Säuren im Kukersit berechnet, so kommt man zu recht grossen Zahlen. An Schwelgas erhält man gegen 15% vom reinen Kukersit. Im Gas sind gegen 25% Kohlensäure enthalten, — das wären gegen 3,5% vom Kukersit. Wenn man annimmt, dass das mittlere Molekulargewicht der vermuteten Säuren 300 ist, so erhalten wir 24—25% Säuren im Kukersit. Diese zu finden ist bisher aber noch nicht gelungen.

Die Verteilung des Sauerstoffs im reinen Kukersit ist nur zum Teil erforscht. Unsere Analysen ergaben folgende Menge von Karbonyl-Sauerstoff: in unverwitterten Schichten 1—2%, in verwitterten und oxydierten Proben mindestens 2%. Diese Zahlen weisen darauf hin, dass in der organischen Substanz, ähnlich wie in der Braun- und Steinkohle, Aldehyd-Gruppierungen des Sauerstoffs vorhanden sind. In der Braunkohle beträgt

der Karbonyl-Sauerstoff 3—4% [1]). Das Vorhandensein von Karbonyl-Sauerstoff in den Kohlen steht im Zusammenhang mit ihrer Entstehung aus Lignin. Wenn wir wiederum annehmen, dass das mittlere Molekulargewicht der Karbonylverbindungen 300 ist, so sind bei einem entsprechenden Sauerstoffgehalt von 1—1,5% 30—40% solcher Verbindungen im Kukersit enthalten. Die Karbonylgruppe kann natürlich mit der Karboxylgruppe gemeinsam an ein Molekül gebunden sein.

Wir wollen noch die Mindestzahl der Phenolgruppierungen im reinen Kukersit berechnen. Im technischen Rohöl mit dem spez. Gewicht 1,0 sind gegen 30% Phenole und Carbonsäure enthalten. Das Laboratoriumsöl aus der Aluminiumretorte enthält ebensoviel. Die Ausbeute an Öl beträgt im Laboratorium 65% von der organischen Substanz, folglich sind im reinen Kukersit $65 \cdot 0{,}3 =$ gegen 20% Phenolgruppierungen enthalten.

So müssen also im reinen Kukersit mindestens vorhanden sein:

gegen 25% Säure — Verbindungen
„ 40% Karbonyl — „
„ 20% Phenol — „

Okkludierte Gase.

Es wurde in einem unterirdischen Stollen eine Schieferprobe entnommen und sofort in eine verkorkte Glasflasche getan. Durch die Einwirkung von Aether wurde der Schiefer zerstört, dabei wurden aus 0,5 kg feuchten Schiefers 26,4 cm^3 Gas erhalten. Nach Abzug von 7,4 cm^3 an Aether und Aceton-Dämpfen verblieben 19,0 cm^3 Gas. Dieses Gas gab bei der Analyse im Orsat-Apparat:

	%
CO_2	0,5
CO	2,6
H_2	0,0
C_2H_6	0,0
CH_4	1,1
O_2	18,4
N_2	77,4

[1]) H. Strache u. R. Harnoncourt. „Vorl. Mitt. üb. d. Carbonylzahl d. Kohlen.“ Brennst. Chem. 1924.

Die okkludierte Gasmenge hängt von der Lagerungsdauer des Schiefers ab. An der Luft gelegener Schiefer enthält bedeutend mehr Gas, doch durch zusätzliche Absorption aus der Luft. Aus den angeführten Zahlen ist zu ersehen, dass 1 kg Schiefer gegen 40 cm^3 okkludiertes Gas enthält, davon gegen 96% Luft. Gewichtsmässig macht das okkludierte Gas nur 0,0035% des Schiefergewichts aus.

Die spezifische Wärme.

Die spezifische Wärme der organischen Substanz des Schiefers kann annähernd nach der Regel von Kopp berechnet werden. Für den Kukersit gibt es zwar keine Molekularformel, aber bei genauer Kenntnis der Elementarzusammensetzung können wir zum selben Resultat gelangen.

Die spez. Wärme der Atome, die uns hier interessieren, ist folgende:

C = 1,8; H = 2,3; 0 = 4,0; S = 5,4; Cl = 5,1 [1]).

Die Berechnung ist folgende:

Die Zusammensetzung der organischen Substanz:		Die spez. Wärme der Atome, dividiert durch das Atomgewicht:	
C 76,6	×	1,8 : 12	= 11,5
H 9,2	×	2,3 : 1	= 21,2
S 2,0	×	5,4 : 32	= 0,3
Cl 0,5	×	5,1 : 35,5	= 0,1
O 11,7	×	4,0 : 16	= 2,9
100,0			36,0

Die spez. Wärme des reinen Kukersits ist folglich annähernd 0,36.

Der Zerfall des Kukersits in organischen Flüssigkeiten.

In organischen Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung zerfällt der Schiefer physikalisch in kleine und kleinste Teilchen. Der Zerfall geht schnell, in einigen Minuten, vor sich. Wenn ein Schiefer der reichen Schicht E vorliegt, tritt eine starke Volumvergrösserung perpendikulär zur Schichtrichtung ein. Bei den übringen Schichten ist diese Schwellung geringer und die Teilchen fallen in Gestalt von Schuppen vom Stück ab.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie.

Die organischen Flüssigkeiten wirken um so schneller ein, je geringer ihre Oberflächenspannung ist, am schnellsten Aether. Es tritt auch eine Temperatursteigerung ein, die durch die Benetzungswärme verursacht wird. Die Erscheinung steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Porosität der organischen Substanz, mit dem Vorhandensein von Kapillaren, von der Grössenordung von Mikronen, in welche die Flüssigkeit eindringt und diese hohen Drucke hervorruft, die den Schiefer zersprengen. Bei dem Eindringen der Flüssigkeit treten zahlreiche Gasblasen aus dem Schiefer aus.

Literatur:

K. Schamarin. Chem. Unters. des Brennschiefers. 1870.

Л. Фокин. О строении и продуктах распада бит. горн. пород Эстляндии. Горн. Журнал. 1913.

P. Kogerman. The Chemical Composition of the Esthonian M. Ordovician

„ Oil-Bearing Mineral Kukersite 1922.

„ The Chemical Nature of Esthonian Oil-Shale. 1927.

„ On the Chemistry of the Esthonian Oil-Shale Kukersite.

„ 1931.

W. Schneider. Über die Teerergiebigkeit und das Bitumen eines estl. Ölschiefers-Ges. Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle. Bd. 5.

H. Gault. Etude préliminaire des schistes d'Esthonie. Bulletin du lab. du pétrole de l'univ. de Strassbourg, Mars, 1922.

Н. Погребов. Прибалт. гор. сланцы. 1920.

M. Wittlich und S. Weshnjakow. Beitrag zur Kenntnis des estl. Ölschiefers, genannt Kukersit. 1922.

C. Gäbert. Der estn. Ölschiefer (Kukersit). 1928.

Г. Стадников. Орг. масса гор. сланцев. Химия тверд. топл. 1934, 1.

Kapitel III.

Der thermische Zerfall — das Kracken — des Schiefers.

Unter Abschluss von Sauerstoff erleidet der organische Teil des Schiefers mit steigender Erhitzung eine Reihe von Veränderungen, wobei anfangs Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Wasser abgespaltet werden, worauf sich lösliche Asphalte und endlich Öle, Gas und Koks bilden. Wegen der Stetigkeit dieses Prozesses ist es schwer, genau die Temperaturgrenzen festzustellen, die erreicht werden müssen, um die eine oder andere Veränderung hervorzurufen. Es ist anzunehmen, dass unterhalb 150° die Zersetzung des Schiefers so langsam vor sich geht, dass sie praktisch nicht von Bedeutung ist. Angaben darüber, dass die Destillation schon bei 100° C beginnt (Jannsen, Winkler) sind Trugschlüsse. Bei dieser Temperatur auftretende Gase sind nichts anderes, als Luft und im Schiefer eingeschlossene Gase. Unzweifelhafte Gewichtsverluste des Schiefers hat Kogerman bei Temperatur über 170° konstatiert; zugleich wächst dabei auch die Löslichkeit des Kerogens.

Eine weitere Veränderung des Schiefers — schon unter Asphaltbildung — beginnt bei einer etwas höheren Temperatur. Bei 200° ist eine solche jedenfalls festgestellt worden, da die Löslichkeit eines bis zu dieser Temperatur erhitzten Schiefers grösser wird.

Der neue Extrakt ist jedoch nicht ein vergrössertes Quantum des durch Extraktion von kaltem Schiefer erhaltenen Stoffes. Letzterer stellt einen nur wenig gefärbten Körper dar, während der Extrakt vom erwärmten Schiefer typischen schwarzen Asphalt darstellt. Eine schnelle quantitative Umwandlung von Schiefer in Asphalt findet bei 350—380° C statt. Die neugebildete Substanz verwandelt sich weiter in Öle, Gas und Koks.

Was geschieht nun bei diesem Umwandlungsprozess innerhalb der Moleküle des Schiefers?

Die Mehrzahl der Forscher teilt den thermischen Zerfall des Kerogens in 2 Phasen ein: die eine, bei bis zu 200° eintretende, wird von ihnen als Depolymerisation, die andere, bei über 200° verlaufende, als Asphaltisierung oder Bitumenisierung bezeichnet. Die sich zersetzende organische Substanz wird Polybitumen, die Zersetzungsprodukte werden Katabitumen genannt. Die erwähnte Terminologie steht deutlich unter dem Einflusse der Theorie von C. Engler über den organischen Ursprung des Erdöles, mit entsprechenden Schlussfolgerungen für den Schiefer. Nach Engler geht die Bildung von unlöslichem Bitumen und dessen Umwandlung in Naphta nach folgendem Schema vor sich: Fette → Hydrolyse oder Verseifung → freie Fettsäuren → Desoxydation unter Abspaltung von CO, CO_2 → Entstehung von Kohlenwasserstoffen → Polymerisierung derselben → unlösliches Bitumen → Depolymerisierung → Naphta.

Dieses Schema hat wenig Gemeinsames mit der möglichen Entstehungsweise des Kukersits. Es setzt zum Beispiel eine thermische Desoxydation voraus, die beim Kukersit sicher nicht stattfand, da er einer geothermischen Erwärmung nicht unterworfen war. Auch erklärt dieses Schema, da es nur die Verbindungen der Fettreihe in Betracht zieht, gar nicht die Entstehung zyklischer Verbindungen, z. B. der Phenole. Die Umwandlung des unlöslichen Bitumens in lösliches erklärt es nur durch Depolymerisation. Nach Engler befindet sich der Schiefer im Stadium des unlöslichen Polymerisationsproduktes, und durch die Einwirkung von Wärme wird bloss eine Depolymerisation bewirkt, welche die Substanz des Schiefers in eine der vorangegangenen Formen (Kohlenwasserstoffe vor ihrer Polymerisation) zurückführt. Das entspricht nicht den Tatsachen. Richtig ist nur, was auch Engler festgestellt hat, dass man aus dem Schiefer nach der Erwärmung viel mehr extrahieren kann, als vorher. Wir wissen jetzt darüber viel mehr; wir wissen, dass vom organischen Anteil des Kukersits bis zu 85% in eine lösliche Substanz übergeführt werden können, doch aus dieser Tatsache folgt durchaus nicht, dass der Extrakt gerade das Depolymerisationsprodukt oder Monomer darstellt, aus dem

einmal der Kukersit entstanden ist. Die Erwärmung des Schiefers führt nicht zu einer Regenerierung alter Formen, sondern zu durchaus neuen Formen. Aus den extrahierten schwarzen Produkten, die durch den thermischen Zerfall des Schiefers entstanden sind, lässt sich niemals die hellbraune Substanz des ursprünglichen Kukersits rekonstruieren. Die Wärmeeinwirkung hat das Ihrige getan. Alles, was der hohen Temperatur nicht standgehalten hat, ist unter Austritt von Kohlensäure, Wasser und Schwefelwasserstoff zerfallen, die übriggebliebenen mit Wasserstoff angereicherten Elemente haben sich neu umgruppiert, aber nicht, um zu den alten Formen des „Vorkukersits" zurückzukehren, sondern einzig den Gesetzen der Thermodynamik — dem Prinzip der Erhaltung der Energie und der chemischen Verwandtschaft (der freien Energie) gehorchend. Ein solcher Umbau durch Wärmeeinwirkung findet ausnahmslos bei allen organischen Stoffen statt und hat in bezug Naphtaprodukte die Bezeichnung „Krackung" erhalten. Wir übertragen diese bekannte Bezeichnung auf den ganzen Gang der thermischen Zersetzung des Schiefers, da es keinen prinzipiellen Unterschied zwischen der Krackung von Naphta und der Krackung des organischen Anteiles des Kukersits gibt. Der Mechanismus und das Wesen der Krackung sind hier wie dort dieselben:

„Die Krackung ist eine chemische Reaktion, die bei erhöhter Temperatur verläuft und bei der aus weniger hitzebeständigen Stoffen hitzebeständigere gebildet werden." Da von den Kohlenstoffverbindungen die höchste Hitzebeständigkeit einerseits die einfachen Gase (Methan und Wasserstoff) und andererseits der wasserstofffreie Koks besitzen, so wird die Spaltung der Moleküle bei der Krackung immer in diesen beiden Richtungen verlaufen. Einerseits bilden sich Produkte, die mit Wasserstoff angereichert sind — im extremen Fall reiner Wasserstoff —, andererseits sammeln sich im Rückstande immer wasserstoffärmere Verbindungen an, im Extrem — reiner Koks. Man sagt dann: der Rückstand „polymerisiere" sich. Die extremen Resultate der Krackung sind Wasserstoff und Koks. Die Kunst der Technik besteht darin, den Krackungsprozess im rechten Moment zu unterbrechen, um Produkte mit dem erwünschten spez. Gewicht — z. B. das Benzin — aus der Spaltungszone entfernen zu können. Benzine zu gewinnen, ohne dass sie bis zu perma-

nenten Gasen gespalten würden — das ist die Aufgabe der Konstrukteure von Krackanlagen.

Kehren wir zur Zersetzung des Schiefes durch Wärmeeinwirkung zurück. Bei mässiger Erhitzung treten zuerst Gase auf — CO_2, H_2O und H_2S. Das ist ein Vorgang, der allen Sauerstoff- und Schwefelenthaltenden organischen Stoffen gemeinsam ist. Ob Holz, Braunkohle oder irgendein Schiefer erhitzt wird — das primäre Gas ist äusserst reich an CO_2 und H_2S. In geringeren Mengen tritt Kohlenoxyd auf (siehe Teil II). Wie soll man diese Erscheinung nennen? Ist das vielleicht eine Depolymerisation? Diese Bezeichnung wäre falsch. Unter Depolymerisation versteht man eine Veränderung der Molekülgruppierung, die ohne Änderung der prozentualen Zusammensetzung, speziell unter Erhaltenbleiben des Verhältnisses C : H, verläuft.

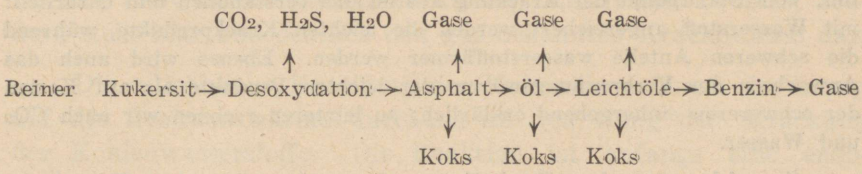
Eine reine Depolymerisation stellt z. B. die Rückbildung von Aldehyd aus Paraldehyd dar. Engler selbst führt als Beispiel einer Polymerisation die Bildung von Polysalicylid $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\|\\O\end{smallmatrix}\right)x$ aus Tetrasalicylid $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CO\\|\\O\end{smallmatrix}\right)_4$ an. Wenn aber ein Stoff beim Erhitzen Kohlensäure oder Wasser ausscheidet und mit Verlust von Sauerstoff seine Zusammensetzung ändert, so ist das schon keine Depolymerisation, sondern eine Desoxydation, als Teilerscheinung der Krackung.

Das erste Stadium der thermischen Zersetzung des Schiefers besteht in einer Desoxydation und Desulfurierung. Wie aber schon erwähnt, sind die Produkte der Desoxydation keineswegs irgend welche Monomere des „Polybitumens", sondern vollständig neugebildete, an Wasserstoff etwas reichere Verbindungen. Die Desoxydation ist eine Form der Krackung, da der Grundstoff an Wasserstoff reicher geworden ist, das ausgeschiedene Gas (Kohlensäure) aber überhaupt keinen Wasserstoff enthält. Der neugebildete Stoff hat bei weiterer Erhitzung nur ein kurzes Dasein, er geht in einen hitzebeständigeren über — in Asphalt usw. bis in Öl, Gas und Koks [1]). Diese Übergänge gehen allmählich vor sich; es findet kein plötzlicher Sprung von der

[1]) Ralf McKee war wohl der erste, der die Entstehung des Öles aus Schiefer als einen Krackvorgang anerkannte. Er äussert sich darüber folgendermassen: „Wenn Öle aus dem Schiefer gewonnen werden, so entstehen sie nicht direkt aus der organischen Masse des Schiefers, sondern aus einer sich zuerst bildenden festen oder halbfesten Substanz, in welche die ursprüngliche organische Masse zwischen 400° und 410° übergeht."

Ursubstanz Kukersit zu Öl, Endgas und Koks statt, worüber nähere Ausführungen im Kapitel über Krackung zu finden sind.

Das Krackungsschema — das Schema des thermischen Zerfalls von Schiefer — ist daher folgendes:



Der ganze Prozess verläuft in dem Sinne gleichförmig, als die Hauptprodukte der Umwandlung sich stetig mit Wasserstoff anreichern und gleichzeitig ihr Heizwert wächst, während im Krackrückstande der Wasserstoffgehalt sich vermindert und ebenso die Verbrennungswärme.

Verlauf der Krackung.		% Wasserstoff.	Verbrennungswärme.
	Reiner Kukersit oder Kerogen	9,2	8900 cal/g
	Asphalt	9,4	9200 „
	Primäres Öl aus der Aluminiumretorte	10,1	9450 „
↓	Benzin	13,5	11100 „
	Krackgas	20—22	11770 „

Der Übergang aus einem Stadium der Krackung in das andere kann aber nicht 100%ig erfolgen, wie das bei der echten Depolymerisation der Fall ist. Das wird schon durch Faktore materieller Natur bedingt. In den leichteren Produkten der sukzessiven Krackung wächst doch der Wasserstoffgehalt, wie in der angeführten Tabelle zu sehen ist. Da ein Vorrat an Wasserstoff nicht vorhanden ist, kann der prozentuale Wasserstoffgehalt in den leichten Spaltprodukten nur dann anwachsen, wenn bloss ein Teil des Ausgangsproduktes in leichte Produkte verwandelt wird. Ein anderer Teil des Ausgangsmaterials muss sich zwangsläufig in Kohlensäure oder Koks verwandeln, damit sich im Krackprodukt Wasserstoff anreichern kann. Daher kann sich der reine Kukersit nicht gänzlich in Asphalt und weiter in Öl verwandeln. Wenn trotzdem Forscher (K o p w i l l e m) von einer restlosen Umwandlung von Kukersit in Asphalt sprechen, so ist das nur so zu verstehen, dass sie keinen Koks erhalten haben, ein wasserstoffarmes Gas von geringem Heizwert ist aber dabei entstanden.

Unvereinbar mit der Engler'schen Theorie ist auch das erwähnte Anwachsen des Wasserstoffgehaltes in den leichten Produkten. Bei den Polymeren muss das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff dasselbe sein, wie bei den Monomeren. De facto wächst aber beim thermischen Zerfall des Schiefers in den neuentstehenden Produkten der Gehalt an Wasserstoff. Vom Standpunkt der Krackung aus ist das verständlich und natürlich: mit Wasserstoff angereichert werden die leichten Krackprodukte, während die schweren Anteile wasserstoffärmer werden. Ebenso wird auch das Anwachsen der Verbrennungswärme der leichten Produkte als auf Kosten der schwereren einhergehend erklärlich; zu letzteren rechnen wir auch CO_2 und Wasser.

Sowohl unter den Praktikern als auch unter den Forschern ist die Ansicht verbreitet, dass der Schiefer bei der primären Erhitzung direkt eine bestimmte Menge von Benzin ergebe. Dieses Benzin wird als Primärbenzin, straight run, zum Unterschied von dem durch sekundäres Kracken des Rohöles erhaltenen, betrachtet. Diese Ansicht ist ein Trugschluss. Das Benzinmolekül wird nicht plötzlich von einem Molekül des reinen Kukersits abgesprengt, sondern es ist das Resultat einer allmählichen Vereinfachung des ursprünglich komplizierten Kukersitmoleküls, und wenn man schon nach seinen unmittelbaren Vorgängern suchen wollte, so wären das die Petroleum-Moleküle, aus denen es durch Umgruppierung unter dem Einfluss von Wärme entstanden ist.

Somit ist weder die erste Stufe, noch der weitere Gang der Umwandlungen des Kukersits beim Erhitzen eine Depolymerisation im Sinne Englers, sondern ein allmähliches Kracken seiner Bestandteile unter Bildung durchaus neuer Verbindungen, die bei der Entstehung des Kukersits nicht existierten. Also keine Depolymerisation, sondern eine Krackung findet hier statt. Kein „Polybitumen" und „Katabitumen" usw. sind vorhanden, sondern nur das Ausgangsmaterial Kukersit und seine durch die Krackung entstandenen, allmöglichen Spaltprodukte.

Welche Veränderungen die ursprüngliche organische Masse der vermutlichen Gloeocapsamorpha prisca erlitten hat, bis sie in den abgelagerten Kukersit überging, ist unbekannt und nicht nachgewiesen (Stadnikov vermutet wohl Schwefelwasserstoff-Gärung). Was aber stattgefunden hat, seitdem die Ablagerungen vom Meeresgrunde aufgestiegen sind, ist sicher bekannt, — es ist nichts anderes, als eine dauernde mehr oder weniger fortgeschrittene Oxydation mit den entsprechenden Verände-

rungen der organischen Substanz. Keine Erwärmung, keine Desoxydation, keine Depolymerisation hat stattgefunden, sondern nur Oxydation und auch diese in sehr beschränktem Umfange. Die Erwärmung des Kukersits im Laboratorium und in den technischen Schwelöfen wiederholt keinen natürlichen Prozess, sondern stellt klar und deutlich den gut bekannten Krackprozess dar.

Die allmähliche Krackung des Kukersits erinnert in bezug auf die Reaktionswärme durchaus an den Gang der Krackung der Kohlenwasserstoffe. Die Reaktion ist anfangs eine endotherme und wird zum Ende zu exotherm (siehe Seite 69).

Wenn wir zu den Einzelheiten des thermischen Zerfalls — der Krackung — des reinen Kukersits übergehen, so müssen wir Erscheinungen erwarten, die von der Theorie der Krackung gefordert werden, und zwar:

1. einem Maximum an Ölausbeute muss ein Maximum an Asphaltbildung vorangehen;

2. die Geschwindigkeit der Asphaltbildung muss von der Temperatur abhängig sein und sich bei einer Kracktemperatursteigerung um 10° ungefähr verdoppeln.

Aus Arbeiten unseres Laboratoriums (A. Puksov) ist tatsächlich zu ersehen, dass bei einer Erwärmung des Schiefers bis zu 390° 76% Asphalt und Öle in 1,6 Stunden erhalten werden. Dieselbe Menge an Produkten erhielt man in 2,8 Stunden durch Erhitzen bis zu 380°. Das Maximum an Asphalt wurde bei 390° in zwei Stunden erreicht, die maximale Ölausbeute war auch nach 5 Stunden noch nicht erzielt. Auch Klever und Mauch haben gefunden, dass ein sechsstündiges Erhitzen bei 350° dieselbe Menge an Asphalt ergibt, wie ein zweistündiges Erhitzen bei 370°. Das entspricht einer Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 1,72fache bei einer Temperatursteigerung um 10°. Im angeführten Versuch von Puksov ist dieser Faktor 1,75. Aus dieser Zahl können wir direkt errechnen, bei welcher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Asphaltbildung gleich Null ist. Dazu wollen wir annehmen, dass wir die Temperatur x suchen, bei der innerhalb 1,6 Stunden 0,001% Asphalt gebildet wird. Da uns bekannt ist, dass in den Versuchen von Puksov bei 390° in 1,6 Stunden 76% Asphalt gebildet wurde, und die Reaktionsgeschwindigkeit sich

um das 1,75fache bei je 10° Temperaturabfall verringert, schreiben wir die Gleichung folgendermassen:

$$\frac{76}{1{,}75^{\frac{390-x}{10}}} = 0{,}001,$$

aus der wir durch Logarithmieren $x = 190^{\circ}$ finden. Diese errechnete Temperatur ist dieselbe, bei der der Schiefer seinen spezifischen Geruch ausströmt. Kogerman[1]) hat eine etwas niedrigere Temperatur gefunden: nämlich nach 2stündigem Erhitzen des Schiefers bis zu 210° 2,6% Extrakt, das macht nach Abzug des ursprünglichen Extraktes (0,5%) 2,1% neuen Extrakt aus und lässt darauf schliessen, dass der Beginn der Zersetzung bei einer Temperatur von zwischen 150—170° liege.

Es ist auch von Nutzen, die Zeit zu berechnen, welche erforderlich ist, um ein und dasselbe Quantum Asphalt (76%) bei verschiedenen Temperaturen zu gewinnen.

Temperatur	Zeit
330°	45 Stunden
360°	8,6 „
380°	2,8 „
390°	1,6 „
400°	55 Minuten
420°	18 „
440°	5,7 „

Wir werden uns später dieser Tabelle bedienen, um den Gang der Hydrierung des Schiefers zu erklären.

Das Temperaturintervall 350—400° C ist nicht nur für den Kukersit kritisch. Auch für Steinkohle (Pittsburg Seam Coal) ist 390° als Temperatur der Halbkoksbildung gefunden worden (Allison, Ind. Eng. Chem. 1930).

Auf die Zusammensetzung des Asphalts hat die Gegenwart von Luft einen grossen Einfluss. Bei der herrschenden Temperatur von 350—400° oxydieren schon geringe Luftmengen sowohl den Schiefer als auch den Asphalt und nähern letzteren dem Koks. Damit ist der Unterschied in der elementaren Zusammensetzung von Asphalt zu erklären, wenn er bei raschem oder bei langsamem Erhitzen gewonnen wurde.

Bedienen wir uns nochmals der ziffernmässigen Angaben von Puksov, um die Konstante k für die Geschwindigkeit der

[1]) P. Kogerman. On the Chemistry usw.

Zersetzung der organischen Masse des Schiefers zu berechnen. Indem wir das Gesetz von der Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktionen

$$\frac{dx}{dt} = k\,(A - x)$$

anwenden, finden wir durch Integrieren, bei Benutzung der zahlenmässigen Angaben von Puksov, dass die Extraktmenge in Prozenten, $x = 76$, gleich ist:

$$76 = 100\,(1 - e^{-k \cdot 96}),$$

woraus wir dann finden, dass k — die Geschwindigkeitskonstante — bei 390° C = 0,0151 in der Minute, oder = 0,00025 in der Sekunde ist.

Es ist von Interesse diese Zahl mit der Grösse k für die Zersetzung von festem Paraffin durch Kracken zu vergleichen. Kiss[1]) fand hierfür die Zahl 0,01076 bei 450°. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen ist durchaus verständlich, da der Kukersit, als ein Sauerstoff enthaltender Körper, bei erhöhter Temperatur weniger stabil ist und sich daher viel leichter zersetzen muss, als der Kohlenwasserstoff Paraffin.

Die beiden Koeffizienten k = 0,0151 und der Temperaturabhängigkeitsfaktor 1,75 ergeben, in einer einzigen Formel zu sammengefasst, folgendes Verhältnis

$$\ln k = 33{,}515 - \frac{49956}{RT}$$

Zum Vergleich sei hier angeführt, dass Pease und Morton für das Kracken des n Heptans einen weit kleineren Wert gefunden haben (J. Am. Chem. Soc. 1930). $\lg_{10} k = 9{,}85 - \frac{46500}{2{,}3\,RT}$.

Bei der Gewinnung von Bitumen aus dem Schiefer (Asphaltisierung) laufen zwei Prozesse miteinander parallel: der erste ist der Grundprozess der Bitumenbildung, der zweite — die weitere Zersetzung dieses Bitumens in Öl.

Fraglos ist die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion eine geringere, als die der ersten, da das Bitumen wärmebeständiger als der Kukersit ist; doch in dem Masse als sich Bitumen ansammelt, wächst dem Gesetz der Massenwirkung gemäss die Menge des sich bildenden Öles, während gleichzeitig, demselben Gesetze folgend, die Asphaltmenge zurückgeht. Daher kann

[1]) Kiss. Ind. and Eng. Chem., 1931, 315.

man erwarten, dass bei genügend hoher Temperatur und schon merkbarer Geschwindigkeit der Ölbildung die Gesamtmenge des sich bildenden Bitumens abnehmen, die Ölmenge dagegen zunehmen wird. Das wird auch tatsächlich beobachtet, wie aus den Tabellen von N. Popoff[1]) zu ersehen ist:

Dauer der Reaktion.	Temperatur.	Teerausbeute.	Bitumenausbeute.	Gesamtausbeute.
		%	%	%
1 St. 40 Min.	410°	5,36	32,10	37,46
2 St. 30 Min.	410°	7,94	29,81	37,75
3 St. 30 Min.	410°	9,11	28,34	37,45

Interessant ist, dass die Zahlen, welche N. Popoff für Bitumenausbeuten erhält, mit den theoretisch errechenbaren Zahlen übereinstimmen. So fand N. Popoff, dass bei einer Reaktionsdauer von 1 Std. 40 Min. an Bitumen gebildet wird:

	%
bei 350°	1,16
„ 390°	8,77
„ 400°	20,26
„ 410°	32,10

Vergleichen wir diese Zahlen mit den theoretisch errechneten:

Experimentell nach Versuchen von Popoff:	Theoretisch errechnet mit Hilfe des Koeffizienten 1,75:
$\frac{\text{bei } 390^0}{\text{bei } 350^0} = \frac{8,77}{1,16} = 8,75$	$1,75^4 = 9,3$
$\frac{\text{bei } 400^0}{\text{bei } 350^0} = \frac{20,26}{1,16} = 17,5$	$1,75^5 = 16,3$
$\frac{\text{bei } 410^0}{\text{bei } 350^0} = \frac{32,10}{1,16} = 27,26$	$1,75^6 = 28,4$

In Abhängigkeit vom Grade der Erhitzung und vom Luftzutritt, der eine schnelle Kondensierung bewirkt, ändert sich die Konsistenz des Bitumens: einmal ist es weich oder flüssig, ein andermal spröde und hart. Interessant ist, dass Schiefer, während er sich in Asphalt verwandelt, weich wird und seine Form verliert, so dass sich aus körnigem Schiefer eine plastische zähe

[1]) Н. Попов. „Термическое разложение горючих сланцев." Сборник „Гор. Сланцы", 1931, № 1.

Masse bildet, sofern im Schiefer keine Kalksteineinschlüsse enthalten waren. Letztere bleiben natürlich unverändert. Die Wirkungsweise solcher Beimengungen, wie CaO, BaO oder $CaCO_3$, deren Anwesenheit, bekanntlich, die Ausbeute und Eigenschaften des primären Öles beeinflusst, ist hier noch nicht untersucht worden.

Ein gutes Extraktionsmittel für Asphalt ist der Schwefelkohlenstoff. Pezold fand bei der Extraktion einer Probe mit verschiedenen Lösungsmitteln an „Unlöslichem" bei Benutzung

von Schwefelkohlenstoff	3,7%
„ Benzol	13,3%
„ Kukersitbenzin	44,8%

Das Molekulargewicht des Bitumens muss in direkter Abhängigkeit von der Herstellungsweise stehen. Das grösste Molekulargewicht muss jener Körper haben, der dem Kukersit am nächsten steht. Ein Bitumen, das längere Zeit erhitzt worden ist, wird ein geringeres Molekulargewicht besitzen. Puksov[1]) fand für ein Bitumen, das durch vierstündiges Erhitzen bei 360° gewonnen wurde, die Zahlen 938 und 945 (in Benzol). (Die Zahlen sind nicht auf O Konzentration extrapoliert.)

Mit Hilfe dieser Zahlen und bei Benutzung der Resultate der von Puksov ausgeführten Elementaranalyse C . . . 83%, H . . . 9,4% kommen wir zur empirischen Formel des Asphalts (Bitumens) $C_{65}H_{88}O_4$. Wenn wir diese Formel mit der empirischen Formel des Kukersits ($C_7H_{10}O$) vergleichen, so wird die eingetretene Desoxydation ganz augenscheinlich. Natürlich ist diese Formel nur als Behelf zu betrachten. Klever und Mauch fanden für ihr Bitumen ein viel geringeres Molekulargewicht und zwar nur 370.

Die Verbrennungswärme eines Bitumens, das unter Zusatz von Rohöl gewonnen wurde, haben wir zu 9187 cal. gefunden. Die Jodzahlen schwanken, nach Puksov, zwischen 150 und 220. Puksov fand in bei 390° hergestelltem Bitumen

Petrolene und Maltene	29,0%
Asphaltene	18,4%
Karbene	52,6%

[1]) Dissertation.

N. Popoff und W. Zibassof[1]) fanden in einem ähnlichen Asphalt (Bitumen) folgende Werte:

Erweichungspunkt		99,3°
Säurezahl		35,0
Verseifungszahl		79,5
Jodzahl		85,8
Spez. Gewicht bei 15° C.		1,239
		%
Elementaranalyse:	C	83,78
	H	8,75
	S	0,57
	O + N	1,43
	Asche	5,47[2])

Der direkt aus dem Schiefer gewonnene Asphalt ist ein in technischer Beziehung hochwertiger Stoff. Er befindet sich mit der mineralischen Substanz in einer ebenso innigen Mischung, wie im unverarbeiteten Schiefer. Dank diesem Umstande stellt er ein kolloidales System mit bemerkenswerten Eigenschaften vor, die ganz von der kolloidalen Struktur abhängig sind und durch Extraktion oder sonstige Eingriffe in das kolloidale System zerstört werden.

Im Verbande mit der mineralischen Substanz fehlt dem Asphalt die Sprödigkeit, die dem Bitumen allein sonst eigen ist; ein auf ihn fallender Dorn sinkt ein ohne ein Splittern hervorzurufen; der Schlag klingt dabei dumpf, wie auf Gummi geführt. Das ist eine sehr wertvolle Eigenschaft für ein Strassenbaumaterial, da die Schläge von Pferdehufen und eisenbeschlagenen Rädern die asphaltierte Oberfläche erst zerstören, wenn das Material einer unter dem Punkte der beginnenden Sprödigkeit liegenden Temperatur ausgesetzt ist. Bei sehr spröden Asphalten liegt dieser Punkt nur um 3—4° unter dem Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow und die mit einem solchen Asphalt gedeckten Strassenoberflächen sind daher die kalte Jahreszeit hindurch einer Temperatur ausgesetzt, bei der ein Splittern stattfinden muss. Bei elastischen Asphalten, zu denen auch das sachgemäss direkt aus dem Schiefer hergestellte Bitumen gehört,

[1]) Терм. разл. гор. сланцев.

[2]) In der Elementaranalyse der Autoren ist wahrscheinlich ein Fehler enthalten: es ist zu wenig Sauerstoff und zu viel Kohlenstoff gefunden worden.

ist diese kritische Temperatur nicht höher als bei $+10^0$ und daher wird der Strassenbelag in den Jahreszeiten, wenn die Strasse nicht unter Schnee liegt, grösstenteils einer Temperatur ausgesetzt sein, bei der eine Splitter- und Rissbildung noch nicht stattfindet.

Sobald man aber aus einem solchen Asphalt das reine Asphalt extrahiert, wird er wiederum spröde und vierliert die hohe Qualität des Gemisches.

Es wäre also durchaus nicht zielgemäss, wenn man für Wegebauzwecke durch Extraktion reines Bitumen herstellen und dieses dann mit dem mineralischen Ballast wieder vermischen wollte: die künstlich hergestellte Mischung wird nie so feinkolloidal ausfallen, wie sie im direkt hergestellten Asphalt vorhanden ist, und wird daher des letzteren ausgezeichnete Eigenschaften nicht erhalten.

Der direkt hergestellte Asphalt hat allerdings auch einen Nachteil: er besitzt einen zu hohen Erweichungspunkt: 150^0, 200^0 und mehr sind keine Seltenheit. Um diesen unbequem hohen Erweichungspunkt herabzusetzen, müssen dem Asphalt Flugmittel — flüssige Anteile mit hohem Flammpunkt — zugesetzt werden. Zweckmässig wird schon bei der Gewinnung dem Asphalt Öl zugesetzt, wobei man durch Anwendung eines erhöhten Druckes ein Abdestillieren des Öls verhindert. Das kompliziert wohl den Prozess, gibt aber ausgezeichnete Resultate. Man muss nur entsprechende Vorkehrungen treffen, um die durch Kracken aus der organischen Masse sich bildenden leichten Ölfraktionen abtreiben zu können. Ein mit Dampf durchblasener Asphalt gibt, z. B., dann bei 163^0 keinen merkbaren Verdampfungsverlust mehr. Gleichzeitig erhält man sowohl aus dem Kukersit als auch aus dem Zusatzöl Krackpetroleum und Benzin.

Die Destillation des Schiefers in flüssiger Phase.

Diese Frage ist von E. Pezold bearbeitet worden. Seine Laboratoriumsversuche haben folgendes ergeben:

Die Destillation des Schiefers beginnt in Gegenwart eines Lösungsmittels und unter Atmosphärendruck bei 200^0, wobei eine katalytische Einwirkung der Mineralsubstanz zu bemerken ist. In Gegenwart eines Lösungsmittels beginnt die Asphalt-

bildung bei einer relativ niedrigen Temperatur und es werden höhere Ausbeuten erzielt als beim Arbeiten bei 400°. Als Zusatzöl (Lösungsmittel) kann rohes Schieferöl dienen. Gleichzeitig mit der Asphaltgewinnung erhält man Leichtöl (Benzin), und zwar in einer Ausbeute bis zu 12% von der reinen Substanz. Es wird mehr Leichtöl erhalten, als bei gewöhnlicher Destillation des Schiefers.

Als technisch verfehlt muss aber der Versuch von I. Nichamoff bezeichnet werden, der darauf hinzielte, Schieferteer bei gleichzeitiger Destillation des Schiefers auf Koks zu verkracken. Es findet zwar bei einer solchen Arbeitsweise ein Kracken des Teeres statt, doch werden dabei nur 25% dieses Teeres ausgenutzt, 75% gehen zusammen mit dem Schieferkoks verloren. Dagegen kann bei einer unabhängigen Krackung des Teeres der Krackrückstand als Material für Asphaltgewinnung verwandt werden.

Von den hierher gehörenden Arbeiten führen wir an:

E. Pezold. Die Destillation des Schiefers in flüssiger Phase. Cem. Zeit., 1928, 563.

H. Klever und K. Mauch. Über den estländischen Ölschiefer „Kukersit" 1927.

A. Puksov. Dissertation, 1929.

J. Kopvillem. Beitrag zur Unters. der estl. Schieferöle. Zürich 1927.

J. Kopvillem. Über die thermale Zersetzung von estländ. Ölschiefer Kukersit. 1929.

J. Kopvillem. Põlevkivi termaalsest lagunemisest. Tehn. Ajakiri, 1931, Nr. 11.

П. Когерман. Пиролиз керогена сланцев при разных температурах.

Н. Попов, В. Цибасов и М. Подклетнов. Термическое разложение горючих сланцев. Горючие Сланцы 1931.

Я. И. Хисин. Термическое разложение сланцев. Гор. Сл. 1931.

И. Нихамов. Термическое разложение гор. сланцев с одновременным крэкингом тяжелых фракций слан. смолы Гор. Сл. 1932. № 8/9.

В. Челинцев. Экстрагирование битуменов из сланца при помощи орг. растворителей. Гор. Сл. 1932.

Die Hydrierung des Kukersits.

Durch Hydrierung des Kukersits werden gleichzeitig zwei Produkte gewonnen: hydriertes Bitumen (Asphalt) und hydrierte Öle. Die Bedingungen, unter denen eine Hydrierung stattfindet, sind ausführlich von Kopvillem untersucht worden. Bei einem Anfangsdruck von 80—90 Atm. und einem Arbeitsdruck von 250 Atm. gelingt es bei 380—410° den ganzen festen Rückstand in ein lösliches Asphalt-Bitumen zu verwandeln, wobei sich gegen 16% Benzine, bis 170° siedend, und fast ebensoviel Petroleumfraktionen bilden. Bei den genannten Temperaturen genügt ein 3stündiges Erhitzen. Bei 370—380° hat die Reaktionskurve einen Knick und es setzt darüber hinaus eine energische Reaktion ein. Die unterhalb dieser Temperatur erhaltenen Produkte sind arm an Benzin und reich an Bitumen, wogegen die oberhalb dieser Temperatur erhaltenen gute Benzinausbeuten geben. In einem von diesen Versuchen wurde nach 3stündigem Erhitzen bei 400—410° und einem Arbeitsdruck von 250 kg/cm² erhalten:

12% einer phenolfreien Benzinfraktion (bis 170°)
17% einer Petroleumfraktion 170—300° mit 13% Phenolen
20% Bitumen (aschefrei)

Bezogen auf reinen Kukersit entspricht das einer Ausbeute von:

20,6% Benzin
29,2% Petroleum
34,4% Bitumen

Im ganzen 84,2% vom reinen Kukersit.

Bei einer Temperatur von 440—450°, dem gleichen Druck von 250 Atm. und einer Dauer von 2 Stunden und 30 Minuten beobachtete Kopvillem schon das Auftreten von unlöslichem Koks im Bitumenrückstande. Auf Grund der Tabelle Seite 88 kann man hierzu bemerken, dass die Reaktionsdauer zu gross gewählt worden ist: wozu bei 400° 3 Stunden nötig sind, das kann bei 440° in bloss 18 Minuten erreicht werden; wenn aber die Erhitzung 2 Std. und 30 Min. gedauert hat, so ist eben der Krackprozess weitergegangen und hat zur unvermeidlichen Koksbildung geführt.

Die Benzinausbeute kann durch Wiederholen der Hydrierung und Vergrösserung der angewandten Wasserstoffmenge noch bedeutend erhöht werden.

Im hydrierten Bitumen fanden wir gegen 2% Paraffin, während das gewöhnliche Schieferbitumen nur Spuren desselben enthält. Falls einmal eine Herabsetzung des Preises für Wasserstoff stattfindet, so dürfte dieses Verfahren einer gleichzeitigen Gewinnung von Bitumen und Benzin aktuell werden.

Wir führen in verkürzter Form die Haupttabelle (S. 97) aus der Arbeit von Kopvillem an.

Stammbaum der Kukersitprodukte.

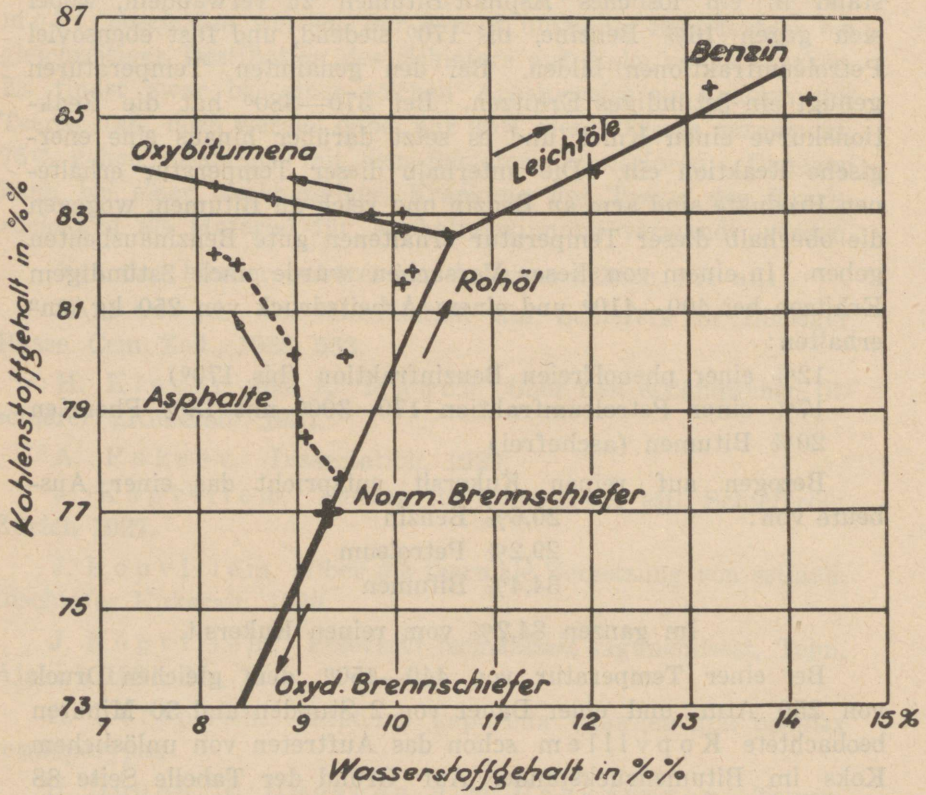


Abb. 17. Darstellung der Krackprodukte des normalen Brennschiefers ihrer elementaren Zusammenstellung nach.

Zum Schluss unserer Betrachtung über den thermischen Zerfall des Schiefers führen wir einen Stammbaum der Schieferprodukte an, in dem die Produkte in Abhängigkeit von ihrer elementaren Zusammensetzung geordnet sind. Der allgemeine Gang der Krackung des Öles, unter Bildung eines mehr und mehr karbonisierten Rückstandes und eines an Wasserstoff reichen Benzines, ist sehr gut zu sehen.

Ergebnisse der Destillation und der Rückstandsanalysen des unter Wasserstoffdruck erhitzten Kukersits.
(Zu jedem Versuch 300 g Kukersit verwendet, davon 58,2%, also 174,6 g, organisch.)

Versuch	Zum Versuch verwendete Kukersitmenge in g	Zugesetzt	Wasserstoffdrucke in kg/cm²				Arbeitstemperatur in °C	Arbeitsdauer Stunden, Min.	Fraktion Kp. (bis 170° C/atm. Naphta-Frakt.)			Fraktion Kp. 60—70° C/10 mm Hg. (Petroleum-Fraktion)		Rückstand (Asphalt)					Sämtliches gewonnenes Bitumen in %, bez. auf d. org. Substanz
			Anfangsdruck a	Druckmaximum	Enddruck e	Differenz a – e			Wasser in g	Ölprozente auf den Kukersit bezogen	Ölprozente auf die org. Subst. bezogen	Ölprozente auf den Kukersit bezogen	Ölprozente auf die org. Subst. bezogen	Destillations-Grenze	Bitumenprozente, bezogen auf d. Rückst.	Koks- od. Pyrobitum.-proz., bez. a. d. Rückst.	Mineralasche in %, bez. auf den Rückst.	CO_2 in %, bezogen auf den Rückst.	
														°C/10 mm Hg.					
22	300	—	92	250	49	43	420—430	2^{45}	13,5	13,0	22,3	14,4	24,7	185	23,8	2,3	55,2	18,7	68,2
23	300	Fe-Stücke	95	260	58	37	400—410	3^{00}	13,0	10,8	18,5	14,0	24,0	170	32,8	0	49,3	18,6	74,4
24	300	„	94	250	48	46	440—450	2^{30}	12,0	12,5	21,5	2,5	4,2	170	27,8	6,9	52,2	13,1	—
25	300	„	93	260	60	33	400—410	3^{00}	13,5	11,6	20,0	17,4	29,9	185	21,5	8,0	54,7	15,8	69,3
26	300	„	93	243	50	43	400—410	3^{15}	13,5	11,5	19,8	16,9	29,0	175	27,4	4,9	49,3	14,1	73,3
27	300	—	87	241	55	32	„	3^{00}	13,9	11,0	18,9	16,4	28,3	175	35,8	0,8	49,8	13,6	82,4
28	300	—	98	260	60	38	„	3^{15}	13,5	11,4	19,7	18,0	31,0	180	29,4	0	53,5	17,1	79,0
29	300	—	93	240	62	31	380—390	3^{15}	13,6	8,7	14,9	17,1	29,4	185	31,9	0,2	51,8	16,1	77,7
30	300	—	96	260	54	42	420—430	2^{45}	13,5	13,5	23,2	16,8	28,9	170	20,8	0,7	60,9	17,6	85,5
31	300	—	47	173	38	9	400—410	3^{15}	12,0	11,1	19,1	12	20,6	—	—	—	—	—	—
32	300	—	52	180	37	15	„	3^{00}	12,5	11,6	19,9	13,1	22,5	170	32,3	4,8	49,1	13,7	—
33	300	—	92	225	75	17	370—380	2^{45}	11,3	3,4	5,9	5,6	9,6	185	54,5	4,0	33,1	8,5	—
34	300	—	0	153	29	—29	400—410	2^{30}	13,0	9,5	16,3	8,5	14,5	170	15,1	20,4	47,4	17,0	46,6
35	300	—	82	213	73	9	380—390	1^{00}	11,0	3,2	5,5	5,1	8,8	170	51,5	4,8	32,8	10,9	85,3
36	300	—	86	222	51	35	„	5^{00}	12,6	8,7	15,0	13,7	23,6	170	38,6	0,1	45,9	15,4	80,8
37	300	—	85	235	71	14	400—410	1^{00}	12,0	6,5	11,2	10,2	17,6	170	43,1	3,2	40,2	13,5	79,9
38	300	—	84	235	51	33	„	5^{00}	12,6	11,3	19,5	15,4	26,5	170	35,6	1,3	49,7	13,4	81,2

Die von Puksov untersuchte allmähliche Karbonisierung oder Polymerisierung der primären Asphalte ist sehr lehrreich. Ein plötzliches Abschwenken auf die Koksseite weist auf eine verstärkte Oxydation durch Luft während des Gewinnungsprozesses hin. Bei jeder neuen Erwärmung oxydiert der Luftsauerstoff den Schiefer und Asphalt unter Verbrauch von Wasserstoff.

Die Vergasung des Brennschiefers.

Die Vergasung des Brennschiefers ist sowohl im Laboratorium wie auch technisch in Gasfabriken durchgeführt worden. Die ältesten Versuche führte A. Schamarin (1870) aus. Von den neuesten Versuchen seien die Ergebnisse von A. Puksov angegeben. Puksov erhitzte den Brennschiefer am Teclubrenner in einem Quarzrohr von 12 mm Weite und 200 mm Länge. Der untersuchte unverwitterte Brennschiefer hatte folgende Zusammensetzung:

	%
Feuchtigkeit	1,1
Mineralasche	29,3
CO_2	8,3
Organisches	61,3

Dieser Schiefer ergab folgende Vergasungsresultate:

Reihenfolge	Gewicht des Schiefers	Gasmenge (0° C, 760 mm)	Gasmenge auf 1 g Schiefer	Verbrennungswärme des Gases:	Zusammensetzung des Gases:									Verbrennungswärme des Gases:
	g	cm^3	cm^3	kcal/m^3	CO_2	H_2S	CnHm	O_2	CO	H_2	C_2H_6	CH_4	N_2	
1	1,7026	691,6	406,1	6803	7,9	0,5	14,7	1,9	15,2	25,0	—	25,6	9,1	2763
2	1,5756	608,5	386,1	7100	8,0	0,5	17,0	1,9	13,7	23,2	0,8	25,8	9,1	2741
3	1,5985	671,6	420,0	6778	8,3	0,5	14,2	1,8	15,1	27,6	—	25,8	6,7	2847

Die Gasanalyse ist mit einem Orsat-Apparat ausgeführt. Der Schwefelwasserstoff wurde titrimetrisch nach Bunte bestimmt und der Heizwert im Unionkalorimeter. Zu den angegebenen Zahlen sei bemerkt, dass die Temperatur der Zersetzung des Schiefers wahrscheinlich 1000° nicht erreicht hat und deswegen die Zusammensetzung des Gases von dem städtischen Gas stark abweicht.

J. Nichamov und B. Zibassov erhielten aus Gdowschem Schiefer folgendes Hochtemperaturgas:

	Schichten: I	II	III	IV	Alle Schichten zusammen
Feuchtigkeits-% im Schiefer	3,6	2,6	2,8	7,1	2,7
Temperatur der Vergasung	1000°	1000°	1000°	1000°	1000
Gasmenge in m^3/t	375	490	513	450	425
Verbrennungswärme des Gases in kcal/m^3	2839	3752	4196	3804	3625
$H_2S + CO_2$	15,8	14,7	12,9	10,6	14,5
C_nH_m	5,9	5,1	7,3	3,5	8,3
CO	30,2	26,4	23,5	22,7	26,2
H_2	32,6	36,7	43,6	52,0	39,1
CH_4	8,6	13,5	9,8	8,1	7,1
N	6,8	3,2	2,9	3,0	4,8
Zusammensetzung des Schiefers:					
% Mineralasche im trockenen Schiefer	47,4	47,5	41,5	52,7	47,4
% CO_2 im trockenen Schiefer	19,3	11,8	12,9	13,6	18,1

Die technische Vergasung geschieht in der Städtischen Gasfabrik in Reval in alten Horizontal-Retorten. Es wird stückiger Brennschiefer und nicht die feine erdige Sorte verwendet. Die Temperatur ausserhalb der Retorten beträgt 1000° C. Die durchschnittliche Gasausbeute von 100 kg Brennschiefer beträgt 30 m^3. Die Gasbildung verteilt sich der Zeit nach folgendermassen

	Es werden erzeugt in %:
in der 1. Stunde	28,0
„ „ 2. „	33,4
„ „ 3. „	22,1
„ „ 4. „	10,6
„ „ 5. „	4,4
„ „ 6. „	1,2

Die Zusammensetzung des Gases ist folgende:

Proben entnommen:	Komponenten des Gases % CO_2	C_nH_m	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Berechnete Verbrennungswärme in kcal/m^3
Ende der 1. Stunde	10,3	18,5	0,5	91,	20,4	38,4	2,8	8468
„ „ 2. „	9,7	14,6	0,4	9,3	23,1	40,4	2,5	7921
„ „ 3. „	10,5	10,8	0,6	14,6	27,0	33,4	3,1	6730
„ „ 4. „	15,2	3,4	0,3	35,3	25,6	18,0	2,0	4292
„ „ 5. „	9,6	1,1	0,7	64,6	17,4	4,8	1,8	3181
„ „ 6. „	10,8	0,7	0,5	69,1	14,4	2,7	1,8	2942

Die errechnete mittlere Verbrennungswärme des Gases ist 7132 kcal/m³.

Aus den Zahlen der beiden letzten Tabellen ergibt sich folgende mittlere Zusammensetzung des reinen Kukersitgases aus den Horizontal-Retorten:

		Analysen von Walgis
	%	%
CO_2	10,5	17,6
$C_n H_m$	12,8	12,2
O_2	0,6	0,8
CO	16,5	5,6
H_2	22,7	17,0
CH_4	33,7	35,3
N_2	2,6	11,5

In der zweiten Kolonne sind die Analysen von Walgis angegeben, die 1917 in Petersburg ausgeführt wurden [1]).

Wie zu ersehen ist, weicht die mittlere Zusammensetzung des Brennschiefergases bedeutend von dem Steinkohlengas ab. Es enthält mehr CO_2, $C_n H_m$ und CO, dagegen weniger Wasserstoff. Die Verbrennungswärme des Brennschiefergases ist 7100 kcal/m³ — gegen 5800 des Steinkohlengases; auch sein spez. Gewicht ist höher. Zur Herabsetzung der Verbrennungswärme des Gases fügt man ihm Wassergas bei. 35,7% Brennschiefergas und 64,3% Wassergas ergeben die normierte Verbrennungswärme von 4300 kcal/m³.

Die Eigenschaften des reinen Kukersitgasteeres sind nicht genügend bekannt, da in der Gasfabrik aus wirtschaftlichen Gründen (hoher Preis für den Gaskoks) nur mit einem Zusatz von 12—13% Brennschiefer zu der englischen Gaskohle gearbeitet wird. Der Teer aus diesem Mischbetriebe hat ein spez. Gewicht von 1,257 bei 15° C, enthält bis zu 28% fixen Kohlenstoff und ca. 1,1% Wasser.

Einen neuen Weg zur vollständigen Vergasung des Brennschiefers ohne jeglichen Zusatz von Steinkohle schlägt A. Puksov in seinem estnischen Patent vom 8. 12. 1932 vor. Nach Puksov soll der Brennschiefer in vertikalen Öfen zuerst entgast werden, wobei ein Gas mit ca 7000 cal gewonnen wird, und der Halbkoks weiter in gewöhnlichen Generatoren unter

[1]) S. Literaturangaben.

einer kleinen Zugabe von frischem Brennschiefer in Generatorgas verwandelt werden. Das zuletzt erzeugte Gas dient zur Beheizung der Retorten und wird auch dem primär gewonnenen Gase zwecks Verdünnung zugesetzt.

Derselbe Autor berichtet auch über die Möglichkeit Schieferrohöl als Naphtalinwaschöl zu verwenden. Nach ihm lösen 100 g Rohöl 16,5 g Naphtalin [1]).

Über die Generatorgaserzeugung aus dem Brennschiefer berichtet P. Troitzky [2]). Der Versuch wurde mit einem Hilger'schen Gasgenerator gemacht und das gewonnene Gas im Siemens-Martin-Ofen verbrannt. Dem Brennschiefer wurde 25% Donetzkohle zugemischt. Der Betrieb war befriedigend.

Es war sogar möglich dem stückigen Schiefer 25% feinkörnigen Schiefers zuzugeben. Die erwünschte Stückgrösse variierte jedoch von Nuss- bis zu Faustgrösse. Der ausprobierte Brennschiefer enthielt 10,6% CO_2 und 43,8% Mineralasche. Seine Feuchtigkeit betrug 11%. Der Versuch dauerte 3½ Wochen. Es erwies sich dabei, dass bei dem Brennschieferbetriebe gewisse kleine Abänderungen des normalen Betriebes erforderlich wurden. Die Brennschieferasche ist ziemlich leichtschmelzend und diesem Umstande muss der Betrieb Rechnung tragen. Die grosse Menge der flüchtigen Substanzen im Schiefer erfordert einen heisseren Generatorgang und eine niedrigere Schütthöhe der Füllung. Beim Einhalten dieser Massregeln enthielt das Gas nur 2,3% Teer in 1 m^3. Das Einblasen von Dampf musste abgestellt werden, da eine Wassergasreaktion nicht stattfand, andererseits aber sich die Teermenge im Gas beim Dampfeinblasen vergrösserte. Um dem Anbrennen des Rostes vorzubeugen muss eine höhere Aschenschicht auf ihm gehalten werden (ca. 300 mm). Ausserdem erwiesen sich noch ein regelmässiges Austragen der Asche und eine regelmässige Beschickung des Generators mit geringeren Schiefermengen als nützlich.

Das Generatorgas besass folgende Zusammensetzung:

	%		%
CO_2	12,2	bis	10,1
CO	10,9	„	15,0
CH_4	7,4	„	4,7

[1]) A. Puksov. „Põlevkivitooresõli tarvitamise võimalusist naftaliinpesijas." Tehn. Ajakiri, 1932, Nr. 1.

[2]) S. Literaturangaben.

	%		%
H_2	6,8	bis	8,7
CnHm	1,4	„	1,0
O_2	0,9	„	0,6
N_2	60,4	„	63,0

Die Mittlere Verbrennungswärme des Gases aus dem Schiefer mit 10% Feuchtigkeit betrug 1100 cal/m³. Der Durchsatz des Generators war ebenso gross wie beim Steinkohlenbetriebe.

Literatur.

A. Schamarin. Chemische Untersuchung des Brandschiefers von Kuckers. Dorpat. 1870.

В. Вальгис. Светильный газ и смола из сланца. 1917.

H. v. Winkler. Die Revaler Gasfabrik. 1926.

A. Puksov. Põlevkivi kõrge temperatuuri gaasi omadusist. Eesti Keemikute Seltsi Album. 1929.

A. Puksov. Tallinna linna gaasivabriku tõrva omadusist. Tehn. Ajakiri 1930. Nr. 11.

И. Троицкий. Опыт применения сланцев для газификации в генераторах Гильгера и проба газа в сименс-мартеновских печах путиловского завода. Сборник „Горючие Сланцы и их техническое применение". 1932.

И. Нихамов и В. Цыбасов. Предварительные данные по исследованию гдовских сланцев. Сборник „Гор. сланцы". 1933. № 3.

Н. Клюквин. К вопросу о конверсии сланцевых швельгазов. Ж. „Гор. Сланцы". 1933. № 5.

A. Puksov. Põlevkivi bensool kõrgetemperatuuri gaasis. Keemia Teated. 1933, 3.

А. Пуксов. Высокотемпературное разложение кукерсита. Сборник „Гор. Сланцы". 1934. 1.

А. Пуксов. Термическое разл. кукерсита, Гор. Сланцы, 3.

Kapitel IV.

Die Ölgewinnung aus dem Brennschiefer.

Allgemeine Bemerkungen über Schieferöle.

Schieferöle unterscheiden sich von Erdölen und Gasteerölen. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie eher mit Braunkohlenteerölen verwandt, besonders mit solchen, die bei Tieftemperatur-Destillation gewonnen werden. Bezeichnend für Schieferöle sind: ein hohes spezifisches Gewicht, eine intensive dunkle Färbung, grüne Fluoreszenz, grosser Gehalt an Phenolen, sehr geringe Sättigung, grosse Jodzahlen, ein beträchtlicher Sauerstoffgehalt und, schliesslich, eine niedrigere Verbrennungswärme als bei Erdölprodukten. Hiermit sind aber nur die wichtigsten Unterschiede aufgezählt.

Wenn die Schieferöle auch alle derselben natürlichen Gruppe angehören, so sind sie doch untereinander, je nach der Art ihrer Gewinnung, recht verschieden. Das Schwelverfahren und die verwendete Apparatur sind hier von grossem Einfluss. So ergibt in einem Aluminiumapparat nach F. Fischer Destillation mit Wasserdampf oder einem neutralen Gas Öle von grösserem spezifischem Gewicht und höherem Gehalt an Phenolen als Trockendestillation.

Verschiedene Destillationsarten.

Destillation:	trocken	mit CO_2	mit Wasserdampf
	%	%	%
Ölertrag aus der org. Substanz	62,6	65,3	76,0
Gehalt an Phenolen	27,7	41,9	48,6
Gehalt an ungesättigten Verbindungen	74,4	89,6	94,3
Spez. Gew. des Öles	0,92	0,95	0,96

Auch der Aschengehalt des Schiefers beeinflusst das Ergebnis: bei grösserem Aschengehalt erhält man Öl von geringerem spezifischem Gewicht und in geringerer Menge.

Beimischung von $CaCO_3$.

	E. Schicht $CaCO_3$ 1:6	E. Schicht $CaCO_3$ 1:3	E. Schicht $CaCO_3$ 2:1	E. Schicht ohne Beimischung	E. Schicht m. Säure bearbeitet	Asche m. Zentrifuge entfernt
	%	%	%	%	%	%
CO_2	38,8	30,6	—	9,1	—	1,3
Mineralasche	52,3	49,8	—	32,7	21,8	11,3
Gesamtasche	91,1	80,4	61,0	41,8	21,8	12,6
Organische Stoffe	8,9	19,6	39,0	58,2	78,2	87,4
Ölertrag aus dem Schiefer	5,4	12,3	25,5	39,4	55,1	62,5
Ölertrag aus dem organischen Teil	60,7	62,7	65,4	69,1	71,5	71,7
Spez. Gew. d. Öles	0,73	0,86	0,91	0,93	0,94	0,93

Die Dauer der Destillation und der Füllungsgrad der Retorte sind ebenfalls für den Ölertrag massgebend. Verzögerte Destillation vermindert den Ertrag, stärkere Füllung vergrössert ihn.

Einfluss der Füllung eines Apparates für 20 g Substanz:

Füllung	20 g	30 g	40 g
Ölertrag aus dem organischen Teil	62,7%	64,9%	65,2%

Was bewirkt nun diese Unterschiede? Anfänglich glaubte Verfasser sie mit einer Krackung der Öldämpfe in der Retorte erklären zu können: je länger die Dämpfe in ihr verbleiben, desto stärker ist ihr Zerfall. Schnelles Abführen der Öldämpfe durch Wasserdampf und neutrale Gase oder Beschleunigung der Destillation sollte danach den Zerfall vermindern und damit den Ölertrag heben, was durch die vorliegenden Versuche scheinbar auch bestätigt wurde.

Doch musste diese Vermutung bald fallen gelassen werden. Es handelt sich nämlich hierbei nicht um einen Krackprozess, sondern um eine Reaktion zwischen dem gebildeten Öl und dem Mineralteil des Schiefers. Der Mineralteil des Ölschiefers enthält, bekanntlich, stets mehr oder weniger $CaCO_3$. So enthielt z. B. der getrocknete Stückschiefer I. Sorte 20—27% $CaCO_3$, der Feinschiefer III. Sorte aber schon 27—35%. In bituminösen Schichten ist die Menge des $CaCO_3$ noch grösser; sie beträgt manchmal bis zu 90% der anorganischen Substanz. Dieser kohlensaure Kalk tritt nun mit den Phenolen und organischen Säuren des Öles in Reaktion und bildet

Kalziumsalze, die teils mit hinüberdestilliert werden, teils in der Retorte verbleiben und weiter zersetzt werden. Da letztere bei der Zersetzung aber keine Säuren zurückbilden, sondern in neutrale Öle (Ketone) übergehen, so erklärt sich dadurch der verminderte Phenolgehalt und das geringere spezifische Gewicht. Wenn nun auch Phenole Verbindungen einer schwächeren Säure sind, so wird die Kohlensäure durch sie dennoch verdrängt, schon deswegen, weil letztere bei höheren Temperaturen flüchtig wird. Bei Temperaturen um 500° wird ein Teil des kohlensauren Kalkes dissoziiert sein und das freigewordene Kalziumoxyd tritt dann weiter mit den Phenolen und den organischen Säuren in Reaktion.

Weiter: je länger die Öldämpfe mit dem $CaCO_3$ in Berührung bleiben, in desto grösserem Masse muss die Reaktion vor sich gehen, um so geringer wird also der Ölertrag aus der organischen Substanz. So lässt sich die Wirkung einer verschiedenen Füllung des Apparates erklären.

Um nun von vornherein nachzuweisen, dass beim Vorgange eine Krackung der Oldämpfe nicht stattfindet, wurde der Ölschiefer nicht mit $CaCO_3$, sondern mit Quarzsand gemischt, destilliert. Hierbei war dann von der scheinbaren „Krackung" fast nichts zu bemerken. Bei diesem Versuch wurde Schiefer aus der E-Schicht mit 9,4% CO_2 und 33,3% Mineralasche, also einem Gehalt an Gesamtasche von 42,7%, verwendet.

Ölertrag bei verschiedener Beimischung von Sand.

	Ohne Beimischung	mit 60% Sand	mit 80% Sand
Ölertrag des Schiefers	41,4%	40,8%	41,1%
Ölertrag der org. Substanz	72,2%	71,2%	71,7%

Wie man sieht, sind die Differenzen der Ölerträge und folglich die Krackung minimal.

Nachdem nun der Einfluss des $CaCO_3$ auf den Ölertrag dargelegt worden ist, bleibt noch übrig die Einwirkung der Destillationsdauer bei verschiedenen $CaCO_3$-Beimengungen genauer zu untersuchen. Wie schon früher gezeigt wurde, bringt eine verlängerte Destillation bei Anwesenheit von $CaCO_3$ einen geringeren Ölertrag mit sich, der sich durch die länger an-

dauernde Einwirkung des $CaCO_3$ auf die Öldämpfe erklären lässt. Die folgende Tabelle zeigt den Ölertrag bei normaler und verlängerter Destillation.

Wirkung der Destillationdauer:

Dauer der Destillation	45 Min.	90 Min.
Ölertrag aus dem Schiefer	37,6%	35,6%
Ölertrag aus der organischen Substanz	61,5%	57,1%
Spez. Gewicht des Öles	0,93	0,92

Hier sind die Unterschiede schon deutlich zu sehen. Wurde aber derselbe Ölschiefer zwecks Beseitigung des $CaCO_3$ vorher mit Salzsäure bearbeitet, so verschwanden diese Unterschiede. In diesem Falle betrug bei normaler Destillation (45 min) die Ölmenge aus der organischen Substanz 72,6%, bei verlängerter Destillation (90 Min.) 72,1%. Wie man sieht, ist die Differenz sehr klein. Sie lässt sich wohl auch auf Versuchsfehler oder auf eine jedenfalls ganz geringe Krackung zurückführen.

Es wurden auch direkte Versuche mit Beimischungen verschiedener Oxyde angestellt. So wurde der Ölschiefer vor der Destillation in verschiedenen Verhältnissen mit gebranntem Kalk gemischt. Auch hier zeigte sich dasselbe: je grösser die Beimischung, um so geringer der Ölertrag auf Kosten der verlorengegangenen Phenole.

Ölertrag bei verschiedenen CaO-Beimischungen.

Zusammensetzung des Schiefers		Ölertrag mit 6% CaO	mit 3% CaO	ohne CaO
CO_2	9,2%	63,7%	66,9%	70,7%
Mineralasche .	39,1%			

Bariumoxyd wirkte ähnlich. So ergab Ölschiefer mit 58% Asche in der trockenen Substanz ohne jegliche Beimengung 61,5% Öl mit dem spez. Gewicht 0,90. Derselbe Schiefer ergab aber zu 50% mit Bariumhydroxyd gemischt nur 53,8% Öl mit einem spez. Gewicht von 0,87 und mit nur 14,1% Phenolen anstatt der gewöhnlichen 30%.

Die Einwirkung von Bariumhydroxyd auf die Öldämpfe wurde ein anderes Mal noch deutlicher erwiesen. Zu diesem Zwecke wurden Öldämpfe durch eine mit Bariumhydroxyd gefüllte und auf 330—350° erhitzte Röhre bei Anwesenheit von Wasserstoff geleitet. Der Phenolgehalt betrug ursprünglich 13,7%, nach dem Versuch war er auf 1,5% gesunken. Die Ölmenge

betrug zum Schlusse 92% der ursprünglichen Menge. Im Laufe von 30 Minuten wurden für 51 cm^3 Öl 4 Liter Wasserstoff verbraucht. Ein entsprechender Versuch mit Kalziumoxyd ergab Öl mit 3,2% Phenolgehalt.

Der Einfluss der Destillationsart auf die gewonnene Ölmenge ist nicht nur für den Kukersit charakteristisch, sondern ebenso auch für andere Ölschiefersorten. Dies haben unsere Versuche bewiesen, die an schottischen und französischen Schiefern gemacht wurden.

Destillation des Ölschiefers aus Autun.

	Trockene Destillation	Destillation mit Wasserdampf
Spez. Gew. des Öles	0,840	0,856
Phenole	0	0
Konsistenz	flüssig	zäh
Ungesättigt	52,5%	83,8%
Ertrag aus d. org. Substanz . . .	52,1%	55,7%

Hierbei finden wir ebenfalls, dass bei Gewinnung schwererer Öle der Ertrag grösser ist als bei Gewinnung leichterer, und zwar nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der Technik. Dies erhellt aus Versuchen, die an schottischen Schwelöfen angestellt wurden (Stewart: „The Oil-Shales of the Lothians"). Bei einem spez. Gewicht von 0,880 betrug die gewonnene Ölmenge 17,3 Gallonen pro Tonne Rohschiefer, bei einem spez. Gewicht von 0,868 dagegen 15,0 Gallonen. Dieselbe Ertragverminderung bei der Gewinnung leichterer Öle mittels Krackung ergab auch die Destillation von Braunkohle unter starkem Druck. Hier sank die gewonnene Ölmenge mit steigendem Druck von 41,2% auf 23,3% (Seite 67. Siehe hierzu auch die Arbeit von Pezold).

Nach diesen Betrachtungen können wir uns nun fragen: wie sieht das ursprüngliche primäre Schieferöl aus, das am wenigsten durch mineralen Anteil und Krackung verändert worden ist?

„Das normale primäre Schieferöl besitzt ein spez. Gewicht von ca. 0,97. Es ist recht viskos und in Benzol vollständig löslich. Die Menge der Phenole und organischen Säuren beträgt etwa 30%. Seine Löslichkeit in Schwefelsäure ist gross (über 85%). Man bekommt manchmal auch leichtere Öle, aber dann ist stets eine Reaktion mit der anorganischen Substanz oder,

besonders in grossen Retorten mit Aussenheizung, eine gewisse weitere Krackung vor sich gegangen. In beiden Fällen erhält man weniger Öl mit weniger Phenolen. Eine Retorte, die bei sonst gleichen Bedingungen ebensoviel oder gar mehr leichteres Öl ergibt, existiert nicht."

Über die Ölerträge in den verschiedenen Fabriken kann man sich leider kein genaues Bild machen, da hierzu feste Unterlagen fehlen.

Man wird aber wohl nicht viel fehl gehen, wenn man annimmt, dass trotz der mannigfachen baulichen Unterschiede, Vorzüge und Fehler der Ölertrag bei allen Ofensystemen ungefähr der gleiche sein wird. Die Unterschiede können höchstens 3% betragen. Die vorkommenden Unterschiede liegen mehr in der Zusammensetzung und dem spezifischen Gewichte des Öles. Der Ölertrag im technischen Betriebe wird, natürlich, nie so gross sein wie im Laboratorium; er wird 75—90% vom letzteren betragen.

Wenn in der Braunkohlenliteratur betriebsmässige Erträge von 100 und 110% gegenüber dem entsprechenden Ertrag im Laboratorium angegeben werden, so bezieht sich dies auf Daten, die mit Hilfe einer Glasretorte nach Graefe gefunden wurden. Eine solche Retorte ergibt stets weniger Öl als der Apparat von Fischer.

Wenn man annimmt, dass der entsprechende Ertrag im Aluminiumapparat etwa 62%—66% ausmacht, so wird der Ölertrag in allen Retorten etwa 45%—55% der organischen Substanz betragen. Bei 13% Feuchtigkeit ergibt das für den Rohschiefer einen Ölertrag von 17—20%.

Die Ölgewinnung in der Technik.

Aus den vorhergegangenen Betrachtungen über die thermische Zersetzung des Ölschiefers ergeben sich die Aufgabe und die Schwierigkeit der technischen Ölgewinnung. Die Aufgabe besteht darin, so viel wie möglich organische Substanz in Öl umzuwandeln und dabei so wenig als möglich Koks und gasförmige Produkte zu hinterlassen. Die Schwierigkeit besteht in der schnellen gleichmässigen Erwärmung grosser Schiefermengen unter Vermeidung der lästigen und für den Brennschiefer charakteristischen Asphaltbildung. Viele Öfen haben wegen dieser Schwierigkeit versagt, denn bei stehenden Öfen mit Aussenheizung behindert der klebrige Asphalt die Abwärtsbewegung der Füllung, bei liegenden Drehöfen aber bildet sich an den

Wänden eine dicke Asphaltkruste, die festbrennt und schliesslich jede Wärmezufuhr zum Ofeninhalt sperrt. Die Wände einer solchen Anlage glühen in der Regel durch. In der deutschen und englischen Steinkohlenindustrie verschwelt man bei der Halbverkokung nicht gerne backende Kohle, sondern sucht nach nicht backenden Sorten. Beim Kukersit ist eine solche Auswahl nicht möglich. Man kann höchstens reichere und ärmere Sorten unterscheiden, die aber beide mehr oder weniger leicht backen. Ein solches Backen kann man entweder mechanisch durch Kratzen oder durch Mischen des Schiefers mit dem beim Schwelprozess entstandenen Halbkoks vermeiden, oder durch Verwendung von Mischungen mit grösserem Aschengehalt. Das wirksamste Mittel besteht aber darin, den für die Asphaltbildung günstigen Zustand durch schnelles Erwärmen zu überschreiten und so den sich bildenden Asphalt gleich wieder zu Öl zu zersetzen. Dies wird bei Öfen mit innerer Heizung durch Dampf, Heiz- oder Destillationsabgase erreicht.

Die ersten Schwelversuche mit Schiefer in Estland wurden mit verkleinerten Nachbildungen schottischer Schwelöfen gemacht. Sie misslangen vollständig. Da die Öfen von aussen geheizt wurden und der Ölschiefer ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so mussten die äusseren, an den Wänden liegenden Füllungsschichten sehr stark und lange erhitzt werden, bevor die Wärme bis ins Innere drang. Dadurch wurde der Schiefer der gefährlichen Temperatur von 360°—410° zu lange ausgesetzt und es trat reichliche Asphaltausscheidung ein. Der Inhalt der Retorte bildete bald einen flüssigen Brei, der mit Eimern ausgeschöpft werden musste. So haben drei kleine stehende Retorten Fiasko erlitten. Später wurde eine grössere, liegende, rotierende Fusionsretorte bei der Grube von Wanamöis erprobt. Da man nun die Gefahr der Asphaltbildung kannte, wurde in den Ofen ein langer eiserner Schaber eingebaut, der von den rotierenden Schiefermassen mitgehoben werden und die an den Wänden ausgeschiedene Kruste beim Herunterfallen abkratzen sollte. Der Mechanismus erfüllte jedoch seine Aufgabe nicht: die Wände bedeckten sich doch bald mit einer dicken Asphaltschicht. Die Beheizung musste verstärkt werden und schliesslich brannten die Wände durch.

An diesen Misserfolgen erkannte man damals, dass Retorten mit Aussenbeheizung für die Destillation von Ölschiefer

nicht geeignet wären. Nun arbeiten aber die bei Gold-Fields aufgestellten Davidson-Retorten dank den starken Kratzern doch ganz zufriedenstellend und beweisen, dass auch die Aussenbeheizung bei gewissen Vorbedingungen möglich ist. Dafür versagten ebenda wieder die grossen 75-Tonnen-Öfen.

Die Schwelöfen der Staatlichen Brennschieferindustrie, Bauart Pintsch.

Während der Jahre 1921 bis 1925 arbeitete bei der Staatlichen Brennschieferindustrie ein Versuchsofen mit einem täglichen Durchsatz von 7 Tonnen. Seit 1925 besteht eine grosse Anlage mit einem Durchsatz von 200 Tonnen.

Zur Anlage gehören sechs Generatoren. Der obere Teil jedes Generators bildet den Schwelraum, der untere — den Verbrennungsraum für die Schwelrückstände. Beide Teile sind durch einen konischen Zwischenschacht miteinander verbunden. Oberhalb dieses Zwischenschachtes liegt der sogenannte Ringkanal, durch den alle Heizgase aus dem unteren Teil des Ofens in den Schwelraum dringen.

Der Schwelprozess verläuft folgendermassen. Der im Steinbrecher (2) zerkleinerte und in den Siebtrommeln (3) entsprechend gesiebte Ölschiefer wird vom Elevator (1) in den Bunker (5) gefördert. Von hier gelangt er nach nochmaligem Sieben in die elektrisch angetriebenen Laufkatzen (7). Mit deren Hilfe wird jeder Generator 4—5mal in der Stunde nachgefüllt. Im Schwelraum (8) sinkt der Schiefer langsam nach unten und wird dabei allmählich erwärmt. Bei einer Temperatur von 400° setzt die Ölbildung ein und die ausgeschiedenen Öldämpfe treten zusammen mit Wasserdampf und Heizgasen durch den Ölsumpf in den Kühler (13). Dort wird der grösste Teil der Öldämpfe kondensiert. Etwaige noch übrig gebliebene Teile des Öles werden im Exhaustor (14) und Teerscheider (15) abgefangen. Das Gemisch, das jetzt nur noch geringe Mengen von Leichtöldämpfen enthält, wird in den 3 Nachkühlern (16) auf 25° abgekühlt und in den sogenannten Benzinwäschern (19) mit Rohöl nachgewaschen.

Das in diesem Prozess gewonnene Öl-Wassergemisch wird in geräumigen Gefässen (23) bis zu 60° angewärmt, damit sich das Wasser recht vollständig abscheide, mit verdünnter Natronlauge neutralisiert (24) und nach nochmaligem Abscheiden des Waschwassers als fertiges Rohöl (27) in die Tanks weitergepumpt.

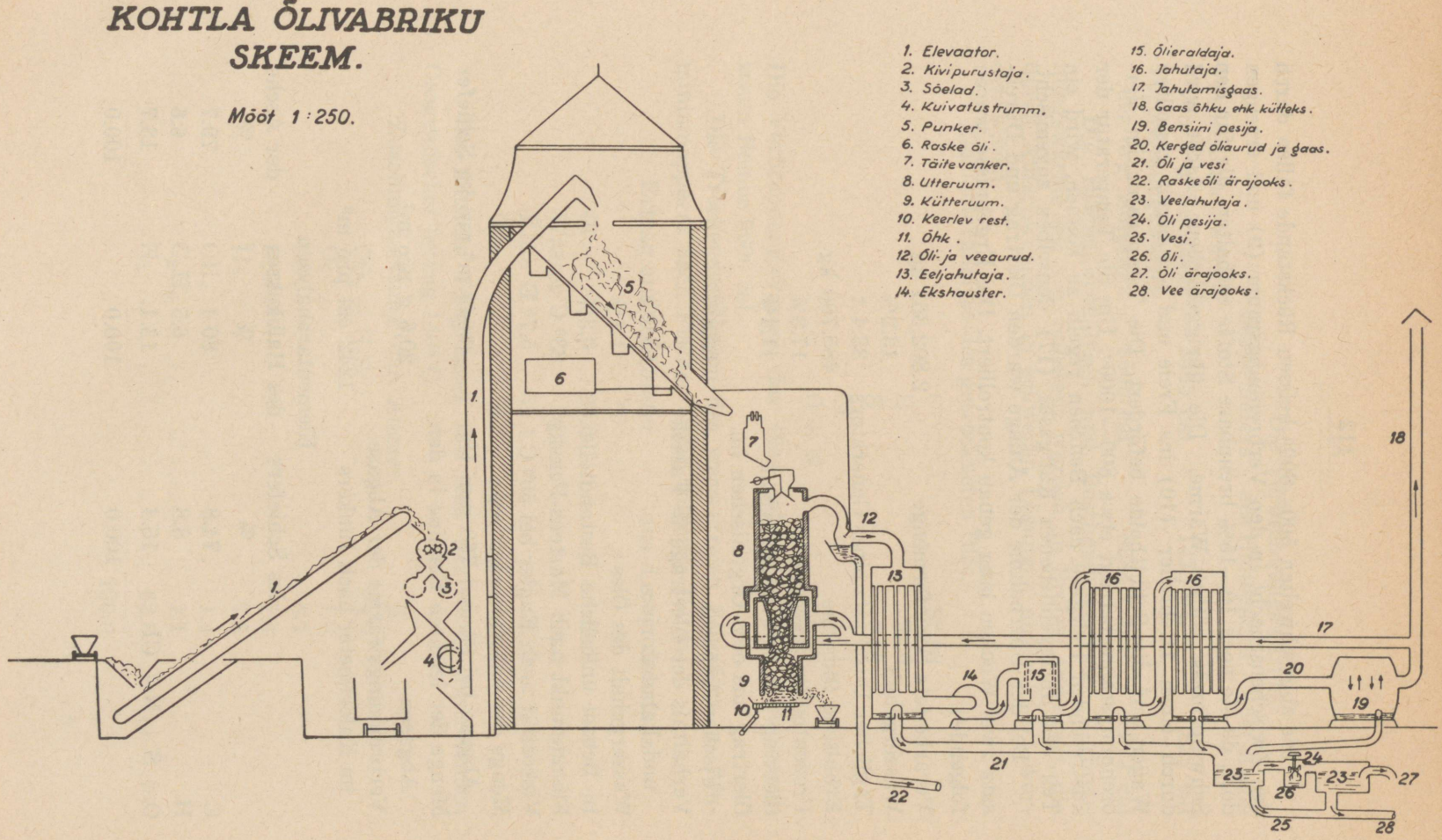


Abb. 18. Schematische Darstellung des Schwelprozesses in den P i n t s c h-Schwelöfen der Staatlichen Brennschieferindustrie (Ölfabrik Kohtla).

Die abgeschwelten 500—600° heissen Rückstände fallen durch den Zwischenschacht in den Verbrennungsraum (9) und erzeugen dort, da sie noch 10—15% brennbare Stoffe enthalten, die für den Schwelprozess nötige Wärme. Die übriggebliebene Asche wird durch einen Drehteller (10) ins Freie und mit bereit gestellten Wagen auf die Schutthalde befördert. Die Temperatur im Verbrennungsraum beträgt etwa 800—1000°. Um die Temperatur der austretenden Heizgase nach Belieben regeln zu können, wird ein Teil des übriggebliebenen Kaltgases (17) denselben zugemischt.

Bei der Übernahme der Anlage wurden Ölertrag und Durchsatz zwei Wochen lang genau kontrolliert. Die Ergebnisse waren folgende:

Verarbeitete Schiefermenge	2.802.361 kg
Wassergehalt	13.2%
Täglicher Durchsatz eines Generators	33.4 t
Erhaltene Ölmenge	485.760 kg
Prozentueller Ölertrag	17.3%
Ölertrag aus dem Organischen	41.4%
Ölertrag aus dem Organischen im Fischer-Apparat	60.8%
Verhältnis der Ölerträge in Fabrik und Laboratorium	68.0%
Wassergehalt des Öles	1.1%
In Benzol unlösliche Bestandteile	0.3%
Flammpunkt nach Martens-Pensky	83° C
Viskosität nach Engler bei 50° C	5.7° E
Menge der unkondensierbaren Abgase bei 0° und 760 mm Hg.	0.644 m³ pro kg Schiefer
Menge der leichten Benzine in den Abgasen	20,6 g pro m³
Verbrennungswärme der Abgase im Kalorimeter nach Junkers	1242 cal pro m³

	Elementaranalysen des Schiefers %	des Halbkokses %	der Asche %
C	74.8	80.4	79.7
H	8.8	6.5	6.6
O + S + N + Cl	16.4	13.1	13.7
	100.0	100.0	100.0

	Die Verbrennungswärme des Schiefers	des Halbkokses	der Asche
Verbrennungswärme von 1 g Substanz	3565 cal	1473 cal	821 cal
Verbrennungswärme der org. Substanz	8500 cal	8284 cal	8274 cal

Die Elementaranalysen und Bestimmungen der Verbrennungswärme der org. Substanz wurden an Proben angestellt, die durch Aufschwemmen in schweren Lösungen angereichert worden waren.

Elementaranalyse des getrockneten Öles.	%
C	82.98
H	9.66
S	0.89
Cl	0.21
O + N . . .	6.36

Die Verbrennungswärme des Öles betrug in der kalorimetrischen Bombe 9600 cal.

Die Trockendestillation des wasserfreien Schiefers im Aluminiumapparat nach Fischer ergab folgende Daten:

Ertrag aus d. Schiefer	%	aus d. org. Substanz %
Öl	29.3	60.8
Wasser	2.2	4.5
Koks	59.1	15.3
Gas	9.4	19.5

Die mittlere Temperatur des aus den Öfen austretenden Gasgemisches betrug 140° C.

Zusammensetzung der Abgase.	%
$CO_2 + H_2S$	18.0
O_2	1.0
CO	6.7
C_nH_m	1.4
H_2	7.8
CH_4	1.4
C_2H_6	1.1
N_2	62.6
	100.0

Bei dem Probebetrieb waren die Benzinwäscher noch nicht in Tätigkeit, daher die grosse Menge verlorengegangenen Benzins, die mit 20,6 g pro m^3 in 24 Stunden schon 2,5 Tonnen ausmacht. Das spez. Gewicht dieses Benzins betrug 0.73, seine Siedegrenze etwa 40°—120° C.

Die Analyse der Heizgase beim Eintritt in den Schwelraum ergab:

	%
CO_2	15.9
O_2	2.2
CO	6.2

Der zur Füllung der Retorten verwendete Ölschiefer, der beim Schwelprozess entstandene Halbkoks sowie die zurückgebliebene Asche wurden ebenfalls analysiert. Die mittleren Ergebnisse der 14 Probetage waren:

	Schiefer	Halbkoks	Asche
	%	%	%
Feuchtigkeit	13.2	—	—
CO_2	10.9	18.0	13.2
Mineralasche	34.3	62.4	75.7
Organische Stoffe	41.6	19.6	11.1
	100.0	100.0	100.0

Hieraus lässt sich die bei der Verschwelung von 100 kg Schiefer erhaltene Menge von Halbkoks und Asche errechnen wenn man annimmt, dass der Gehalt an Mineralasche in allen drei Produkten gleich sei.

Es ergibt sich auf 100 kg Ölschiefer:

	Schiefer	Halbkoks	Asche
	kg	kg	kg
Feuchtigkeit	13,2	—	—
CO_2	10,9	9,9	5,9
Mineralasche	34,3	34,3	34,3
Organische Stoffe	41,6	10,7	5,1
	100,0	54,9	45,3

An Hand dieser Zahlen können wir uns die Wärmebilanz der Pintsch'schen Schwelöfen nach den Angaben von 1926 folgendermassen vorstellen:

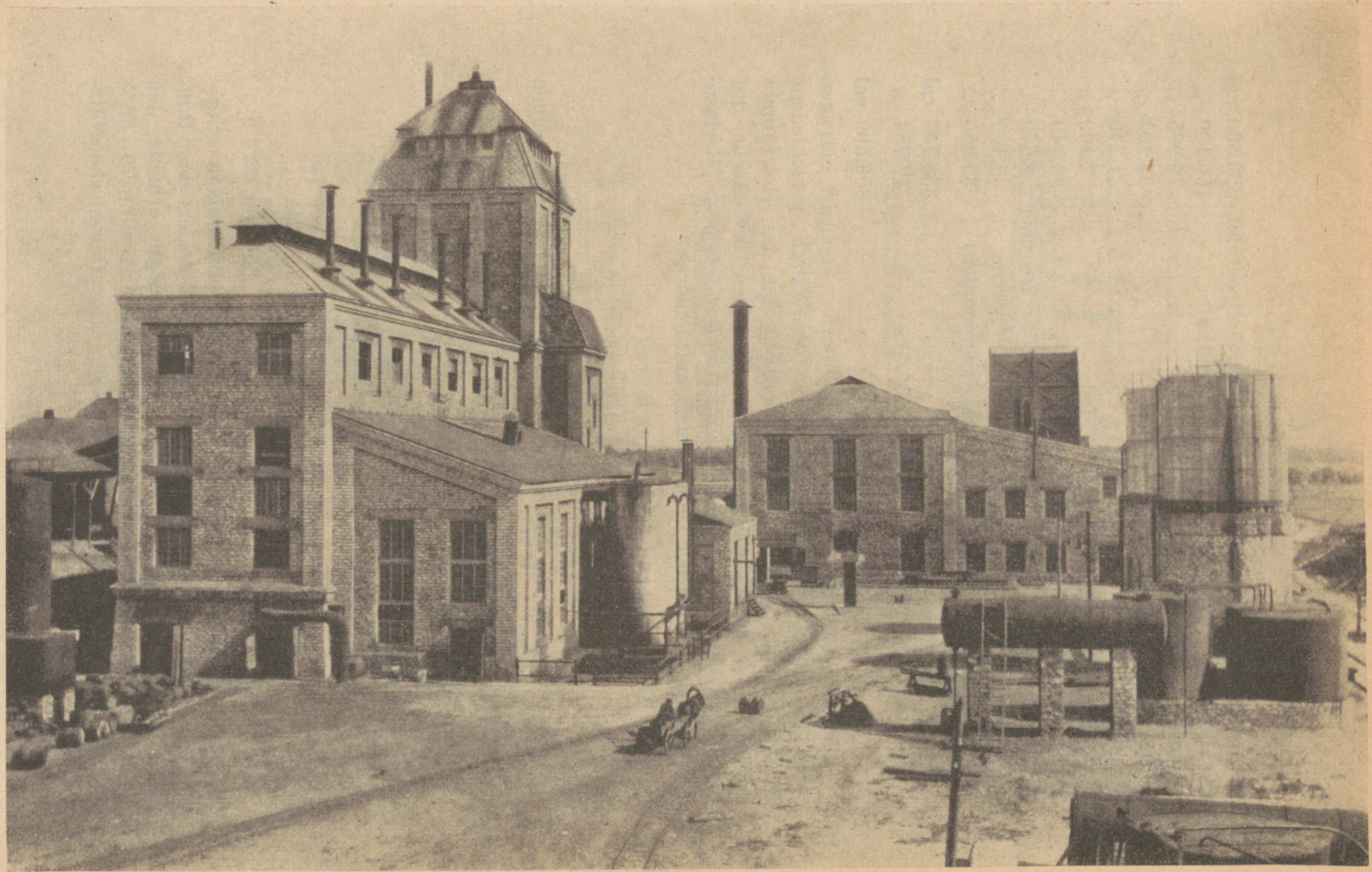


Abb. 19. Ansicht des staatlichen Betriebes.

Füllung der Retorten mit 13,2% Feuchtigkeit enthält	356.500	cal
Erhaltenes Öl (17,3 kg zu 9600 cal) enthält	166.100	„
Abgase (644 m^3 zu 1242) enthalten	79.985	„
Asche (45,3 kg zu 821 cal) enthält	37.191	„
Im heissen Öl fühlbare Wärme	1.210	„
In der heissen Asche fühlbare Wärme	2.100	„
Im heissen Gas fühlbare Wärme	3.740	„
Verdampfen des Wassers [13.2 kg zu (637 + 20) cal]	8.670	„
Für die Spaltung des $CaCO_3$ verbrauchte Wärme	5.100	„
Strahlungsverlust der Öfen (zu 10% angenommen)	35.650	„
	338.746	cal
Unbekannte Verluste (betragen 5%)	17.754	„
	356.500	cal

Die „unbekannten", nicht errechenbaren Verluste betragen somit 5% der Gesamtwärme und werden durch verschiedene Umstände herbeigeführt, wie z. B. Abkühlung des Heizraumes durch den eintretenden Dampf. Nachbrennen der Asche auf dem Drehteller, Löschen der heissen Asche mit Wasser, Verluste an Gas beim Füllen der Generatoren und anderes.

Der Wirkungsgrad der Anlage betrug

auf das gewonnene Öl bezogen	46,6%
auf Öl und Abgas bezogen	72,5%

Die Wärmebilanz für den Schwelraum allein zeigte einen recht grossen Fehlbetrag an Wärme.

Aufgewendet sind 100 kg Schiefer mit 356.500 cal.

Erhalten sind:

als Öl	166.100	cal
als Halbkoks (54,9 kg zu 1473 cal.)	80.868	„
als Abgas (90% seiner Gesamtwärme)	71.987	„
	318.955	cal
Fehlbetrag 10,5%	37.545	„
	356.500	cal

Später wurde im Betrieb eine weitere Siebanlage eingebaut, mit der das Schieferklein bei dem Austritt aus dem Bunker nochmals abgesiebt wurde. Diese Anlage erhöhte den Wirkungsgrad der Ölfabrik, so dass jetzt der Ölgewinn 70—75% des Ertrages im Laboratorium beträgt. Der thermische Nutz-

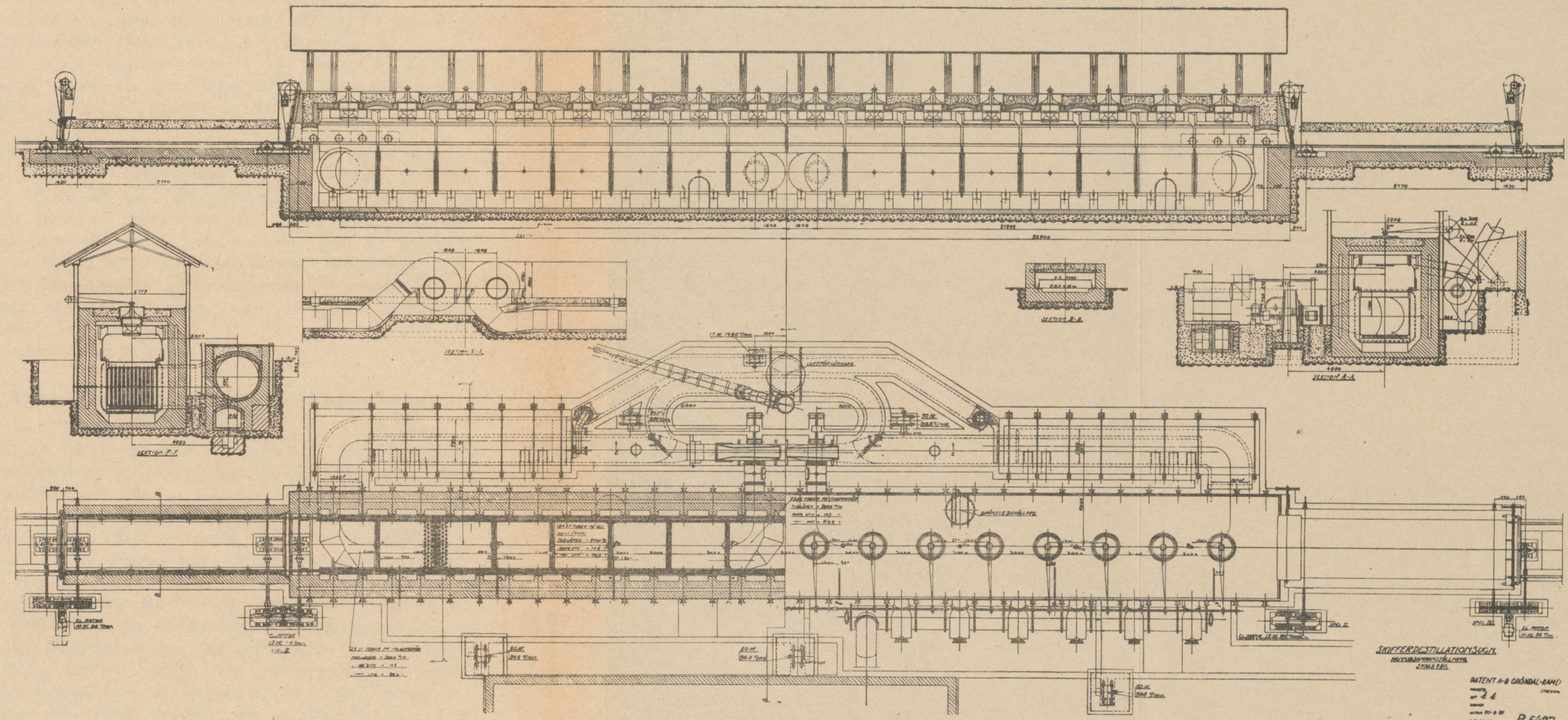
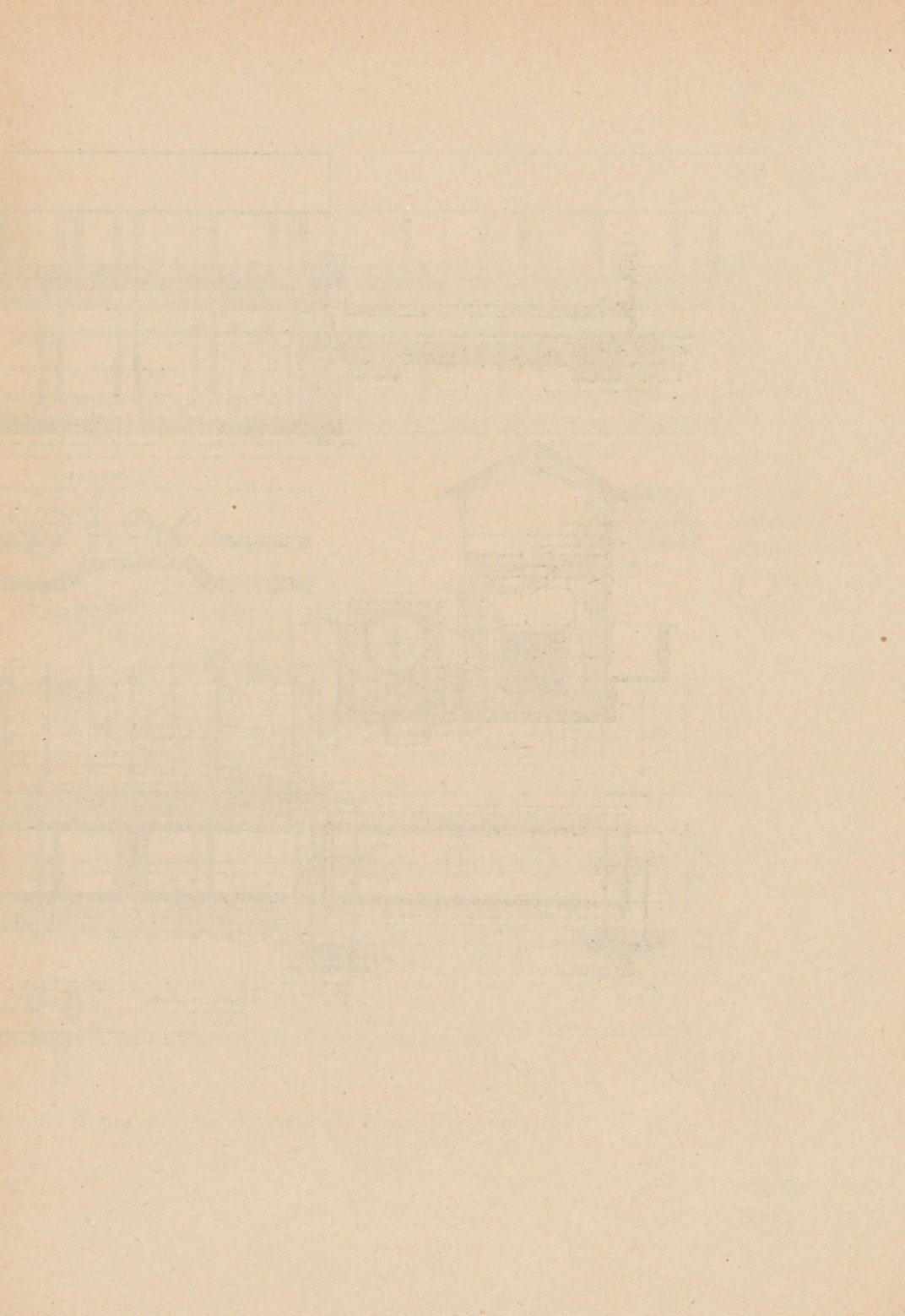


Abb. 20. Der Tunnelofen des estländischen Ölschieferkonsortiums.



effekt der Schwelanlage stieg damit auf 75%. Auch der Durchsatz vergrösserte sich und beträgt schon 35—37 Tonnen.

Eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrades brachten die Benzinwäscher mit sich. In ihnen wird das Rohöl um 5—10% seiner ursprünglichen Menge mit Leichtöl angereichert.

Die für die Verschwelung von 1 kg Ölschiefer benötigte Wärmemenge beträgt bei den Pintsch'schen Generatoren etwa 190 cal (siehe Seite 69). Ein Tunnelofen benötigt etwa 350 bis 450 cal.

Die Vorteile der hier beschriebenen Öfen liegen in ihrer einfachen Bau- und Arbeitsweise. Ihre Nachteile bestehen darin, dass ihr Inhalt bei ungleichmässiger Aufschüttung und verschieden grossen Schieferstücken leicht backt. Hierbei gehen die langsam erwärmten Teile in Asphalt über und gelangen unverschwelt in den unteren Generatorraum. Ausserdem erfordern die von den Abgasen mitgenommenen Benzindämpfe eine Erweiterung der Waschanlagen, wenn man sie vollständig gewinnen will.

Das Schwelwasser enthält 0,32% NH_3.

Die Anlage des estländischen Ölschieferkonsortiums in Sillamäe [1]).

Die Anlage ist auf der Abb. 20 dargestellt. Der Schwelofen ist ein Tunnelofen von ca. 50 m Länge, mit einer Eintrittskammer und Austrittskammer von je ca 11 m Länge, welche durch Schleusentore von der Aussenluft und voneinander getrennt sind.

Durch den Ofen führt ein Gleis von 2700 mm Spurweite, auf welchem flache Wagen mit durchbrochenem Boden und seitlichem Sandabschluss von 2700 mm Breite, 2500 mm Länge und 300 mm Schütthöhe den Ofen durchwandern. Jeder Wagen enthält ca 1500 kg Schiefer. Im Schwelraum haben zwanzig Wagen Platz, in der Vorkammer und Austrittskammer je vier Wagen. Im Schwelofen beträgt folglich die Schiefercharge bei voller Füllung der Wagen bis zu 30 Tonnen Schiefer, und können bei 2½-stündiger Schwelzeit maximal bis zu 288 Tonnen in 24 Stunden durchgesetzt werden. Dieses geschieht so, dass jede halbe Stunde je vier Wagen aus der Austrittskammer austreten, die Wagenreihe im Schwelofen um vier Wagen vorwärts

[1]) Nach R. Zeidler. „Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers."

geschoben wird und vier Wagen in die Austrittskammer eintreten, worauf aus der Eintrittskammer vier Wagen in den Schwelofen und vier neue Wagen in die Eintrittskammer geschoben werden.

Der Vorschub der Wagen geschieht durch elektrisch angetriebene Zahnräder, welche in Zahnstangen am Boden der Wagen eingreifen.

Die Beheizung erfolgt durch zwei getrennte Stränge von Heizkörpern, welche unter den Wagen angeordnet sind. Die Heizkörper haben einen rechteckigen Querschnitt von 2500 mm Breite bei 2000 mm Höhe und sind aus starkem Blech genietet und untereinander durch Kompensatoren verbunden. In jedem Heizkörper sind vertikale Rohre von 95 mm innerem Durchmesser eingewalzt, durch welche die zirkulierenden Schwelddämpfe ziehen. Die Heizgase ziehen durch die verbundenen Heizkörper und umspülen die Rohre von aussen. Die Gesamtheizfläche der Heizkörper beträgt ca. 1600 m^2. Die den beiden Feuerungen nächstgelegenen Heizkörper sind aus feuerfestem rostfreiem Stahl hergestellt.

Der Ofen hat einen Aussenmantel aus zusammengeschweissten Blechen und ist von der Aussenluft vollständig isoliert. Beim Eintritt und Austritt der Heizgase in den und aus dem Ofen sind Krümmer als Heizkörper angeordnet, welche ebenfalls an den Aussenmantel geschweisst sind und eine vollständige Isolierung der Heizgase von den Schwelgasen herbeiführen.

Die Beheizung erfolgt in der ersten Hälfte des Ofens im Gleichstrome der Heizgase und des Schiefers, in der zweiten Hälfte im Gegenstrome. In der Mitte des Ofens saugen zwei Exhaustoren die Heizgase aus den Heizkörpern und jagen sie zum grösseren Teil als Rücklaufgas zurück in die Feuerungen, um hier die erwünschte Temperatur zu erhalten, während jener Teil der Heizgase, welcher in den Feuerungen hinzukommt, durch einen Ljungström-Luftvorwärmer in den Trockenofen für Nodulen mit ca. 170—200° aus dem Kreislaufe austritt.

Die zwei Feuerungen bestehen aus langgestreckten horizontalen Kammern von kreisförmigem Querschnitt, welche längs des Ofens angeordnet sind, und werden mit dem permanenten Schwelgase, vorgewärmter Luft und etwas Öl beheitzt, da das Schwelgas nicht vollkommen für die Beheizung ausreicht. Aus

den Rücklaufkanälen treten die Rücklaufgase in die Feuerungen durch seitlich im Boden der Feuerungen offen gelassene Schlitze ein und mischen sich mit den frischen Heizgasen in einem solchen Verhältnis, dass sich die erwünschte Temperatur bildet. Die Heizgase treten in die Heizkörper aus der ersten Feuerung mit ca. 800—900° ein, aus der zweiten Feuerung mit ca. 600—700° und treten in der Mitte mit ca. 450—500° aus. Dank dem Prinzip der Rücklauffeuerung und der Anwendung eines Luftvorwärmers können die Temperaturen beliebig eingestellt werden und beträgt demnach der Essenverlust nicht über 10%.

In die Decke des Ofens sind sechzehn Zirkulationsventilatoren eingebaut mit einer Leistung von je ca. 8,33 m^3 pro Sekunde, welche die sich bildenden Schweldämpfe einschliesslich des durch Trocknung des Schiefers sowie durch die Schwelung gebildeten Wasserdampfes durch die Heizkörperrohre und die Schieferwagen von unten nach oben und zurück unter die Heizkörper einen Kreislauf vollführen lassen und die Wärme der Heizkörper auf diese Weise dem Schiefer übertragen. Pro Quadratmeter Wagenfläche kommen somit ca. 1 m^3 zirkulierende Schweldämpfe pro Sekunde: doch kann die Intensität des Kreislaufes noch auf ca. 1,5 m^3 pro 1 m^2 Rostfläche vergrössert werden, ohne dass der Kraftverbrauch allzu sehr wächst. Der Kraftverbrauch beträgt pro Ventilator ca. 3—4 PS.

Die ausgeschwelten Kokswagen werden gelöscht, auf einen fahrbaren Kipper gekippt und auf die Umlaufgeleise geschoben, um den Kreislauf durch den Ofen von neuem zu beginnen.

Der Koks enthält noch ca. 600—800 WE. pro 1 kg Schiefer und soll des weiteren, warm wie er aus dem Ofen kommt, in Generatoren vergast werden, wobei nach Abzug der Verluste ca. 450—500 WE. pro 1 kg Schiefer disponibel werden und ausreichen dürften, um den Wärmeaufwand des Ofens zu decken.

Die Kondensation besteht aus einer Vorlage, in welche sechs seitliche Austrittsrohre aus dem letzten Drittel des Ofens münden und welche nach Belieben durch Ölabschluss geschlossen oder geöffnet werden können.

Die mit ca. 500° in die Vorlage am Ende des Ofens austretenden Schwelprodukte gelangen mit ca. 300° in den Rieselkühler, in welchem die Temperatur bis ca. 150° sinkt und welcher den Zweck hat das Schweröl niederzuschlagen. Der Kühler hat Raschigringfüllung, durch welche die Schwelgase aufsteigen

und durch auf ca. 100° in einem Ölkühler gekühltes Schweröl berieselt werden.

Die Dämpfe gelangen aus dem Rieselkühler in einen Theissenwäscher, in welchem der Schwerölnebel mechanisch durch Zentrifugalkraft ausgeschieden wird, und durch einen Tropfenfänger mit ca. 125° in die Wasserröhrenkühler.

Das im Theissenapparat und im Tropfenfänger niedergeschlagene Schweröl enthält schon einige Spuren von Wasser und Benzin und muss erst als Rieselöl den Rieselkühler passieren, um wasserfrei und benzinfrei aus dem Rieselkühler als Schweröl mit ca. 200° auszutreten. Im Rieselkühler und Theissenwäscher werden ca. $^2/_3$ des Gesamtrohöles niedergeschlagen.

In zwei nachfolgenden Wasserröhrenkühlern wird das Leichtöl und das Schwelwasser nebst der Feuchtigkeit niedergeschlagen und trennt sich das Leichtöl, welches ein spez. Gewicht von ca. 0,8—0,82 hat, leicht vom Wasser. In diesem Leichtöle ist das gesamte Benzin konzentriert und es enthält normalerweise 60—80% Fraktionen unter 200°.

Die auf die Wassertemperatur abgekühlten Schwelgase streichen darauf durch einen Ströderwäscher und eine gewöhnliche Waschkolonne im Gegenstrome zu dem Waschöle, welches, in den Wäscher oben eingespritzt, aus dem Ströderwäscher angereichert austritt und das Gasbenzin mit sich führt.

Ein Gasgebläse treibt das permanente Gas zu den Ofenfeuerungen.

Bei den gegebenen Verhältnissen ist eine normale Leistung von 240—270 Tonnen pro 24 Stunden erreicht worden, welche 1. von der Schwelzeit, die 2½ Stunden betragen musste um die grösseren, über 100 mm grossen Schieferstücke durchzuschwelen, und 2. von dem Füllungsgrade der Wagen, von denen namentlich die mit Nodulen gefüllten Wagen nicht immer ganz voll waren, abhängig ist.

Das Schwelgas enthält je nachdem, ob schonend oder weniger schonend geschwelt wird, ob organreicherer oder -ärmerer Schiefer zur Anwendung kommt, pro 1 kg feuchten Schiefer zwischen 200 und 500 WE. Im Durchschnitt kann man mit ca. 300 WE. rechnen. Es fehlen also durchschnittlich bei einem Wärmebedarf von ca 400 WE. und bei einigermassen schonender Schwelung ca. 100 WE. im Gase, welche durch Zuheizung mit ca. 1—1,5% Öl zu ersetzen sind. Tatsächlich hat der

Betrieb erwiesen, dass bei voller Leistung des Ofens je nach der Jahreszeit nur 1,0—2,0% vom allerschwersten Öle zugeheizt werden müssen. Bei nicht voller Leistung des Ofens, feuchterem Schiefer, nicht voller Ausnutzung des Gases, — was in Ermangelung eines ausgleichenden Gasholders manchmal vorkam, — stieg, natürlich, der Ölverbrauch bisweilen auf 3—4%.

Technisch kann der Ofen seiner Konstruktion nach etwa 3—4 Wochen lang ununterbrochen arbeiten, und ist daher jeden Monat ein Stillstand von 3—4 Tagen erforderlich, um die Rohre und die Ventilatoren von dem sich in ihnen ansetzenden Koks zu reinigen.

Weitgehende Versuche und Untersuchungen nach verschiedenen Richtungen hin haben erwiesen, dass die Gasbenzingewinnung durch grosse Mengen Waschöl jedenfalls unter den gegebenen Verhältnissen die rationellste und wirtschaftlichste Methode darstellt.

Eine künstliche Kühlung bis zu —10° oder —20° dürfte jedoch für die Kondensation des aus dem Waschöle abgetriebenen Gasbenzines durchaus angebracht sein, worauf das Gasbenzin so rasch wie möglich, noch in kaltem Zustande, mit Ölbenzin gemischt werden müsste, damit seine Verluste beim weiteren Lagern möglichst vermindert würden.

Kraftbedarf der Anlage:

1.	Zerkleinerung, Aufbereitung und Nodulisierung	27 KW
2.	Schwelung:	
	Zirkulationsventilatoren	40 „
	Exhaustoren	72 „
3.	Kondensation	17 „
4.	Entbenzinierung und Raffinierung .	8 „
5.	Bitumenblaseanlage	12 „
6.	Pumpwerk und Trommelwerkstatt .	13 „
7.	Reparaturwerkstatt	14 „
8.	Beleuchtung	15 „
	Summa . . .	218 KW

Der Kraftverbrauch der Schwelung beträgt folglich pro Tonne Schiefer ca. 10—11 KW-Std., — darunter die Zirkulation ca. 4 KW-Std., der Kraftverbrauch der ganzen Anlage — ca. 20—22 KW-Std.

Die Ölausbeuten betrugen beim Dauerbetriebe ca. 19%. Eine Rekordausbeute von 22% Öl während 14 Betriebstagen ist von R. Zeidler in seinem Buche beschrieben und diese letztgenannte Zahl liegt allen seinen Kalkulationen des zukünftigen Betriebes zugrunde.

Tunnelofen der A/G „Kiviõli". Estn. Steinöl A./G. in Kiviõli.

Abb. 20. zeigt das Gesamtbild der Anlage. Der Schiefer gelangt aus den Gruben zuerst in eine Brech- und Siebanlage, wo der Schiefer durch Schüttelsiebe in drei Sorten geteilt wird und

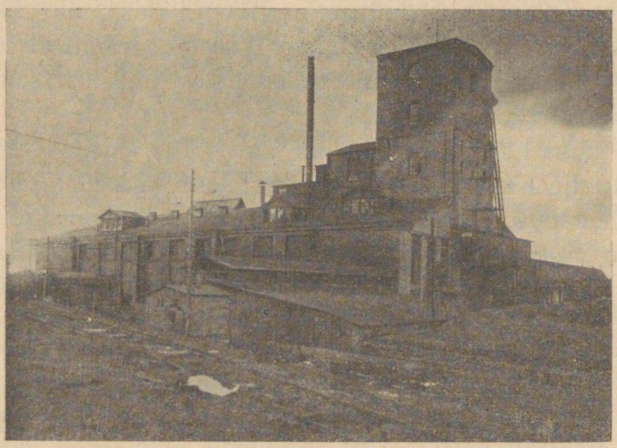


Abb. 20. Schwelanlage in Kiviõli.

zwar: in Stückschiefer von 25—75 mm (60%), in Nusschiefer von 10—25 mm (15%) und in Feinschiefer unter 10 mm (25%). Die Schwelwagen (2 × 1,2 × 1,2 m, Abb. 21) werden mit Stück- und Nusschiefer proportional bis zu einer Höhe von 1 Meter gefüllt.

Der eigentliche Schwelkanal (Abb. 23) besteht aus einem Eisenrohr von ca. 2,0 Meter Durchmesser und 8 mm Wandstärke (Schnitt nach AB, JK, und LM), Durch drei Schleusen U wird der Kanal in drei Abteilungen geteilt (Schnitt AB) und zwar in einen 13 Meter langen Trockenraum, 26 Meter langen Schwelraum und 5,50 Meter langen Löschraum. Die einzelnen Abteilungen werden durch pneumatisch eingerückte Schleusen U abgedichtet, welche die Bewegung der Wagen längs dem Tunnel gestatten ohne dass

Gase aus einer Abteilung in die andere gelangen können. Die Wagen sind mit je 2 Stutzen versehen, denen am Kanalboden ebensolche Stutzen entsprechen.

Die Ventilatoren S — von je 20 PS — befinden sich unter den einzelnen Wagen (Abb. 22). Sie saugen aus dem Tunnel das Gasgemisch ab, saugen es durch röhrenförmige Überhitzer, welche in einem besonderen, dem Tunnel parallellaufenden Korridor angebracht sind, und blasen es in die Wagen ein. Die Röhren der am meisten beanspruchten Heizelemente bestehen aus rostfreiem Stahl (Abb. 23, Schnitt nach AB JK).

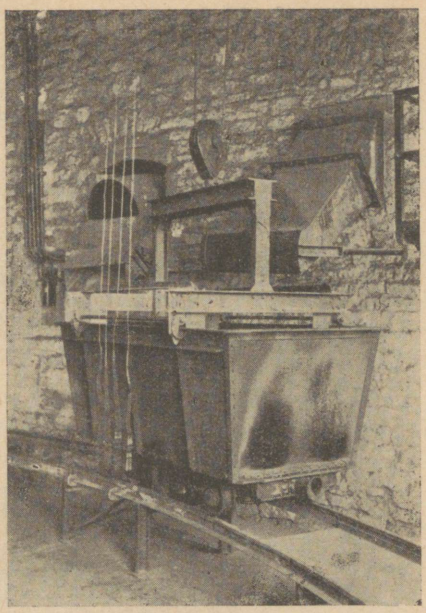


Abb. 21. Die Beschickung des Wagens.

Im Trockenraum (Abb. 23) wird jeder Wagen ebenso von einem besonderen Ventilator bedient (Schnitt nach LM). Der Ventilator saugt von unten den Wasserdampf aus dem Wagen, zieht ihn durch einen Überhitzer und treibt ihn in den Tunnel über



Abb. 22. Zugang zu den Ventilatoren.

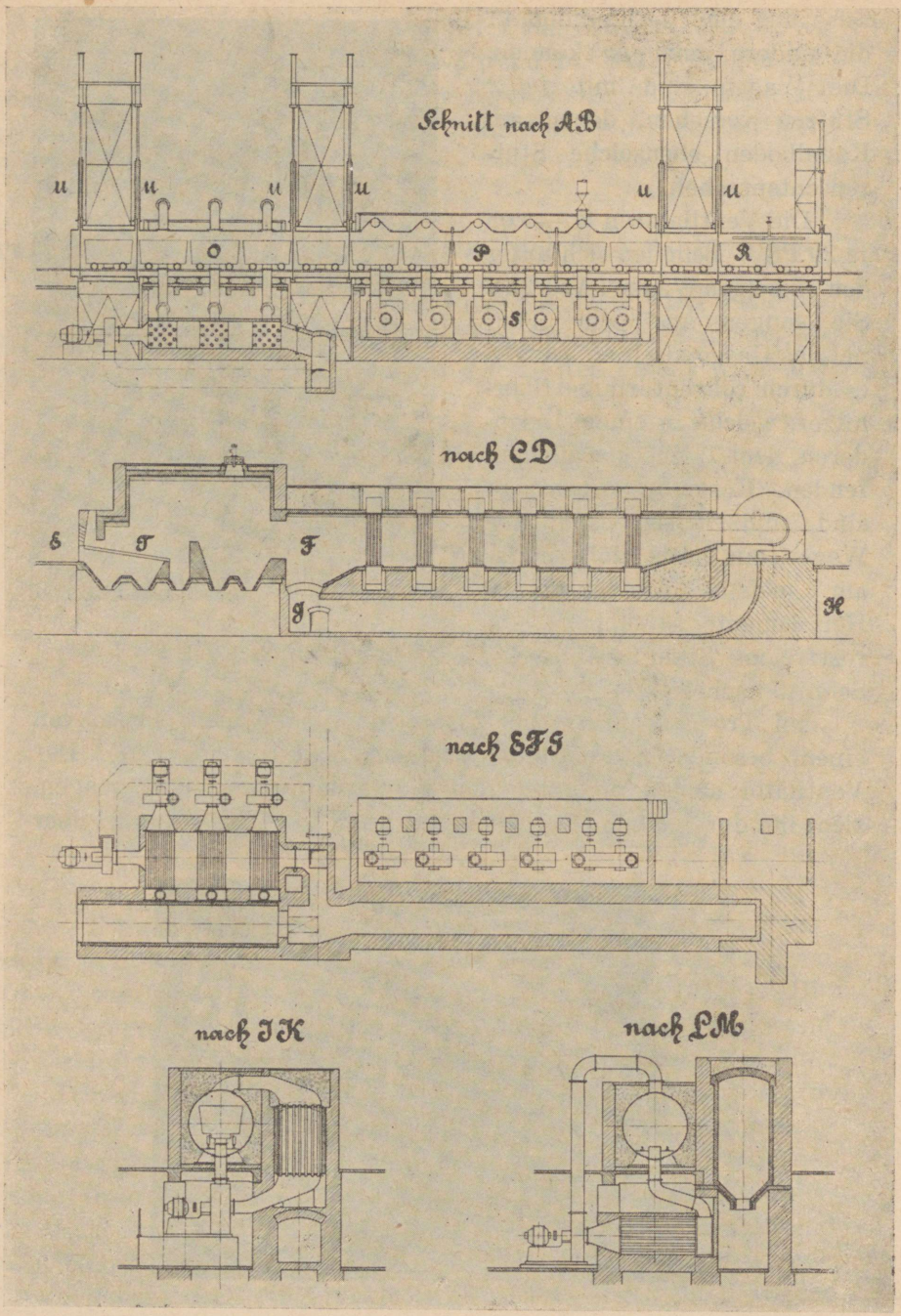


Abb. 23. Schnitte zur Anlage der A/G „Kiviõli".

dem Wagen. Die Überhitzer des Trockenraumes sind in einem besonderen Korridor unter dem Tunnel aufgestellt.

Die Heizung aller Überhitzer wird durch die Heizgase der neben der Trockenabteilung erbauten Feuerungsanlage geleistet (Abb. 23. Schnitt nach CD, nach EFG und nach LM). Aus der Feuerung werden die Heizgase durch den Korridor mit den Überhitzern der Destillationsabteilung von dem Hauptventilator, der sich am Ausgangsende des Ofens befindet angesaugt (Schnitt nach CD). Der Ventilator treibt die Gase durch einen unter dem Korridor mit den Überhitzern befindlichen Kanal wieder zurück (Schnitt nach CD und EFG und JK). Am Ende des Kanals teilen sich die Gase in zwei Ströme (Schnitt nach CD und EFG), von denen einer in eine besondere Kammer zwischen Feuerungsanlage und Korridor der Überhitzer tritt, wo er sich mit heissen Heizgasen vermengt und vom Hauptventilator von neuem durch die Überhitzer gesaugt wird, — während der andere Gasstrom von einem besonderen Exhaustor in den Überhitzerkorridor des Trockenraumes abgesaugt (Schnitt nach EFG) und dann in den Rauchfang abgestossen wird.

Die Feuerung ist für Feinschiefer eingerichtet, welcher auf einem Wanderrost T verbrannt wird. Es wird ca. 10% Feinschiefer mit 15 bis 20% Wassergehalt verfeuert, ausserdem das entbenzinierte permanente Schwelgas in einer Menge von 25—30 m^3 per Tonne mit 7000 cal/m^3.

Der zu verschwelende Schiefer gelangt zuerst in den Trockenraum O (Abb. 23, Schnitt AB und 24) (5 Wagen) daraus werden die Wagen einzeln alle 12—13 Minuten in den Schwelraum geschleust. Im Schwelraum P befinden sich 10 Wagen. Die Schweldauer beträgt ca. 2 Stunden. Die ausge-

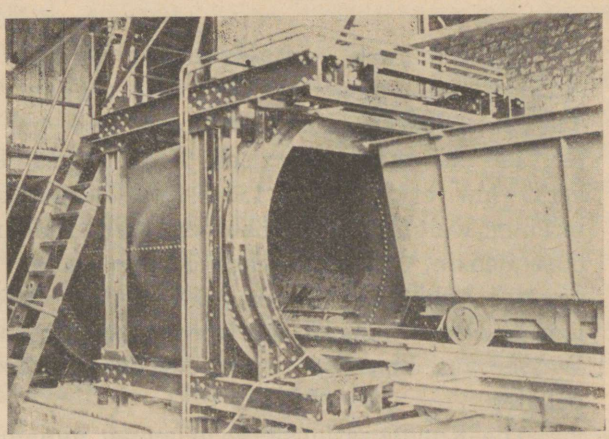


Abb. 24. Eintritt des Wagens in den Schwelofen.

schwelten Wagen werden dann in dem Löschraum R mit Wasser gelöscht und ausgeschleust. Der Rückstand wird auf die Halde abtransportiert. Die 2 Öfen besassen einen Gesamtdurchsatz von 425 bis 450 Tonnen pro 24 Stunden. Der Durchsatz ist aber im letzten Jahre dank dem Einbau eines Vortrockners wesentlich vergrössert worden.

Der Ofen kann monatlich 25—27 Tage in Betrieb sein. Pro Ofen und Schicht sind 12 Arbeiter beschäftigt.

Die Ölausbeute beträgt auf grubenfeuchten Schiefer berechnet 19—21%.

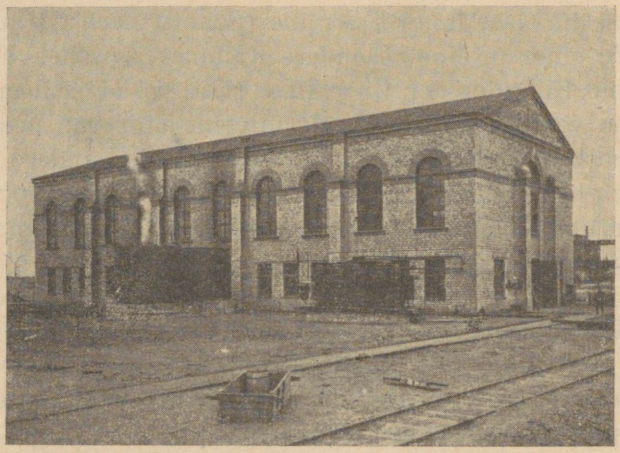


Abb. 25. Die Raffinerie und Gasbenzingewinnungsanlage.

Die Öldämpfe gelangen zuerst in eine Röhrenbatterie, die als Luftkühler dient; hier wird Öl von sp. Gew. 1,03 erhalten, das kein Wasser enthält. Weiter folgt ein kleiner Wasserkühler, der ein noch praktisch benzinfreies Kondensat mit dem spez. Gew. etwas unter 1,0 liefert. Darauf gelangen die Dämpfe in einen weiteren Wasserkühler: hier erhält man ein Öl mit ca. 50% Benzin, und schliesslich gelangen sie in einen Wasserkühler, der das Rohbenzin mit ca. 90% Benzin liefert. Die abfliessenden Kondensationswässer werden zusammen mit dem ölhaltigen Wasser aus dem Löschraum des Schwelofens in eine Fanggrube geleitet.

Die Kondensationsgase gelangen nun in die Gasbenzingewinnungsanlage (Abb. 25). Die Gase werden durch eine

Ammoniakkältemaschine (mit Chlorkalziumlauge als Kühlmittel) auf —15° abgekühlt, wobei ein Teil des Gasbenzins sich abscheidet (bis 100° siedend). Die kalten Gase werden darauf mit ebenfalls auf —5° abgekühltem Waschöl in einer Batterie von Türmen gewaschen. Als Waschöl dient der Entbenzinierungsrückstand des ursprünglich 50% enthaltenden Leichtöles. An Gasbenzin wird 0,8—1,0% vom Schiefer erhalten, etwa 40% davon durch Waschöl, der Rest durch Ausfrieren.

Entbenzinierung. Die Entbenzinierung geschieht in einem Abtreiber. Der Dampfverbrauch beträgt 2,8 Tonnen pro Tonne Rohbenzin.

Es ist interessant, hier zu vermerken, dass die Öle aus Pintschretorten und aus den beiden beschriebenen Tunnelöfen in ihrer chemischen Natur nicht identisch sind. Obgleich alle Brennschieferöle durch Kracken aus dem organischen Anteile entstanden sind, so ist doch das Öl aus den Pintschretorten nur einmaligem Kracken unterworfen gewesen, während die Öle aus den Tunnelöfen ein wiederholtes Kracken in den Überhitzerröhren erlitten haben und dadurch stärker aromatisiert sind.

Die Bamag-Meguine-Retorte[1]).

Diese Retorte besteht aus einem sich rasch drehenden Zylinder, an dessen Innenwand der fein gemahlene Schiefer durch die Zentrifugalkraft in einer etwa 4 cm starken Schicht angedrückt wird und durch einen anderen konzentrischen Zylinder von geringerem Durchmesser mit Schraubenwindungen an der ässeren Haut, welcher etwas langsamer rotiert, heruntergeschraubt wird. Die Beheizung geschieht von aussen, von oben nach unten, im Gleichstrome, und die Schwelprodukte werden nach innen abgezogen. Die Versuchsretorte hatte eine tägliche Leistung von ca. 5 Tonnen Staubkohle. Es wurde ein ziemlich verwitterter Schiefer aus den Gruben der Estnischen Steinöl A/G zu den Versuchen verwendet (51% Öl aus der organischen Substanz). Der Schiefer backte darum auch wenig an die Retortenwände an. Die Leistung betrug bei trockenem Schiefer mit 2,3% Feuchtigkeit bis zu 38 kg pro 1 m² und Stunde, bei 10,6% Wassergehalt — 21 kg pro Stunde. Die Retorte lieferte 69—74% der Fischerausbeute.

[1]) Nach R. Zeidler. Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers. In Estland ist eine solche Retorte nicht aufgebaut.

Die Resultate von sieben Versuchen sind in der folgenden Tabelle kurz zusammengefasst:

Versuche	A	B	C	D	E	F	G
Organische Substanz des Schiefers in %	46,9	46,9	47,7	48,0	48,2	46,6	49,3
Fischerausbeute auf die org. Substanz berechnet %	52,8	52,8	51,8	53,0	51,8	51,5	51,5
Feuchtigkeit des Schiefers %	2,3	3,3	4,4	3,9	10,6	10,6	10,6
Durchsatz pro 24 Std. kg	4672	4379	4347	4110	3521	2868	2880
pro 1 m² u. Stunde kg	38	35,3	35	31,5	23,7	21,4	21
Gesamtöl %	18,1	18,2	17,0	18,3	18,2	17,4	21,5
Darunter:							
Gasbenzin %	1,5	1,5	1,6	1,2	1,5	1,5	1,5
Ölbenzin %	3,6	4,3	3,3	3,5	3,7	3,3	3,1
Gesamtölausbeute in % der Fischerausbeute	73,0	74,0	69,0	72,0	73,0	72,5	84,5
Schwelgas Liter pro kg	84,2	92,0	82,0	80,5	119	150	144
Oberer Heizwert des Gases	6805	7044	6500	6511	6256	6975	7745
Koksausbeute %	60,0	60,0	59,5	59,5	59,5	56,0	54,5
Koksausbeute d. Fischerschwelung %	65,2	65,2	65,2	65,0	65,0	66,0	65,4
Heizwert des Kokses	1448	1448	1888	1888	1444	1444	1444
Staubgehalt des Öls %	0,67	0,11	0,23	0,34	0,27	0,33	0,01

Die Davidson'sche Drehretorte.

Die Davidson'sche Drehretorte (Abb. 27) besteht aus einem geneigten Stahlzylinder a von 4 Fuss Durchmesser und 75 Fuss

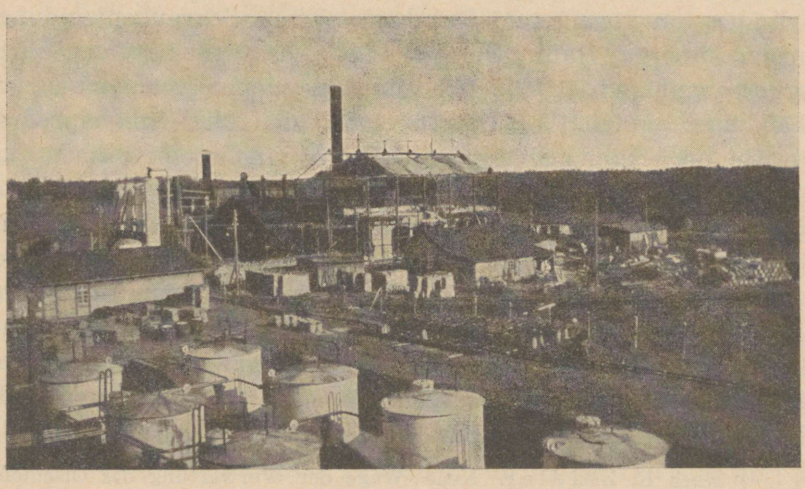


Abb. 26. Anlage der Gold-Fields.

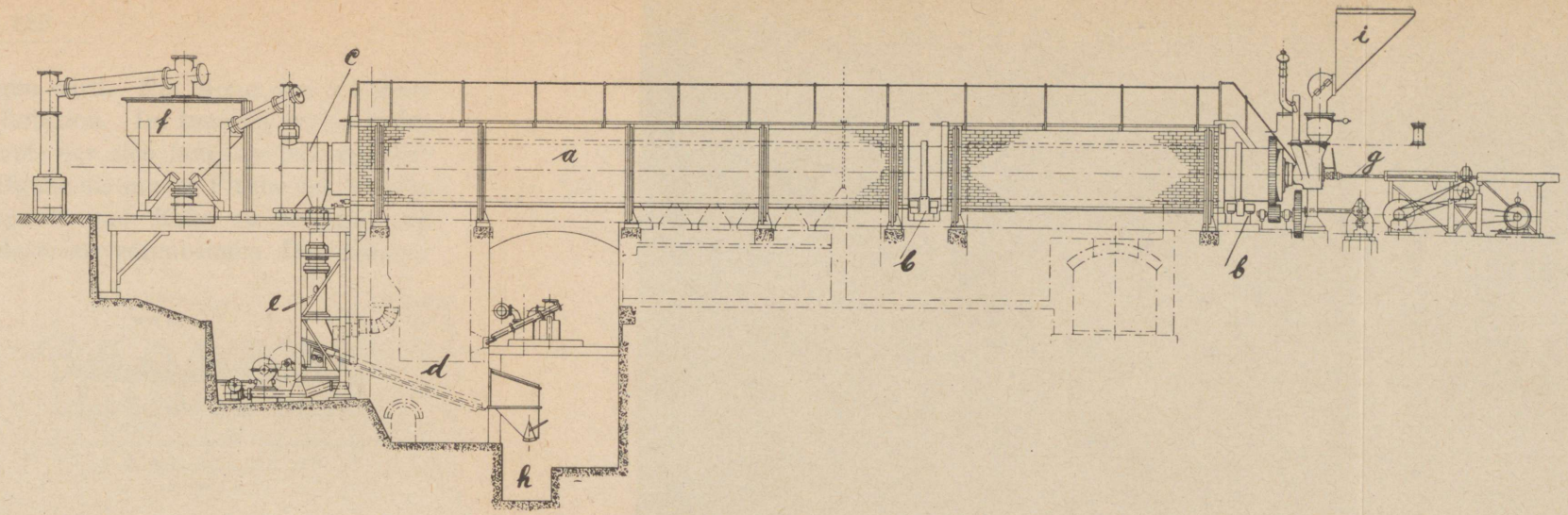


Abb. 27. Die Davidson'sche Drehretorte.

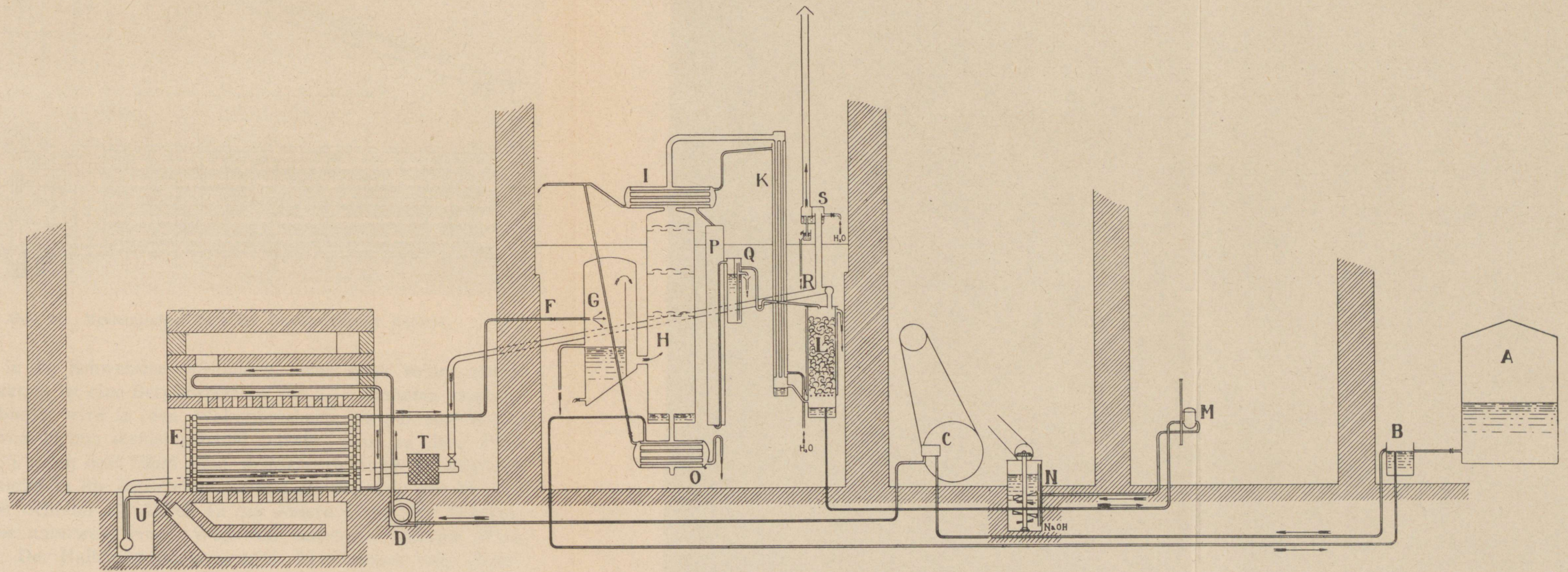


Abb. 31. Kracken des Brennschieferöls im Staatlichen Betriebe. Schema der Krackvorrichtung.

Länge, der von Rollen b getragen wird. Ein Motor von 5 PS am Beschickungsende besorgt die Rotation. Im Inneren ist ein Schaber g (Abb. 27 u. 29) eingebaut, der sich langsam hin und her bewegt. Er hat die wichtige Aufgabe die innere Fläche der Retorte von dem daranhaftenden Asphalt und Koks zu reinigen und dadurch dem Anbrennen des Materials vorzubeugen. Der Schaber

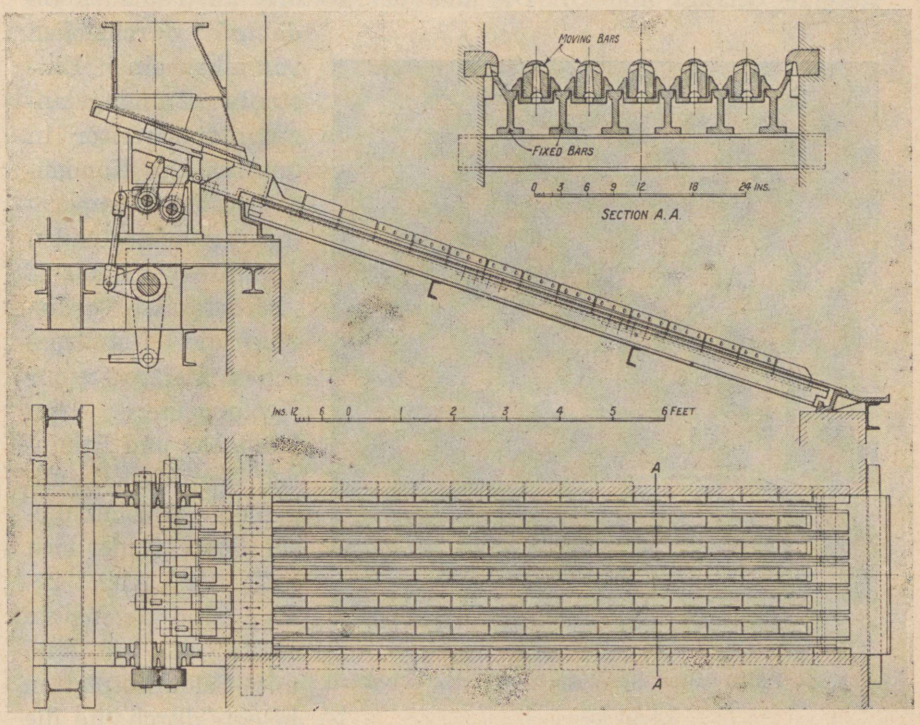


Abb. 28. Mechanischer Rost der Davidson'schen Retorte.

ist nur in der Schwelzone vorhanden. Nur dank seiner guten Konstruktion ist eine Betriebsperiode von 3—4 Monaten möglich. Der Schiefer wird in den Walzenbrechern bis auf eine Korngrösse von 40 mm zerkleinert und gelangt dann zu dem Fülltrichter i. Von dort führt eine Speisevorrichtung automatisch den Schiefer in die Retorte ein. Dank der Neigung der Retorte sinkt der Schiefer allmählich an das andere Ende der Retorte, legt aber unterwegs einen Weg von mehreren tausend Fuss zurück. Der Halbkoks mit etwa 15% Brennbarem fällt durch zwei automatische Schieber e in die unter der Retorte befind-

liche Feuerung d. Hier werden die Schwelrückstände vollständig verbrannt, aber auch sämtliches Schwelgas dazu. Nach Wunsch kann der Koks auch durch die Ausgangsöffnung e entfernt werden. Gewöhnlich wird der Koks ganz verheizt, dasselbe geschieht auch mit den permanenten Gasen aus der Retorte. Die Temperatur des Kokses beim Austritt aus der Retorte beträgt 450° C. Die aus der Retorte austretenden Öldämpfe durchziehen vor allem einen Entstauber f und gelangen dann weiter in gewöhnliche Kondensatore. Die Temperatur der austretenden Dämpfe ist ca. 400° C.

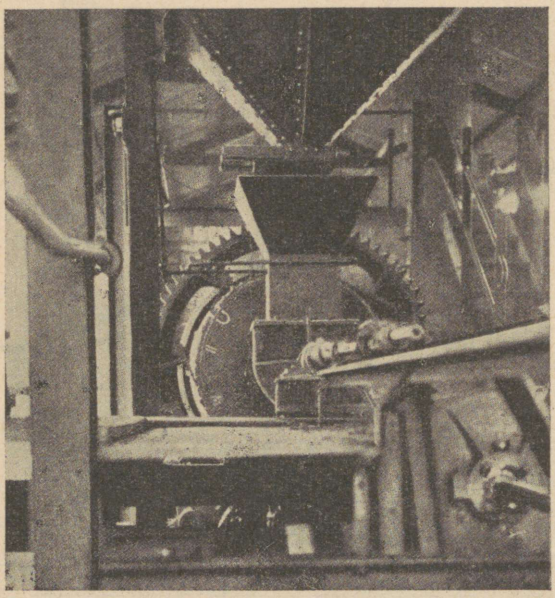


Abb. 29. Fülltrichter der Retorte und der Schaber.

Interesse verdienen die Davidsonschen Heizroste zur Verfeuerung von Halbkoks und Brennschieferabfall. Die allgemeine Ansicht dieser Roste findet sich auf der Abb. 28. Es sind geneigte Roste und sie sind mit Schamottplatten belegt, durch die die Verbrennungsluft einströmt. Die Roste bewegen sich mechanisch.

Die ausgebrannte Asche fällt in den Schacht h und in Wagonetts, die sie fortführen.

Der Brennschiefer gelangt in die Retorte durch den Bunker i. Die Retorte verarbeitet gut einen Brennschiefer von 40 mm Korngrösse mit einem Gehalt an Feinstaub von 10 mm in einer Menge von 30—40%.

Um ein starkes Zusammenbacken des Brennschiefers in der Retorte zu vermeiden muss ein Brennschiefer mit einem Aschengehalt von gegen 60%, berechnet auf trockene Substanz, verarbeitet werden. Bei solchen Bedingungen kann die Retorte

3—4 Monate ununterbrochen arbeiten. Der Brennschiefer lässt sich gut abschwelen. Im Halbkoks findet man durch Destillation im Fischer'schen Apparat nicht mehr als 1% Öl.

Zum Drehen der Retorte sind 3—4 Pferdekräfte erforderlich. Der Durchsatz der Retorte beträgt 20—25 Tonnen Schiefer pro Tag, bei einer Feuchtigkeit von 10—20%. Eine Steigerung des Feuchtigkeitsgehaltes hat äusserst unangenehme Folgen.

Die Schwelanlage besteht aus 8 Drehretorten mit einem Gesamtdurchsatz von 200 Tonnen Schiefer pro Tag.

Die grossen Davidson'schen Retorten, die 75 Tonnen am Tage zu verarbeiten vermochten, haben sich nicht bewährt und wurden abmontiert. Genaue Werte über die prozentualen Ölausbeuten sind nicht vorhanden, wahrscheinlich betragen sie 18—20%.

Die Charakterisierung der Öle nach Kogerman wäre folgende:

Spezifisches Gewicht	0,94
Entflammungspunkt nach Martens-Pensky	14°

Fraktionierung nach Engler:

Es sieden ab bis 150°	8,1	Gewichtsprozente
„ „ „ 150—200°	8,8	„
„ „ „ 200—250°	9,3	„
„ „ „ 250—300°	13,9	„
„ „ „ über 300°	53,4	„

Weiter ergaben unsere Bestimmungen:

Phenolgehalt im Öl	22,00%
In Benzol Unlösliches	0,25%

Die elementare Zusammensetzung des Öles ist:

	%	
C	82,9	
H	10,6	
S	0,7	
O + Cl + N	5,8	
Verbrennungswärme .	9750	cal/g

Aus diesem rohen Öl werden durch unmittelbare Destillation Benzine und Petroleum erhalten. Das Benzin wird der gebräuchlichen Reinigung mit Lauge und Schwefelsäure unter-

worfen. Eine Raffination mit Bleicherden hatte keinen Erfolg. Das fertige raffinierte und rektifizierte Benzin unterscheidet sich wenig von den anderen Brennschieferbenzinen. Eine der Proben eines solchen Benzins zeigte uns im Jahre 1931 folgende Werte:

Spezifisches Gewicht . . .	0,7505 bei 20°/15° C.
C	84,8%
H	13,8%
S	0,6%
O	0,8%
Verbrennungswärme .	10 953 cal/g

Fraktionierung nach Engler:

0%	74° C
10%	95° C
20%	103° C
30%	109° C
40%	116° C
50%	123° C
60%	130° C
70%	137° C
80%	149° C
90%	164° C
95%	178° C

Gegenwärtig liefert die Fabrik ein Benzin mit geringerem spezifischem Gewicht und einem höheren Gehalt an leichten Fraktionen.

Das Öl aus den Davidson'schen Retorten wurde im Laboratorium von Dubbs untersucht.

Das Kracken des Rohöles aus der Davidson'schen Drehretorte.

G. Egloff von der Universal Oil Products Company gibt folgende Resultate des Krackens an [1]):

Das Rohöl vor dem Kracken:

Spez. Gewicht	0,9447
Flammpunkt nach Martens-Pensky unter	25° C
Viskosität bei 25° C	3,5° E

[1]) G. Egloff. Kracken von estnischem Schieferöl. Petroleum, 1933, Nr. 8.

Wasser und Sedimente	0,4%
Wasser (A. S. T. M. 300. 12)	0,7%
Teersäuren	47,3%
Teerbasen	3,5%

A. S. T. M. 100 ccm Destillation:

Siedebeginn bei	73° C
5% „	115°
10% „	145°
20% „	185°
30% „	230°
40% „	277°
50% „	314°
60% „	345°
70% „	366°
80% „	389°
90% „	397°
95% „	400°
Endpunkt	402°

Aus diesem Rohöl wurde nach der üblichen Destillationsmethode folgendes Benzin erhalten:

Endpunkt der Benzingewinnung bei	200° C	225° C
Menge des Benzins	22,0 %	28,3 %
Rückstand (Topped Shale-oil)	76,1 %	69,8 %
Wasser	0,9 %	0,9 %
Verlust	1,0 %	1,0 %

Analyse des Benzins:

Endpunkt	200° C	225° C
Spez. Gewicht	0,7756	0,7901
Farbe	braun	braun
Gum mg/100 ccm (Kupferschale)	430	510
Säuren	3,0%	4,5%
Basen	0,5%	0,8%
Oktanzahl	72	69
Siedebeginn bei	59° C	62° C
5 % Übergang bei	84° C	85° C
10 % „ „	94° C	98° C
20 % „ „	108° C	114° C
50 % „ „	134° C	148° C
90 % „ „	176° C	201° C
Endpunkt	199° C	225° C

Das ursprüngliche Rohöl und das getoppte Öl wurden gekrackt, wobei folgendes erhalten wurde:

	Rohöl	Getopptes Öl
Druck	24,4 Atm	12,7 Atm
Temperatur	492° C	482° C

	Rohöl	Getopptes Öl
Benzinausbeute, nach dem Volumen	42,7%	27,4%
„ „ „ Gewicht umgerechnet	34,5%	21,5%
Spez. Gewicht A. P. I.	53,1 (0,7646)	52,7 (0,7663)
Rückstand, nach dem Volumen . .	51,7%	69,6%
„ „ „ Gewicht umgerechnet	57,5%	73,4%
Spez. Gewicht des Rückstandes A.P. I.	2,8 (1,052)	2,7 (1,051)
Sedimente	0,4%	0,2%
Viskosität des Rückstandes bei 50° C	52° E	31° E
Gas und Verluste	5,6%	3,0%
Dito nach dem Gewicht umgerechnet	7,9%	5,3%
Gas (cub. ft. barrel of charge) . .	281	—

Das gekrackte Benzin hatte folgende Eigenschaften:

	Vom Rohöl	Vom getoppten Rohöl
Spez. Gewicht	0,7646	0,7663
Siedebeginn bei	47° C	41° C
5% Übergang bei . . .	65° C	69° C
10% „ „ . . .	77° C	80° C
20% „ „ . . .	93° C	102° C
30% „ „ . . .	108° C	119° C
40% „ „ . . .	120° C	134° C
50% „ „ . . .	131° C	146° C
60% „ „ . . .	142° C	157° C
70% „ „ . . .	153° C	164° C
80% „ „ . . .	163° C	176 C
90% „ „ . . .	178° C	189° C
95% „ „ . . .	191° C	—
Endpunkt	199° C	202° C
Oktanzahl	73	74

Die N. T. U.-Retorte.

Diese in Kalifornien aufgestellte Retorte diente nur kurze Zeit zu Versuchszwecken. Es wurden zuerst amerikanische Schiefer, später auch estländischer Kukersit verschwelt. Es war eine vertikale Retorte mit innerer Heizung, welche von den gewöhnlich im Gebrauche befindlichen Retorten sich dadurch unterschied, dass sie nicht kontinuierlich, sondern chargenweise betrieben wurde. Die Retorte wurde von oben gefüllt und ebenfalls dort angeheizt. Die Heizgase wurden mit Hilfe eines Exhaustors nach unten durch die Schieferfüllung abgezogen. Zur Temperaturregulierung mischte man der frischen Luft abge-

kühlte Heizgase bei. Nach dem vollständigen Abschwelen wurde die Retorte von unten geöffnet, brennender Halbkoks herausgelassen und dabei gleich mit Wasser abgelöscht. Da die Retorte nur versuchsweise und kurze Zeit in Betrieb war, so sind ihre Ergebnisse nicht endgültige. Im allgemeinen kamen sie, was die Ölausbeute, das spez. Gewicht des Öles und die Gaszusammensetzung anbetrifft, den Ergebnissen der Pintsch-Retorten sehr nahe. So waren z. B. die Eigenschaften des Rohöles folgende:

Spez. Gewicht	0,991
Wasser	0,25%
Viskosität bei 50° C . . .	ca 5,5° E
Schwefel	0,76%
Stickstoff	0,15%

Zusammensetzung des Gases:

	%	
CO_2	18,5	
O_2	0,0	
H_2	6,0	
CO	11,4	
CH_4	0,0	
C_2H_6	2,6	
N_2	59,9	
B. T. U. . . .	147	(ca 1100 cal/cbm)
Gasmenge . . .	5000	cbm/Tonne Schiefer.

Die Ausbeute an Öl betrug in einem gut gelungenen Versuche 39,3 Gallonen pro Tonne Schiefer, gegenüber 60,2 Gallonen im Laboratorium.

Literatur.

D. Brownlie. „Low Temperature Shale Carbonisation in Esthonia.“ Petr. Times. June, 1928, 1133—1136. (Pintsch, Wanderrost, Fusion, Tunnelofen).

— „The Distillation of Esthonian Oil Shales.“ Petr. Times. 1929. 665. (Kiviõli Tunnelofen).

— „Esthonian Oil Shale Dovelopments.“ Petr. Times, 1927. July 9. (Fusion Retorte).

Festschriften „Riigi Põlevkivi Tööstus“ 1918—1928 und 1918—1933.

J. Kark. „Õlikivi destilleerimise seadetest.“ Tee ja Tehnika 1928. (Pintsch, Fusion, Tunnelofen von „Kiviõli“).

P. Kogerman and John Roberts. II World Power Conference. „Progress in the Treatment of Esthonian Oil-Shale" (Pintsch, Kiviõli-Tunnelofen, Davidson).

P. Kogerman. The Oil-Shale Industry of Estonia. Tartu, 1927. (Pintsch, Fusion, Wanderrost).

R. Mott. „The Davidson Rotary Retort." Ind Chem. Manufacturer, 1931. Oct. 403—406.

— Petroleum Times 1921, I, 181. (Freeman's Retorte).

— „Die Ölschiefer-Verschwelung." Petroleum, 1926, 949 (Pintsch-Retorte).

— „A New Rotary Low-Temperature Retort." Colliery Engineering, Oct. 1931. (Davidson Retorte).

N. T. U. Retorte: Petr. Times 1925: 447, 495, 1041.

Dr. A. Sander. „Ölschiefer und ihre Verwertung." Chem. Zeit., 1925, 784. (Meguin Retorte).

— „Transactions of II Worlds Power Conference: „The Oil-Shale Distilling System at Fusion."

R. Zeidler. Neue Wege der Verwertung des Ölschiefers. Reval, 1933. (Tunnelofen).

— Patent Retorts Ltd. „Oil Shale Retorts." 1933. (Davidson Retorte).

В. Р. Шреттер. „Технология сланцев". Сборник „Горючие Сланцы". Ленинград, 1932.

J. Kopvillem. Kaltsiumoksüüdi ja rauaoksüüdi taandatud soorauamulla mõjust põlevkivi uttetulemustele. Keemia Teat. 1934, 2.

Kapitel V.

Das Brennschieferöl und seine Verarbeitungsprodukte.

Der Krackprozess.

Unter dem Krackprozess versteht man die Entstehung leichter Rohölprodukte aus schwereren durch Einwirkung erhöhter Temperatur. Je höher die angewandte Temperatur und je länger die Dauer ihrer Einwirkung ist, desto bedeutender sind auch die Änderungen, welche der Krackprozess im Ausgangsmaterial hervorruft. Der Krackprozess kann bis zu einem noch flüssigen Rückstand, dem Heizöl, oder aber noch weiter, bis zu festen Asphalten und Koks, durchgeführt werden. Der Krackprozess ist durch Zufall entdeckt worden und auch seine Weiterentwicklung ist auf rein empirischem Wege vor sich gegangen. Die vollständigste Darlegung über den heutigen Stand der Theorie des Krackprozesses findet sich in dem Buche von Prof. Sachanov: „Krackung in flüssiger Phase". (russisch und englisch).

Wir können hier nur einige allgemeine Prinzipien und Regeln der Krackung wiedergeben.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie in Anwendung auf den Krackprozess.

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie erklärt uns leicht die Gründe für die verschiedenen Ausbeuten an leichten Produkten beim Kracken verschiedener Öle und erlaubt uns sogar die ungefähre Grösse der zu erwartenden Benzinausbeuten vorauszubestimmen. Von diesem Standpunkt aus betrachtet hängt die Ausbeute an leichten Produkten vom thermischen Charakter dreier Produkte ab: des Ausgangsstoffes, der leichten Produkte des Krackens und des Krackrückstandes.

Die Grundgleichung, welche die Mengen des ursprünglichen Schweröls, des Krackbenzins und des Krackrückstandes verbindet, wird aus dem ersten Gesetz der Erhaltung der Energie abgeleitet; die Menge der Wärmeenergie Q_0 im Ausgangsstoff ist gleich der Summe der Wärmeenergien der leichten Produkte (Gas und Benzin) Q_1 und des schweren Rückstandes Q_2 plus oder minus eine gewisse Bildungswärme:

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 \pm U. \qquad 1)$$

U ist hierbei für gewöhnlich schwach negativ, d. h. die Reaktionen des Krackprozesses verlaufen meistens schwach endotherm. Es gibt aber auch Fälle, wo die Reaktion exotherm ist (Koksbildung).

Nehmen wir für den Krackprozess 100 kg eines Schweröls und bezeichnen wir mit X die Menge der leichten Produkte — Benzin und Gas — in Kilogrammen; dann wird der schwere Krackrückstand (100 — X) Kilogramm betragen. Bezeichnen wir ferner mit q_0, q_1 und q_2 die spezifischen Verbrennungswärmen des Ausgangsstoffes, des Benzins (und Gases) und des Krackrückstandes. Dann kann man auf Grund der vorhergehenden Gleichung 1) schreiben:

$$100q_0 = Xq_1 + (100 - X)q_2 - U,$$

$$\text{woraus } X = \frac{100\,(q_0 - q_2)}{q_1 - q_2} + \frac{U}{q_1 - q_2}. \qquad 2)$$

Hier bezeichnet X die gewichtsprozentuale Ausbeute an Gas und Benzin zusammen. Im weiteren wollen wir der Kürze halber nur von einer „Benzinausbeute" sprechen.

Treten wir an die Betrachtung der Gleichung 2) heran, so fällt uns zuerst ins Auge, dass die Ausbeute an Benzin von der Endothermiestufe der Reaktion abhängt: je grösser U zahlenmässig ist, desto grösser ist die Ausbeute an Benzin. Ist aber U gleich Null, dann verschwindet der zweite Summand und die Benzinausbeute berechnet sich aus dem einfachen Verhältnis:

$$X = \frac{100\,(q_0 - q_2)}{q_1 - q_2}. \qquad 3)$$

Betrachten wir nun die Folgerungen, die wir aus dieser Formel ziehen können. Die Benzinausbeute X wird um so grösser sein, je grösser der Zähler $(q_0 - q_2)$ und je kleiner der Nenner $(q_1 - q_2)$ sind. Folglich muss man, um grosse Benzinausbeuten zu erzielen, einen Stoff mit möglichst hohem kalorimetrischem

Wert für den Krackprozess nehmen und ihn bis zu einem Rückstand mit möglichst kleinem Kalorienwert verarbeiten. Da man mit dem Rückstand nicht weiter als bis zum Koks gehen kann, so muss die Verarbeitung bis auf Koks maximale Ausbeuten liefern, was auch tatsächlich beobachtet wird. Schliesslich folgt aus der Betrachtung des Nenners, dass die Benzinausbeute um so grösser sein muss, je schwerer das gewonnene Rohbenzin ist, da in diesem Falle sein kalorimetrischer Wert und ebenso auch die Differenz $q_1 - q_2$ geringer ist. Somit hängt die Benzinausbeute nicht nur von dem für den Krackprozess verwendeten Ausgangsstoffe ab, sondern auch davon, bis zu welchem Produkte er verarbeitet wurde und welcher Art das erhaltene Rohbenzin ist.

Bis hierher ist die Kette der Folgerungen theoretisch einwandfrei. Geht man jedoch zu den konkreten Fällen des Krackprozesses über und will man die erhaltene Formel in den mannigfaltigen Fällen der Praxis anwenden, so muss man die genaue theoretische Formel in eine angenäherte empirische verwandeln.

Wir haben nämlich noch zu rechnen: 1. mit der Bildung von Gasen in einer Menge von 5—20% vom Gewicht des Ausgangsstoffes und 2. mit dem endothermalen Charakter der Krackreaktion. Der erste dieser Faktoren verkleinert die Benzinausbeute, während der zweite sie vergrössert.

Die Berechnung der Krackausbeuten nach kalorimetrischen Grössen besitzt nur geringen praktischen Wert. Die nötigen Daten hat man nicht immer bei der Hand und zu ihrer selbständigen Bestimmung muss man eine entsprechende Apparatur und die erforderliche Fertigkeit besitzen. Deshalb gehen wir zur Betrachtung anderer Konstanten über, deren Zuhilfenahme uns erreichbarer erscheint.

Eine solche Konstante wird uns in den Daten der Elementaranalyse geboten. Um von den thermischen Konstanten zu den prozentualen Wasserstoffgehalten überzugehen, müssen wir eine Verbindung zwischen den Verbrennungswärmen der Schwerölprodukte und ihrem Gehalt an Wasserstoff herstellen. Zur Vereinfachung der Beziehungen wählen wir ein lineäres Verhältnis der Verbrennungswärme zum Wasserstoffgehalt im Molekül. Es sieht sich folgendermassen an:

$$Q = A + BH, \qquad 4)$$

wobei A und B gewisse Konstanten darstellen. Setzt man diese Grössen in die Gleichung 2) ein, so erhält man nach allen erforderlichen Umformungen:

$$X = \frac{100\,(H_0 - H_2)}{H_1 - H_2} + \frac{U}{H_1 - H_2}. \qquad 5)$$

Die vereinfachte Formel wird durch den ersten Summanden dargestellt:

$$X = \frac{100\,(H_0 - H_2)}{H_1 - H_2}. \qquad 6)$$

Man ersieht aus den Formeln 5 und 6, dass vom Standpunkte des Wasserstoffgehalts aus betrachtet diejenigen Schweröle die grösste Benzinausbeute liefern müssen, welche den grössten Wasserstoffgehalt besitzen.

Zu demselben Resultate gelangen wir, wenn wir die Entstehung der Benzine nicht vom energetischen, sondern vom materiellen Gesichtspunkte aus betrachten. Wenden wir uns zur Wasserstoffverteilung. Es sei der prozentuale Wasserstoffgehalt im Ausgangsstoff H_0, im Benzin H_1 und im Krack-Rückstand H_2. Nehmen wir wiederum an, dass 100 kg Ausgangstoff X kg Benzin und (100—X) kg Rückstand ergeben, so schreiben wir die Gleichung folgendermassen:

$$100\,H_0 = XH_1 + (100 - X)\,H_2,$$

woraus:

$$X = \frac{100\,(H_0 - H_2)}{H_1 - H_2}.$$

Schliesslich kann man die Gleichung 2) auch in der Weise verändern, dass man in ihr die Verbrennungswärmen durch die spezifischen Gewichte ersetzt. Beiläufig darf man nicht unterlassen daran zu erinnern, dass wie Formel 5), so auch alle folgenden, schon nicht mehr so absolut genau sind, wie die Formel 2), sondern nur annähernde Relationen ausdrücken, wobei die errechneten Werte um so genauer sind, je richtiger das empirische Verhältnis der Verbrennungswärmen mit den übrigen eingeführten Konstanten getroffen ist. Benutzt man auch hierbei als Grundlage das lineäre Verhältnis:

$$Q = A - Bd,$$

so erhält man aus der Formel 2) folgende Gleichung:

$$X = \frac{100\,(d_2 - d_0)}{d_2 - d_1} + \frac{U}{d_2 - d_1}. \qquad 7)$$

Die durch Weglassung des letzten Bruches vereinfachte Gleichung ist dann:

$$X = \frac{100\,(d_2 - d_0)}{d_2 - d_1}. \qquad 8)$$

Diese Formel gibt häufig gut übereinstimmende Werte für die Benzinausbeute, doch sind in ihr, um die errechneten Werte den experimentell festgestellten Werten näher zu bringen, unbedingt dreierlei Korrekturen vorzunehmen und zwar: erstens, bezüglich der Gasausbeute, zweitens, in bezug auf den endothermen Charakter der Reaktion und, schliesslich, den Bruch $\frac{U}{d_2 - d_1}$ betreffend. Mit diesen Korrekturen erhält man folgende empirische Regel für den Gebrauch der Gleichung 8):

1. Bei der Berechnung der Benzinausbeute aus leichten Rohölprodukten, Petroleum und Gasöl muss man von den für X errechneten Werten den Gasprozent abziehen, d. h. zahlenmässig 15 Einheiten.

2. Beim Kracken von leichten Rohölen sollte man nicht mehr als 5 Einheiten abziehen.

3. Beim Kracken von schweren Rohölen ist von X nichts abzuziehen.

Führen wir noch einige Schlüsse aus Formel 8) an.

a) Krackt man den ersten Krack-Rückstand zum zweiten Male, so kann man von ihm keine solche Ausbeute erwarten, wie vorher, weil sein spezifisches Gewicht, mit dem Ausgangsstoff verglichen, grösser geworden ist.

b) Um übereinstimmende Benzinausbeuten zu erhalten muss der Krack-Rückstand, falls ein schweres Ausgangsprodukt in Bearbeitung gelangte, viel weitgehender polymerisiert sein, d. h. ein grösseres spezifisches Gewicht besitzen. Will man z. B. je 40% Benzin aus zwei Ölen mit den spezifischen Gewichten 0,85 und 0,95 erhalten, so muss der Krack-Rückstand im ersten Falle das spezifische Gewicht 0,906, und im zweiten 1,06 aufweisen. Der erste dieser Rückstände wird noch einen flüssigen Brennstoff vorstellen, während der zweite wahrscheinlich schon ein fester Asphalt sein wird.

c) Die allergrössten Ausbeuten an leichtem Benzin müssen beim Kracken von leichtem Petroleum oder schwerem Benzin erhalten werden.

Zu der genannten empirischen Formel nach den spezifischen Gewichten gelangen wir auch noch auf einem dritten und zwar allerkürzesten Wege, wenn wir als annähernde Grundlage annehmen, dass das spezifische Gewicht des Gemisches der Krackprodukte dem spezifischen Gewicht des Ausgangsöles gleich ist.

$$x d_1 + (1 - x) d_2 = d_0 .$$

Hieraus berechnet sich x unmittelbar in Gewichtsprozenten:

$$\%x = \frac{(d_2 - d_0)\, 100}{d_2 - d_1} .$$

Da aber in Wirklichkeit das spezifische Gewicht von Gemischen immer ein wenig von dem arithmetischen Mittel abweicht, so ist auch das abgeleitete Verhältnis nur ein annäherndes.

Trotzdem unterstreicht aber die Formel entschieden die Grundregel oder das Wesen des Krackprozesses: drei Produkte mit entsprechenden spezifischen Gewichten befinden sich in einem derartigen Gewichtsverhältnisse, dass man beim Verändern eines dieser spezifischen Gewichte, wenn der Wert für die Ausbeute x unverändert bleiben soll, sofort einen anderen Wert für die dritte Grösse erhält. Oder aber: man erhält eine andere Ausbeute x, wenn die dritte Grösse dieselbe bleibt. In jedem Falle gestattet uns die Formel vorauszusehen, um wieviel sich die Benzinausbeute bei Veränderung des spezifischen Gewichtes eines der drei Stoffe vergrössert oder verkleinert. Wenn also, beispielsweise, bei den spezifischen Gewichten des Gasöles 0,856, des Krack-Benzins 0,756 und des Krack-Rückstandes 1,07, die Benzinausbeute zu $68 - 15 = 53\%$ befunden wurde, so werden wir, mag diese Zahl nun genau oder ungenau sein, dennoch wissen, dass beim Verarbeiten auf einen Krack-Rückstand mit dem grösseren spezifischen Gewicht 1,13 bei sonst unveränderten Bedingungen die Benzinausbeute $73 - 15 = 58\%$ betragen wird. Die Zunahme der Benzinausbeute wird, folglich, 5% betragen, und bei diesem Wert ist schon eine gute Genauigkeit verbürgt.

I.

Die Reaktionen des Krackprozesses.

Gewöhnlich begnügt man sich, falls von den Reaktionen des Krackprozesses die Rede ist, mit folgendem Schema:

$$C_{10}H_{22} = C_5H_{12} + C_5H_{10},$$

d. h., es wird der Zerfall eines grossen Moleküls unmittelbar in zwei kleine, ohne Zwischenstufen, zugelassen. Es hat sich sogar eine Theorie gebildet, nach welcher die Moleküle das Bestreben haben gerade in der Mitte zu zerfallen. Prof. Sachanov meint sogar, dass es ihm gelungen wäre diese Tendenz thermodynamisch zu beweisen. Er gibt für das Gleichgewicht der ursprünglichen Moleküle mit den gespaltenen Molekülen die Grösse der Konstante lgK an. Die zugehörige Tabelle sei hier angeführt.

Die Tabelle von Sachanov.

Reaktion	Wärmetönung	lgK für 477° C
$C_6H_{14} \rightarrow C_3H_8 + C_3H_6$	— 32000	— 1,2
$C_{10}H_{22} \rightarrow C_5H_{12} + C_5H_{10}$	— 29000	— 0,3
$C_{12}H_{26} \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$	— 22000	+ 1,6
$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{10}H_{22} + C_{10}H_{20}$	— 12000	+ 4,6

Es scheint allerdings, als ob die Wahrscheinlichkeit eines Zerfallens der Moleküle in ihrer Mitte im selben Masse wachse, als sich das Molekulargewicht der Verbindung vergrössert.

Die Ableitung von Sachanov ist jedoch auf einer nicht einheitlichen Anwendung der Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe begründet, indem von diesen Verbrennungswärmen die einen einem gasförmigen, die anderen dagegen einem flüssigen Zustande der Produkte entsprechen. Sobald man jedoch alle Produkte einheitlich in gasförmigem oder flüssigem Zustande heranzieht, so beträgt die Wärmetönung für alle angeführten Reaktionen gegen 13000 Kalorien und es lässt sich daher aus diesen Berechnungen keinerlei Tendenz zum Zerfall der Moleküle in ihrer Mitte feststellen.

Das Postulat vom „Zerfall in der Mitte" ist veraltet und muss zurückgewiesen werden. Auch wenn man den Krackprozess vom alten Gesichtspunkte der „Sprengungen" aus betrachtet, so wäre auch dann eine „Sprengung in der Mitte" nur eine der vielen Möglichkeiten, die in jeglichem Falle nach der Sprengung an Stelle der Carboxylgruppe sich ereignen können. Beim Kracken der reinen Kohlenwasserstoffe haben M. Tilitschejev und A. Feigin Neigung zum vorwiegenden Zerfall in der Mitte nur beim Dicetyl $C_{32}H_{66}$ feststellen können. Bei anderen Kohlenwasserstoffen (Dodekan, Hexadekan, Dekan) erfolgte eine Sprengung an anderen Stellen des Moleküls. Vom Standpunkte der neuesten Ansichten über die Dissoziation der Moleküle in Radikale aus tritt eine Spaltung in fertige Moleküle überhaupt nicht ein, sondern es findet zuerst eine Dissoziation in Radikale statt und weiterhin eine Vereinigung der dissoziierten Teile zu neuen Gruppierungen. In den neuen Molekülen können die Radikale verschiedener alter Moleküle enthalten sein und das Schema des Krackens ist wahrscheinlich das folgende:

Ursprüngliche Moleküle → Dissoziierte Radikale → neue Gruppierungen.

Gegen die Anschauung des Zerfalls in der Mitte sprechen die Fälle von Krackung leichter Kohlenwasserstoffe. Wenn z. B. ein schweres Benzin mit einem Molekulargewicht von etwa 120—130 sich zu 90% in leichtes klopffestes Benzin mit einem Molekulargewichte von gegen 100 verwandelt, so fragt es sich, wie das möglich wäre, wenn das Molekül in der Mitte zerreissen sollte; es müsste doch in einem solchen Falle ein Benzin mit dem Molekulargewicht gegen 60—70 entstehen.

Ferner müsste beim Zerfall eines Moleküles in zwei kleinere Teile die Reaktion des Krackprozesses unbedingt vom Druck abhängig sein, da sich die Zahl der Moleküle verändert. Die Versuche von Sachanov beweisen aber gerade die Unabhängigkeit des Krackprozesses vom Druck. Nur für das Kracken von Paraffin haben Waterman und Perkin (Journal Inst. Petr. Techn. 1925) die Abhängigkeit der erhaltenen Molekülzahl von der Höhe des Vakuums gezeigt, jedoch verläuft das Kracken des Paraffins überhaupt anders.

Aber abgesehen von allem anderen zeigt es sich deutlich, dass die obengenannte Formel den Krackprozess soweit falsch charakterisiert, als sie die Möglichkeit, ja Unvermeidlichkeit von Ausbeuten an leichten Krackprodukten in einer Höhe von 100 Gewichtsprozenten anzeigt, was sehr selten oder niemals vorkommt. Zweitens deutet diese Formel gar nicht jenes Wesen der meisten Krackungsfälle an, welches darin besteht, dass gleichzeitig mit den leichten Krackprodukten sich auch schwerere Produkte bilden. Aus diesem Grunde stellt die obengenannte Formel, als nur für Spezialfälle zutreffend, für die meisten Fälle keine typische Zusammenfassung der Krack-Reaktion dar.

Bevor wir zu den typischen Schemen der Krackprozesse übergehen, wollen wir noch die früher formulierte Definition des Krackprozesses wiederholen.

„Der Krackprozess ist eine chemische Reaktion, die bei erhöhter Temperatur verläuft und bei der aus thermisch weniger widerstandsfähigen Stoffen sich solche mit einer grösseren thermischen Widerstandsfähigkeit bilden."

Diese einfache und natürliche Definition erklärt uns sofort das Wesen und den Gang des Krackens. Weshalb entstehen beim Kracken im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial gleichzeitig

leichtere und schwerere Produkte? Einfach deshalb, weil von den zerfallenden Kohlenstoffverbindungen die Gase (Wasserstoff) und Koks (Kohlenstoff) die weitgehendste Widerstandsfähigkeit gegenüber erhöhter Temperatur aufweisen und deshalb auch die Spaltung der Moleküle der zu krackenden Substanz in beiden Richtungen verläuft. Natürlich bilden sich die Endstufen nicht sprunghaft, sofort, sondern erst allmählich. Es bilden sich zuerst vorübergehende Zwischenstufen der Spaltung, welche unter Weiterveränderung schliesslich in Wasserstoff und Koks übergehen. Diejenigen leichten Zwischenprodukte, welche eine Tendenz zum Wasserstoff haben, reichern sich mit Wasserstoff an, d. h. sie werden zu Benzin und später — zu Methan; ist doch der Wasserstoffprozent der Grenzkohlenwasserstoffe folgender:

	$\%H_2$
C_nH_{2n+2}	14,3
$C_{20}H_{42}$	15,0
$C_{15}H_{32}$	15,3
$C_{10}H_{22}$	15,6
C_5H_{12}	16,8
C_2H_6	20,1
CH_4	25,0
H_2	100,0

Die Anreicherung mit Wasserstoff führt unvermeidlich zu Benzinen, ganz gleich, welcher Art der Mechanismus der Reaktion ist. Die Bemühungen der Techniker und Konstrukteure zielen darauf hin, das hervorgerufene Kracken rechtzeitig unterbrechen zu können und damit zu verhindern, dass der Krackprozess zu weit, d. h. bis zur Bildung permanenter Gase vorschreitet.

Beim Betrachten der Krack-Rückstände müssen wir gerade die umgekehrte Erscheinung feststellen: die Rückstände werden immer ärmer an Wasserstoff, allerdings auch nicht mit einem sofortigen, sprunghaften Übergang auf Koks, sondern unter Bildung von Zwischenprodukten mit einem immer kleiner werdenden Wasserstoffgehalt. Dieser Vorgang wird durch den Prozess der Polymerisation und Kondensation bedingt. In der Methanreihe gibt es keinen niedrigeren Wasserstoffgehalt als 14,3%, von da ab gehen die Verbindungen in ungesättigte und weiter in geschlossen-zyklische über, wobei der Wasserstoffgehalt ständig sinkt. Dieser stufenweise Gang der Koksbildung wurde bisher nur

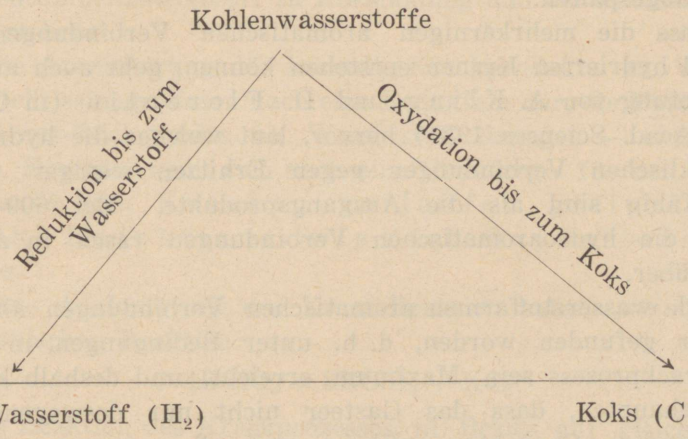
folgenderweise formuliert: der Koks bildet sich aus aromatischen Verbindungen. Richtiger wäre die Formulierung, dass der Koks sich nicht direkt, sondern über aromatische Verbindungen bildet.

Dem Sinken des Wasserstoffprozentes bei fortgesetztem Kracken entsprechend, mit Verzögerung der Dauer und Erhöhung der Temperatur, müssen folgende Gruppen und Individuen auftreten:

Typ der Verbindung:	Wasserstoff-prozent:
Olefine der Fettreihe	14,3
Zykloparaffine	14,3
Vollständig hydriertes Naphtalin	13,1
Tetrahydrobenzol	12,2
Zyklopenten	11,8
Dihydrobenzol	10,0
Oktahydronaphtalin	11,8
Hexahydronaphtalin	10,5
Tetrahydronaphtalin	9,2
Zyklopentadiën	9,2
Toluol	8,7
Dihydronaphtalin	7,7
Benzol	7,7
Acenaphten	6,7
Diphenyl	6,5
Naphtalin	6,3
Anthrazen und Phenantren	5,7
Chrisen	5,3
Picen	5,0

Dieser Übersicht entsprechend können wir in den leichten Krackprodukten das Vorhandensein von Derivaten des zyklischen Pentens, Hexens, Heptens usw. erwarten, ferner auch das Vorhandensein von Homologen der zyklischen Pentadiëne, Hexadiëne usw. und unter anderem auch von hydrierten Naphtalinen, da das Dekahydronaphtalin bei 188° und das Tetrahydronaphtalin bei 206° sieden. Natürlich stellt die angeführte Tabelle nur eine schematische Übersicht des allgemeinen Krackvorganges dar. Die Entstehung der einzelnen Individuen, besonders der ungesättigten Reihen, steht noch mit der thermochemischen Seite der Reaktion in Verbindung.

Graphisch lässt sich das Kracken der Kohlenwasserstoffe folgendermassen vorstellen:



Von den diesbezüglichen experimentellen Daten seien folgende erwähnt. S. Birch und W. Scott (Ind. Eng. Chem. 1932) haben in den Krackbenzinen ein Derivat des Pentadiëns gefunden. Verbindungen mit zwei Doppelbindungen sind von unserem Laboratorium auch im Brennschieferbenzin gefunden worden. Morgan[1]) fand in den leichten Schwelprodukten der Steinkohle hydrierte Abkömmlinge, z. B. Dihydroxylol, Dihydromesitylen, ferner Hexahydrofluoren usw. P. Weisgerber und Merle[2]) fanden im Steinkohlenschwelteer α- und β-Methylnaphtalin und 1,6 Dimethylnaphtalin. P. Weisgerber[3]) fand ferner noch Dekalin, Methyldekalin und 1,6 Dimethyldekalin, Methylhydrinden usw. J. Herzenberg und S. Ruhemann[4]) fanden im Braunkohlenteer ebenfalls substituierte Abkömmlinge hydrierter Naphtaline, wobei sie noch besonders betonen, dass sich die substituierten Methylgruppen in α-Stellung befanden.

Was nun die Verbindungen im Krack-Rückstande betrifft, so hat Sachanov in ihm Vertreter aller polyzyklischen Reihen gefunden und gezeigt, dass das Kracken zu einer schnellen

---

[1]) Brennst. Chem 1923.

[2]) Beiträge zur Kenntnis der Urteeröle. } Brennst. Chem. 1924.

[3]) Beiträge zur Kenntnis der Urteeröle. }

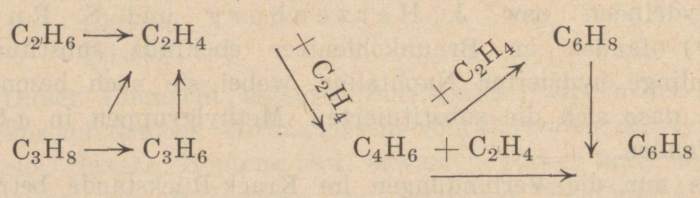
[4]) J. Herzenberg und S. Ruheman. „Über die arom. und hydroarom. Verbind. des Braunkohlenteeres." Braunk., 1927. 526.

Verwandlung des Rückstandes in aromatische Verbindungen mit kondensierten Kernen führt. Die Seitenketten der Kerne werden leicht abgespalten.

Dass die mehrkernigen aromatischen Verbindungen aus partiell hydrierten Kernen entstehen können, geht auch aus der Behauptung von A. Kling und D. Florentin (in Compt. rend. Acad. Sciences 1931) hervor, laut welcher die hydrierten polyzyklischen Verbindungen gegen Erhitzen weniger widerstandsfähig sind als die Ausgangsprodukte. Bei 600—700° gehen die hydroaromatischen Verbindungen rasch in aromatische über.

Alle wasserstoffarmen aromatischen Verbindungen sind im Gasteer gefunden worden, d. h. unter Bedingungen, in denen der Krackprozess sein Maximum erreicht, und deshalb können wir behaupten, dass das Gasteer nicht nur deswegen einen aromatischen Charakter aufweist weil alle seine wasserstoffarmen Verbindungen schon früher in der Steinkohle enthalten waren, sondern auch deshalb, weil ein verstärktes Kracken die Kerne gezwungen hat immer mehr Wasserstoff abzugeben, der sich zum Schlusse der Verkokung ja in fast reiner Form ausscheidet. Die wasserstoffarmen Verbindungen schliessen sich dabei unter Wasserstoffverlust zu mehrkernigen Ketten zusammen.

Der Mechanismus der Bildung von aromatischen Verbindungen aus den Paraffininen ist durch V. Schneider und K. Frohlich[1]) geklärt worden, welche dafür folgendes Schema geben:



Ein Blick auf die auf Seite 146 angeführte Tabelle erklärt uns noch, warum die Versuche aromatische Verbindungen des Steinkohlenteers zu kracken misslungen sind. Diese enthalten an und für sich nur wenig Wasserstoff, dabei ist zum Enstehen von Benzin erforderlich, dass sogar diese kleinen Mengen noch

[1]) V. Schneider und K. Frohlich. „Mechanism of Formation of Aromatics from Paraffins." Industr. Eng. Chem., 1931.

verteilt würden, indem man den Rückstand zwingt an Wasserstoff zu verarmen. Die „Verarmung" des Rückstandes führt hier jedoch beinahe sofort zu Koksbildung und der Prozess bleibt dabei stehen.

Die Anreicherung der leichten Krackprodukte an Wasserstoff stellt seinem Wesen nach eine Reduktion dar, die Verarmung des Krack-Rückstandes an Wasserstoff dagegen — eine Oxydation. Hieraus ergibt sich noch eine Grundregel für den Krackprozess: beim Kracken verlaufen gleichzeitig sowohl Reduktions- wie auch Oxydationsprozesse.

Eine Analogie mit der Krack-Reaktion haben wir in der anorganischen Reaktion:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

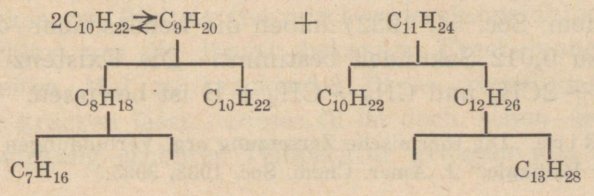
Da die Reaktion des Krackprozesses, in Bezug auf gleichzeitige Oxydation und Reduktion, auch den anderen chemischen Reaktionen ähnlich ist, so muss sie auch der allgemeinen Stufenregel gehorchen, d. h. die Endprodukte der Oxydation und Reduktion bilden sich nicht unmittelbar, sondern über zwischenliegende Verbindungsstufen. Das bedeutet folgendes: das Kracken grosser Moleküle führt nicht sofort zu Endbenzinen und Koksmolekülen, sondern es müssen sich dazwischenliegende Moleküle bilden die ihrerseits bei weiterem Kracken allmählich in Benzin und Gas, andererseits — in Koks übergehen.

Ebenso wie N_2O_5 nicht unmittelbar zu NH_3 reduziert wird, sondern über die Reihe:

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 \rightarrow NO \rightarrow NH_3,$$

so führen auch die Krack-Reaktionen nicht unmittelbar zu Benzin oder Gas, sondern sie durchlaufen die Zwischenstufen der Depolymerisation.

Ein Schema für den Krackprozess wäre folgendes:



Dieses Schema zeigt den Zerfall gesättigter Verbindungen in gesättigte. Dieses wäre einer der allgemein möglichen Typen der Krack-Reaktion. Es seien noch einige andere typische Möglichkeiten angeführt. Der Zerfall ungesättigter Kohlenwasserstoffe in ungesättigte würde sich so darstellen lassen:

$$2C_{10}H_{20} \gtrless C_9H_{18} + C_{11}H_{22}$$

Ferner wären gemischte Fälle möglich:

$$12C_{10}H_{22} \gtrless 12C_5H_{12} + 5C_{12}H_{24} - 65000$$

Und schliesslich seien Grenzfälle des Krackens mit Ausscheidung von Kohlenstoff und Wasserstoff genannt:

$$C_{10}H_{20} \gtrless C_5H_{12} + C_2H_4 + CH_4 + 2C + 20000$$

Die angeführten Reaktionen sind nichts weiter als Schemata, welche anzeigen sollen, dass gleichzeitig mit der Bildung von leichteren Molekülen auch eine Bildung schwererer vor sich geht.

Das Kracken der normalen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe verläuft auf besondere Weise. Der grösste Teil der Moleküle zerfällt in ein Olenfin und einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe mit geringerem Molekulargewicht:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_{n-m}H_{2(n+1-m)}$$

Produkte der Kondensation treten nur bei besonders tiefgehendem Kracken auf und selbst dann nur in geringer Menge.

Der Mechanismus der Krack-Reaktionen ist wenig erforscht. Die einfachste und wahrscheinlichste Vorstellung ist die, dass die intramolekulären Kräfte durch die Einwirkung hoher Temperaturen soweit geschwächt werden, dass die Stoffe, zwischen denen auch jene Umgruppierung vor sich geht, welche zur Entstehung thermisch widerstandsfähigerer Bildungen führt, sich eigentlich im Stadium der freien Radikale befinden: es verteilt sich der Wasserstoff, es schliessen sich zyklische Bindungen, es kondensieren sich einkernige zyklische Verbindungen zu mehrkernigen usw. Zu dieser Ansicht führen alle neuesten Forschungen im Gebiete des Krackens [1]). Die Darstellung und die Reaktionen freier Radikalen interessierten die Forscher in neuester Zeit. Ihr Studium wird jedoch durch die kurze Lebensdauer der freien Radikale sehr erschwert. F. Rice und W. Jonston (Amer. Chem. Soc. 54. 1932) haben die Lebensdauer der freien Radikale zu 0,012 Sekunden bestimmt. Die Existenz der Radikale $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$ und $CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ ist bewiesen.

[1]) F. Rice. „Die thermische Zersetzung org. Verbindungen vom Standpunkt freier Radikale." J. Amer. Chem. Soc. 1933, 3035.

Einige Tendenzen des Krackprozesses können durch thermodynamische Berechnungen gefunden werden. Viele von ihnen sind im Buche von Prof. Sachanov „Kracken in flüssiger Phase" angeführt. Es seien im Folgenden einige Ergänzungen zu ihnen gebracht.

Erhöhung der Temperatur begünstigt die Bildung vieler kleiner Moleküle (Gas).

Zum Beweise berechnen wir die Gleichgewichtskonstante für das Kracken von Pentadekan nach der annähernden Formel

$$\lg k = \frac{-Q}{4{,}57\ T} + \Sigma n \cdot 1{,}75\ \lg T + \Sigma n \cdot C$$

Typus der Reaktion	Q	lgk
$2C_{15}H_{32} \rightleftarrows C_{10}H_{22} + C_{20}H_{42}$	0	0
$2C_{15}H_{32} \rightleftarrows C_2H_6 + C_8H_{16} + C_{20}H_{42}$	— 13000	+ 4,2
$2C_{15}H_{32} \rightleftarrows C_2H_6 + 2C_4H_8 + C_{20}H_{42}$	— 26000	+ 8,5
$2C_{15}H_{32} \rightleftarrows C_2H_6 + 4C_2H_4 + C_{20}H_{42}$	— 52000	+ 16,9

Der Zerfall zu Koks und Methan ist von grosser Wahrscheinlichkeit, die um so grösser wird, je grösser die Zahl der entstehenden Moleküle ist.

Typus der Reaktion	Q	lgk
$C_5H_{12} \rightleftarrows 3CH_4 + 2C$	+ 19800	21,8
$2C_{10}H_{22} \rightleftarrows 11CH_4 + 9C$	+ 89100	98,3
$2C_{20}H_{42} \rightleftarrows 21CH_4 + 19C$	+ 188100	207

Wenn obige Reaktionen, welche eine so unerwartet hohe Gleichgewichtskonstante besitzen, sich nur teilweise verwirklichen, so muss man wahrscheinlich als Grund dafür die von Nernst angeführte Gesetzmässigkeit ansehen, nach welcher die Reaktionen mit einem grossen Wärmeeffekt äusserst langsam verlaufen. Daher muss eine grosse Gleichgewichtskonstante nur als Anzeichen dafür aufgefasst werden, welche Tendenz die Reaktion besitzt und wie sie enden würde, wenn man ihr genug Zeit zu ihrer Verwirklichung liesse. Diese Zeit wird ihr jedoch nicht gelassen und es verlaufen deshalb in erster Linie Reaktionen mit einem kleinen Wärmeeffekt und der Krackprozess bleibt bei der Bildung benzinartiger Kohlenwasserstoffe stehen.

Die Grundregel des Krackprozesses, welche besagt, dass das Kracken zur Bildung thermisch-widerstandsfähiger Produkte führt, erklärt uns die längst bekannte Erscheinung, dass ein zum zweiten Mal zu krackendes Öl — recycling-oil — sich schwerer kracken lässt. Dieses Öl ist doch schon einmal unter der Einwirkung erhöhter Temperatur gewesen und hatte schon

Zeit sich in widerstandsfähigere Verbindungsformen umzugruppieren. Andererseits sind aber die leichten Krackprodukte ebenfalls thermisch widerstandsfähiger und deshalb muss man einen Unterschied in der Leichtigkeit des Krackens wie hinsichtlich der Naphthaprodukte so auch seitens der Brennschieferprodukte erwarten: die leichten Öle müssen sich schwieriger oder mit längerer Dauer kracken lassen als die schweren.

Den allmählichen Gang der primären Krackung eines Öles und den weiteren Gang der sekundären Krackung stellt die nächstfolgende Zeichnung graphisch dar:

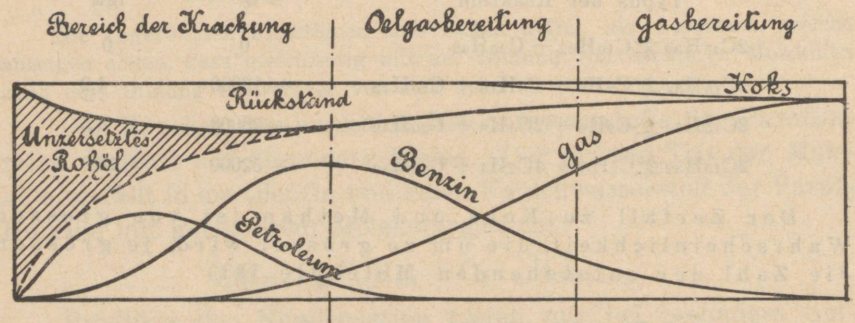


Abb. 30. Darstellung des Ganges der primären Ölkrackung und weiteren sekundären Krackung.

II.

Die Reaktionswärme des Krackprozesses.

Aus der Gegenüberstellung der theoretischen Benzinausbeuten mit den praktischen kann man interessante Schlüsse betreffs der Reaktionswärme des Krackprozesses ziehen. Auf Grund der Formel 2) Seite 138 ist die Benzin- und Gasausbeute folgende:

$$X = \frac{100\,(q_0 - q_2)}{q_1 - q_2} + \frac{U}{q_1 - q_2},$$

wo q_0, q_1 und q_2 die entsprechenden Verbrennungswärmen des Ausgangsproduktes, des Krack-Benzins und des Krack-Rückstandes bedeuten. Die praktischen Ausbeuten an Benzin und Gas fallen manchmal mit dem ersten Glied der Gleichung zusammen, manchmal jedoch übersteigen sie es oder aber reichen nicht an dasselbe heran. Dieser Unterschied ist durch den zweiten Summanden der Formel bedingt. Bei schweren Ölen

fällt die theoretische Benzinausbeute nach dem ersten Summanden mit der praktischen Ausbeute zusammen, jedoch entsteht beim Kracken ausser Benzin auch noch Gas in einer Menge von ca. 15%. Gerade diese fehlende Zahl muss durch den zweiten Summanden $\frac{U}{q_1 - q_2}$ erhalten werden.

Nehmen wir als Gasausbeute aus den schweren Ölen 15% an, so erhalten wir.

$$\frac{U}{q_1 - q_2} = 15,$$

woraus man den annähernden Wert der Grösse U, d. h. der Reaktionswärme berechnen kann. Da q_1 die Verbrennungswärme des Krack-Benzins ist, welche im Mittel 11000 cal beträgt, q_2 jedoch die Verbrennungswärme des Rückstandes vorstellt, welche bei Verarbeitung auf Heizöl 10300 cal ausmacht, so erhalten wir durch Einsetzen dieser Zahlen in die Gleichung:

$$\frac{U}{11000 - 10300} = 15$$

woraus $U = 12\,000$ cal, oder auf ein Gramm Ausgangsstoff 120 cal. Da die Reaktionswärme U aus der Gleichung $U = 15\ (q_1 - q_2)$ errechnet wird, so ist es einleuchtend, dass sie keine beständige, sondern eine veränderliche Grösse darstellt, welche bei ein und demselben Ausgangsprodukt um so grösser sein wird, je grösser die Differenz $q_1 - q_2$ ist; d. h. je weiter der Krackprozess vorgeschritten ist, je kleiner dementsprechend q_2 ist, um so grösser wird U zahlenmässig sein.

Wenn, schliesslich, das Ausgangsprodukt ein leichtes ist, z. B. Gasolin, so beträgt der Wert des zweiten, ergänzenden Gliedes der Formel 2) nur einige, etwa 1—5 Einheiten und wir erhalten:

$$\frac{U}{11000 - 10300} = 3,$$

woraus U auf 1 Gramm bezogen im ganzen nur 24 Kalorien beträgt. Die experimentell für die Grösse U bestimmten Werte betragen von 80—150 Kalorien [1]).

Somit gestattet uns die Analyse der Formel 2) im Zusammenhange mit den experimentellen Daten der Benzinausbeute ein Urteil über den Wert für die Krack-Wärmetönung zu fäl-

[1]) S. Obriadschikov, „The Latent Heat of the Cracking Reaction." The Refiner, 1932.

len; ausserdem deutet sie darauf hin, dass die Reaktionswärme keine beständige Grösse ist, sondern von der Intensität des Krackprozesses abhängt.

In der Praxis bezieht man häufig die Reaktionswärme auf die Menge des gebildeten Benzins. In diesem Falle wird dieser Wert im Mittel 500 cal auf 1 kg erhaltenes Benzin betragen, wobei auch diese Grösse nach den Berechnungen von Obriadschikov[1]) sich ändert. Sie beträgt bei kleiner Benzinausbeute einen Wert, der die dreifache Grösse besitzt, der jedoch schnell in dem Masse sinkt, wie sich grössere Benzinmengen bilden. N. Butkov[2]) hat die Reaktionswärme bei der Pyrolyse des Petroleums bestimmt und fand, dass sie mit steigender Temperatur wächt und zwar so:

bei 625° . . .	941 — 944	cal	auf	1 g	Petroleum
„ 675° . . .	1053 — 1095	„	„	1 g	„
„ 725° . . .	1284 — 1337	„	„	1 g	„

III.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Krackprozesses.

Praktisch stellt der Krackprozess den Zerfall eines komplizierten Gemisches von Ölprodukten dar, der nicht gleichzeitig bei allen chemischen Individuen dieses Gemisches verläuft, sondern bei den thermisch am wenigsten widerstandsfähigen beginnt. Das sind die grossmolekulären und ebenfalls die Sauerstoff und Schwefel enthaltenden Verbindungen. Das Kracken fängt auf diese Weise am „dicken Ende" an. Wir führen hier die abgekürzte Tabelle der Temperaturen an, bei denen die Kohlenwasserstoffe ihre molekulare Widerstandsfähigkeit verlieren, die von C. Burkeand zusammengestellt worden ist[3]):

C_5H_{12}	402° C
$C_{10}H_{22}$	350°
$C_{15}H_{32}$	285°
$C_{21}H_{44}$	215°
$C_{29}H_{60}$	174°

[1]) Труды конфер по крэкингу и гидрогенизации.

[2]) Н. Бутков. „Опыты определения теплоты пиролиза." Нефт. Хозяйство, 1933, № 7, 92.

[3]) C. Burkeand. „Temperature of Molecular Instability." Oil and Gas Jour., 1932.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, besitzen die leichten Kohlenwasserstoffe die grösste thermische Widerstandsfähigkeit. Jedoch ist eine Verbindung, die schon einmal den Krack-Apparat durchwandert hat, dadurch teilweise stabilisiert und ein zweites Kracken wird sich nicht mehr mit der früheren Leichtigkeit vollziehen. Während des Prozesses hat die Verbindung noch Wasserstoff verloren. Dieser Umstand erklärt uns die empirisch gefundene Regel, dass recycling-oil sich schwerer kracken lässt und geringere Benzinausbeuten gibt. Lesly und Pothot[1]) haben experimentell die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für den Krackprozess bestimmt und dabei gefunden, dass sich das Kracken nach dem Typus der monomolekulären Reaktionen vollzieht, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit um so grössere Werte aufweist, je schwerer das Ölprodukt ist. Bei 800° F hatte die Konstante K folgende Werte:

für Gasolin	0,0029—0,004
für schweres Heizöl . . .	0,0035—0,0038
für recycling-oil	0,0012—0,0018

Interessante Erklärungen für die Entstehung des Erdöles durch den Krackprozess hat W. Seyer im Journ. Inst. Petr. Techn., 1933, 773 geboten: The Conversion of Fatty and Waxy Substances Into Petroleum Hydrocarbons.

Was die praktische Geschwindigkeit des Krackprozesses anbetrifft, so hängt dieselbe von zwei Umständen ab: von der Temperatur des Krackens und der thermischen Widerstandsfähigkeit der verwandten Stoffe. Sachanov[2]) hat gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Krackens beim Steigern der Temperatur um 25° sich 6mal vergrössert. Infolgedessen wird die Zeit, die zur Erhaltung gleicher Benzinausbeuten nötig ist, folgende sein:

Bei 375° C	45 Stunden
„ 400° C	9 „
„ 425° C	1½ „
„ 450° C	12 Minuten
„ 475° C	2 „
„ 500° C	20 Sekunden

[1]) Ind. and Eng. Chem., 1926.

[2]) Chemistry and Technology of Cracking.

Der Krack-Betrieb.

Das Kracken von Brennschieferrohöl ist keine leichte Aufgabe, jedenfalls ist sie bedeutend schwerer wie das Kracken von Erdölen. Man braucht nur darauf hinzuweisen, dass beim Kracken von rohen Erd- und Gasölen das Ausgangsmaterial ein Produkt vom spezifischen Gewicht 0,85—0,90 ist und dass der Prozess gewöhnlich bei einem Heizöl mit einem spezifischen Gewicht von weniger als 1,0 beendet wird. Beim Brennschieferöl beginnen wir jedoch den Krackprozess bei einem spezifischen Gewicht von gegen 0,99, d. h. wir fangen dort an, wo die Erdölindustrie ihn gewöhnlich beendet. Andererseits stellt der Krack-Rückstand der Naphthaprodukte in den meisten Fällen ein Heizöl dar, dessen Anwendung bekannt und gesichert ist, wogegen ein Krack-Betrieb, welcher Brennschieferöl verarbeitet, sich den Markt für eine ganze Reihe von Produkten sichern muss, als da sind: leichte und schwere Benzine, Motorpetroleum, Dieselnaphtha, Imprägnierungsöle vom Recycling, und schliesslich noch der schwere Asphaltrückstand. Ausserdem gleichen die erhaltenen Produkte nur in ihren Benennungen den entsprechenden Naphthaprodukten und den Ölen des Steinkohlenteeres, während sie ihren Eigenschaften nach sich von den einen und anderen merklich unterscheiden; deshalb waren ergänzende Untersuchungen und Forschungen in Bezug auf die Methoden ihrer vorteilhaftesten Nutzbarmachung notwendig.

Das Kracken des Brennschieferöles bis zur Koksbildung würde für die Apparatur sehr belastend sein, da die Menge des resultierenden Kokses sehr gross ist. Nach unseren Versuchen beträgt diese Menge bis zu 35 Gewichtsprozent. Die Entfernung so grosser Koksmassen aus den Apparaten würde dem Krackbetriebe täglich schwere Arbeit verursachen. Deswegen ist es rationeller das Rohöl bis zu einem flüssigen asphaltartigen Rückstande zu verarbeiten, mit gleichzeitiger Gewinnung einer ganzen Stufenleiter verschiedener Destillate.

Vom thermodynamischen Gesichtspunkte aus betrachtet verläuft das Kracken der Brennschieferöle gleich dem Kracken der natürlichen Erdöle. Wenn jedoch die Benzinausbeuten aus den Brennschieferölen gering sind, so lässt sich das in natürlicher und genügender Weise durch die kleinen Verbrennungswärmen der Brennschieferöle oder, was dasselbe ist, durch die

hohen spezifischen Gewichte derselben erklären. Entsprechend der bedeutenden Sauerstoffmenge enthalten die Brennschiefer-Krackgase sowohl CO_2 als auch CO. Die Gegenwart von Sauerstoff und Schwefel in den zu krackenden Ölen führt zum Auftreten von Wasser und Schwefelwasserstoff in den Gasen.

Die Anwesenheit von Phenolen in den Ölen hat eine schnelle Kondensation des Krack-Rückstandes zur Folge. Die Phenolkerne schliessen sich leicht zu mehrkernigen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht zusammen.

Eine vorhergehende Entfernung der Phenole aus dem Öl und ein Kracken der neutralen Bestandteile würde zu einer merklich grösseren Benzinausbeute führen. Falls ein Markt für das Phenolat vorhanden wäre, würde das der richtigste Weg zur Vergrösserung der Benzinausbeuten sein. Durch das Entziehen der Phenole wird das spezifische Gewicht des Öles herabgesetzt. So war nach vollkommener Entfernung der Phenole aus einem Rohöl von spez. Gewicht 0,99 dieses Gewicht auf 0,97 gesunken. Zieht man in Betracht, dass der Phenolgehalt im Öl 30% betrug, so lässt sich daraus das spez. Gewicht der Phenole berechnen. Es beträgt 1,03. Geht man jetzt davon aus, dass Rohöl mit einem spezifischen Gewicht von 0,99 uns 33% Ausbeute an rohem Krack-Destillat liefert, so lässt sich nach der theoretischen Formel des Krackprozesses die Ausbeute an Krack-Destillat für die neutralen Öle und die Phenole berechnen, wobei wir das spezifische Gewicht des Krack-Rückstandes als unverändert annehmen. Wir erhalten folgende Werte: für reine Phenole 20% und für neutrale Öle 40%. Neutrales Öl gibt, folglich, eine zweimal so grosse Ausbeute an Krack-Destillat als Phenole und 50% mehr als das gesamte Rohöl.

Das Kracken des rohen Brennschieferöles geschieht im Staatlichen Betriebe in der sogenannten „flüssigen Phase" (Abb. 31). Der angewandte Druck ist nicht hoch: zu Beginn des Prozesses beträgt er 20 at und steigert sicht zum Schluss bis zu 40—50 at, wobei diese hohen Drucke nur eine kurze Zeit angewandt werden. Der Krackprozess vollzieht sich in Röhren von 35 mm Durchmesser und von einer Länge von 3,5 M, welche in drei Öfen zu je 120 Röhren angeordnet sind (Abb. 32). Die Heizung vollzieht sich fast ausschliesslich durch Konvektion und nicht durch Strahlung. Um einer Überhitzung vorzubeugen ist die Feuerung mit einem ersten massiven und einem zweiten durchbrochenen Gewölbe überdeckt. Geheizt wird mit Krack-Gasen, denen eine gewisse Menge kalorienarmes Gas aus der Rohölanlage beigemengt wird. Selten wird Ölfeuerung zugegeben, wenn aber, dann stets in so geringer Menge, dass der Verbrauch an Öl zur Feuerung 1% nicht übersteigt. Am stärksten heizt man den ersten Ofen, den zwei-

ten schon schwächer und den dritten ganz wenig oder überhaupt nicht. Die Krack-Vorrichtung arbeitet nach folgendem Schema. Die Pumpe für kleine Drucke gibt das rohe Öl der Pumpe C für hohe Drucke weiter, letztere drückt das Öl in die



Abb. 32. Die Öfen des Staatlichen Brennschieferbetriebes.

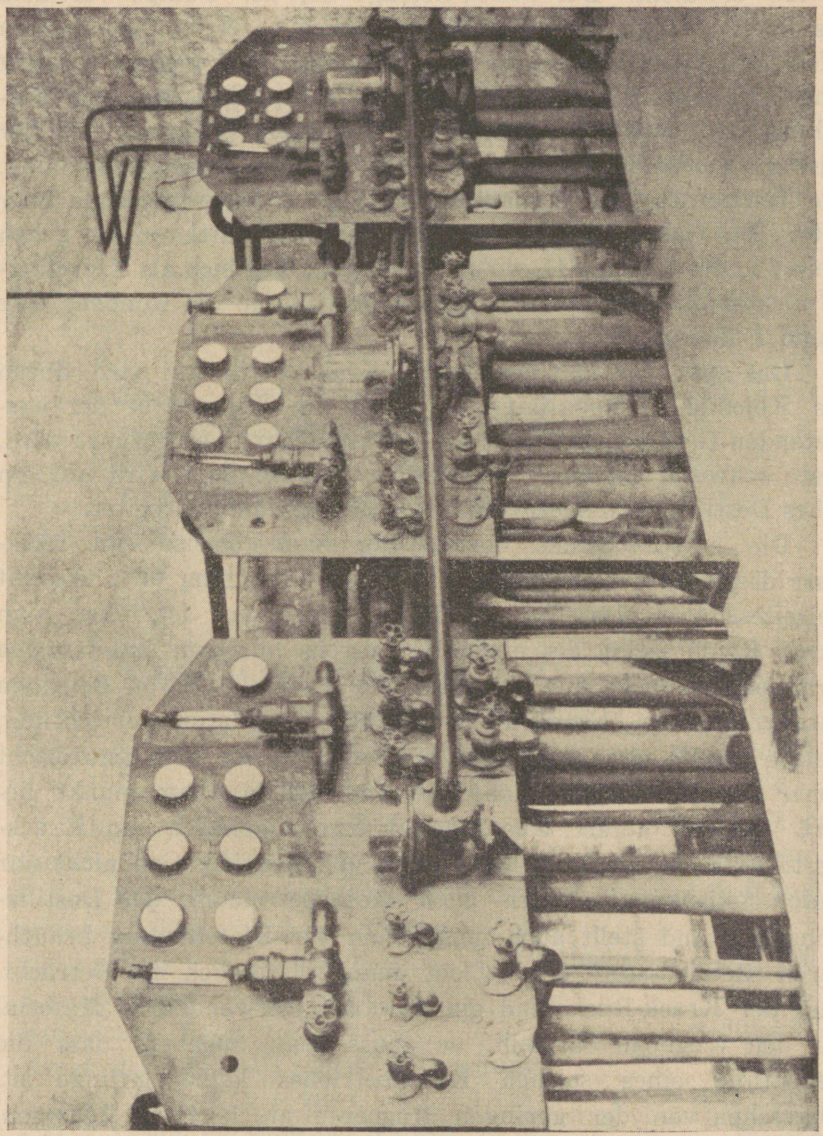


Abb. 33. Kontrolltafel.

Öfen durch ein im Rauchfang befindliches Schlangenrohr D und zwei Vorwärmer über den Öfen. Das Öl wird so allmählich bis zu 420° erwärmt. Der Druck beträgt bei der Pumpe vor dem ersten Ofen 20 at, weiterhin sinkt er stetig. Nach dem dritten Ofen ist in die Rohrleitung eine Scheibe F mit kleiner Öffnung eingebaut, hinter welcher der Druck fällt, die Gase sich ausdehnen und in den Verdampfer g übergehen, während sich der schwere Krack-Rückstand ausscheidet und am Boden ansammelt. Die Temperatur im Verdampfer beträgt am Austrittsende über 300°. Die Gase, das Krack-Destillat und die mittleren Öle gehen weiter in die Kolonne H, wo der schwerere Teil sich als Recycling-oil aussondert, während das Krack-Destillat in die Kondensatore I und P übergeht.

Das spez. Gewicht des rohen Krak-Destillates wird durch die Kolonne H reguliert: je höher die Temperatur der austretenden Gase ist oder je mehr direkter Dampf eingeführt wird, desto schwerer ist das rohe Destillat. Gewöhnlich wird auf ein rohes Destillat vom spez. Gewicht 0,80—0,81 hingearbeitet.

Die entsprechende Vorrichtung kann ebenso mit Rückfluss des Kolonnenrückstandes im Ofen (Recycling oil), wie mit Beiseiteschaffen desselben arbeiten. Interessant ist, dass man durch Kombination des einen Verfahrens mit dem anderen den Krackbetrieb nicht nur als Mittel zur Herstellung von Benzinen ausnutzen kann, sondern auch als Destillationsvorrichtung, welche direkt, ohne weitere Verarbeitung, Öle mit gewünscht hoher oder niedriger Viskosität und hohem Flammpunkt liefert. Ferner liefert das rohe Benzin, eigentlich ein Krack-Destillat, nach erfolgter Raffination und Rektifikation nicht nur Automobilbenzin, sondern auch Motorpetroleum; der Destillationsrückstand stellt auch noch einen für Dieselmotore brauchbaren Betriebsstoff dar. Zieht man schliesslich in Betracht, dass der Krack-Rückstand ein durchaus verwendbares Material für den Wegebau darstellt, so muss man zugeben, dass die Bedeutung eines solchen Krackbetriebes keine geringe ist. Abgesehen von der geringen Ausbeute an leichten Benzinen, die durch die Natur des Rohöls sowie durch die geringe Krackstufe bedingt ist, kann eine solche Vorrichtung immerhin rentabel arbeiten, da sie zwei Funktionen: nämlich, die einer Krack- und einer Destillationsvorrichtung, gleichzeitig erfüllt.

Die Produkte des Krackprozesses hängen natürlich vom gewählten Modus des Krackens ab. Es seien hier die gewöhnlichen Produkte angeführt:

Krackdestillat.

Spez. Gewicht bei 20° C . . .	0,80—0,81
Beginn des Siedens bei	50° C
8—10% Übergang bei bis zu .	100° C
45—50% „ „ „ „ .	175° C
75—80% „ „ „ „ .	220° C
95% „ „ „ „ .	250—260° C
Gehalt an Phenolen	2—4%
„ „ Schwefel	0,9—1,2%

Recycling-oil

Spezif. Gewicht bei 20° C	1,010—1,015
Flammpunkt nach Martens-Pensky über	120°
Beginn des Siedens bei	270°
10% Übergang bei bis zu	300° C
20% „ „ „ „	310° C
30% „ „ „ „	320° C
40% „ „ „ „	330° C
50% „ „ „ „	340° C
Viskosität nach Engler bei 50° C . .	4°—6° E

Krackrückstand

Viskosität nach Engler bei 100°	20°—30° E
Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow .	25°—35°.

Die Reaktionswärme des Krackvorganges ist um 1,7% endotherm. Sie wird durch kalorimetrische Verbrennungen des Rohöls und der Krackprodukte erhalten und ergibt sich folgenderweise aus diesbezüglichen Zahlen:

100 kg Rohöl, $d_{20} = 0{,}990$, ...	à 9550 cal =	955.000 cal.
Krackdestillat, $d_{20} = 0{,}817$, ...	=	295.484 „
Kondensat, $d_{20} = 1{,}029$, ...	=	302.544 „
Krackrückstand mit einem Erweichungspunkt nach K & S 38° C, $d_{20} = 1{,}128$ . . .	=	290.688 „
Gas à 13.400 cal/cbm bei 0°/760	=	82.390 „
		971.106 cal.
	Differenz 1,7%	16.106 cal.
		955.000 cal.

Eine detailliertere Beschreibung der Endprodukte der Raffination und Rektifikation wird in den Abschnitten über Benzin, Petroleum, Motornaphtha usw. gegeben werden.

Die grosse Menge an Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in den Krackgasen deutet auf eine andauernde Zersetzung der Sauerstoffverbindungen hin. Die Kohlensäure rührt natürlich von der Zersetzung der Karboxylgruppen her, während das Kohlenoxyd ein Zersetzungsprodukt der Verbindungen mit Karbonylgruppen ist. Es ist hierbei interessant, die grosse Ähnlichkeit zu vermerken, welche die Krackgase mit den Gasen der unmittelbaren Destillation von Brennschiefer im Tunnelofen der Fabrik Sillamäe haben: CO_2..26—27%; CO..7,4%; H_2..10—11%; C_nH_m,..11—12%; CH_4...26%.

Die zweifellose Ähnlichkeit dieser zwei Gase ist im Kracken begründet, dem die Brennschieferdämpfe in den Vorwärmungsröhren des Tunnelofens unterworfen sind.

Die Krackgase bilden sich in einer Menge von 5—7%. Ihre Zusammensetzung schwankt in Abhängigkeit von dem Gange des Krackens. Gewöhnlich haben sie folgende Zusammensetzung:

	%
$CO_2 + H_2S$	14—19
C_nH_m	11—16
CO	10—12
H_2	7— 9
CH_4, C_2H_6	43—50
O + N	1— 2

Das spez. Gewicht des Gases ist grösser als 1,0. Die Verbrennungswärme beträgt 10.000—11.500 cal. Im Gase bleiben noch gegen 100 g/cbm Benzine zurück, welche bis zu 100° sieden.

Die Ausbeuten an rohem Krackdestillat stimmen gut mit den Daten überein, welche man nach der empirischen Formel errechnet:

$$x = \frac{(d_2 - d_0) \cdot 100}{d_2 - d_1}$$

Hier bedeuten: d_0 — das spez. Gewicht des ursprünglichen Öles, d_1 — das des Rohbenzins und d_2 — das des Krackrückstandes.

Die Abhängigkeit der Viskosität vom spez. Gewicht des Krackrückstandes ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Viskosität bei 100° in Englergraden.	Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow gegen	Spez. Gewicht bei 20° C.
2°	—	1,025
3°	8° C	1,045
5°	10°	1,070
10°	15°	1,1
20°	25°	1,12

Der Krackrückstand oder Asphalt steht seinen physikalischen Eigenschaften nach dem geblasenen, oxydierten Bitumen des Rohöls nahe. Er besitzt einen etwas grösseren Temperaturkoeffizienten der Erweichung und ein etwas kleineres Temperaturintervall zwischen dem Punkt der Erweichung und der Schwelle des Brüchigwerdens.

Wenn das geblasene Bitumen sich seinen physikalischen Eigenschaften nach zwischen dem Naphtha- und Steinkohlenasphalt befindet, so muss das Krack-Bitumen neben das geblasene in der Richtung der Steinkohle plaziert werden. Für Wegebauzwecke ist es ein geeignetes Material. Es besitzt wenig in Schwefelkohlenstoff Unlösliches. Die Werte dafür schwanken in Abhängigkeit vom Erweichungspunkte des Asphalts von 2% bei 25° bis zu 5—8% bei 40—50°, Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow.

Nach Dr. D. Lohmann (Erdöl und Teer, 1926, 699) soll ein Schieferöl, nach dem Blümner-Verfahren versuchsweise gekrackt, folgendes ergeben haben:

„Das untersuchte Öl war dicklich, schwarzbraun, spezifisches Gewicht 1,025, $V_{50} = 9°$ E., Flammpunkt 113°. Bei —2° war es nicht mehr fliessend; Schwefelgehalt 0,55%. Regelmässiges Sieden beginnt bei 230°, bei 350—366° starke Zersetzung. Von dem Öl wurden etwa 150 kg in einer Versuchsanlage nach Blümner verarbeitet. Resultat: 46% Leichtöl, 2,2% Wasser, 42% Asphalt. Der Rest ist Gas, das in der Heizung verbrannt wurde. Der entstandene Koks ging in den Asphalt über. Das Leichtöl hatte ein spez. Gewicht von 0,813 und 73% bei bis zu 220° siedendes Benzin, der Rest war Gasöl (Heizöl). Das erhaltene Rohbenzin ($d_{15} = 0{,}766$) ergab, in zwei Fraktionen zerlegt, 58% Motorbenzin ($d_{15} = 0{,}728$) und 36% Schwerbenzin ($d_{15} = 0{,}796$). Der Asphalt hatte ein spez. Gewicht von 1,113, war mittelhart, blank, hochglänzend und sehr duktil. Benzol-

unlösliches (Koks) 7,8%, Asche 0,82%. Die Spaltung geschah bei etwa 40 at und 450—460°. Die Versuche zeigten eine Spaltbarkeit sogar für schwerstes Schieferöl.

Zusammengefasst ergibt sich für Schieferöl also:

Raffinierte Benzine	31,5%,
Asphalt	42,0 „
Schweröl	12,5 „
Gas	9,8 „
Wasser	2,2 „
Verlust	2,0 „
	100%

Zu diesen Zahlen vermerken wir, dass die Ausbeute von 46% Leichtöl mit einem spez. Gewicht von 0,813 erheblich höher ist als man zu erwarten vermochte und dass diese Ausbeute mit den Ergebnissen des technischen Krackens nicht übereinstimmt.

Ein Versuch, das Öl zu aromatisieren, d. h. es bei hoher Temperatur zu kracken, ist von Weiderpass durchgeführt worden. In Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur 600—750° C erhielt er: Benzol 1,5—5,7%, Toluol 1,5—5,5% und Xylol 2,6—8,3%. Das Gas hatte die Zusammensetzung: CO_2..2,3%; C_nH_{2n} ..18,7% CO....15,3%; H_2..17,5%; CH_4..39,2%.

Literatur.

Dr. D. Lohmann, „Zur Verwertung d. Oelschiefers". „Erdöl und Teer." 1926 — Nr. 49 (Ergebnisse der Blümner-Methode).

Dr. N. Weiderpass. „Über die Aromatisierung des Brennschieferöles durch den Krackprozess." 1927. Tartu.

М. Тиличеев и Г. Селеджиев. „Крэкинг и гидрогенизация Эстонской и Кашпирской смол." Сборник „Горючие Сланцы" 1932.

Album: Riigi Põlevkivitööstus 1918—1933.

И. Нихамов. Парофазный крэкинг веймарнской сланцевой смолы. Ж. „Гор. Сланцы". 1933 № 1.

W. Frey. „Üb. d. Verarb. v. hochsiedenden Produkten durch Druckdestillation." Brenn. Chem. 1928. 323.

Modern Refining Science and Practice, by Colonel George A. Burrel 1929—1930.

Chemistry and Technology of Cracking, by Prof. Sachanov and Tilitshejev.

Труды конференции по крэкингу и гидрогенизации. 1931.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Brennschieferöle.

Die Destillation des Rohöls.

Ein Öl, welches bis zu 1% Schwefel und bis zu 7% Sauerstoff enthält, kann nicht so widerstandsfähig gegen Temperatursteigerungen sein wie die reinen Kohlenwasserstoffe, und tatsächlich zersetzt es sich leicht. So kann man schon zwischen 120 und 150° eine zeitweilige Entwicklung von Gas (H_2S) fest-

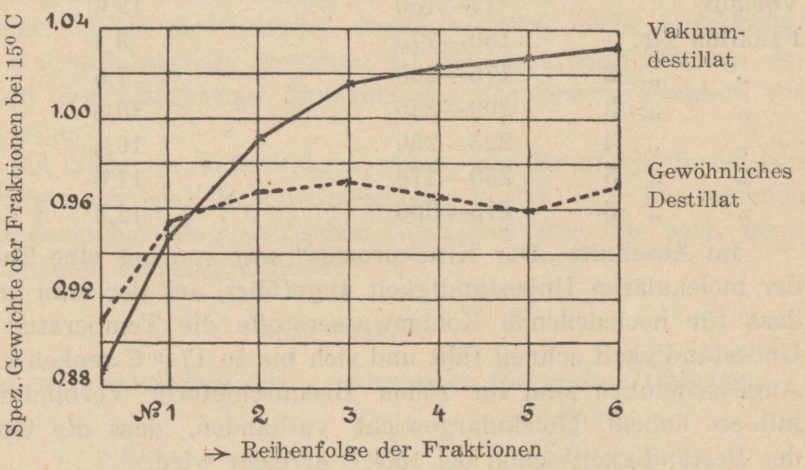


Abb. 34. Spez. Gewichte des Rohöldestillats bei gewöhnlichem Druck und in hohem Vakuum.

stellen und bei 300° — eine systematische Zersetzung des Öls mit beständiger Gasentwicklung. Die Temperatur des siedenden Öls steigert sich noch, die der Dämpfe nicht mehr. Das Sinken der Viskosität der aufeinanderfolgenden Fraktionen, ebenso wie das Fallen des Flammpunktes der Fraktionen erklären sich nur durch eine Zersetzung infolge der Krackung. Der Gewichtsverlust des Rohöls bei der gewöhnlichen Destillation aus einem Englerkolben betrug bei normalem Druck 5,7%, im Vakuum von 8 mm Hg nur 0,2%. Dass schon die gewöhnliche Destillation des Rohöls unter gewöhnlichem Druck eine Form des Krackens darstellt, wird am besten durch den Vergleich der spezifischen Gewichte des Destillats unter gewöhnlichem Druck und im hohen Vakuum in der obigen graphischen Darstellung (Abb. 34) erwiesen.

Spezifische Gewichte der Fraktionen bei 15° C.

Zur Erhaltung vergleichbarer Resultate wurden die Destillationen so durchgeführt, dass man stets gleiche Mengen Destillat erhielt, deren spezifische Gewichte bestimmt wurden. Als Grundlage wurde die Fraktionsmenge genommen, welche man im Vakuum bei 8 mm Hg erhielt. Die Fraktionen wurden wie folgt genommen:

	Temperatur °C	Menge des Destillates. %
Vorlauf	77—150	13,5
Fraktion Nr. 1	150—175	8,4
„ „ 2	175—200	7,5
„ „ 3	200—225	10,8
„ „ 4	225—250	10,4
„ „ 5	250—275	11,0
„ „ 6	275—300	12,2

Im Abschnitt „Der Krackprozess" war von uns eine Tabelle der molekulären Unbeständigkeit angeführt, aus der man ersah, dass für hochsiedende Kohlenwasserstoffe die Temperatur der Unbeständigkeit schnell fällt und sich bis zu 174° C senken kann. Augenscheinlich sind im rohen Brennschieferöl Verbindungen mit so hohem Molekulargewicht vorhanden, dass die Grenze der Beständigkeit schon bei 150° C erreicht wird.

Nach Eller [1]) sind einige Huminsäuren schon bei 100° unbeständig.

Das spezifische Gewicht der Öle.

Das spez. Gewicht der rohen Brennschieferöle schwankt, in Abhängigkeit von ihrer Herstellungsmethode, von 0,94 bis 1,0. Diese Werte sind hoch, wenn man bedenkt, dass die spezifischen Gewichte der Erdöle sich in den Grenzen von 0,8—0,96 bewegen, die spezifischen Gewichte der schottischen Brennschieferöle zwischen 0,85—0,87 und die der deutschen Braunkohlenöle von 0,80—0,94.

Das spezifische Gewicht der Ölgemische.

Das spezifische Gewicht der Gemische ist nicht gleich ihrem arithmetischen Mittel, sondern liegt fast immer niedriger. Man muss das bei der Herstellung von Gemischen im Auge behalten.

[1]) Lieb. Ann., 431, 133 (1923).

So sind von uns bei einem spez. Gewicht des Rohöls 1,0029 und des Benzins 0,7576 folgende spez. Gewichte von Gemischen gefunden worden:

Rohöl	Benzin	Errechnetes spez. Gewicht	Tatsächliches spez. Gewicht
1 Teil	3 Teile	0,8188	0,8111
1 „	1 Teil	0,8800	0,8679
3 Teile	1 „	0,9412	0,9306

Obgleich die Erscheinung der Volumenvergrösserung längst bekannt ist, ist die Ursache derselben noch nicht aufgeklärt. Die wahrscheinlichste Annahme ist die, dass beim Mischen ein Zerfall der assoziierten Moleküle der schwereren Fraktion vor sich gehe.

Bei längerem Aufbewahren zeigen die Brennschieferöle ein Ansteigen des spezifischen Gewichtes. Wittlich hat folgende Veränderungen des spezifischen Gewichtes der Öle nach etwa einjährigem Stehen gefunden:

Spez. Gewicht	
des ursprünglichen Öls	desselben Öls nach einjährigem Stehen.
0,820	0,823
0,844	0,852
0,931	0,956

Die gleiche Erscheinung der spontanen Polymerisation beobachtet man auch bei den Erdölen (Gurwitsch).

Die Zunahme des spez. Gewichtes hängt vom Zutritt von Luftsauerstoff ab. In vollgefüllten Flaschen findet eine Dichtenänderung kaum statt. Ein Öl mit dem spez. Gewicht 0,982 und einer Viskosität von 3,4° E_{50} besass nach dem Aufbewahren in einer vollgefüllten Flasche nach 4 Monaten das spez. Gewicht 0,982 und dieselbe Viskosität 3,4° E_{50}. Dagegen zeigte dasselbe Öl in einer halbgefüllten Flasche nach gleicher Zeit eine Zunahme der Viskosität von 3,4° auf 5,0° E_{50}. Eine direkte Messung der Sauerstoffabsorption zeigte, dass ein hochsiedendes Öl aus der Krackanlage (Kondensat) in 2 Wochen bei Zimmertemperatur ein sechsfaches Volumen des Sauerstoffes absorbierte.

Die Ausdehnungskoeffizienten der Öle.

Für die leichten Brennschieferöle sind die Ausdehnungskoeffizienten in unserem Laboratorium bestimmt worden und haben bei 15—20° C die Werte von, 0,00096—0,00135, in Abhängigkeit vom spez. Gewicht, erwiesen (siehe Abb. 35).

Die Ausdehnungskoeffizienten der Brennschieferöle sind bedeutend grösser als die der Erdölprodukte. Im Folgenden sind die Ausdehnungskoeffizienten der Erdölprodukte von Baku[1]) unseren Bestimmungen für die Brennschieferöle gegenübergestellt.

Spez. Gewichte	Ausdehnungskoeffizienten	
	der Erdölprodukte (von Baku)	d. Brennschieferöls
0,70 —0,72	0,000820	0,00130—125
0,80 —0,82	0,000770	0,00104—101
0,86 —0,865	0,000700	0,000860
0,905—0,91	0,000620	0,0008

Nach Cragoe sind die Ausdehnungskoeffizienten des Krackbenzins und Benzols ebenfalls grösser als beim Benzin der direkten Destillation.

Für mittlere Öle sind sie von Prof. Kogerman[2]) bestimmt worden:

Spez. Gewicht bei 20° C.	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient
0,8204	0,000 9712
0,8375	 9523
0,8459	 9393
0,8582	 9027
0,8770	 8677
0,8977	 8226
0,9257	 7716

Für Rohöl $d = 1{,}0_{20^0}$ ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient von uns zu 0,00072 von 15 bis 40° C bestimmt worden. Für die Fraktionen im hohen Vakuum sind sie von Hüsse[3]) bestimmt worden:

[1]) Nach Engler. Das Erdöl. 1. Bd.

[2]) P. Kogerman. Physical Properties of Estonian Shale Oils.

[3]) J. Hüsse. Zusammensetzung und Eigensch. der höh. Fraktionen des estl. Brennsch.-Rohöles. 1930.

Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient zwischen 15°—40°
0,9911	0,000 761
1,0166	 693
1,0236	 664
1,0267	 642
1,0311	 589

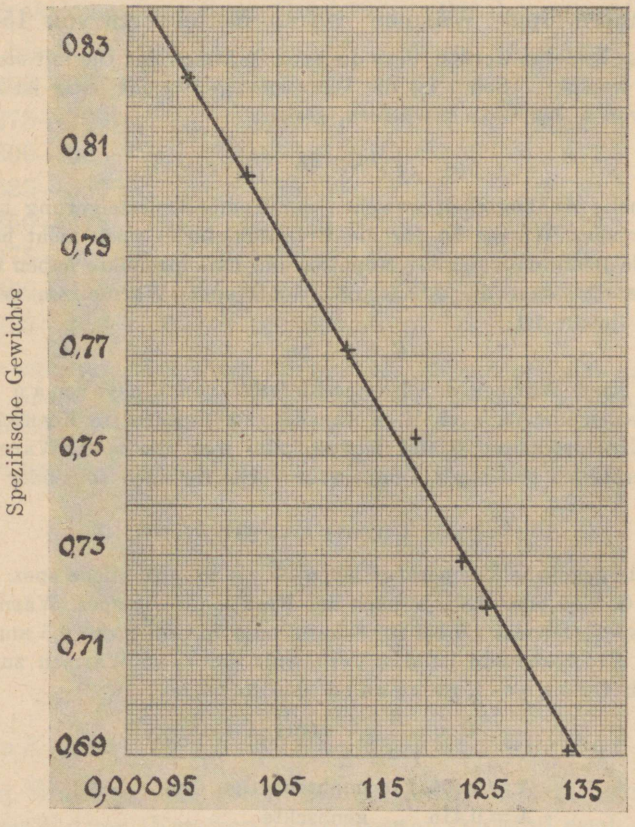


Abb. 35. Beziehung zwischen dem spez. Gewicht und dem Ausdehnungskoeffizienten der leichten Fraktionen.

Die spezifische Wärme.

Die Bestimmungen der spez. Wärme der Brennschieferöle sind von Kogerman[1]) durchgeführt worden:

[1]) P. Kogerman. Phys. Prop. of Est. Shale Oils.

Spez. Gewicht bei 20° C	Spez. Wärme bei 20° C
0,8204	0,552
0,8375	0,548
0,8459	0,548
0,8582	0,504
0,8770	0,507
0,8977	0,500
0,9257	0,502

Die genannten spez. Wärmen waren Mittelwerte von 15°—40°.

Es muss bemerkt werden, dass die spez. Wärmen der Öle mit steigender Temperatur wachsen. Somit ist die Wärmemenge, welche nötig ist um eine Einheit Öl von t_0 bis t_1 zu erwärmen, gleich:

$$\int_{t_0}^{t_1} Cp \, dt.$$

Die funktionelle Abhängigkeit zwischen der Temperatursteigerung und dem Zuwachs der spez. Wärme ist für die Brennschieferöle noch nicht bestimmt worden. Alle Bestimmungen für Naphtha und Erdölprodukte haben übereinstimmend gezeigt, dass die Abhängigkeit der spez. Wärme von der Temperatur eine lineare ist:

$$C = a + bt.$$

Da die spez. Wärmen der Brennschieferöle von Kogerman bei 20° bestimmt wurden und da nach H. Kraussold[1]) der beste Koeffizient für b bei den Erdölprodukten 0,0011 ist, so kann man die spez. Wärmen der Brennschieferöle bei beliebiger Temperatur vorläufig nach folgender Formel berechnen:

$$C = a + 0{,}0011\ (t - 20^0),$$

wobei t — die gegebene Temperatur ist, a — die ursprüngliche spez. Wärme bei 20° C, d. h. 0,50 oder 0,55, je nach der Fraktion. Die spez. Wärme eines Rohöls vom spez. Gewicht 1,0 bei 20° C kann man vorläufig mit 0,5 annehmen.

Für die Erdölprodukte ist das Verhältnis der spez. Wärmen zum spez. Gewicht nach Cragoe-Kraussold das folgende:

$$C = \frac{A}{\sqrt{d_{15}}} + 0{,}0011\ (t - 15);$$

wobei

A = 0,405 für naphtenartige Öle
A = 0,415 „ gemischte „
A = 0,425 „ paraffinartige „

Die Oberflächenspannung.

Entsprechend den Bestimmungen von Kogerman[2]) beträgt die Oberflächenspannung für die verschiedenen Fraktio-

[1]) H. Kraussold: Die spez. Wärme von Mineralölen. Petroleum 1932. Daselbst ist auch die weitere sowohl alte wie neue Literatur angegeben.

[2]) Physical Properties of Estonian Shale Oils.

nen von 2,8 bis 2,87 mg pro mm. Für das Rohöl aus den Pintschretorten beträgt sie 3,38 mg/mm bei 18° C.

Die Dielektrizitätskonstanten.

Dieselben sind von V. Koern[1]) bestimmt worden und zwar für die neutralen Teile des Öls, welches aus dem Rohöl der Pintschretorten bei 20 mm Vakuum erhalten wurde.

Fraktionen	Spez. Gewicht	DK der neutralen Öle
bis 250°	0,8538	3,114
250—275	0,8698	2,989
275—300	0,8722	2,840
300—325	0,8815	2,817
325—350	0,8933	2,783
350—375	0,9130	2,817
375—400	0,9274	3,327
400—425	0,9423	3,609
425—450	0,9559	3,561

Die entsprechenden Werte für russische Naphthaprodukte haben T. Kowalev und W. Illarionov bestimmt (Журнал прикладной химии 1933, 257/60).

Sie fanden folgende Werte:	DK
für Petroleum	2,020
„ leichtes Solaröl	2,035
„ Schiefer-Solaröl	2,148
„ Spindelöl	2,244
„ Maschinenöl	2,382
„ Zylinderöl	2,478

Die Elementaranalysen und die Verbrennungswärmen der Öle.

Im Einklang mit der allgemeinen Natur der durch destruktive Destillation (Kracken) gewonnenen Öle sind auch die Kukersitöle stark ungesättigt. Der ungesättigte Charakter zeigt sich bei der Elementaranalyse und in der Verbrennungswärme. Die Brennschieferöle enthalten mehr Sauerstoff und weniger Wasserstoff als die entsprechenden Erdölprodukte. Je höher das spez. Gewicht des Öles ist, um so weiter entfernt sich seine elementare

[1]) V. Koern. „Eesti põlevkivi neutraalõlide dielektrjäävad. Sitzungsber. d. Naturforsch.-Ges. zu Tartu. XXXV, 3—4, 1929.

Zusammensetzung von der des Erdölproduktes. Auf die elementare Zusammensetzung und die Verbrennungswärme übt die Anwesenheit von Phenolen, die in den Ölen bei gegen 200° C auftreten, einen starken Einfluss aus.

In der nachfolgenden Tabelle S. 173 sind die Elementaranalysen mit den kalorimetrischen Daten und den Destillationen nach Engler angeführt.

Bei einer graphischen Wiedergabe der spez. Gewichte der Öle und ihrer Verbrennungswärmen in der Bombe (Abb. 36) fin-

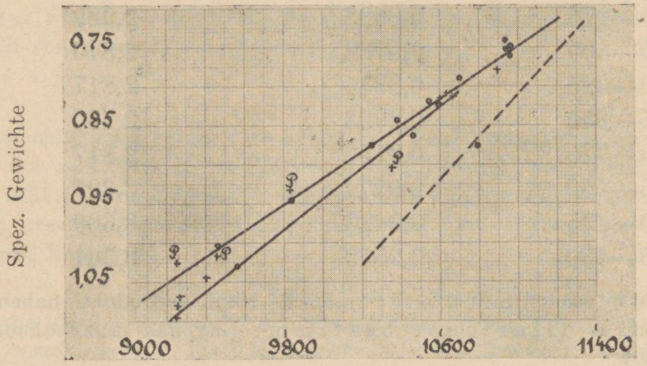


Abb. 36. Beziehung zwischen dem spez. Gewicht und der Verbrennungswärme des Öls.

den wir, dass das Verhältnis dieser Werte ein lineares ist. Zahlenmässig wird es wie folgt ausgedrückt:

$$Q = 6000\ (2{,}58 - d)\ \text{cal/g}.$$

Sind die Öle jedoch mit Natriumhydroxyd verarbeitet und die Phenole entfernt, so ist das Verhältnis etwas anders — die zweite Gerade. Die dritte punktierte Gerade drückt dasselbe aus dem gegebenen empirischen Zahlenverhältnis errechneten den experimentellen Werten der Brennschieferprodukte und den aus dem gegebenen empirischen Zahlenverhältnis errechneten Werten übersteigt im allgemeinen nicht $\pm$ 0,3%; nur in einem Falle von Benzin war die empirische Zahl um 0,6% kleiner als die experimentelle.

Zur Berechnung des Heizwertes aus der Verbrennungswärme ist die Kenntnis der Wasserstoffmenge im Öl notwendig;

	Spez. Gewicht $20^0/15^0$	Elementaranalyse C %	H %	O %	S %	Verbrennungswärme cal/g	Phenole %	Bemerkungen
Aviobenzin	0,7195	85,3	14,2	0,27	0,23	11270	0	
Benzin des schwedischen Konsortiums	0,76	85,8	13,0	0,7	0,45	10955	0	62— 80° C . . . . . 5,20° C 80—100 „ . . . . . 29,0 „ 100–120 „ . . . . . 28,8 „ 120—140 „ . . . . . 23,2 „ 140—160 „ . . . . . 12,8 „ 99,0° C
Benzin der Staatlichen Brennschieferindustrie	0,7400	84,9	13,7	0,9	0,52	11066	0	0% . . 53° C 60% . . 125° C 10 „ . . 84 „ 70 „ . . 132 „ 20 „ . . 93 „ 80 „ . . 140 „ 30 „ . . 102 „ 90 „ . . 151 „ 40 „ . . 111 „ 95 „ . . 162 „ 50 „ . . 118 „
Benzin von der A/G „Kiviöli“	0,7400	85,6	13,4	0,43	0,53	11150	0	0% . . 59° C 60% . . 124° C 10 „ . . 86 „ 70 „ . . 130 „ 20 „ . . 94 „ 80 „ . . 144 „ 30 „ . . 101 „ 90 „ . . 159 „ 40 „ . . 108 „ 95 „ . . 171 „ 50 „ . . 116 „
Benzin von der Anlage „Gold-Fields	0,7505	84,8	13,8	0,80	0,60	10953	0	0% . . 74° C 60 „ . . 130° C 10 „ . . 95 „ 70 „ . . 137 „ 20 „ . . 103 „ 80 „ . . 149 „ 30 „ . . 109 „ 90 „ . . 164 „ 40 „ . . 116 „ 95 „ . . 178 „ 50 „ . . 123 „
Rohöl Destil.	0,8444	83,8	12,06	3,1	1,0	10376	0,7	
Motorpetroleum	0,8450	84,9	12,3	1,7	1,1	10508	0	0% . . 186° C 60 „ . . 217° C 10 „ . . 196 „ 70 „ . . 222 „ 20 „ . . 200 „ 80 „ . . 229 „ 30 „ . . 205 „ 90 „ . . 238 „ 40 „ . . 209 „ 95 „ . . 247 „ 50 „ . . 213 „
Rohöl-Destil.	0,8775	83,6	11,6	3,8	1,0	10252	10,0	
Rektifikationsrückstand	0,9120	84,1	11,3	4,6	—	10166	—	
Rohöl aus der Drehretorte „Gold-Fields“	0,9400	82,9	10,6	5,8	0,7	9750	22	
Rohöl von der A/G „Kiviöli“	0,9455	83,6	10,6	5,2	0,55	9830	22	
Rohöl von Pintschretorten	0,9980	83,0	9,7	6,4	0,9	9455	30	
Vakuumfrakt. des Rohöls	1,0299 bei 15°C	—	—	—	—	9552	—	
Krackrückst.	1,0841	84,6	8,4	6,95	—	9246	—	
Estobitumen	1,0736	—	—	—	—	9277	—	Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 21° C nach Kraemer-Sarnov.
„	1,0899	—	—	—	—	9224	—	
„	1,1057	—	—	—	—	9192	—	

dieselbe kann aus der unten angeführten Tabelle genommen oder nach folgender empirischer Formel berechnet werden:

$$\% \, H = 24 - 14{,}3 \, d$$

Die Grundlage zu dieser Formel bildet folgende graphische Darstellung (Abb. 37), auf der die spez. Gewichte der Brennschieferprodukte und ihr Wasserstoffgehalt eingetragen sind.

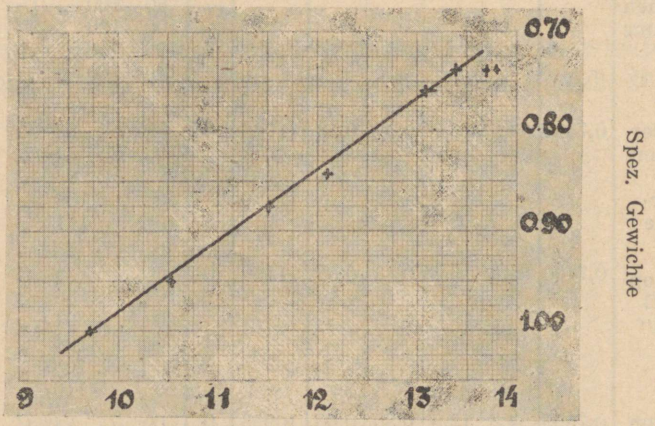


Abb. 37. Verhältnis zwischen dem spez. Gewicht und dem Wasserstoffgehalt des Öls.

Beim Vergleich der obigen empirischen Gleichung für den Wasserstoffgehalt mit der Formel von Cragoe für Erdölprodukte

$$\% \, H = 26 - 15 \, d$$

ersieht man leicht, dass die Brennschieferöle bei gleichem spez. Gewicht mit den Erdölprodukten ungefähr um 1% weniger Wasserstoff enthalten.

Die Verbrennungswärmen der Brennschieferprodukte kann man in folgender Tabelle zusammenfassen:

Brennschieferprodukt	spez. Gewicht	Verbrennungswärme	Wasserstoff %	Heizwert
Motorbenzin . . .	0,76—0,74	10900—11100	13,3—13,8	10180—10350
Schwerbenzin . .	0,82—0,81	10500—10700	12,2—12,5	9850—10030
Motorpetroleum .	0,87—0,85	10300—10500	11,5—11,9	9690—9860
Rohöl	0,85	10350—10450	11,7—11,9	9720—9810
„	0,90	10050—10150	11,1—11,3	9450—9540
„	0,95	9750—9850	10,4—10,6	9190—9280
„	1,00	9400—9500	9,7—9,9	8880—8970
„	1,05	9150—9250	9,0—9,2	8670—8750

Näheres findet sich im Artikel „Beziehungen zwischen den spez. Gewichten, den Wasserstoffgehalten und den Verbrennungswärmen in flüssigen Brennstoffen“ (in estnischer Sprache) K. Luts. Tehnika Ajakiri. 1931. 1932.

Molekulargewichte der Brennschieferöle.

Für äusserst exakte Untersuchungen wird das betreffende Molekulargewicht des Öles selbstverständlich jedesmal experimentell festgestellt. Für viele technische Untersuchungen genügt jedoch schon eine geringere Genauigkeit. Für solche Fälle können die Molekulargewichte aus der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$M = \frac{T^2}{1580}$$

Diese Gleichung bezieht sich auf phenolfreie Öle. Ihrer Aufstellung liegen folgende experimentelle Werte zugrunde:

	d $20^0/4^0$	Destillation nach Engler				Molekulargewicht	$\frac{T^2}{M}$
Leichtbenzin	0,7129	0 % — 34° C		60 % — 106°		84	1615
		10 „	58	70 „	117		
		20 „	68	80 „	129		
		30 „	76	90 „	149		
		40 „	84	95 „	185		
		50 „	96				
Autobenzin	0,7540	0 % — 46° C		60 % — 133°		101	1585
		10 „	82	70 „	141		
		20 „	96	80 „	150		
		30 „	108	90 „	162		
		40 „	116	95 „	173		
		50 „	126				
Schwerbenzin	0,8015	0 % — 132° C		60 % — 165°		119	1575
		10 „	142	70 „	170		
		20 „	147	80 „	176		
		30 „	151	90 „	185		
		40 „	156	95 „	193		
		50 „	160				
Motorpetroleum	0,8450	0 % — 186° C		60 % — 217°		145	1620
		10 „	196	70 „	222		
		20 „	200	80 „	229		
		30 „	205	90 „	238		
		40 „	209	95 „	247		
		50 „	213				
Diesel-Treiböl	0,8860	0 % — 243° C		60 % — 267°		187	1540
		10 „	252	70 „	270		
		20 „	255	80 „	277		
		30 „	258	90 „	288		
		40 „	261	95 „	297		
		50 „	264				

Alle Molekulargewichtsbestimmungen der Tabelle sind in Benzol bei drei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt und auf Konzentration 0% extrapoliert. Es ist ersichtlich, dass das Verhältnis $\frac{T^2}{M}$ im Mittel gleich 1580 ist und somit auch das Molekulargewicht eines Öles $M = \frac{T^2}{1580}$ ist. T — bedeutet hier die absolute Temperatur, bei welcher 50% Volumprozent des Öles im Englerschen Kolben übergehen. Die Genauigkeit der Auswertung nach dieser Gleichung ist gleich $\pm$ 2,5%.

Die Neutralisation der Öle.

Das Brennschieferöl kann bei seinem Phenolgehalt von 30—35% nicht absolut neutral genannt werden. Man kann jedoch immer eine Neutralität in bezug auf Methylorange erreichen, d. h. die Mineralsäuren entfernen. Der Träger der von Mineralsäuren stammenden Azidität ist das in dem Öl gelöste Wasser. Somit schwächt schon ein gründliches Waschen des Öles mit frischem Wasser und sorgfältiges Abtrennen desselben die Azidität erheblich. Die weitere Neutralisation muss mit einer möglichst schwachen Lösung von Alkali vorgenommen werden, um dem Öl die Phenole nicht zu entziehen. Das Waschwasser wird von dem Öl durch längeres Stehenlassen und Erwärmen getrennt. Öle mit der Viskosität 5—7° E_{50} müssen bis zu 50—60° C erwärmt und 24—48 Stunden ruhig stehen gelassen werden, dann sinkt der Wassergehalt unter 1%. Bei dünnflüssigeren Ölen und solchen mit geringerem spez. Gewicht geht die Wasserabtrennung leichter vor sich.

Das Rohöl der Pintsch'schen Retorten.

Von den technischen Ölen ist das Öl des Staatlichen Betriebes (System Pintsch) am meisten erforscht. Nach unseren Bestimmungen weisen die Eigenschaften der Öle aus diesen Öfen nur sehr unbedeutende Schwankungen auf. Es seien zwei Elementaranalysen angeführt, welche mit einem Zwischenraum von einem Jahre gemacht wurden:

	%	%
C . . .	82,98	83,17
H . . .	9,66	9,74
S . . .	0,89	0,92
Cl . . .	0,21	0,08
O + N .	6,36	6,09

Das spez. Gewicht eines solchen Öles beträgt gegen $1{,}0_{20}{}^{0}$. Wenn das Öl leichter wird, z. B. vom Leiten durch Benzinwäscher, so ändert sich natürlich sein spez. Gewicht und seine Zusammensetzung. Die Viskosität des erstgenannten Öles schwankt zwischen 6^0 und 8^0 E_{50}. Seine spez. Wärme ist 0,5. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 15^0—40^0 beträgt 0,00072. Die Jodzahl ist 131. Das Molekulargewicht in Benzol ist gleich 270. Paraffin enthält es 0,2%. Die Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure beträgt bis zu 95 Volumprozent. Die Verbrennungswärme in der Bombe beträgt 9450—9500 cal. Es ist zusammengesetzt aus:

	%
Basen	0,2
Phenolen . . .	22,5
neutralen Teilen .	76,0
Säuren	1,5
	100,2

Es muss hier erwähnt werden, dass vom Jahre 1932 an das Rohöl des staatlichen Betriebes nach Einführung der Gaswäsche ein spez. Gewicht von 0,97—0,98 bei 20^0 C besitzt.

Die Basen.

Nach Kogerman[1]) stellen die Basen des Rohöls eine rötliche Flüssigkeit mit chinolinartigem Geruch vor, deren spez. Gewicht 0,97 und $n_{19} = 1{,}539$ ist. Die elementare Zusammensetzung ist folgende:

	%
C	81,53
H	9,59
N	8,59

[1]) P. Kogerman. On the Chemistry of the Estonian Oil Shale „Kukersite". Tartu, 1931.

Die Menge der Basen verringert sich beim Übergang zu den höheren Fraktionen des Rohöls allmählich. Die Basen gehören zu den Reihen des Pyridins und Chinolins.

Die Säuren.

Kogerman[1]) hat die Ölfraktion bis 200° bei 90 mm erforscht, ebenso auch die Fraktion 175°—225° bei 40 mm. Für die erste Fraktion fand er:

spez. Gewicht...0,964; Molekulargewicht.....131.

Die Säuren gehören zur Fettreihe. Die kleinste Anzahl von Kohlenstoffatomen beträgt in ihnen 5. Ein Teil von ihnen hat wahrscheinlich die Form von Anhydriden. Die elementare Zusammensetzung schwankt zwischen folgenden Werten:

C . . . . 60—70%
H . . . . 9,7—10,4%.

Die Jodzahlen sind — 40—60. In der Fraktion 175—225°/40 mm wurde gefunden, dass die Säuren im Mittel einbasisch sind, dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt.

Die Trennung der Säuren ergab folgendes:

Fraktionen bei 120 mm	Spez. Gew. bei 17° C	Refrakt. Index.	Säure-zahl.	Jod-zahl.	Mittlere empirische Formel	Basizität
200—210°	0,9667	1,4637	352,9	59,2	$C_{9,9}$ $H_{17,9}$ O_2	1,02
210—220°	0,9808	1,4749	333,0	65,5	$C_{9,8}$ $H_{18,7}$ O_2	1,01
220—230°	1,0030	1,4886	304,5	68,4	$C_{10,8}$ $H_{20,5}$ O_2	. .
230—240°	1,0193	1,5051	294,6	72,2	$C_{11,3}$ $H_{21,3}$ O_2	0,97
240—250°	1,0304	1,5105	273,2	81,3	$C_{12,5}$ $H_{22,5}$ O_2	1,03
250—260°	1,0446	1,5261	250,3	105,7	$C_{13,7}$ $H_{25,5}$ O_2	0,96

Chlor.

Chlor findet sich in kleinen Mengen in allen Fraktionen des Rohöls. Die gefundenen Werte sind:

im Rohöl . . . . . 0,08—0,21%
„ Rohbenzin 0,07%
„ raffinierten Benzin vom Betriebe des schwedischen Konsortiums 0,04%
In der Fraktion mit spez. Gewicht 0,908 . . . 0,15%
„ „ „ „ „ 0,951 . . . 0,21%
„ „ „ „ „ 1,022 . . . 0,18%

[1]) Ebenda.

Infolge des geringen Chlorgehaltes ist die Genauigkeit der Bestimmungen gering. Bei der Bestimmung des Chlors im Benzin wurden von uns zur Erhaltung sicherer Werte gegen 2 g Benzin verbrannt. Die Bestimmungen wurden nach Dennstedt ausgeführt.

Schwefel.

Die Schwefelmenge ist in den Brennschieferölen im allgemeinen nicht hoch. In Abhängigkeit vom spez. Gewicht der Öle schwankt sie zwischen 0,5 und 1,0%. Einem grösseren spezifischen Gewicht entspricht eine grössere Menge Schwefel. Wenn man diese Menge mit den im organischen Teil des Brennschiefers enthaltenen 1,5—2,5% vergleicht, so ist augenfällig, dass ein bedeutender Teil des Schwefels in den Koks und das Gas übergegangenen sein muss (siehe Seite 68).

Die Verteilung des Schwefels in den Fraktionen des Rohöles hat Prof. Wittlich [1]) bestimmt:

Fraktionen:	Spez. Gewicht.	% Schwefel.
bis 175° C	0,7557	1,26
175—200°	0,8438	1,11
200—225°	0,8808	1,08
225—250°	0,9224	0,97
250—275°	0,9509	0,80
275—300°	0,9589	0,74
300—325°	0,9589	0,78
325—350°	0,9904	0,78

Nach unseren Bestimmungen verteilt sich der Schwefel in den leichten Fraktionen derart, dass seine Menge in den ersten Fraktionen gering ist, allmählich ansteigt, sein Maximum zwischen 140—160° erreicht, um später wieder leicht abzunehmen.

Über die Verteilung des Schwefels in Brennschiefern und Brennschieferbenzinen berichtet J. Hissin (Я. Хисин. „Сера в сланцах и сланцевых бензинах". „Горючие Сланцы". 1933. № 10).

[1]) M. Wittlich. „Einiges über den Schwefel im Kukersit und dessen Verschwelungsprodukten." Acta et commentationes Univ. Dorpatensis. 1925.

Der Stickstoff im Rohöl[1]).

Nach der Bestimmung Wittlichs[2]) enthält das Rohöl 0,25% Stickstoff, nach H. Raud[3]) ebenfalls 0,25%.

	Analyse von Wittlich.	Analyse von Raud.
Spez. Gewicht d. Öles	0,999—1,008	0,976.
	%	%
C	81,25	82,27
H	10,25	10,44
N	0,25	0,25
O	7,50	6,19
S	0,75	0,85

Metallorganische Verbindungen.

In den Destillaten des Rohöls sind metallorganische Verbindungen in gelöster Form vorhanden, welche durchs Filter gehen, aber beim Verbrennen im Motor einen gewissen Anflug verursachen. Sie sind nicht näher erforscht. Wir haben in ihnen jedenfalls Eisen gefunden.

Die Jodzahlen.

Im Vergleich mit den Braunkohlenölen und noch mehr mit den Erdölprodukten besitzen die Brennschieferöle hohe Jodzahlen.

		Jodzahl:
Rohöl mit spez. Gewicht . . .	0,99—1,0	131
Fraktion „ „ „ . . .	0,908	114,2
„ „ „ „ . . .	0,951	131,2
„ „ „ „ . . .	1,002	111,3
„ „ „ „ . . .	1,022	120,4

Braunkohlenöle nach Graefe:

	Jodzahl:
Solaröl	85
Gasöl	69
Paraffinöl	60

[1]) Über den Stickstoff in Brennschiefern und ihren Öle berichtet Я. Хи,синн, Азот в сланцах и сланцевых смолах. Ж. „Горючие Сланцы“ 1933. № 2.

[2]) M. Wittlich. „Beitrag zur Untersuchung des Öles aus estl. Ölschiefer.“ Acta et comm. Univ. Dorp. A. VI9 1924.

[3]) H. Raud. „Über das estl. Schieferöl.“ „Braunkohle“ 1927 und „Braunkohle“ 1929.

Kaukasisches Naphtha nach Haritschkow:

		Jodzahl:
Spez. Gewicht	0,889	12,8
„ „	0,916	13,9
„ „	0,937	14,0

Für das Brennschieferbenzin mit spez. Gewicht 0,7129 $20^0/15^0$, Molekulargewicht 84 und von der elementaren Zusammensetzung: C 85,3%, H 14,26% erhält man als mittlere empirische Formel

$$C_6H_{12},$$

woraus ersichtlich ist, dass seine mittlere Zusammensetzung den Olefinen entspricht und daher eine grosse Jodaufnahme stattfinden muss. Von uns sind in der Tat grosse Jodzahlen, 130—140 für die raffinierten und rektifizierten Benzine gefunden worden.

Über die Bestimmung und Bedeutung der Jodzahlen für die Erdölprudukte siehe: Hans Pöll, Petroleum 1931. 817. Nach seinen Untersuchungen ist bei den natürlichen Naphthas die Anlagerung von Jod an die Doppelbindungen gleich Null, und die scheinbar hohen Jodzahlen zeigen nur einen Jodverbrauch für Substitution an.

Zum Schluss dürfte es von Interesse sein, zu erwähnen, dass Brennschieferöle in Azeton löslich sind, während doch die Erdölprodukte bei gewöhnlicher Temperatur in ihm wenig löslich oder ganz unlöslich sind.

Zyklische Kohlenwasserstoffe im Brennschieferöl.

Gwosdew und Nagornow haben im Rohöl der Weimarnschen Schiefer zyklische Kohlenwasserstoffe mit 7—10 Kohlenstoffatomen, ferner den Hexaterpenen nahestehende Kohlenwasserstoffe und zuletzt offene Ketten mit 9—10 Kohlenstoffatomen und Diolefincharakter gefunden [1]).

Der Einfluss flüssiger schwefliger Säure auf die Öle.

Edeleanu hat eine Methode der Raffination von Erdölprodukten durch Lösen der aromatischen Verbindungen und der Naphtene in flüssigem Schwefeldioxyd ausgearbeitet. Um die Möglichkeit einer ähnlichen Reinigung bei den Brennschiefer-

[1]) Sammlung. „Горючие сланцы и их техн. прим." 1932, 283.

ölen zu prüfen wurden Versuche mit den Fraktionen unseres Rohöls und Benzins aus dem Rohöl von den Tunnelöfen unternommen. Die zu untersuchenden Öle wurden bis zu — 15—20° C abgekühlt und mit ungefähr 70% flüssiger schwefliger Säure verdünnt. Dann wurde das Gemisch 4—5 Minuten im Scheidetrichter geschüttelt. Das Rohöl trennte sich überhaupt nicht in Schichten.

Es lösten sich von raffiniertem Benzin 100%
„ „ „ „ Rohbenzin 90%
„ „ „ „ Destillat von spez. Gewicht 0,85 53%
„ „ „ „ Schmierölfraktion . . . . 40—50%

Nach vorsichtigem Eindampfen wurden die erhaltenen Produkte gewaschen und analysiert. Wie aus der folgenden Tabelle (Seite 183) ersichtlich ist, hat die schweflige Säure nicht alle ungesättigten Verbindungen auszuziehen vermocht, da nach der Jodzahl zu urteilen ihrer noch genug vorhanden waren. Die Säure hatte, nach dem vergrösserten Molekulargewicht zu urteilen, eine Polymerisation der Öle hervorgerufen.

Die gewaschenen Öle haben einen grösseren Wasserstoffgehalt. Aus den Elementaranalysen folgt, dass die Schmieröle viel neutrale sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, welche keine Phenole sind. So zeigten die Analysen:

Im durch schweflige Säure ausgelaugten Extrakt:		Im Extrakt ohne Phenole:		In den Phenolen:	
	%		%		%
C . .	82,96	C . .	85,17	C . .	79,49
H . .	9,44	H . .	9,87	H . .	8,65
S + O .	7,60	S + O .	4,96	S + O .	11,86

Im Extrakt waren 12% Phenole enthalten. Das zeigt, dass nur 21% des allgemeinen Sauerstoffes an die Phenole gebunden waren, 79% dagegen an die neutralen Verbindungen.

Die Forschung hat deutlich gezeigt, dass das Waschen mit schwefliger Säure bei den Brennschieferölen nicht anwendbar ist, da bei den genannten Temperaturbedingungen die Brennschieferprodukte fast vollständig in ihr löslich sind.

Die geringere Löslichkeit der hohen Fraktionen erklärt sich dadurch, dass die kritische Temperatur der Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in flüssiger schwefliger Säure mit der Vergrös-

Untersuchter Stoff	Eigenschaften	des Ausgangsstoffes	d. Waschrückstandes	d. Extraktes
Rohbenzin bis 180° C.	Phenole und Säuren	1,63 %	0,00 %	0,53 %
	Jodzahl	141	102	145
	Molekulargewicht	113	—	116
	Elementaranalyse	C . . 83,24 % H . . 12,58 „ S . . 1,54 „ O . . 2,64 „ C : H = 6,62	84,95 % 14,82 „ — 0,23 „ C : H = 5,73	84,19 % 12,65 „ — 3,16 „ C : H = 6,65
	Sättigungsgrad	$C_n H_{2n-2}$	$C_n H_{2n+1}$	$C_n H_{2n-2}$
	Geruch	schlecht	gut	schlecht
	Farbe	bräunlichrot	farblos	bräunlichrot
Destillat des Rohöles bis 320° C	Phenole und Säuren	13,7 %	0,0 %	9,2 %
	Jodzahl.	114	97,5	120
	Molekulargewicht in Benzol	168	183	166
	Elementaranalyse:	C . . 83,43 % H . . 11,59 „ S . . 1,06 „ O . . 3,92 „ C : H = 7,21	85,19 % 13,75 „ 1,06 „ C : H = 6,19	82,46 % 10,68 „ 6,86 „ C : H = 7,73
	Sättigungsgrad	$C_n H_{2n-4}$	$C_n H_{2n-1}$	$C_n H_{2n-5}$
	Geruch	schlecht	fast geruchlos	schlecht
	Farbe	dunkelbraun	hellgelb	dunkelbraun
Schmierölfraktion 6,3° E_{50}	Phenole und Säuren	18,1 %	0,4 %	13,2 %
	Jodzahl	—	68,2	86,7 „
	Molekulargewicht in Benzol	222	268	236
	Elementaranalyse:	C . . 84,02 % H . . 10,61 „ S . . O . . 5,37 „ C : H = 7,92	85,82 % 12,19 „ 0,91 „ 1,08 „ C : H = 7,05	82,96 % 9,44 „ 7,60 „ C : H = 8,79
	Sättigungsgrad	$C_n H_{2n-8}$	$C_n H_{2n-6}$	$C_n H_{2n-10}$
	Geruch	schlecht	geruchlos	kaum merklich
	Farbe	dunkelbraun	hellbraun	sehr dunkel

Untersuchter Stoff	Eigenschaften	des Ausgangsstoffes	d. Waschrückstandes	d. Extraktes
Schmierölfraktion 300—320° C bei 10 mm Hg.	Phenole und Säuren	29,5 %	0,3 %	36,5 %
	Jodzahl	—	88,7	104
	Molekulargewicht in Benzol	288	369	334
	Elementaranalyse:	C . . 83,84 %	84,66 %	83,45 %
		H . . 9,86 „	11,9 „	9,15 „
		S+O . 6,30 „	4,25 „	4,40 „
	Sättigungsgrad	$C_n H_{2n-12}$	$C_n H_{2n-11}$	$C_n H_{2n-16}$

serung des Molekulargewichtes wächst und für Schmieröle höher als Zimmertemperatur ist. Bei noch höherer Temperatur würden auch die hohen Fraktionen sich vollkommen lösen. (Siehe hierüber die Arbeit W. Seyer and E. Todd. Critical Solution Temperatures of System of SO_2 and N-Paraffins. Ind. Eng. Chemistry, 1931, 325.)

Von der Eignung der Brennschieferöle für motorische Zwecke.

Alle vorhandenen Motore, mit den Benzinmotoren beginnend und bis zu den heutigen Dieselmotoren, sind für die Verwendung von Erdölprodukten gebaut und dem angepasst. In allen diesen Motoren können aber auch Brennschieferprodukte gebraucht werden, ohne dass dazu ein grundlegender Umbau erforderlich wäre. Nur insofern erweist sich die Konstruktion dieser Motore für einen solchen Zweck ungeeignet, als der Verbrauch an Brennschieferprodukten den an Erdölprodukten übersteigt und Nebenerscheinungen zuungunsten des Brennschieferöls auftreten, wie z. B. ein erschwerter Start, ein harter Gang der Maschine oder vermehrte Koksabscheidung. Alle diese Erscheinungen haben ihren Grund lediglich darin, dass die Motore nicht auf den neuen Betriebsstoff eingestellt sind. Nun sind wir aber imstande den charakteristischen Besonderheiten der Brennschieferprodukte entsprechend in den Motoren kleine Umstellungen vorzunehmen, welche die unerwünschten Haupt- und Nebenerscheinungen zu beseitigen vermögen. Die Motore erhalten einen weichen Gang, die Koksbildung sinkt auf das

normale Mass herab und der Verbrauch an Brennschieferprodukten übersteigt nicht mehr den Verbrauch an entsprechenden Erdölprodukten, sondern ist oft sogar ein geringerer. Bei den Benzinmotoren lässt sich das leicht durch Ausnutzung der hohen Antidetonationseigenschaft des Brennschieferbenzins erreichen. Bei den Diesel- und Halbdieselmotoren basieren die Massnahmen zur Erhöhung des thermischen Koeffizienten der Ausnutzung von Ölprodukten auf der Kenntnis einiger Besonderheiten der Brennschieferöle. Die grundlegenste von diesen ist die erschwerte Zündung und Verbrennung im Vergleich mit den Erdölprodukten. Diese Erscheinung hängt zweifellos mit dem ungesättigten Charakter und dem geringen Wasserstoffgehalt der Brennschieferöle zusammen. Während bei Erdölbenzin und Petroleum direkter Destillation die empirische Formel $C_n H_{2n+2}$ lautet, ist sie beim Brennschieferbenzin beinahe $C_n H_{2n}$ gleich und beim Petroleum $C_n H_{2n-2}$ Das Verhältnis C : H beträgt für die Erdölbenzine und Petroleume im Mittel 5,6 : 1 und 6,5 : 1, während diese Verhältnisse bei den Brennschieferprodukten entsprechend 6,4 : 1 und 7 : 1 ausmachen. In den höher siedenden Fraktionen der Brennschieferöle gestaltet sich dieses Verhältnis schon bis zu 8,6 : 1. Es ist schon längst bekannt, dass die Öle in den Motoren um so schwerer verbrennen, je höher der Wert für das Verhältnis C : H ist. Daher entzünden sich die Öle des Steinkohlenteeres, bei denen das Verhältnis C : H den Wert 10 : 1 erreicht, nur mit Hilfe eines Zusatzes an Paraffinöl. Nach Ansicht des Autors kann man diese Erscheinungen leicht mit der Annahme erklären, dass dem Prozess der Verbrennung (Oxydation) der organischen Stoffe, mag dieser Prozess auch noch so schnell verlaufen, ein Kracken des Brennmaterials vorausgeht. M. Faraday hat das Vorhandensein von Zerfallsprodukten (Krackprodukten) des Stearins in der inneren, dunklen Zone einer Kerzenflamme nachgewiesen, indem er diese Produkte mit einem Siphon ableitete und sie am unteren Ende desselben wieder entzündete.

Ein zweiter, auch schon längst bekannter Versuch erklärt diese Erscheinung weiter. Das Paraffin ist, wie bekannt, ein sehr schwer oxydierbares Produkt. Aber man braucht nur das Paraffin in einem Reagenzglase zum Sieden zu bringen, dabei die sich ausscheidenden Dämpfe mit der Flamme etwas zu überhitzen (sie werden dabei leicht gekrackt) und dann durch

Umkippen des Reagenzglases den Inhalt an die Luft zu bringen, so tritt schon ein Aufflammen ein. Der Verbrennung geht also ein Kracken voraus. Wenn dem so ist, so ist die erschwerte Zündung der Brennschieferprodukte vollkommen erklärlich. Sie sind ja schon einst durch Kracken entstanden und kracken sich daher erst bei einer höheren Temperatur, als sie die gesättigten Erdölprodukte benötigen, weiter, oder sie brauchen dazu ein grösseres Zeitintervall (D e l a y). So bedarf das Brennschieferpetroleum oder Gasöl in den Halbdieselmotoren Kirschrotglut der Heizkugel, während das aus Erdölen gewonnene Gasöl schon bei fast dunklem Glühkopf arbeitet. Die Annahme dieser Voraussetzung erleichtert uns das Auffinden von Massnahmen für ein erfolgreiches Arbeiten der Motore. Die erste und einfachste Massnahme bezweckt eine Förderung des Vorwärmens, Verdampfens, Krakkens und Verbrennens des Betriebsstoffes und besteht in einer Vergrösserung der Oberfläche des zu zerstäubenden Öles, d. h. in der Herbeiführung einer möglichst vollkommenen Zerstäubung. In Abhängigkeit davon, ob die Viskosität des im Motor angewandten Brennschieferöles grösser oder kleiner als die des gewöhnlichen Erdölproduktes ist, muss durch Vorwärmen des Öles oder durch Verkleinerung des Zerstäubers, oder aber durch die eine und andere Massregel zusammen eine möglichst feine Zerstäubung erreicht werden. Ferner begünstigen eine Vorwärmung der Luft, eine verfrühte Einspritzung, aber manchmal auch eine etwas schwächere Kühlung des Motormantels denselben Vorgang. Diese Massregeln erhöhen den Arbeitsdruck und verlangen daher einen dichteren Verschluss der Ringe, das heissere Regime aber kann die Anwendung eines Schmieröls mit höherer Viskosität als bisher verlangen. Somit gehen die kleinen am Motor vorzunehmenden Umstellungen und Abänderungen von dem Gedanken aus, den Prozess der Zündung und Verbrennung zu erleichtern und zu beschleunigen. Ihre Anwendungsmöglichkeit ist durch die grössere Antidetonationseigenschaft der Brennschieferöle gegeben. Im Speziellen wird bei den Benzin- und Petroleummotoren mit Kerzen der Durchmesser der Düse verkleinert, der Überschuss an Luft vergrössert und auf Frühzündung bis zu den ersten Anzeichen der Detonation eingestellt. Bei Diesel- und Halbdieselmotoren verkleinert man die Zerstäuber, wärmt das Öl vor und begünstigt auf jede Weise die Zerstäubung. Über die Wirkung von Verkleinerungen der Düsen

finden sich Hinweise im Artikel W. Giesmann. (Motor- Betriebstoffe. „Petroleum" Nr. 49, 1932). Durch Verkleinerung des Düsendurchmessers hat „Kiviõli" eine Verminderung des Benzinverbrauches um 15—20% erreicht.

Der erstmalige Gebrauch von Brennschieferpetroleum in gewöhnlichen, nicht einregulierten Motoren zeigte eine bedeutende Koksablagerung und im Vergleich mit dem Erdölpetroleum einen Mehrverbrauch an Betriebsstoff um 20%. Die Koksablagerung war eine Folge der schlechten Zerstäubung. Durch Einstellung auf frühere Zündung, Vergrösserung des Luftüberschusses und durch ein gewisses Vorwärmen der Luft, indem man letztere dem Auspuffrohre entlang laufen liess, erreichte man vorzügliche Resultate. Die Koksbildung verschwand, die Leistungsfähigkeit der Maschine wuchs und der Verbrauch an Betriebsstoff pro Pferdekraft sank sogar unter den des Erdölpetroleums. Dabei ist nicht zu vergessen, das die Verbrennungswärme des Erdölpetroleums 11000 cal beträgt, während sie beim Brennschiefermotorpetroleum gleich 10 500 ist. Auf diese Weise arbeitet das Brennschieferpetroleum dank der höheren Kompression jetzt mit einem besseren thermischen Effekt. Die Kompressionssteigerung wird beim Erdölpetroleum durch die sofort eintretende Detonation verhindert.

Zum Schluss bringen wir eine Übersicht über die Zusammenstellung und wichtigsten Eigenschaften der Schiefertreib- und Heizöle (Seite 188—189).

Literatur.

H. v. Winkler und L. Rübenberg. Zur Kenntnis der Leichtöle aus Kuckersit. Beiträge z. Kunde Estlands. Bd. XI 1925. Heft 3.

A. Puksov. Põlevkivi bensiinist. Auto. 1928, № 5.

K. Luts. Eesti põlevkivi bensiin. Auto. 1928, № 7.

К. Лутс. Избыток воздуха — условие успешного использования сланцевого бензина. Горючие Сланцы, 1933, № 1.

Р. Яковлев. Моторные качества жидких сланцевых топлив. Гор. Сланцы. 1932, № 3.

В. Гиттис. Применение сланцевых смол в двигателях внутреннего сгорания. Гор. Сланцы, 1932, № 2.

Я. Хисин. На ту-же тему. Гор. Сланцы. 1932, № 3.

S. Uusna. „Estolin" bensiin automootori kütteainena" Tehn. Ajakiri 1932, № 8.

H. Normann. Kodumaa bensiin kaitseväes. Tehn. Ajakiri. 1933, № 10—11.

V. Post. Eesti põlevkivi bensiiniga toimitud mõningate katsete tulemusi. „Sõdur", 1932, № 50—52.

Zusammensetzung und wichtigste Eigen-

	Autobenzin	Motorpetroleum
Spez. Gewicht bei 20° C .	0,74— 0,75	0,84
% C	84,8 —85,6	84,9
„ H	13,4 —13,8	12,3
„ S	0,5 — 0,75	1,1
„ O	0,4 — 0,9	1,7
C:H	6,25 : 1	6,9 : 1
Empirische Formel . . .	C_7H_{14}	$C_{10}H_{18}O$
Mittleres Molekulargewicht	102	145
Destillation nach Engler .	Siedebeginn 52° C	Siedebeginn 185° C
	25% übergehend bei 95—100°	25% bei 205°
	50% übergehend bei 116—120°	50% bei 215°
	95% übergehend bei 160—175°	95% bei 260°
Ausdehnungskoeffizient zwischen 15—20° . . .	0,00118	0,00090
Spez. Wärme zwischen 15—20°	0,55	0,50
Verdampfungswärme nach Trouton $\frac{M \cdot l}{T} = 22$ cal/g	85	74
Verbrennungswärme cal/g	11070—11150	10508
Unterer Heizwert cal/g	10365—10425	9860
Luftbedarf für I kg in kg .	14,3	14,0
„ „ in cbm	11,2	10,8
In Verbrennungsgasen		
% CO_2	13,4	13,8
„ H_2O Dampf .	12,4	12,0
„ N_2	74,0	74,2
„ SO_2	0,1	0,1
% CO_2 in trockenen Verbrennungsgasen . . .	15,3	15,7
Absolute (dynam.) Viskosität	Bei 20° C—0,0048	Bei 20°—0,0163 „ 50°—0,0102
Flammpunkt	—	> 40° C
Viskosität in Englergrad .	—	—
Wassergehalt	—	—

schaften der Schiefertreib- und Heizöle.

Motortreiböl (Motornaphtha)	Dieseltreiböl	Heizöl
0,86	0,90	0,99—1,0
84,5	84,1	83,0
11,6	11,3	9,7
1,0	1,0	0,9
2,9	3,6	6,4
		8,6 : 1
$C_{13}H_{21}O$	$C_{14}H_{22}O_{0,5}$	$C_{21}H_{29}O_{1,2}$
178	195	300
Siedebeginn 185° C	Siedebeginn 250° C	Siedebeginn 185° C
50% bei 255°	25% bei 265°	25% bei 300°
95% bei 310°	50% bei 280°	50% bei 360°
	95% bei 320°	—
0,00085	0,00078	0,00072
0,53	0,55	0,53
66	62	—
10300	10200	9460
9690	9600	8950
13,6	13,3	12,4
10,5	10,3	9,6
14,1	14,3	15,0
11,7	11,5	10,4
74,0	74,0	74,6
0,1	0,1	0,1
16,0	16,2	16,7
Bei 20°—0,030	Bei 20°—0,0427	Bei 40°—0,522
„ 50°—0,016	„ 50°—0,0209	„ 60°—0,181
> 60° C	> 60° C	„ 80°—0,086
—	1,3—1,4° E_{20}	> 70° C
		Bei 30°—15—25° E
		„ 50°— 4— 7° E
		„ 70°— 2— 3° E
Spuren	Spuren	Unter 1%

F. Mehmel. Põlevkivi õliküte aurukateldele. Tehn. Ajakiri, 1932, № 10/11.
M. Nõu. Bensiinalkoholi segud plahvatusmootori jõuainena. Tehn. Ajak., 1933, № 1/2.
— Piirituse juuresegamine põlevkivi bensiinile. Tehn. Ajak., 1932, № 12.
J. Hüsse. Piirituse ja bensiini segu kui automootorite kvaliteet jõuaine. Tehn. Ajak., 1932, № 8.
K. Luts. Piirituse juuresegamine põlevkivi bensiinile. Tehn. Ajak., 1932, № 9.
— Veel mõni sõna p-kivi bensiini ja bensiinalkoholi segu tarvitamisest. Tehn. Ajak., 1933, № 1/2.
E. Maltenek. Bensiini-piirituse segude kulust mootori kütmisel. Tehn. Ajakiri, 1932, № 1.
— Õlikivi bensiin ja tema piiritussegu automootori kütteainena. Tehn. Ajakiri, 1931, № 2 und № 5.
S. Uusna. Põlevkiviõli küttest keskkütte seadetes. Tehn. Ajak. 1934, 3/4, 7.

Brennschieferbenzine.

Aus der Tabelle der Elementaranalysen und kalorimetrischen Werte ersieht man, dass die Brennschieferbenzine sich von den Erdölbenzinen durch einen kleineren Wasserstoffgehalt und ein grösseres spezifisches Gewicht unterscheiden, untereinander aber ähnlich sind.

Das spezifische Gewicht.

Die spez. Gewichte der Brennschieferbenzine betragen gegenwärtig in allen drei Betrieben Estlands für gewöhnliches Autobenzin 0,74—0,75 bei 20° C und für Aviobenzine 0,72. Diese Werte übersteigen merklich das spez. Gewicht des Shell'schen Erdölbenzins, welches gleich 0,725/20° C ist. Die Erhöhung des spez. Gewichtes der Brennschieferbenzine bildet keinesfalls das Ziel der Industrie, sondern ist nur die Folge einer anderen Natur des Benzins. Der Siedebeginn der Brennschieferbenzine liegt bei 50—52° C, sie versieden bei 175—180° C und enthalten 25—30% bis 100° übergehende Teile.

Bei sehr einfacher Raffination mit Schwefelsäure und Alkali geben sie fertige Produkte von einwandfreier Farbe, die sich monatelang hält. Sie besitzen alle einen charakteristischen Geruch, der etwas an Zwiebel erinnert. Gewöhnlich nimmt man an, dass dieser Geruch von den Schwefelverbindungen herrühre. Das ist jedoch nicht ganz richtig, denn bei 1,2% und 0,2% Schwefelgehalt ist ein Unterschied im Geruch schwer zu bemerken. Dagegen haben doch auch reine ungesättigte Kohlenwasserstoffe einen scharfen Zwiebelgeruch. Wir wollen nur drei von ihnen erwähnen, die im Benzin anwesend sein können. Das sind

Methylcyclopenten und ferner di- und tetrahydrierte Benzole. Die Anreicherung von Harzstoffen verschlechtert den Geruch des Brennschieferbenzins.

Von den im Brennschieferbenzin vorhandenen Kohlenwasserstoffgruppen sind die Paraffin- und Naphten-Reihen von Kopwillem[1]) und die aromatische Reihe von H. Raud[2]) nachgewiesen worden.

Benzol wurde von J. Kranig[3]) spektrographisch im Benzin nachgewiesen, ebenso auch Thiophen.

Die Wasserlöslichkeit im Brennschieferbenzin.

Die Wasserlöslichkeit wurde nach der Methode des Trübungspunktes bestimmt. Sie ist bedeutend grösser, als diejenige im Erdölbenzin. So wurde von uns gefunden:

Benzin Shell:		Brennschieferbenzin des Betriebes Sillamäe	
d . . 0,68		d . . . 0,76	
Temperatur	Wasserlöslichkeit		Wasserlöslichkeit
15° C	0,016%		0,060%
21° C	0,020 „		— „
24° C	— „		0,065 „
28° C	0,030 „		0,070 „
32° C	— „		0,082 „

Nach Tarasenko (Zentrb. 1166, 1931, II) ist die Wasserlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen bei 20° C folgende;

In Benzol	0,053%
„ Toluol	0,035 „
„ Xylol	0,023 „
„ Cyclohexan	0,010 „
„ Grossnyschem Benzin	0,008 „

Einige Eigenschaften des Brennschieferbenzins.

Wirkung des Kaliumpermanganats.

Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung (H_2SO_4) fast momentan durch Schütteln mit Brennschieferbenzin entfärbt.

[1]) J. Kopwillem. Beitrag zur Unters. d. estl. Schieferöle. Dissert. 1927.

[2]) H. Raud. Über das estl. Schieferöl. Braunkohle, 1929.

[3]) J. Kranig. Sur l'étude spectrophotometrique des essences des huiles et des phenols provenant du schiste bitumineux de l'Esthonie. 1932.

Man verbraucht von ihm sehr viel, um bis zu einer bleibenden Färbung zu gelangen. Diese Eigenschaft dient zur Erkennung des Brennschieferbenzins.

Die qualitative Bestimmung des reinen Brennschieferbenzins wird folgendermassen ausgeführt. In eine Flasche mit Glasstopfen bringt man 50 cm^3 1/10 n Kaliumpermanganatlösung, 5 cm^3 80%iger Schwefelsäure und 1 cm^3 des zu untersuchenden Benzins. Beim Schütteln muss die Mischung innerhalb 5—10 Minuten farblos werden.

Addition der Halogene.

Eine Stärkelösung, die durch Jodkalium und Brom blau gefärbt ist, wird durch Schütteln mit Brennschieferbenzin entfärbt.

Die reduzierende Eigenschaft der Benzindämpfe zeigt sich auch noch an den Bleikittungen. Mennige wird in ihnen bis zu Blei reduziert. Es ist nicht unmöglich, dass diese leichte Reduktion durch die Dämpfe der Brennschieferöle zukünftig in der Metallurgie ausgenutzt werden wird.

Der Schwefel.

Die Schwefelmenge des rohen, unraffinierten Leichtöls (Benzins) schwankt von 0,8 bis zu 1,3%. Durch die Raffination werden 0,2—0,3% Schwefel entfernt, so dass noch 0,5—1% zurückbleiben. Die verbleibende Schwefelmenge hängt von der endgültigen Siedetemperatur des Benzins ab, da sich der Schwefel nicht gleichmässig in den Fraktionen verteilt, sondern ein bestimmtes Maximum zwischen 140—160° C zeigt.

Die Schwefelmenge der leichten unraffinierten Fraktionen hängt von der Tiefe des Krackens ab, denn jedes Brennschieferbenzin ist das Produkt eines freiwilligen oder unfreiwilligen Krackprozesses. Je länger die Dämpfe des Rohöls dem Kracken — ob im Tunnelofen, Drehofen oder beim selbständigen zweitmaligen Kracken in einer Spezialvorrichtung — unterworfen waren, um so weniger Schwefel verbleibt in den Leichtprodukten [1]).

[1]) In den Tunnelöfen, in denen das Benzin gleichzeitig mit dem Rohöl gewonnen wird, kann eine gewisse Verringerung des Schwefelgehaltes von dem mehrfachen Durchgang der Öldämpfe durch den $CaCO_3$-haltigen mineralischen Brennschieferteil herrühren. Siehe auch das Patent K. Malm und H. Hoffman D. R. P. 535833 über die Verkleinerung des Rohöl-Schwefelgehaltes bei Destillation des Brennschiefers in Gegenwart von Kalk.

Die Schwefelverbindungen erleiden beim Kracken eine stufenweise Zersetzung und Vereinfachung der Moleküle, indem sie sich über das Petroleum, das schwere und leichte Benzin hinaus bis zum austretenden Gas abbauen, in welch letzterem sie meist die Form von Schwefelwasserstoff annehmen.

Somit kann der Schwefelgehalt der Rohfraktionen zwischen 0,8 bis 1,4% schwanken, und zwar in Abhängigkeit von der Tiefe des Krackens und auch davon, wo der grösste Teil der Schwefelverbindungen auf dem Wege seines Abbaues bis zu Schwefelwasserstoff zurückgehalten wurde.

So wurden z. B. von uns folgende Schwefelmengen in einem Rohbenzin mit einem spez. Gewicht 0,823 und einem Schwefelgehalt von 1,14% gefunden:

Fraktionen	Spez. Gewicht bei 20° C	Schwefel %
28— 60° C	0,6746	0,55
60— 80° C	0,6770	0,75
80—120° C	0,7200	1,09
120—140° C	0,756	1,30
140—160° C	0,784	1,53
160—180° C	0,805	1,56
180—200° C	0,824	1,50
Über 200° C	0,868	1,05

In rohem Sillamäe'schem Benzin mit dem spez. Gewicht 0,760 und mit einem Schwefelgehalt von 0,78% war der Schwefel folgendermassen verteilt:

Fraktionen	Spez. Gewicht	Schwefel %
bis 100° C	0,739	0,51
100—120° C	0,763	0,76
120—140° C	0,785	1,06
140—160° C	0,804	1,44
160—170° C	0,816	1,29

Im Benzin des Betriebes Goldfields:

Fraktionen	Schwefel %
bis 120° C	0,36
120—130° C	0,57
130—140° C	0,77
140—150° C	0,87
150—160° C	0,93
160—170° C	0,97
über 170° C	0,93

Wie man sieht, ist die Fraktion von 140—170° C am schwefelreichsten.

Welche Schwefelmenge ist im Benzin zulässig?

Wenn man die vorhandenen Normen betrachtet, die gewöhnlich direkt oder indirekt eine Kopie der amerikanischen Normen für Erdölbenzin darstellen, so zeigt es sich, dass im Benzin niemals mehr als 0,1% Schwefel enthalten sein sollte. Doch werden auch schon in Amerika Stimmen laut, die sich gegen diese Forderung erheben (Egloff — Petroleum 919. 1930. „Das Gespenst der Entschwefelung"). Ja sogar die Praxis selbst wirft die alten Normen um. Seitdem die Krackbenzine aus schwefelreichen, amerikanischen Erdölen auf dem Markt erschienen sind, zeigt der Schwefelprozent einen langsamen, aber sicheren Anstieg. In den Südstaaten der USA findet man schon bis zu 0,3% Schwefel im Benzin.

Die Versuche in Estland, wo das Benzin 0,5—1,0% Schwefel enthält, haben deutlich gezeigt, dass vom Schwefel keine Gefahr droht, falls der aktive, auf Metalle einwirkende Schwefel entfernt ist. Das estnische Brennschieferbenzin verträgt sogar bei einem Schwefelgehalt von 1,2% die Korrosionsprobe an einer Kupferplatte, während bereits 0,001% elementaren Schwefels eine Schwärzung des Kupfers unter denselben Bedingungen hervorruft. Im Benzol, das als Beimengung zum Benzin sehr geschätzt wird, findet sich unbeschadet 0,2—1,0% Schwefel (Formanek, Benzin und Benzinersatz). Joh. Szeki (Mitteil. d. Hochschule Sopron, Ungarn) behauptet auch, dass bei seinen Versuchen die Verwendung schwefelreicher Brennstoffe zu keinerlei Korrosion der Zylinder geführt habe. Ist es dann so notwendig und hat es überhaupt einen Sinn bei der Raffination zusammen mit dem Schwefel auch einen bedeutenden Teil des Benzins auszutreiben? Der Autor hatte Gelegenheit, ein mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigtes Brennschieferbenzin zu analysieren, welches sogar weniger als 0,1% Schwefel enthielt. Dieses Resultat war jedoch mit dem Verluste von 25% Rohbenzin erkauft worden! Zusammen mit dem Schwefel gehen durch Polymerisation und Löslichkeit äusserst wertvolle Benzinanteile verloren, nämlich die ungesättigten Verbindungen der aliphatischen und die teilweise hydrierten der zyklischen Reihen. Und gerade diese verlorengehenden Teile verleihen den Brennschieferbenzinen ihre Antidetonationseigenschaft!

In unserer Kriegsaviation wurde ein Kontrollversuch mit einem neuen Aviomotor vorgenommen, den man mit Brennschiefer- und Erdölbenzin arbeiten liess. Der Motor arbeitete mit dem einen und anderen Benzin je 100 Stunden. Am Ende des Versuches wurden die Zylinder einer Untersuchung unterworfen. Nach dem Brennschieferbenzin waren sie so glänzend wie vorher, während sie nach dem Erdölbenzin einige Ätzpunkte zeigten.

Somit ist nicht die Menge des Schwefels im Benzin massgebend, sondern seine Korrosionsform. Letztere muss unbedingt entfernt werden, selbst wenn ihre Menge weniger als 0,01% betragen sollte. Für die obere Grenze des allgemeinen Schwefelgehaltes lässt sich eben noch keine Norm festlegen. Jedenfalls ist von uns praktisch erwiesen worden, dass eine Schwefelmenge bis zu 1,0% unschädlich ist. Brennschiefer-Autobenzin mit einem kleineren Schwefelgehalt als 0,5% ist auf dem Markt fast gar nicht zu haben, der Schwefelgehalt schwankt zwischen 0,5 und 0,8%.

Welche Schwefelverbindungen sind am schädlichsten? In der Zeitschrift „Petroleum" 1927, 646—648, ist folgende Gradation angegeben:

1. Merkaptane — wirken auf Metalle am stärksten;
2. Schwefelwasserstoff wirkt nächst ihnen;
3. Freier Schwefel — reagiert auf Kupfer, Quecksilber; auf die anderen Metalle wirkt er nur schwach;
4. Alkalisulfat ohne Wasser — wenig wirksam;
5. Sulfosäuren — wenig wirksam;
6. Alkyldisulfide, Sulfoxyde, Tiophen und Schwefelkohlenstoff — sehr wenig wirksam;
7. Anwesenheit von Wasser — vergrössert die Korrosion;
8. beim Erwärmen — ist die Korrosion stärker.

Die Literatur, den Schwefel und seine Entfernung aus den Ölen betreffend, ist soweit umfangreich, dass es nicht möglich ist, sie anzuführen. Wir weisen hier nur auf einige neuere Arbeiten allgemeinen Charakters hin:

W. Faragher, „Quantitative Bestimm. von S und S-Verbindungen in Petroleumlösg. und Destillation". Zentralblatt. 613, 1928 I.

H. Taylor, „Study of Chemistry of Organic Sulfur". Oil and Gas Journ. November 20, 1930.

A. Fürth, „Über Entschwefeln und Hydrieren von Braunkohlen-Teerölen". Z. f. ang. Chem. 1925.

Я. Хисин. Очистка сланц. бензина. Ж. Гор. Сланцы, 1932, № 1. — Сера в сланцах и сланцевом бензине Ж. Гор. Сланцы, 1932, № 10 und № 11/12.

E. Dittrich. Das Verhalten des aktiven Schwefels in Benzin gegenüber Metallen. Brenn.-Chemie, 1933.

Die Raffination des Benzins.

Die Schwefelsäure stellt auch für die Brennschieferöle ein Universalmittel zur Raffination dar. Sie verbessert den Geruch, die Farbe und die Harzzahl. Natürlich ist ihre Einwirkung proportional ihrer Stärke. Für die Brennschieferöle kann man eine 96%ige Säure nicht verwenden, noch weniger die rauchende, da die Verluste dadurch zu gross würden und der Niederschlag zu dicht und schwer absetzlich würde. Schon eine Konzentration von 85—90% ist in den meisten Fällen genügend um gute Farbe und guten Geruch zu sichern [1]). Auf den letzteren hat jedoch Plumbit eine grosse Wirkung. Von grosser Bedeutung für die Raffination ist ein Rohbenzin mit möglichst geringem Schwefelprozent zu erhalten (was durch tiefgehendes Kracken erreicht werden kann), da die Verarbeitung mit 85%iger Säure den Schwefelgehalt nicht mehr als um 0,1—0,3% vermindert. So erhält man aus einem Rohbenzin mit 0,8% Schwefel ein Benzin (bis 175°), das 0,5—0,6% Schwefel enthält, und bei einem Rohbenzin, dessen Schwefelgehalt 1,3% beträgt, sinkt dieser unter den gleichen Bedingungen nur auf 1,0—1,1%.

Es ist wünschenswert, die Verarbeitung bei möglichst niedriger Temperatur zu führen, da man beim Mischen der Säure mit dem Benzin eine starke Temperaturerhöhung und manchmal auch die Entwicklung von SO_2 beobachtet. Sehr gute Dienste leistet ein doppelwandiger Agitator, mit dem man das Benzin im Sommer kühlen und im Winter erwärmen kann. Von 90%iger Schwefelsäure nimmt man ca. 4%. Der Verlust durch die Raffination beträgt 5—6%.

Der Verarbeitung mit Schwefelsäure geht die Behandlung mit Alkali (und Plumbit) voraus, von denen ersteres den Schwe-

[1]) Eine 90%ige Säure gibt ein Benzin mit etwas besserem Geruch als die schwächeren Lösungen.

felwasserstoff und die Phenole entfernt. Man verwendet eine starke Alkalilösung von 25—30%, in einer Menge, welche dem Phenolgehalt im Rohbenzin entspricht.

Um die Bildung einer Emulsion zu vermeiden, muss man das Waschen nach der Schwefelsäureverarbeitung mit kleinen Wassermengen durchführen und sofort zur Neutralisation mit Alkali schreiten. Die Raffinationsverluste durch Alkali, Schwefelsäure, Plumbit und Redestillation betragen 7—10%. Das redestillierte Produkt muss man zum Schluss noch einmal neutralisieren, manchmal auch mit Plumbit behandeln, vom Wasser abtrennen und trocknen. Letzteres hat deshalb zu geschehen, weil sich im Brennschieferbenzin mehr Wasser löst als in dem aus Erdöl gewonnenen und weil die kritische Temperatur der Sättigung mit Wasser bei Sommerarbeiten schon bei 0° erreicht wird.

Die Raffination mit Plumbit.

Ihr Ziel ist — die Entfernung des Schwefelwasserstoffs, der Merkaptane und die Verbesserung des Geruches. Die Vollkommenheit der Entfernung dieser Produkte wird im Laboratorium durch die „Doktorprobe" kontrolliert (Doktor-Test), welche in Schütteln des Benzins mit Plumbitlösung besteht.

Plumbit wird technisch durch Lösen von PbO in Alkali hergestellt:

$$PbO + 2\,NaOH = Pb\,(ONa)_2 + H_2O$$

Empirisch ist gefunden worden, dass ein Zusatz von Schwefelpulver die Verringerung des Schwefelgehaltes in den Destillaten begünstigt. Aus der umfangreichen Literatur über die Frage der Plumbitreaktion und den Mechanismus dieser Reaktion, führen wir am Ende dieses Kapitels nur einen kurzen Auszug an.

Die Merkaptane reagieren mit dem Plumbit anfangs unter Bildung von Bleimerkaptiden, welche später in Disulfide übergehen. Die allgemeine Schwefelmenge wird dadurch in der zu verarbeitenden Masse nicht verringert, es vollzieht sich lediglich ein Übergang in die Disulfidform, welche in die höhersiedenden Fraktionen wandert, wodurch die leichten Benzinfraktionen schwefelärmer werden. Die Wirkung des zugefügten Schwefelpulvers, sowie des Mischens mit Luft, beruht auf der Bildung

kolloidaler Teilchen, welche durch ihre grosse Oberfläche die Oxydation katalytisch fördern. Man kann dieselben Resultate auch ohne Schwefel und Plumbit erzielen, wenn man andere Stoffe mit grosser Oberfläche anwendet und die nötige Oxydation durch dauerndes Schütteln oder Mischen herbeiführt [1]). Unseren Versuchen nach gibt schon mit Alkali befeuchtete Kohle dieselben Resultate.

Den Gang der Reaktion stellt man sich gewöhnlich in folgender Form vor:

$$\begin{matrix} R-SH \\ R-SH \end{matrix} + Na_2PbO_2 = \begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!\rangle Pb + 2\,NaOH$$

$$\begin{matrix} RS \\ RS \end{matrix}\!\!\rangle Pb + S = \begin{matrix} R-S \\ | \\ R-S \end{matrix} + PbS$$

Bei der Reaktion ist die Mitwirkung von Alkali und auch von Luftsauerstoff von grosser Bedeutung.

Die Doktorprobe ist eine äusserst empfindliche Reaktion; sie zeigt die Merkaptane schon in einer Konzentration von 0,00006 Mol. an.

Die technische Arbeit mit Plumbit ist unangenehm. Man erhält langsam und schwierig sich absetzende Niederschläge. Ausserdem bleibt die Frage offenstehend, ob es notwendig ist Spuren der Merkaptane zu entfernen, wenn im Benzin sowieso noch 0,5—0,8% durch Reaktive nicht entfernbaren Schwefels verbleiben.

Literatur.

The Sweetning of Petr. Petr. Times 988, 1924.
Regenerating Spent Sodium Plumbit. Petr. Tim. 45, 1926.
The Function of Lead Sulfide in Oil Sweetning Petr. Times 931, 1928.
J. Green, Removal of Mercaptans. Ind. Eng. Chem. 1929.
Recovering Litharge. Oil and Gas-Journ. Oct. 24. 1929.
G. Ayers, Mercaptans in Treating Gasolines. Oil Gas-Journ. Okt. 3, 1929.
A. Lachmann, Chemistry of the Doctor Sweetening Process. Ind. Eng. Chem. 354, 1931.

[1]) S. dazu: J. Herzenberg. „Die Raffination der Mineralöle mittels aktivem Sauerstoff und ihre wissensch. Grundlagen." Erdöl und Teer, 1933,436.

Die Raffination mit Hypochlorit.

Diese Methode, welche in grösserem Massstabe zuerst beim persischen Erdöl angewandt wurde und dort zufiedenstellende Resultate lieferte, wird technisch in Estland nicht angewandt. Ihre Ausarbeitung im Laboratorium ist jedoch von uns durchgeführt worden. Das Wesen der Methode beruht in der Oxydation. Schon bei der Beschreibung des Plumbitverfahrens wurde von uns darauf hingewiesen, dass das Verschwinden der Merkaptanreaktion und die Verringerung der Harzzahl durch Oxydation erreicht wird. Hypochlorit ist einer der billigsten und bequemsten Oxydationsstoffe. Die Kunst seiner Anwendung besteht in der Dosierung der Menge und in der Konzentration des Chlors sowie in der Alkalität der Reaktion. Mit kleinen Chlormengen wird das Ziel nicht erreicht, grosse Konzentrationen führen jedoch in das Benzin Chlor ein, welches dort unerwünscht ist und ausserdem für den Oxydationsprozess verlorengeht. Äusserst wichtig ist der Basizitätsgrad der Lösung: starke Lösungen bringen die Reaktion zum Stillstand, bei schwachen kann wiederum das Benzin chloriert werden.

Auf Tiophen wirkt das Hypochlorit nicht ein. Schwefelwasserstoff wird von ihm entweder bis zu Schwefel oder, noch weiter, bis zu Schwefelsäure oxydiert. Beide Vorgänge sind sehr unerwünscht, und deswegen muss der Schwefelwasserstoff vor der Anwendung des Hypochlorits durch Alkali entfernt werden.

Die Sulfide werden von ihm zu Sulfonen oxydiert:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup S + O_2 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup S \!\!\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

Letztere sind schon wasserlöslich und werden durch Wasser ausgewaschen. Die Merkaptane werden ebenfalls zu Sulfonen oxydiert, entweder direkt, oder über die Disulfide. Da das Brennschieferbenzin nur wenig Merkaptane enthält, so ist auch die Verringerung der Schwefelmenge durch diese Methode nicht gross. Für die Verkleinerung der Harzzahl muss man dieses Verfahren mit der Schwefelsäureverarbeitung kombinieren.

Bei der Verarbeitung des Brennschieferbenzins soll das Hypochlorit in 0,2 N-Lösung verwandt werden, wobei sich in einem Liter Lösung 56 g freien Alkalis befinden muss. 1 g

Chlor genügt zur Raffination von 1 Liter Benzin, welches bis 185° siedet.

Literatur.

F. Birch. Application of Hypochlorite Process. Oil-Gas Journal, 1929, May 23—30.

A. Dunstan. Hypochlorite Process has Many Advantages as Treating Method. Oil-Gas Journ. 1929. May 23.

K. S. Ritchie. Hypochlorite Process for Treating Naturale Gasoline. Petr. Eng. 1933. (Abst. Inst. Petr. Techn. 1933, 513 A).

Referat: Über die Reinigung von Benzin und Petroleum durch Hypochlorit. Brennst.-Chemie 1923, 137.

Die Wirkung der Bleicherden und Kohlen.

Wir erhoffen von der Raffination:

1. eine Verbesserung der Geruches, 2. eine Verbesserung der Farbe und Haltbarkeit derselben, 3. eine Verkleinerung der Schwefelmenge, besonders ihrer „aktiven" Form, 4. eine Verkleinerung der Harzzahl.

Die Bleicherden raffinieren das Benzin sehr unvollständig. Von uns sind einige aktive Erden erprobt worden, darunter auch der kambrische blaue Ton. Filtrol hellt das Rohbenzin leicht auf, die Schwefelmenge ändert sich dabei nicht. Silica Gel adsorbiert eine merkliche Rohbenzinmenge, gibt anfangs aus einem dunkelbraunen Material ein fast farbloses Benzin. Bei einem spezifischen Gewicht des Rohbenzins von 0,746 adsorbierte Silica 17% von spez. Gewicht 0,777, das aufgehellte übrige Benzin hatte das spez. Gewicht 0,742. Der Schwefelgehalt war in ihm von 0,60 auf 0,52% gesunken. Im adsorbierten Teil waren 0,85% Schwefel enthalten.

Der blaue Ton wurde bei 400—500° getrocknet und mit 20%iger Schwefelsäure bei 90° verarbeitet. Dann wurde er gewaschen und bei 130° getrocknet. Bei seiner Anwendung auf rohes Krackbenzin zeigte sich eine starke Verbesserung der Farbe und eine Verringerung der Harzzahl auf 54%; der Schwefelgehalt blieb jedoch unverändert.

Die Wirkungen der Bleicherden und des blauen Tons wurden in dem Betrieb Goldfields praktisch erprobt. Das nach dieser Methode raffinierte Benzin behielt jedoch einen schweren Geruch und seine gelbe Farbe, weshalb man von dieser Methode abging und zur Schwefelsäure überging.

Die Oktanzahl.

Bei der Bestimmung der Neigung der Benzine zur Detonation wurde als Grundlage ein Benzin genommen, welches am leichtesten detonierte. Diesem fügte man allmählich Toluol hinzu, wobei die Kompression erhöht wurde, bis wieder die Detonation erreicht war, worauf man wieder Toluol zufügte usw. Man erhielt so eine Reihe von Mischungen, von denen jede bei einer bestimmten Kompression detonierte. Der Vergleich des zu untersuchenden Benzins mit dieser Reihe ergab diejenige Mischung, mit der es in gleichem Masse detonierte. Die Menge des Toluols in der gefundenen Mischung war auch die „Toluolzahl". Später zeigte es sich, dass der Begriff des „allerschlechtesten" Benzins zu dehnbar war, und deshalb schlug E. Graham im Jahre 1926 vor, zur Grundlage der Vergleiche das Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe — des Normalheptans und Isooktans — zu nehmen. Das erste von ihnen klopft stark, das zweite nicht. Als Oktanzahl bezeichnet man die Menge Isooktan, welche man dem Normalheptan zufügen muss, um die gleiche Detonationsneigung zu erhalten, wie sie das zu untersuchende Benzin hat. So bedeutet die Oktanzahl 70, dass das Benzin im selben Masse zur Detonation neigt, wie eine Mischung von 70 Teilen Isooktan mit 30 Teilen Normalheptan.

Die Beziehung zwischen Oktanzahl und der zulässigen Kompression ist nach F. Hoffmann (Brennst. Chemie 1933, 326) folgende:

Zulässige Kompression	Oktanzahl
4,84	50
5,10	59/60
5,27	65
5,95	79/80
6,23	83/84

Die Technik der Autokonstruktion vergrössert von Jahr zu Jahr die Kompression in den Zylindern. So war in den Vereinigten Staaten der Zuwachs der Kompression folgender:

Im Jahre 1927 hatten 50% der Automob. eine Kompression v. 4,7
„ 1928 „ „ „ „ „ „ 5,0
„ 1929 „ „ „ „ „ „ 5,2

Um die Ansprüche der Konstrukteure zu befriedigen, werden an das Benzin immer höhere Anforderungen bezüglich sei-

ner Widerstandsfähigkeit gegen Detonation gestellt. Wir führen hier die Werte der Klopffestigkeit der in den USA verkäuflichen Autobenzine in Oktanzahlen ausgedrückt an:

Die Zahlen waren:

im Jahre	1918	gegen 35
„ „	1922	43—51
„ „	1925	53—55
„ „	1928	55—58
„ „	1931	61—68
„ „	1932	74 (Premium Gasoline)

Die Klopffestigkeit wird entweder durch Zusatz organischer Blei- und Eisenverbindungen erreicht oder durch Verwendung von Krackbenzinen. Das Brennschieferbenzin, welches ein Krackprodukt ist, wird stets ein vorzügliches Material für Zylinder mit vergrössertem Arbeitsdruck sein.

Die Detonationsfähigkeit ist für eine gegebene Kohlenwasserstoffklasse unbeständig. In der Paraffinreihe wächst die Detonationsfähigkeit mit der Länge der Kette. Bei den Isomeren verkleinert sie sich im Masse der Zentralisierung des Moleküls. In der Olefinreihe verkleinert sich die Detonationsfähigkeit in dem Masse, wie die Doppelbindung zum Zentrum rückt, und wächst mit der Länge der gesättigten Kette [1]).

Interessant ist zu bemerken, dass die amerikanischen Benzine hinsichtlich ihrer Klopffestigkeit in drei Klassen eingeteilt werden, wobei sich auch ihr Verkaufspreis entsprechend ändert. Nach dem Oil and Gas Journ. 8. IX. 1932, sind die Oktanzahlen der Benzine folgende:

Premium Gasolin	62—80
Regular Grade	52—62
Third Class	50—56

Die Erforschung der Brennschieferbenzine ist noch nicht so weit fortgeschritten, dass man die Hauptindividuen in ihnen aufzählen könnte. Die Einwirkung der Schwefelsäure ändert ausserdem teilweise die Zusammensetzung des raffinierten Benzins.

---

[1]) W. Lovell: Detonation Characteristics of Some Hydrocarbons. Ind. Eng. Chem. 1931.

Bei Anwendung der Methoden zur Trennung der Kohlenwasserstoffgruppen, welche im englischen „Fuel Research Commitee, Technical Paper nr. 28" beschrieben sind, fanden wir im Brennschiefer-Krackbenzin vom spez. Gewicht 0,75 des Staatlichen Betriebes folgende Kohlenwasserstoffgruppen:

	%
Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe . . .	35,0
„ „ Naphtenreihe . . .	4,1
„ „ ungesättigten Reihe .	56,4
„ „ aromatischen „ .	4,1

Der Betrieb „Kiviõli" gibt für sein Benzin folgende Zusammensetzung an:

	Spez. Gewicht 0,743	Spez. Gew. 0,751
Ungesättigte Verbindungen . . .	63,8	62,9
Aromatische „ . . .	4,8	5,8
Naphtene	4,7	4,3
Paraffine	26,7	26,4

Aus diesen Daten ist schon zu ersehen, dass das Brennschieferbenzin zur Gruppe der klopffesten Benzine gehört. Versuche in speziellen Messmotoren haben gezeigt, dass die Oktanzahl des Brennschieferbenzins gleich 68—70 ist. Diese Eigenschaft ist im höchsten Grade vorteilhaft, da sie gestattet, durch Vergrösserung der Kompression eine Ersparnis an Brennstoff zu erreichen. Ist doch der Wärmeprozess, der sich im Zylinder vollzieht und der mit einer Abgabe mechanischer Energie verbunden ist, nicht nur dem Heizwert des Brennstoffes proportional. Das wäre nur dann der Fall, wenn alle Brennstoffe unter gleichen Bedingungen arbeiten würden, d. h. bei gleicher Kompression des sich entzündenden Gemisches und bei gleicher Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte. Doch schon die letzteren sind, der auseinandergehenden elementaren Zusammensetzung der Brennstoffe wegen, nicht gleich und ergeben einen verschiedenen Nutzkoeffizienten; ausserdem treten aber noch Verschiedenheiten seitens der Kompression auf, welche schon zu wesentlichen Veränderungen der Resultate führen. Zwischen dem Nutzkoeffizienten und der Kompression des sich entzündenden Gemisches besteht folgende Beziehung:

$$n = 1 - \frac{1}{r^{k-1}},$$

wobei n — der Nutzkoeffizient, r — die Grösse der Kompression und k — das bekannte Verhältnis der Wärmekapazitäten der Gase $\frac{C_p}{C_v}$ bedeutet. Für Verbrennungen unter den gewöhnlichen Bedingungen eines Automotors ist k = 1,388.

Natürlich braucht schon ein widerstandsfähiges Spezialbenzin auch einen besonders dazu gebauten oder abgeänderten Zylinder, in dem tatsächlich der dem gegebenen Brennstoff entsprechende erhöhte Druck erreicht werden kann. Dann ermöglicht die Kompressionssteigerung eine Brennstoffersparnis bis zu 25%. Bei den vorhandenen Motoren, in denen eine Kompression von nur 4—5 at vorgesehen ist, kann nur ein Teil der Ersparnis realisiert werden. So haben die Motorstrassenbahnen Revals beim Gebrauch von Brennschieferbenzin eine mittlere Brennstoffersparnis von 18% erwiesen. Der Kunstgriff der Motoristen zur Erreichung der Ersparnis besteht darin, dass sie periodisch mit maximal gefüllten Zylindern arbeiten und dann die Inerz des Wagens ausnutzen. Ausserdem wird die Frühzündung vergrössert usw. Dies alles sind Kunstgriffe, die man aus Mangel an speziellen oder für grösseren Arbeitsdruck umgebaute Motoren anwenden muss.

Weil Brennschieferbenzin schwerer verbrennt, so braucht es zu seiner Verbrennung einen grösseren Luftüberschuss oder eine kleine Brennstoffzugabe. Im Jahre 1932 hat der Betrieb „Kiviõli" spezielle verkleinerte Düsen für Karburatore in den Handel gebracht, welche nur einige Kronen kosten. Wie die Versuche gezeigt haben, lässt sich mit diesen Düsen eine Benzinersparnis von bis zu 20% erreichen.

Harzige Bildungen.

Bei längerem Aufbewahren ungesättigter Kohlenwasserstoffe, darunter auch der Brennschieferbenzine, bilden sich in ihnen sauerstoffreiche Verbindungen, welche sich am Boden der Gefässe in Form von viskosen, schlechtriechenden, gelben Niederschlägen ansammeln. Das sind Produkte der Autoxydation und Polymerisation. Ein solche Substanzen enthaltendes Benzin hinterlässt beim Verdampfen in der Schale eine klebrige, nicht flüchtige Masse. Die Literatur, die sich mit dieser Frage befasst, ist sehr umfangreich und mehrt sich mit jedem Tage.

Das alte Benzin der direkten Destillation — Straight run — zeigte diese Erscheinung nicht. Erst mit der steigenden Verbreitung des Krackbenzins ist diese Frage enstanden und ihr wird jetzt viel Aufmerksamkeit geschenkt. Es sind Normen für die zulässige Harzmenge aufgestellt worden. Gewöhnlich wird die amerikanische Norm von 10 mg Harz in 100 cm^3 Benzin als zulässig angenommen. Jedoch herrscht in der Methode der Harzbestimmung bis jetzt noch keine Einigkeit und es fehlt die exakte theoretische Grundlage dazu. Es hat sich gezeigt, dass die im Benzin gefundene Harzmenge stark von der Methode der Bestimmung abhängt. So gibt das Brennschieferbenzin in der von den Amerikanern vorgeschriebenen kupfernen polierten Verdampfungsschale eine grosse Harzmenge, während bei Bestimmung in einer Porzellan- oder Glasschale die Menge mässig ist. Hier spielt zweifelsohne die katalytische Wirkung der Kupferoberfläche eine Rolle. Ferner sind auch die Wanddicke der Schale, die Grösse der zu erwärmenden Oberfläche, die Stärke des Luftzuges über der Schale, die Anfangstemperatur des Benzins, die Dauer der Verdampfung usw. von Bedeutung.

Es hat sich des weiteren gezeigt, dass die Harzmenge im Benzin unbeständig ist. Die einmal bestimmte geringe Harzmenge wächst in manchen Fällen schnell bis zu hundert ja sogar bis zu tausend Milligramm [1]). So sind im amerikanischen Krackbenzin nach einem Aufbewahren desselben zwei bis drei Monate lang 200 mg Harz gefunden worden. Im nicht stabilisierten Brennschieferbenzin, welches gegen zwei Jahre in einer verzinkten Tonne gelagert hatte, wurden von uns in einer Kupferschale gegen 2500 mg Harz gefunden! Es entstand somit die Notwendigkeit, nicht nur das vorhandene Harz bestimmen zu können, sondern zugleich auch das zukünftige potentielle, das noch entstehen konnte. Eine zuverlässige Methode für diese Bestimmung gibt es aber noch nicht. Andererseits mehrten sich die Nachforschungen nach Stoffen, welche die Bildung und Anreicherung von Harzstoffen zu verhindern vermöchten. Diese Nachforschungen sind erfolgreich gewesen. Die Möglichkeiten zur Hemmung der Autoxydation sind im Laufe vieler Jahre von Ch. Moureau und Dufres erforscht worden, welche die

[1]) Nach K. Bodendorf. (Über die katal. Beeinflussung von Autoxydation. Chem. Zeit. 1932, 813,) ist Autoxydation eine Kettenreaktion.

erhaltenen Kenntnisse später zur Bekämpfung der Autoxydation der Erdölprodukte anwandten. Die Erforschung der Hemmungsmöglichkeiten begann mit den Beobachtungen über die Wirkung von Hydrochinon auf Akrolein, welch letzteres bei Zugabe von Hydrochinon in einer Konzentration von 1 : 20 000 im Laufe eines Monats vor Oxydation geschützt wurde. Analog dem Hydrochinon wirkten phenolartige Verbindungen, z. B. das Aldehyd der Salizylsäure, Vanilin usw. Sie hinderten das Auftreten sekundärer Erscheinungen: das Schwarzwerden des Furfurols, das Trübewerden des Akroleins, das Verharzen des Styrols, das Austrocknen des Leinöls usw. wurden durch Beigabe dieser Mittel verhindert. Im Jahre 1928 veröffentlichte Moureau die von ihm untersuchten Stoffe und die gefundenen Gesetzmässigkeiten. Nach Moureau können alle oxydationsfähigen Stoffe die Autoxydation hemmen, also „Antioxygene" sein. Nur in seltenen Fällen beruht die Hemmung der Autoxydation auf einer Paralysierung des positiven Katalysators, dem die Autoxydation anscheinend zu verdanken ist. Ein und dieselben Stoffe können je nach den Umständen positive und negative Katalysatore sein. So wirkt CH_3NH_2. HJ auf Benzaldehyd als Antioxygen, dagegen auf die Oxydation des Styrols als Prooxygen. Obwohl die Antioxygene selbst jahrelang haltbar sind, so üben sie doch nur eine hemmende Wirkung aus und können in keinem Fall den bekämpften Prozess völlig zum Stehen bringen. Ihre Wirkung beruht auf der Hemmung der Bildung von „Zwischenprodukten", mit denen sie selbst in Reaktion treten. Der Bildungsgang der Peroxyde und die Wirkung der Antioxygene wird, im Fall Phenole angewendet werden, durch folgendes Schema wiedergegeben:

$$A + O_2 = A\,(O_2);\quad A\,(O_2) + \text{Phenol} = A\,(O) + \text{Phenol}\,(O);$$
$$A\,(O) + \text{Phenol}\,(O) = A + \text{Phenol} + O_2.$$

Aus dem Schema ersieht man, dass die Antioxygene in Wirklichkeit den Zerfall des Peroxydes katalysieren $AO_2 \rightarrow A + O_2$ Moureau hat auch die Wirkung des bekannten Antidetonators $Pb\,(C_2H_5)_4$ untersucht und gefunden, dass er ein vorzügliches Antioxygen ist. Moureau vertritt die Ansicht, dass dieser Antidetonator die Bildung der Peroxyde in flüssiger Phase hemmt und so die Peroxyde hindert, eine explosive Mischung

einzugehen, in welcher sie mit starker Detonation verbrennen würden.

Es seien einige Stoffe, welche die Autoxydation hemmen, hier angeführt. Es sind das: Pyrogallussäure, p — Aminophenol, Anilin, Diphenylamin, Hydrochinon, Nitrobenzol, Phenol, Dimethylanilin, Kampfer, Naphtalin, Benzoësäure, Mono-benzyl — p — aminophenol [1]) u. a.

Die Anreicherung der Harze verläuft beim Brennschieferbenzin analog ihrem Anwachsen in den Krackbenzinen. Wie hier, so gibt es auch dort eine anfängliche Induktionsperiode [2]), während derer der Zuwachs sehr gering ist. Ihr folgt die nächste Periode mit einem schnellen Anwachsen der Harzmenge. Nach allgemeinen Beobachtungen führen bei Brennschieferbenzinen rostige Gefässe zu einer schnellen Anreicherung der Harze, ebenso auch geschieht sie durch Einwirkung direkten Lichts und erhöhter Temperatur. Das Ansammeln von Harz verkleinert die Oktanzahl. Gewöhnlich setzt ein Harzzuwachs von 25 mg die Oktanzahl um 3 Einheiten herab.

Jedenfalls steht die Frage der zulässigen Harzmenge vorläufig noch offen. Die amtlichen Normen gestatten nicht mehr als 10 mg Harz in 100 cm^3; in Wirklichkeit werden jedoch Benzine benutzt, in denen der Harzgehalt vielmal grösser ist. Sagt doch die Harzbestimmung im frischrektifizierten und frischgekauften Benzin nichts darüber aus, wie gross der Harzgehalt nach 2—3 Monaten beim Gebrauchen des Benzins sein wird. Nach unseren Bestimmungen wächst die Harzmenge im unstabilisierten Brennschieferbenzin um ca 3 mg täglich. Stabilisiert nennen wir ein Benzin, dem Inhibitore (Antioxygene) zugesetzt sind, welche den Prozess der Harzbildung hemmen. Solche Stoffe werden schon lange benutzt. Ein Benzin, welches mit ihnen beschickt sechs Monate in einem Glaskolben gestanden hatte, zeigte fast gar keinen Harzzuwachs. Welche Stoffe zum Stabilisieren benutzt werden, haben wir oben schon erwähnt. Man muss aus ihrer Zahl nur einen billigen, flüchtigen, löslichen und farblosen Stoff aussuchen, wenn man bei der Farbe

---

[1]) Letzteres wurde von T. Rogers während der Weltkonferenz in London im J. 1933 als der beste Stabilisator empfohlen.

[2]) Als Induktionsperiode bezeichnet man die Zeit vom Beginn der Autoxydation bis zu dem Moment, in dem der Stoff 1 cm^3 Sauerstoff in der Minute zu absorbieren beginnt.

des „Water—white" bleiben will. Nach T. H. Rogers[1]) ist die Induktionszeit der zugesetzen Menge des Inhibitors direkt proportional.

Hydrochinon wird in Estland zu diesem Zwecke schon seit Eröffnung des Betriebes in Sillamäe benutzt. Es ist unzweifelhalt ein guter Inhibitor, der auf lange Zeit den Harzzuwachs hemmt; jedoch tritt es in rostigen Gefässen mit dem Eisenoxyd in Reaktion, wobei es selbst allmählich verschwindet und ausserdem das Benzin gelb färbt. Für uns ist von Wichtigkeit, zu wissen, dass schon die gewöhnliche Raffination mit Schwefelsäure, Alkali und Plumbit ein praktisch harzfreies Benzin liefert, d. h. ein Benzin mit einem Harzgehalt von 0—3 mg auf 100 cm^3.

H. Normann hat Gelegenheit gehabt, alle estländischen Benzine in dem Zeitraume von 1925—1933 kennenzulernen und berichtet hierüber ausführlich im „Tehnika Ajakiri", 1933, Nr. 10 und 11/12. Seiner Meinung nach, haben sich die Eigenschaften des Brennschieferbenzins bedeutend verbessert, wobei jetzt auch der Harzzuwachs erfolgreich bekämft wird. So wurden in einer Benzinprobe, welche anfänglich Spuren von Harz enthielt, nach 6 Monaten nur 1,2 bzw. 3,4 mg Harz gefunden, wobei die Benzinflasche im Keller, bzw. im Büreauraum gestanden hatte.

Was die in Rede stehenden Harze eigentlich vorstellen, und auch der Mechanismus ihrer Bildung, ist von vielen Autoren genügend erforscht worden. Diese Harze sind Peroxyde. Prof. Kogerman hat durch Analysen der harzigen Niederschläge ihre nahe Verwandtschaft mit den Peroxyden der Diolefine erwiesen. Durch Versuche an reinen Diolefinen gelang es Kogerman festzustellen, dass nur Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen schnell Sauerstoff absorbieren und sich polymerisieren, während Diolefine mit isolierten Doppelbindungen, wie z. B. Diallyl und 1,4 Pentadien, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysator keinen Sauerstoff aufnehmen. Aus den Fraktionen des Brennschieferbenzins gelang es Kogerman, kristallinische Körper mit einem Schmelzpunkt von 89—91° C und harzige Niederschläge zu erhalten. Ihre Zusammensetzung war folgende:

[1]) T. Rogers. Gum Formation in Gasoline. Ind. and Eng. Chemistry 1933, 520.

	Kristalle	Harz d. Fraktion 107—108°	Harz d. Fraktion 96—98°
	%	%	%
C	61,7	61,4	58,5
H	10,4	9,2	8,6
O	27,8	28,9	32,9

Durch Oxydation reiner Diolefine, z. B. des Hexadiens, wurde folgende Verbindung erhalten:

C . . 62,4%; H . . . 8,97%; O . . . 28,6%;

M. Hartmann und Max Seibert haben ein Tetralin-Peroxyd erhalten (Zblatt, 1933, I 1125).

H. Hock und W. Susemihl haben dasselbe gefunden und Peroxyd qualitativ mit $Fe(CO)_5$ nachgewiesen. (Zbl. 1933, I 1287.)

N. Zelinsky hat ebenfalls das Peroxyd des Zyklohexens bei dessen Oxydation mit Luft erhalten.

Nach den vorhandenen Erfahrungen vollzieht sich der Harzzuwachs im in gasförmiger Phase gekrackten Brennschieferbenzin bedeutend schneller, als im Benzin, das durch Kracken in flüssiger Phase gewonnen wurde. So wurden im Brennschieferbenzin des Krackbetriebes Kohtla-Järve, das sich sechs Monate im Reservoir eines Motorrades befunden hatte, nur 6,8 mg Harz in 100 cm^3 Benzin gefunden. Gleiche Werte wurden für ein Benzin gefunden, welches im Laboratorium in einer Glasflasche ein Jahr lang gestanden hatte. Dagegen wurden im in gasförmiger Phase gekrackten Benzin nach einjährigem Stehen Harzwerte von bis zu einigen hundert Milligrammen erhalten. Es ist interessant zu vermerken, dass auch im synthetischen, nach der Methode von Fr. Fischer[1]) durch Hydrierung des Kohlenoxyds erhaltenen Benzin harzige Niederschläge erhalten werden, welche in ihrer Zusammensetzung den obengenannten ähnlich sind. Rote harzige Niederschläge sind auch im deutschen Braunkohlenbenzin[2]) gefunden worden. Zur Reinigung des Benzins von Harz und den Schwefelverbindungen verwendet die deutsche Technik ebenfalls starke Schwefelsäure in einer Menge von 8%.

[1]) G. Tropsch fand im kristallinischen Niederschlag: C — 57,3%; H — 10,8%; O — 31,9%; Ges. Abhandl. z. Kenntnis d. Kohle. IX. Bd.

[2]) F. Fischer, Ges. Abhandl. III. Bd.

Zum Schluss sei erwähnt, dass das gebildete Harz sich durch einfache Destillation nicht völlig entfernen lässt, da die Harze teilweise ins Destillat übergehen. In unserem Laboratorium wurde sogar der Durchgang der Harze durch die Rektifizierkolonne beobachtet. Neuer Zusatz von Stabilisatoren verringert die Gummengen. Die Zerstörung des Peroxyds kann durch wässrige Ferrosalzlösung erfolgen.

Im Einklang mit der Ansicht, dass Peroxyde das Klopfen begünstigen, steht auch die Beobachtung von D. Brooks, dass Ozon ein starkes Klopfen hervorruft. (D. Brooks, „Ozone, Knockinducer Extraordinary." Journ. Inst. Petr. Techn., 1933, 835—44.)

Literatur.

Significance of Gum in Gasoline; Oil-Gas Journ. Dec. 20, 152, 1928.

Temperature Ratings for Gasolines. Oil-Gas Journ. Sept. 4.39, 1930.

Charles Moureau. Die negative Katalyse der Autoxydation; Zbl. 1929 I, 345.

P. Vilkas, Gasoline Gum Content; Oil-Gas Journ. Nov. 14, 1929.

Solving Gum Formation in Motor Fuels. Oil-Gas Journ. 6. March, 1930.

G. Egloff. Stabilisierung von Klopfwert. Petroleum 234, 1930.

L. Story. Chemistry of Gum Formation. Ind. Eng.-Chem. 1929.

E. Zublin, Gum Testing with Oxygen Bomb. Oil-Gas Journ. July 16, 1931.

N. Zelinsky. Autoxydation d. Zyklohexens mit Sauerstoff. Zentralbl. 3111. 1931/II.

P. Kogerman. Die Autoxydation von Diolefinen II. World Power Conference. Report Nr. 337.

Dupont. Über die Autoxydation. Zbl. 1931. I. 605.

P. Kogerman. A new Method for the Determination of Pre-Formed and Potentiale Gum in cracked Gasolines. World Petr. Congress, London 1933.

J. Koettnitz. Das Klopfen von Kraftstoffen im Motor. Chem. Zeit. 1932, 613.

E. Terres. Über die Verbrennungsvorgänge in Motoren. Zeit. f. ang. Chemie, 1931, 509.

Trend in Modern Refining Practices Favors the Broader Use of Motor-Fuel Antioxidants. Oil-Gas Journ. March 8, 1934.

Der Anilinpunkt.

Nach dem Vorschlage von C. Nunn (Refiner 1932, 434) wurden Anilinpunkte von Benzinfraktionen bestimmt. In unserem Krack-Benzin (von der Staatl. Fabr.) mit einem spez. Gewicht von 0,754 ($t^0 = 20^0$) und mit der Gumzahl 6,5 mg/100 cm^3 wurde der Anilinpunkt bei 24,8° C gefunden, im Benzin der A/G Kiviõli bei 24,1° C.

In einzelnen Fraktionen ergab sich folgendes:

Krackbenzin: der Staatl. Fabrikation der A/G Kiviõli:

Siedegrenzen	Spez. Gewicht	Anilinpunkt	Spez. Gewicht	Anilinpunkt
22°— 60°	0,654	40,9° C	0,664	30,3° C
60 — 82	0,693	32,9	0,695	27,0
82 — 90	0,723	27,5	0,714	25,0
90 —100	0,733	25,8	0,729	23,9
100 —110	0,749	23,8	0,739	23,3
110 —120	0,759	22,6	0,751	23,2
120 —140	0,775	22,1	0,763	23,0
140 —160	0,790	23,5	0,780	25,7
über 160	0,815	24,7	0,819	25,7

Die angeführten Zahlen beweisen eine Anreicherung der aliphatischen Anteile in leichteren Fraktionen, wogegen in allen anderen die zyklischen Bestandteile ziemlich gleichmässig verteilt sind.

Das Motorpetroleum.

Das Brennschieferpetroleum hat bei seiner Verwendung zur Zimmerbeleuchtung keinerlei Vorteile vor dem Erdölpetroleum. Seines eigenartigen Geruches und des Schwefelgehalts wegen ist es sogar für diese Zwecke weniger brauchbar. Anders steht es in bezug auf die Motoren. Das Erdölpetroleum verträgt in den Motoren keine höhere Vorkompression als 2—3 kg, da die Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe im Motor zu detonieren sich um so stärker ausprägt, je höher ihr Molekulargewicht ist. Gewöhnliches Benzin klopft zwischen 4—5 kg, Petroleum also noch früher. Brennschieferpetroleum verträgt jedoch höhere Drucke und ist infolgedessen ökonomischer. Es wurde in Estland mit Erfolg in landwirtschaftlichen und Schiffsmotoren verwandt. Der Standard des Motorpetroleums ist noch nicht endgültig festgesetzt. Jedenfalls werden vorläufig die Phenole aus ihm durch Raffination entfernt. Die Siedepunktgrenzen sind auch noch nicht festgelegt, doch sind das engere Fraktionen als beim Erdölpetroleum. So wurde durch den Staatlichen Betrieb ein Motorpetroleum in den Handel gebracht, dessen spez. Gewicht 0,83—0,85 betrug. Die Siedepunktgrenzen waren 160—245° C, der Schwefelgehalt betrug 0,8—1,0%, der Flammpunkt nach Martens — Pensky über 40° C.

Beim Lagern rötet sich das Motorpetroleum ziemlich schnell und nimmt schliesslich eine kirschrote Farbe an. Bei seinem Gebrauch in Motoren muss wiederum, wie beim Benzin in den Automotoren, die Notwendigkeit eines grösseren Luftüberschusses in Betracht gezogen werden. Das Ausserachtlassen dieser Bedingung führt zu einem unnützen Mehrverbrauch von Brennstoff und zu einer lästigen Beschmutzung und Verharzung der Zylinder. Ferner hat sich gezeigt, dass auch beim Gebrauch von Motorpetroleum auf eine frühere Zündung eingestellt werden muss, wie dieses schon beim Brennschieferbenzin getan wird. Die Leistungsfähigkeit der Maschine wird dadurch gesteigert.

Zur Wahrung der hellen Farbe und Verhinderung der Gumbildung werden dem Motorpetroleum Stabilisatore zugefügt. Die wichtigsten Konstanten und Eigenschaften sind aus der Tabelle (S. 188) zu ersehen.

Das Motorpetroleum wird im Krackbetriebe erhalten.

Das Motortreiböl.

Diese Bezeichnung ist für die schweren Destillate des Brennschieferöls in Analogie mit den Erdölprodukten gebräuchlich.

Im Destillationsgang wird das Motortreiböl unmittelbar nach dem Motorpetroleum gewonnen. Das Motortreiböl (Motornaphtha) ist mehrfach auf seine Brauchbarkeit in Motoren mit Glühkopf geprüft worden. Bei unseren eigenen Versuchen mit einem Destillat folgender Zusammensetzung:

Spez. Gewicht	0,86—0,90
Flammpunkt	57—60° C.
Phenole	5— 8%
Destilliert bei 150—200° . . .	20%
„ „ 200—250° . . .	40%
„ „ 250—300° . . .	25%

haben wir eine sehr befriedigende Arbeit eines 10 PS-Motors erzielt. Der Brennstoffverbrauch bei 92stündiger fortlaufender Arbeit betrug 310 g/PS. Die Koksablagerung in der Heizkugel war kaum grösser als bei der Arbeit mit Erdölprodukten. Bemerkenswert war nur eine Vergrösserung der Öffnung der kupfernen Düse.

Einen guten Ruf geniesst das Motortreiböl von der bekannten Firma Deutz. Für ihre schnellaufenden Dieselmotore findet diese Firma folgendes Brennschieferprodukt als brauchbar und zweckentsprechend:

Spez. Gewicht	0,870
Säure	nicht vorhanden
Stockpunkt	bei — 12° flüssig
Viskosität nach Engler bei 20°	1,1
Flammpunkt im offenen Tiegel	55°
Koksbildung	0,93%
Glührückstand	0,1%
Unlösliches in Benzin	nicht vorhanden
Phenole	10%
Farbe des Tropfens	hellgelb
Kohlenstoff	85,0%
Wasserstoff	11,6%
Schwefel	0,5%
Verbrennungswärme	10385 cal
Siedet bis 178°	1%
„ „ 200°	20%
„ „ 225°	42%
„ „ 250°	64%
„ „ 300°	90%
„ „ 320°	100%
Farbe des Destillats	dunkelrot

Bei der praktischen Arbeit mit Motortreiböl muss man die Temperatur des Glühkopfes höher als bei der Arbeit mit Erdölprodukten halten, da die Temperatur der Selbstentzündung der Brennschieferöle höher als bei den Erdölen liegt.

Es sei nebenbei vermerkt, dass die Verbrennungsbedingungen in einem Glühkopfmotor und ebenfalls die Ausnutzung der Wärmeenergie des Brennstoffes keine guten sind. So fanden wir bei einem ziemlich guten Gange des Motors und bei Anwendung eines guten Gasöles folgende Analyse des Auspuffgases: CO_2 — 5,3%; O_2 — 12,3%; CO — 0,5%.

Bei der Anwendung unseres Motorpetroleums wurde gefunden: CO_2 — 3,1%; O_2 — 15,0%; CO — 0,3%. Dabei erwies sich der Brennstoffverbrauch als 332 g (PS) Std. betragend.

Vakuumdestillation und Schmieröle.

Richtig raffinierte Brennschiefer-Schmieröle werden bis jetzt technisch noch nicht hergestellt. Für sehr einfache Schmierzwecke, z. B. zum Schmieren der Achsen von Wagonetts und Lokomotiven der Gruben, erwiesen sich die hochsiedenden Destillate des Rohöls als brauchbar. Diese wurden weder raffiniert noch fraktioniert. Die Viskosität wurde gegen 4—6° Engler bei 50° C gehalten. Auf den heisseren Stellen war ein Austrocknen und Klebrigwerden dieser Öle zu bemerken. In dieser Beziehung erwiesen sich die Fraktionen des Recycling-Oil vom Kracken von Rohöl als bedeutend besser. Diese Öle trockneten kaum mehr, als die gewöhnlichen, aus Erdöl gewonnenen raffinierten Schmieröle.

Die Untersuchungen im Laboratorium über die Anwendbarkeit der Brennschieferöle für Schmierzwecke ergaben folgendes: bei der Vakuumdestillation erweist sich ein bedeutender Teil des Öls als viskos. Stellte man aus ihm neutrale Teile her, so zeigte sich, dass die neutralen Teile, welche keine Formolite bilden, d. h. gesättigte aliphatische und aromatische Verbindungen, einen merklich grösseren Reibungskoeffizienten besitzen als die übrigen ungesättigten Teile. Sauerstoffreiche ungesättigte Schieferöle besitzen im allgemeinen einen kleineren Reibungskoeffizienten, wie die gewöhnlichen, zum Vergleich dienenden amerikanischen Schmieröle, und somit erweisen sie sich als brauchbares Rohmaterial.

Die Aufgabe der Technik und der Laboratoriums-Untersuchungen besteht nun darin, durch entsprechende Fraktionierung und leichte Raffination die vorhandenen Eigenschaften der Schmieröle zu verbessern und schliesslich die Öle vor Autoxydation zu schützen. Die Kenntnis der Antioxydationskatalysatore lässt eine befriedigende Lösung der letzteren Aufgabe erhoffen.

Von unserem Mitarbeiter J. Hüsse[1]) ist eine umfangreiche Arbeit auf dem Gebiet der Vakuumdestillation geleistet worden. Die Destillation im hohen Vakuum bei 8 mm Hg wurde mit dem Rohöl der Pintschretorten mit einem spez. Gewicht von ca 1,0 vorgenommen. Es wurden 6 Fraktionen und der

[1]) Eine kurze Zusammenfassung findet sich in dem Buche: J. Hüsse. Zusammensetzung und Eigenschaften der höheren Fraktionen des estl. Brennschiefer-Rohöls und seine Ausnutzungsmöglichkeiten als Schmieröl. Sitzungsberichte der Naturforscher-Gesellschaft. Vol. XXXVI 3—4.

Tab. 1. Haupteigenschaften der Brennschieferrohölfraktionen nach Vakuumdestillation.

Fraktionen	Menge. Gewichts %	Spez. Gew. bei 15° C.	Löslichkeit in H_2SO_4	Zusammensetzung				Koks in %	Asphaltene	Elementare Zusammensetzung					Viskosit. $^0E_{50}$	Jodzahl	Molekulargewicht
				Basen	Säuren	Phenole	Neutrale Öle			C	H	S	Cl	O+N			
Vorlauf	13.5	0.8855	—	0.45	2.95	7.88	88.73	0.12	—	—	—	—	—	—	—	134.3	—
1	8.4	0.9435	56.7	0.42	2.12	19.41	77.91	0.18	8.81	82.95	10.62	0.96	0.12	5.35	1.3	132.0	193
2	7.5	0.9911	71.3	0.41	5.16	26.52	67.11	0.23	12.30	82.73	10.20	0.81	0.11	6.15	2.7	146.0	229
3	10.8	1.0166	80.7	0.37	1.75	31.87	65.82	0.53	12.54	82.61	9.68	0.83	0.23	6.65	7.1	113.4	262
4	10.4	1.0236	87.0	0.15	1.46	35.18	62.98	1.24	12.81	82.26	9.62	0.86	0.25	7.01	14.1	124.1	270
5	11.0	1.0267	92.2	0.13	1.44	22.72	75.38	2.01	4.94	83.22	9.54	0.89	0.19	6.16	29.5	138.6	322
6	12.2	1.0311	97.4	0.10	1.41	18.94	79.06	4.95	4.51	83.54	9.51	0.67	0.16	6.25	59.5	127.1	348

Tab. 2. Eigenschaften derselben Fraktionen nach Entfernung der Phenole.

Fraktion	Spez. Gewicht 15° C	Löslichk. in konz. H_2SO_4	Löslichk. in Dimethylsulfat	Elementare Zusammensetzung					Molekul.-Gewicht	Asphaltene	Jodzahl	Koks in %	Viskosität ^0E bei 50° C
				C	H	S	Cl	O+N					
1	0.9082	45.9	29.3	85.35	11.51	1.03	0.15	1.96	197	0	114.2	0.22	1.80
2	0.9515	62.5	41.4	84.19	10.49	1.11	0.21	4.00	234	Spuren	131.2	0.26	1.48
3	0.9854	69.2	40.5	84.03	9.92	1.09	0.26	4.70	271	0.03	98.7	0.44	3.23
4	1.0020	75.6	39.3	84.09	9.98	1.15	0.29	4.49	283	0.19	111.3	1.08	6.90
5	1.0126	89.2	26.7	84.36	9.87	0.97	0.21	4.59	330	0.15	128.2	1.82	23.5
6	1.0218	93.5	20.6	84.33	9.71	0.69	0.18	5.09	352	0.23	120.4	4.78	41.6

erste Vorlauf untersucht. Die wichtigsten Eigenschaften der Fraktionen sind in der Tabelle 1 (S. 215) angeführt.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass über 40% des Destillates einen viskosen Stoff vorstellen. Die elementare Zusammensetzung der Fraktionen unterscheidet sich wenig voneinander. Bedeutende Schwankungen merkt man in den durch Benzin fällbaren Asphaltmengen. Von der Annahme ausgehend, dass die von den Phenolen befreiten Fraktionen in einiger Beziehung interessanter als die allgemeinen Fraktionen sein dürften, wurden aus letzteren die Phenole entfernt. Es erwies sich, dass in den neutralen Teilen auch nach dem Entfernen der Phenole noch viel Sauerstoff enthalten ist, wie aus Tabelle 2 (S. 215) ersichtlich ist.

Die Viskosität der Fraktionen wird durch die Entfernung der Phenole stark herabgesetzt. Kennt man das Mengenverhältnis der neutralen Teile und Phenole und die ihnen entsprechenden Viskositäten, so kann man mit Hilfe der später abgebildeten Kurve der Ölverdünnung berechnen, dass in der Fraktion Nr. 3 die Phenole bei 80° C eine Viskosität von ca 6,8° E haben müssen, während diese in der allgemeinen Fraktion gleich 2,0 und bei den neutralen Teilen — 1,5° E ist.

Beim Versuch, die Typen der Sauerstoffverbindungen in den neutralen Ölen zu erforschen, konstatierte H ü s s e, dass nur ein Teil des Sauerstoffs der neutralen Fraktionen auf die bekannten Gruppierungen des Äthers, Hydroxyls und Karbonyls entfällt. Je höher die Fraktion siedet, um so mehr verbleibt in ihr durch gewöhnliche Reaktive nicht feststellbarer Sauerstoff, d. h. sie enthält desto mehr Sauerstoffverbindungen von unbekannter Struktur. Dieses zeigt die folgende Tabelle.

Fraktionen	Gesamt-Sauerstoff	Ester-Sauerstoff		Hydroxyl-Sauerstoff.		Karbonyl-Sauerstoff.		Sauerstoff in unbekannt. Verbindungen
		Aufs Öl bezog. %	Vom gesamt. Sauerst. %	Aufs Öl bezogen %	Vom gesamt. Sauerst. %	Aufs Öl bezogen %	Vom gesamt. Sauerst. %	
1	1,96	0,48	24,5	0,59	30,1	0,87	44,4	1,0
2	4,00	0,71	17,8	1,39	34,8	0,96	24,0	23,4
3	4,70	0,72	15,3	2,05	43,6	0,85	18,1	23,0
4	4,49	0,33	7,4	1,33	29,6	0,81	18,0	45,0
5	4,59	0,34	7,4	1,21	26,3	0,25	5,4	60,9
6	5,09	0,62	12,2	1,82	36,0	0,20	3,9	47,9

Zum Schluss sei die Tabelle von H ü s s e angeführt, in der die Reibungskoeffizienten der einzelnen Fraktionen angeführt und mit den Koeffizienten der Erdölprodukte verglichen sind. (S. 218). Das Resultat der Gegenüberstellung ist für die Brennschieferöle sehr günstig.

Literatur.

J. H ü s s e. Zusammensetz. und Eigensch. der höh. Frakt. d. estl. Brennsch.-Rohöles.

— Määreõli saamise võimalusist Eesti põlevkivist. Tehn. Ajakiri, 1930, Nr. 12.

— „Karbonüülhapnik Eesti põlevkivis". Tehn. Ajakiri. 1931, Nr. 8.

Schieferöle als Ölgasquelle.

Zur Feststellung der Anwendbarkeit der Schieferöle zur Ölgasbereitung wurden einige parallele Versuche mit Schieferölen und gewöhnlichem Solaröl ausgeführt. Die Öle wurden tropfenweise in ein dickwandiges eisernes Rohr eingeführt. Die Temperatur wurde vermittels eines Thermoelementes im Inneren gemessen. Als eine allgemeine Regel ergab sich dabei, dass Schieferöle bedeutend höher kracken und dass zur Erzeugung derselben Gasmengen, wie aus dem Solaröl, man sie um etwa 60—120° höher erhitzen musste. Folgende Öle wurden dabei angewandt: Solaröl aus dem Erdöl $d_{20} = 0{,}860$; Viskosität 1,55 $E^0_{20^0}$; Flammpunkt 85° C; Koks nach Conradson 0,029%; Destillationsgrenzen: 0% bei 219° C; 50% bei 284° und 93% bei 360°; löslich in konz. H_2SO_4 7,4%. Schieferölfraktion 215°—305°; $d_{20^0} = 0{,}910$; Phenolgehalt 22,5%; Koks nach Conradson 0,2%. Dieselöl (Schieferöl) $d_{20^0} = 0{,}883$; Siedegrenzen etwa 240—300°; Koks nach Conradson 0,26%.

Ausbeute an Ölgas:

Solaröl	Schieferölfraktion 215°—305°	Dieselöl
bei 563° C . . . 532 cm^3/g	bei 515° . . . 396 cm^3/g	bei 537° . . . 402 cm^3/g
„ 615 . . . 592 „	„ 620 . . . 509 „	„ 591 . . . 470 „
		„ 635 . . . 497 „

Am schwersten krackte ein Recycling Oil aus der staatlichen Krackanlage mit einem spez. Gewicht von 1,0, welches bei 618° C nur 467 cm^3/g Ölgas erzeugte.

Die Hydrierung.

Die Versuche, das Rohbenzin zu hydrieren, hatten zum Ziel, ein Benzin mit minimalem Schwefelgehalt zu erhalten und des-

Tabelle der Reibungskoeffizienten.

Ölbenennung	Versuchsdauer in Min.	Umdrehungsgeschwindigk. Umdreh. in Min.	Lagertemperatur °C bei Beginn des Versuches	Lagertemperatur °C bei Schluss des Versuches	Öl viskosität °E bei 50° C	Druck (in Pfunden) Gesamt-Druck	Druck (in Pfunden) Quadr. Zoll	Reibungskoeffizienten Minimal	Reibungskoeffizienten Maximal	Mittlerer am Schluss des Versuch. bis z. Reissen d. Ölfilmes	Mittlerer bis z. Erreichen der Lagertemperatur von 50° C
Rizinusöl	26	884	20	69,0	16,9	100	27	0,080	0,140	0,101	0,105 (11 Min.)
Amerik. Maschinenöl	11	894	20	53,0	6,7	100	27	0,075	0,120	0,095	0,0936 (10 Min.)
„ „	12	865	20	54,0	—	100	27	0,085	0,138	0,112	0,108 (10 Min,)
Neutralanteil d. Rohöls	8	739	20	42,0	—	100	27	0,082	0,112	0,098	—
„ „ „	26	1057	20	64,0	—	50	13,5	0,122	0,190	0,150	0,156 (12 Min.)
„ „ „	18	1100	20	70,5	—	100	27	0,065	0,113	0,096	0,086 (10 Min.)
„ „ „	8	975	20	48,5	—	150	40	0,065	0,083	0,070	—
Fr. 1	16	963	20	39,0	1,3	100	27	0,015	0,028	0,020	— [1]
Fr. 2	14	940	20	44,0	2,7	100	27	0,038	0,066	0,047	— [1]
Fr. 3	23	644	20	52,0	7,1	100	27	0,065	0,085	0,073	0,073 (21 Min.)
Fr. 4	14	527	20	48,0	14,1	100	27	0,115	0,145	0,131	—
Fr. 1 Neutralanteil	19	1001	20	30,0	1,08	100	27	0,014	0,020	0,016	— [1]
Fr. 2 „	12	1008	20	36,0	1,48	100	27	0,027	0,034	0,029	— [1]
Fr. 3 „	11	1035	20	46,0	2,23	100	27	0,050	1,100	0,072	— [1]
Fr. 4 „	23	940	20	68,0	6,90	100	27	0,069	0,135	0,0903	0,0881 (11 Min.)
Neutralanteil der Fr. 2. w. nicht mit HCOH u. H_2SO_4 reagiert	10	924	20	53,0	—	100	27	0,080	0,146	0,108	0,108 (9 Min.)[1]
Neutralanteil der Fr. 2, in Dimethylsulf. nicht gelöst	8	1061	20	32,5	—	100	27	0,032	0,033	0,0325	— [1]

[1]) Reissen des Ölfilmes.

sen Eigenschaften zu erforschen. Es wurde eine Serie von einigen hundert Einzelversuchen durchgeführt. In der kurzen Übersicht ihrer Resultate führen wir folgende wesentlichen Punkte an. Die katalytische Hydrierung der Öle ist das erfolgreichste Mittel zur Entfernung von Schwefel aus ihnen. Wenn eine wirkliche und äusserste Notwendigkeit vorliegen würde, so könnte man mit Hilfe der Hydrierung praktisch den ganzen Schwefel entfernen und zugleich alle Sauerstoffverbindungen des Öls, darunter auch die Phenole, in Kohlenwasserstoffe verwandeln. Die Verwandlung der organischen Sauerstoff- und besonders Schwefelverbindungen in reine Kohlenwasserstoffe setzt ihren Siedepunkt und ihr spez. Gewicht stark herab. Siedet doch Phenol bei 183°, der entsprechende Kohlenwasserstoff — Benzol — aber schon bei 80°.

Für die erfolgreiche und vollkommene Hydrierung muss man besonders aktive Katalysatore anwenden. Die einmalige Anwendung von Wasserstoff unter Druck ist nicht hinreichend. Eine vollkommene Entschwefelung ist dabei, infolge der Umkehrbarkeit der Reaktion:

$$RS + 2H_2 \rightleftarrows RH_2 + H_2S,$$

unerreichbar. Die Hydrierung in mehreren Stufen führt dem erstrebten Ziele schon näher. In vielen Fällen wird es für die Praxis genügen, 70% des Gesamtschwefels zu entfernen. Schliesslich kann man sogenannte „schwefelbeständige" oder giftfeste Katalysatore anwenden, zu denen z. B. die Molybdensulfide gehören. Nach den in Deutschland und in den Vereinigten Staaten ausgeführten Versuchen arbeiten diese Katalysatore mehrere Monate. Uns interessierte jedoch die Möglichkeit einer völligen Entschwefelung und die Ausarbeitung der Bedingungen zu ihrer Erreichung.

Aus der obengenannten umkehrbaren Reaktion geht hervor, dass die völlige Schwefelentfernung bei Verarbeitung in einem Prozesse nur dann möglich ist, wenn der gebildete Schwefelwasserstoff im Moment des Entstehens sofort verschwindet. Das wird durch eine chemische Bindung desselben erreicht. Der Katalysator muss genügend aktiv sein und eine grosse Oberfläche besitzen um die Reaktion hervorzurufen, und muss, zweitens, den entstandenen Schwefelwasserstoff binden. Er selbst wird natürlich dabei verbraucht; wenn er jedoch

billig ist, so macht das nichts aus, und schliesslich kann man ihn regenerieren. Als solch ein billiger, überall zu findender Stoff hat sich das Raseneisenerz erwiesen. Wahrscheinlich verleiht nicht allein das Eisen, sondern die Beimengung des überall anwesenden Mangans dem hergestellten Präparat die grosse Aktivität. Die gute Vorbereitung des Katalysators ist die erste Bedingung für eine erfolgreiche Arbeit (Patent Staatl. Brenn.-Verwalt. 1930). Die detaillierten Bedingungen der Hydrierung sind in den Artikeln unserer Mitarbeiter Hüsse und Koern auseinandergesetzt (Tehnika Ajakiri, November 1930).

Die Hydrierung kann sowohl in der gasförmigen als auch in der flüssigen Phase unter Druck ausgeführt werden. Schliesslich ist nicht nur die Hydrierung des rohen Krackbenzins, sondern auch des Rohöls und noch weiter — des Brennschiefers selbst, möglich. Es scheint am rationellsten zu sein, beim letzteren zu beginnen, jedoch treten hierbei technisch-ökonomische Schwierigkeiten auf. Der Brennschiefer verlangt für eine erfolgreiche Hydrierung vollkommene Trocknung und ein feines Vermahlen. Ferner muss man zugleich mit dem Erwärmen der nützlichen organischen Masse 50—60% mineralischen Ballastes miterwärmen und den mineralischen Schwefel hydrieren. Pyrit wird schon bei 230—375° reduziert. (G. Gallo. Das Verhalten des Pyrits gegen Wasserstoff. Zentrbl. 1929 I. 1886.) Schon das Vermahlen des Brennschiefers bis zu staubförmigem Zustand ist infolge der Anwesenheit von Kalksteineinlagerungen sehr erschwert. Ferner ist der Hydrierungsprozess der Paste nach Bergius selbst mit Schwierigkeiten verbunden. Auch ist die Steigerung der Ölausbeute vom organischen Teil nicht so gross, dass sie die grossen Ausgaben für die Verarbeitung zu rechtfertigen vermöchte. In einem Aluminiumapparat gibt reiner Kukersit 65% Öl. Die Hydrierung würde wahrscheinlich diese Ausbeute bis auf 80—90% vergrössern. Doch schon die Destillation des Öles aus dieser Paste wird die erste Schwierigkeit darbieten.

Bedeutend grösseren praktischen Erfolg kann man von der Hydrierung des Rohöls erwarten, welches dadurch ein spezifisches Gewicht von 0,95 erhält. Es ist nicht schwer nach der Formel des Krackprozesses

$$x = \frac{(d_2 - d_0) \cdot 100}{d_2 - d,}$$

Resultate der Hydrierungsversuche an Schieferrohölen.

Stoff	Katalysator	Temperatur des Versuches °C	Dauer der Einwirkung Std.	Wasserstoffdruck		Hydriertes Öl		Destillat bis 170° C		
				Vor dem Versuche	nach dem Versuche	Spez. Gewicht	% S	% Vol.	% S	Löslich in H_2SO_4
Rohöl	15% reduz. Eisenerz (See-Erz)	370—380	2	96	36	0,950	0,18	5,3	0,15	—
Rohbenzin d . . . 0,800 S . . . 1,0% bis 170° . . 70,0% Vol.	9Ni+I · CrO	370—380	1	86	0	0,7710	0,02	72	0,03	8,6
Rohöl d.=1,0 S . . . 1,0%	10 Ni + CrO	360—380	2	90	—	0,915	0,06	—	—	—
Rohbenzin d . . . 0,800 S . . 0,95%	See-Erz, Mn-haltig	360—380	2	102	—	—	0,078	—	—	—
Tiophenöl aus dem russ. Ölschiefer „Kaschpir“ d . . . 0,888 S . . 7,73%	10 Ni + CrO	360—380	2	90	—	0,779	unter 0,01	—	—	—

zu berechnen, dass die Benzinausbeute aus hydriertem Rohöl fast doppelt so gross wäre, wie die Ausbeute aus dem Öl mit dem spez. Gewicht 0,99. Das genannte spezifische Gewicht für hydriertes Öl ist von uns erzielt worden, wobei der Schwefelgehalt des Öles nur 0,15% betrug. Aus ihm hergestelltes Krackbenzin wird weniger als 0,1% Schwefel enthalten. Gleichzeitig geht auch eine Herabsetzung des Schwefelgehaltes im Rohöl vor sich.

Krackt man jedoch Rohöl mit dem spez. Gewicht 0,91, welches beim Hydrieren im Laboratorium auch erhalten wurde, so steigt die Ausbeute an Rohbenzin mit dem spez. Gewicht 0,81 bis zu 70%, wenn man die Verluste durch Gasbildung unberücksichtigt lässt.

Von den Hydrierungsbedingungen in der gasförmigen Phase sei zuerst erwähnt, dass sich diese Hydrierung nur bei den leichten Ölfraktionen anwenden lässt, d. h. bei solchen, die sich bei Atmosphärendruck verflüchtigen ohne Pech oder Koks zu hinterlassen. Der Vorzug dieser Methode liegt in ihrer Einfachheit: es sind keine teuren Apparaturen und keine sehr hohen Drucke erforderlich. Als Nachteile dieser Methode sind die grossen Dimensionen der Kontaktöfen und die Ablagerung polymerisierter Ölteile auf der Oberfläche der Kontakte, welche zu einer Herabsetzung der Produktivität und sogar zu einer völligen Unterbrechung der Arbeit führen können, zu nennen. Am Anfang der Regenerierung lässt sich die Ablagerung mittels Durchblasen von Wasserdampf beseitigen, jedoch schon nach einigen solchen Verarbeitungen verliert das Mittel seine Wirksamkeit. Uns gelang es, durch ein Kilogramm Masse den Schwefelgehalt in bis zu 2 kg Rohbenzin zu erniedrigen, wobei der Schwefelgehalt von 0,8% bis auf 0,5% gebracht wurde.

Die von der Oberfläche des Katalysators entfernten Öle erwiesen sich grösstenteils als Phenole. Ihre elementare Zusammensetzung war: C..78,2%; H..9,8%; O + S..12,0%.

Die Hydrierung in der flüssigen Phase hat die besten Aussichten auf Verwirklichung. Sie vollzieht sich bei einem Arbeitsdruck des Wasserstoffes von ca 200 at und bei einer Temperatur von gegen 350° C. Als Katalysatore erwiesen sich die Mischungen zweier Stoffe am aktivsten: eines Metalles, welches unter 400° reduziert wird, z. B. Nickel, und eines Oxyds,

welches dabei nicht reduziert wird, z. B. CrO. Mit solchen Mischung gelang es uns, den Schwefelgehalt beinahe auf Null herabzusetzen. Am stärksten ist die Wirkung der Katalysatore, wenn man sie auf eine sehr grosse Oberfläche aufträgt, z. B. auf Kieselgur oder Bimsstein. Ferner ist es von Wichtigkeit, dass das Präparat frisch ist, oder vor Luftzutritt geschützt wird. Die aktiven Präparate entzünden sich an der Luft und müssen in der Atmosphäre eines inerten Gases umgeschüttet werden.

Aus der obigen (S. 221) Tabelle, wo nur einzelne Fälle aus der grossen Anzahl der durchgeführten Hydrierungen angegeben sind, ersieht man, dass man auch mit einfachem Raseneisenerz erfolgreich hydrieren kann, natürlich wenn es entsprechend aktiviert ist; nur ist sein Verbrauch grösser als bei Verwendung einer Mischung von Chromoxyd und Nickel. Das Raseneisenerz kann man teilweise mit Dampf und Luft regenerieren, doch verlangt die vollkommene Regenerierung mit Säuren zu grosse Mengen der letzteren und ist deshalb unökonomisch.

Es ist bemerkenswert, dass das schwefelreiche Thiophenöl des russischen Brennschiefers aus „Kaschpir" mit 8% Schwefel, welches als nicht reinigbar galt, sich leichter als das Kukersitöl hydrieren liess und dabei seinen ganzen Schwefel verlor. Gleichzeitig änderte sich weitgehend seine Natur. Das ursprüngliche Öl besass 10,5% Teile, die bis 170° siedeten, das hydrierte Öl hat ihrer schon 49,0%.

Die Hydrierung ist in Estland praktisch nicht durchgeführt, da es sich gezeigt hat, dass Benzin sogar mit einem Schwefelgehalt bis zu 1% anstandslos verbraucht wird und die Furcht vor dem Schwefel sich als übertrieben und unbegründet erwiesen hat. Das hauptsächlichste Hindernis für die Einführung der Hydrierung ist, ausser der teuren Apparatur, der hohe Preis für Wasserstoff. Nach den Daten von P. Brückner kostet ein Kubikmeter Wasserstoff nach dem Lindeverfahren hergestellt 4,5 Pfg. gegen 6,5 Pfg. des Wassergases.

M. Tilitschejew und Seledschijew[1]) hydrierten das Rohöl dreimal nacheinander und erhielten auf diese Weise sehr hohe Benzinausbeuten — bis zu 70% vom Gewicht des

[1]) Сборник „Горючие Сланцы и их техническое применение". Ленинград, 1932.

Rohöls, wobei der Wasserstoffverbrauch 6—7% betrug. Das für die Hydrierung verwandte Rohöl zeigte folgende Fraktionen:

Siedeintervall der Fraktionen	Ausbeute in Gew. %	d_4^{15}	E_{100}
bis 200°	3,2	0,823	—
200—300°	19,8	0,895	—
Rückstand über 300°	75,4	1,036	3,3
Destillationsverlust	1,6	—	—

Die Hydrierung wurde bei einem Arbeitsdruck von 200 at. und unter Verwendung von Nickeloxyd als Katalysator ausgeführt. Die Resultate der dreimal wiederholten Hydrierungen sind in der folgenden Tabelle angeführt:

Wiederholte Hydrierung des Rohöls.

Bedingungen: 425° C, 200 atm Anfangsdruck des Wasserstoffs und 10% Nickeloxyd.

Hydrierungsordnung	Dauer		Ausbeute der Hydrierungsprodukte in Gewicht — %					d_4^{15}				
	Stunden	Minuten	Wasser	Gase u. Verluste	Fraktionen bis 200° + Verlust durch Dest.	200—300°	Rückst. > 300°	Bis 200°	200—300°	Rückst. > 300°	Produkt vor der Hydrier.	Produkt nach der Hydrier.
Erste	3	00	1,9	14,8	30,6	26,0	26,7	0,741	0,905	1,057	0,999	0,869
Zweite	6	00	3,4	11,6	26,7	37,3	21,0	0,784	0,907	1,033	0,969	0,887
Dritte	6	01	3,4	4,6	44,3	33,1	14,6	0,826	0,710	0,996	0,984	0,936

Bei allen Versuchen fehlte die Koksbildung. Die Ausbeuten der Hydrierungsprodukte sind im Folgenden auf das ursprüngliche Öl berechnet:

Hydrierungsordnung	Ausbeute in Gewichtsprozenten auf das Ausgangsöl berechnet			
	Wasser	Gase und Verlust	Fr. bis 200° + Destillationsverlust	Rückstand > 200°
Erste	1,9	14,8	30,6	(52,7)
Zweite	1,8	6,1	14,1	(30,7)
Dritte	1,1	1,4	13,6	14,6
Summe	4,8	22,3	58,3	14,6

Nach drei aufeinanderfolgenden Hydrierungen wurden 58% Benzin (bis 200°) und gegen 15% Rückstand über 200° erhalten. Zieht man in Betracht, dass der Rückstand der Hydrierung noch bis zu 8% Benzin liefern kann und dass sich unter der Zahl der Verluste auch noch bis zu 4% Benzin befindet, so kann nach Tilitschejew die maximale Benzinausbeute folgende sein:

Wasser	6%
Gase und Verlust . .	24%
Benzin bis 200° . .	70%

Interessant ist die Fraktionierung der erhaltenen Benzine:

Fraktionen	Benzin der ersten Hydrierung	Benzin der zweiten Hydrierung
Spez. Gewicht	0,742	0,782
Siedebeginn	46° C	55° C
bis 60°	4%	2%
„ 80°	19%	12%
„ 100°	35%	20%
„ 120°	53%	41%
„ 140°	71%	53%
„ 160°	80%	67%
„ 180°	91%	78%
„ 200°	94%	89%
„ 225°	97%	95%
Verdampft	230° (98%)	249° (98%)
Rückstand	1%	1%
Verluste	1%	1%

Der Schwefelgehalt der hydrierten Benzine schwankte im Bereiche von 0,01—0,04%. Die Zusammensetzung der beim Hydrieren erhaltenen Gase war in Volumprozenten ausgedrückt folgende:

Mittleres spez. Gewicht d. Gases	CO_2+ H_2S	Unbestimmbares	Sauerstoff	Gesätt. Kohlenwasserstoffe	Wasserstoff
0,512	5,0 %	0,1 %	0,0 %	64,5 %	30,4 %

Nach R. Zeidler[1]) ist durch die bei der J. G. Farbenindustrie angestellten Versuche erwiesen worden, dass durch

[1]) R. Zeidler, „Neue Wege der Verwert. d. Ölschiefers".

Hydrieren von getopptem Schieferöl eine Reinbenzinausbeute von 90 Gewichtsprozenten erhalten werden kann. Durch eine hydrierende Druckraffinierung des Primärbenzines kann eine Ausbeute von 96—97 Gewichtsprozenten Reinbenzin erhalten werden. Der Wasserstoffverbrauch beträgt für die Hydrierung des getoppten Öles 800 m^3 pro Tonne und für die hydrierende Raffinierung 150 m^3 pro Tonne Rohbenzin. Die Veredelungskosten sind mit Kr. 10.— pro Tonne eingehenden Materials und die Wasserstoffkosten mit Kr. 0,10 pro 1 m^3 Wasserstoff, einschliesslich Amortisation der Anlage, aufgegeben. Die Anlagekosten sollen Kr. 0,40 pro m^3 des im Jahre verbrauchten Wasserstoffes betragen, und zwar fallen auf die Wasserstoff-Herstellungsanlage Kr. 0,16 pro m^3 und auf die Hydrierungsanlage Kr. 0,24 pro m^3.

Literatur.

Aus der Literatur nennen wir nur die Arbeiten allgemeinen Charakters der letzten Jahre:

J. Kopvillem: Beitrag zur Untersuchung der estl. Schieferöle. Tartu, 1927.

— Über die thermische Zersetzung von estländischem Schieferöl. Tartu, 1929.

M. Tilitschejew und G. Seledschijew: „Kracken und Hydrieren der estnischen und kaschpirschen Schieferteere". Sammlung „Brennschiefer".

Bergius: Die Verflüssigung der Kohle. Petroleum, 1926.

A. Dyes: Verflüssigung und Veredelung von Braunkohle, Chem. Zeit. 1927, 853, 873.

F. J. G.: Giftfeste Katalysatoren, Zbl. 1930, II, 852.

C. Krauch: Die Katalyse und ihre Anwendung. Petroleum, 699—706, 1929.

H. Brückner: Die Katalyse und ihre Anwendung. Brennst. Chemie, 359, 1930. Catalysts in Oil Synthesis. Petr. Times 508. Sept. 1930.

A. Burrel: Hydrogenation Commercial Applied, Oil & Gas Journ. Octob. 16 1929. Annonce Additional Details of Hydrogenation Operation. Oil & Gas Journ. Sept. 18, 1930.

R. Haslam and Bauer: Gasoline and Lubs by Hydrogenation. Oil & Gas Journ. Jan. 29, 1931.

C. Zerbe: Die Druckhydrierung fester Brennstoffe. Chem. Zeit. 38, 1931.

C. Bosch: Erdöl und synthetisches Benzin. Petroleum Nr. 27. 1933.

Труды конференции по крэкингу и гидрогенизации. Ленинград. 1931.

H. J. Watermann, S. Jong and A. Tulleners: Contribution to the Knowledge of the Treatment of Estonian Oil-Shale. Journ. Inst. Petr. Techn. 1932. 183—186.

P. Kogerman and J. Kopvillem: Hydrogenation of Estonian Oil-Shale and Shale-Oil. Journ. Inst. Petr. Techn. 1932. 833—845.

J. Kopvillem: Põlevkivi termaalsest lagunemisest. Tehn. Ajakiri 1931, Nr. 11.

O. Schmidt: Welche Elemente sind Hydrierungskatalysatoren? Brennst.-Chemie 1933, 391.

P. Byrne: Recent Progress in Hydrogenation of Petroleum. Ind. and Eng. Chem. 1932, 1129.

Р. Наметкин, П. Санин, С. Маковер и А. Цыба: Обессеривание сланцевых бензинов гидрированием под давлением в присутствии катализаторов. Ж. „Гор. Сланцы" 1934, № 1.

Die Phenole.

Unter Phenolen verstehen wir diejenigen sauren Bestandteile des Öles, welche sich in Alkali lösen und aus der Lösung durch Kohlensäure verdrängt werden. Allein ihr einfachster Vertreter — das Phenol — kommt, falls es anwesend ist, nur in Spuren vor. Die grösste Menge der Phenole des Rohöls findet sich in den höheren Fraktionen, welche ohne Zersetzung nur in höherem Vakuum sieden. Ob in ihnen ausser den einbasischen auch mehrbasische Phenole vorkommen — ist bis jetzt nicht aufgeklärt. Ebenso ist der Sättigungsgrad der Phenole noch nicht erforscht, d. h. man weiss noch nicht, ob nicht ein Teil von ihnen hydrierte Abkömmlinge von, beispielsweise, Dihydrophenol sind. Ähnliche, teilweise hydrierte Verbindungen sind zweifelsohne in den Urteeren gefunden worden (S. Bucker, Brennst. Chem. 1926). Die Brennschieferphenole bilden in Gegenwart von Basen Phenolate, welche in Alkohol stark fluoreszieren und eine charakteristische intensiv rote Färbung besitzen und dadurch auch das Rotwerden der phenolhaltigen Brennschieferöle bewirken. Ein Tropfen Alkali in die alkoholische Lösung der Phenole gebracht ruft eine intensive Fluoreszenz und Färbung hervor. Die Steinkohlenphenole geben dieselbe Färbung in äusserst schwachem Masse.

Die Analyse der niedrig siedenden Phenole ist von Weiderpass ausgeführt worden, der Folgendes gefunden hat:

Fraktionen	% Kresole ortho	meta	para	% Kresole von der allgemeinen Menge
188 —193° C	7,59	10,84	1,26	19,69
193 —196°	6,40	19,50	1,58	27,48
196 —201°	6,50	31,20	1,50	39,20
201 —204°	2,42	22,50	1,34	26,26
204°—208°	—	21,60	—	21,60
208 —215°	—	7,77	—	7,77

Die Menge der Phenole steigt in den höheren Fraktionen stetig. So wurde bei der Destillation eines Rohöls von spez. Gewicht 0,99—1,0 unter gewöhnlichem Druck gefunden:

Siedeintervall der Fraktionen	Menge der Fraktion %	Menge der Phenole	
		In d. Fraktionen %	auf Rohöl umgerechnet %
200 —250° C	5,25	8,2	0,46
250°—300°	13,5	12,4	1,58
300 —350°	25,7	21,6	5,55
350 —370°	42,3	22,8	9,65

Das Anwachsen der Phenolmengen in den Fraktionen dauert jedoch nicht bis zum Schluss an: in den Endfraktionen nimmt ihre Menge wieder ab. Das sieht man bei der Destillation im Vakuum.

Siedeintervalle bei 8 mm Hg °C	Phenolgehalt %	Säuregehalt %
150—175	19,4	2,1
175—200	26,5	5,2
200—225	31,9	1,7
225—250	35,2	1,5
250—275	22,7	1,4
275—300	18,9	1,4

Um die vorhandene Phenolmenge richtig einzuschätzen darf nicht vergessen werden, dass die Phenole der Brennschieferöle kombinierte Verbindungen eines aromatischen Kernes mit Seitenketten sind, wobei auf den Kern nur etwa $^1/_3$ des allgemeinen Molekulargewichtes entfällt. Das mittlere Molekulargewicht der im Rohöl enthaltenen Phenole beträgt gegen 300, während dasjenige des Kerns C_6H_5OH nur 94 beträgt. Welcher Art die Struktur der Seitenketten ist, ist vorläufig noch völlig unaufgeklärt. Infolge der grossen Menge Kohlenstoffatome in den Seitenketten, welche thermisch weniger widerstandsfähig sind als der Grundkern, sind diese Seitenketten leicht dem Kracken unterworfen und geben im Destillat neutrale Öle. So wurden von uns 30% neutraler Verbindungen im Destillat aus den Phenolen des Rohöls bei Atmosphärendruck erhalten. Der Rückstand im Kolben war Koks von blättrigem Charakter. Infolge des Abbaues der Seitenkettenmoleküle wandert die Hauptmenge

der Phenole beim Kracken aus den höheren Fraktionen, in die vorhergehenden mittleren Fraktionen über. Diese Erscheinung verläuft analog der Umgruppierung der Paraffine beim Kracken der Erdöle welche von Sachanow[1]) aufgeklärt wurde.

Dieselbe Erscheinung hat W. Sabavin in der Zeitschrift „Химия твердого топлива" beschrieben: 1932, 587—94 „Zur Umwandlung höherer Phenolhomologe in niedere". S. a. Zentrbl. 1933 II 1626.

Aus der Raffinationslauge mit 43,2% Phenolen wurden freie Phenole hergestellt, welche folgende Eigenschaften besassen: $d_{20} = 1{,}065$; Viskosität $2{,}6^0$ E_{50}.

Destillationsgrenzen nach Engler

Siedebeginn	. . .	bei	136° C
10 %	. . . . .	„	216° C
20 „	. . . . .	„	225° C
30 „	. . . . .	„	233° C
40 „	. . . . .	„	242° C
50 „	. . . . .	„	254° C
60 „	. . . . .	„	267° C
70 „	. . . . .	„	280° C
80 „	. . . . .	„	289° C
90 „	. . . . .	„	300° C

Die konservierenden Eigenschaften der Öle.

Eine sehr wertvolle Eigenschaft der Brennschieferöle ist ihre Fähigkeit, das Wachstum von Fäulnisbakterien im Holz zu verhindern. Diese Eigenschaft verdanken sie der bedeutenden Phenolmenge, die in ihnen enthalten ist. Obwohl unter den Phenolen das erste Glied der Reihe — das sterilisierend wirkende Phenol (Karbolsäure), fehlt, so sind dafür die Kresole mit dem aktiven m-Kresol in merklicher Menge vorhanden. Die Wirkung der konservierenden Stoffe auf das Holz ist eine zweifache, oder sogar dreifache. Erstens rufen sie beim Eindringen eine anfängliche Sterilisation des Holzes hervor; zweitens konservieren sie das Holz, indem sie die Bildung von neuen Fäulniszentren verhindern, und endlich verschliessen die Ölpräparate hermetisch die Poren des Holzes, so dass Wasser nicht mehr ins Innere desselben eindringen kann, — Feuchtigkeit ist ja doch die

[1]) A. Sachanow, Chemistry and Technology of Cracking.

Grundbedingung für eine energische Vermehrung der Fäulnisbakterien.

Für die Konservierung des Holzes (Holzschwellen) sind sowohl das Rohöl selbst wie auch seine Destillate geeignet. Speziell das Rohöl mit dem spezifischen Gewicht gegen 1,0 hat den Vorteil, dass es von Wasser aus den mit ihm durchtränkten Schwellen weder nach oben noch nach unten herausgedrängt wird, also nicht wie beim schweren Steinkohlenöl, welches vom langsam in die Schwelle eindringenden Wasser nach unten hinausgedrückt wird [1]). Dank dem Vorhandensein hochmolekularer Verbindungen im Brennschieferöl stellt dieses eine Art mit Leichtöl verdünnten Lackes vor, welcher sich schon bei einem geringen Verlust an zwischen 200°—250° siedenden Anteilen verdickt. Entsprechend der Tabelle über die Bestimmung der Viskosität von Gemischen steigt die Viskosität eines Öles von 6^0 E_{50} durch Verdampfungsverlust von 10% Leichtöl sofort auf 10^0 E_{50}. Ausser der Erhöhung der Viskosität durch Verlust der leichten Teile vollzieht sich auch noch ein Oxydationsprozess der Oberflächenteile des Öles durch die Berührung mit Luft, was über Polymerisation ebenfalls zur Verdichtung des Öles führt. Letzterer Umstand ist sehr vorteilhaft, da die dichten Öle weniger wasserlöslich sind, langsamer aus dem Holz ausfliessen oder sich herausdrücken lassen und die Poren der Kapillaren im Holze besser verstopfen, indem sie zuletzt in einen weichen Asphalt übergehen, der das Innere der Schwellen endgültig vor äusseren Einflüssen schützt. Allerdings behindert die Dichtigkeit des Öles bei der Imprägnierung sein Eindringen ins Holz, und nach Beendigung der Imprägnierung fliesst der Überschuss nicht ab, wodurch ein Überverbrauch an Öl entsteht. Beides lässt sich leicht durch Erwärmen des Öles auf eine Temperatur, bei welcher seine Viskosität 2° E nicht übersteigt, überwinden, was für ein Rohöl mit der Viskosität 6—7° E_{50}° bei ca 80° der Fall ist. Es empfiehlt sich, das Öl etwas zu überhitzen, da die kalte Masse der Schwellen es wieder abkühlt. Die vorherige Erwärmung des Öles begünstigt noch die Sterilisation des zu bearbeitenden Schwellenmaterials.

Die Brauchbarkeit des Rohöls und Phenolats zur Konservierung von Holz ist durch Versuche von Dr. N. Weiderpass [2])

[1]) Dr. Gram. Teer and Bitum. 1929.

[2]) S. Literaturangaben.

bewiesen worden, der Fäulnisbakterien auf Nährböden züchtete, welche mit bestimmten Dosen Öl und Phenolat beschickt waren.

Es zeigte sich, dass Öle in einer Konzentration von 0,5% und Phenolat in einer Konzentration von 0,125% für die Fäulnisbakterien tödlich sind. Ausserdem zeigte sich, dass mit Öl oder Phenolat getränktes Holz widerstandsfähiger gegen Zerreissen und Druck ist.

Die Forschungen von Weiderpass haben die Verwendung des Phenolats zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen möglich gemacht. Im Verlauf einer Reihe von Jahren wurden die Schwellen der estländischen Bahnen mit 2—4%iger Phenolatlösung durchtränkt, bis ein starkes Sinken der Ölpreise wieder die Anwendung von Öl ermöglichte.

Auf eine Schwelle der breiten russischen Spur verbrauchte man im Mittel 7 kg dreiprozentigen Phenolats. Die Imprägnierung wurde nach der Methode der Volltränkung durchgeführt. Es zeigte sich jedoch nach 5—6 Jahren, dass die mit Phenolat imprägnierten Schwellen einer gewissen Auslaugung unterliegen, weshalb jährlich bis zu 2% von der Gesamtzahl der imprägnierten Schwellen ausgetauscht werden mussten, wogegen von den mit Öl imprägnierten Schwellen nur einzelne von Fäulnis angegriffen waren.

Technisches Phenolat.

Zum Imprägnieren hölzerner Baumaterialien zwecks Verhinderung einer schnellen Fäulnis wird technisches Phenolat hergestellt. Das ist ein alkalischer Extrakt des Rohöls. In Anbetracht dessen, dass die Extraktion für gewöhnlich nicht bis zu Ende geführt wird, gelangen nicht alle Phenole des Rohöls ins Phenolat, sondern wahrscheinlich nur diejenigen von stärker saurem Charakter, d. h. organische Säuren und vorwiegend niedere Glieder der Phenolgruppe. Im Zusammenhang mit dem Charakter der Darstellung beträgt die Konzentration des Phenolats aus dem Rohöl gewöhnlich 20% und sein spezifisches Gewicht schwankt zwischen 1,03 und 1,08.

Auf das spezifische Gewicht wirken die Konzentration des Phenolats und die in ihm enthaltene Menge an freiem Alkali ein. Stellt man ein neutrales Phenolat her, bestimmt man seine Konzentration und sein spezifisches Gewicht und fügt dann

bestimmte Mengen Alkalilösung hinzu, so kann man eine Kurve zusammenstellen, welche das spezifische Gewicht des Phenolats, seine Konzentration und den Überschuss an Alkali in ihm in gegenseitige Beziehung bringt. Solch eine Tabelle kann man zur annähernden Schnellbestimmung des freien Alkali im Phenolat benutzen.

Zur Herstellung des Phenolats wird das Rohöl mit einer etwa 5% starken Natriumhydroxydlösung portionenweise oder kontinuierlich gewaschen und die am Boden ausgeschiedene Schicht des schweren Phenolats abgetrennt. Zur vollkommenen Trennung der Schichten ist eine genügend hohe Temperatur, nicht unter 50°, und auch genügend Zeit erforderlich. Wenn im hergestellten Phenolat sich ein Überschuss von Alkali als vorhanden erweist, so kann man es von neuem mit Öl waschen. Zwischen den zurückbleibenden neutralen Teilen des Rohöls und dem Phenolat besteht eine gegenseitige Löslichkeit. Deren Bedingungen sind noch nicht erforscht, es ist jedoch bekannt, dass je mehr freies Alkali im Phenolat vorhanden ist, desto kleiner die Löslichkeit der neutralen Öle in ihm ist. Gewöhnlich übersteigt die Menge der neutralen Öle im alkalischen Phenolat 2—3% nicht. In neutralem Phenolat kann ihre Menge bis zu 5% und mehr steigen. Mit Erhöhung der Konzentration des Phenolats steigt auch die Löslichkeit der Öle, wobei sie etwa 10% der Konzentration des Phenolats ausmacht. Öle, die im Phenolat unlöslich sind, rufen in ihm eine Trübung hervor. Diese Eigenschaft haben schon die einfachen Phenole, z. B. das Kresol.

Nach unseren Bestimmungen beträgt das Molekulargewicht der Phenole in unserem aus Rohöl hergestellten Phenolat gegen 290—300. Nimmt man die Phenole als einbasisch an, so muss der Alkaliprozent in ihnen gegen 13% betragen. Ihre elementare Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

	%
C	81,9
H	9,2
O	8,9

was ungefähr der Formel $C_{21}H_{28}O_{1,7}$ entspricht. Im technischen Phenolat beträgt die Menge des Alkali 11—20% auf reine Phenole berechnet. Das bei der Raffination des Rohbenzins erhal-

tene Phenolat hat ein Molekulargewicht von gegen 200 und folgende elementare Zusammensetzung:

	%
C	75,25
H	8,21
O + S + N + Cl	16,54

Die mittlere empirische Formel daraus ($C_6H_8O_2$) entspricht einer hydroaromatischen Verbindung. Ein Überschuss an Alkali im Phenolat ist schädlich, da das Phenolat, mit dem das Holz imprägniert ist, um so leichter durch Wasser ausgewaschen wird, je länger eine grössere Menge Alkali die gewünschte Reaktion behindert:

$$2\,RO\,.\,NA + CO_2 + H_2O = 2\,ROH + Na_2\,CO_3.$$

Solange nicht alles Alkali sich in Soda verwandelt hat, kann man auch nicht erwarten, dass die wasserlöslichen Phenolate in die unlöslichen freien Phenole übergehen. Das lösliche Phenolat wird jedoch beständig durch Regen, Bodenfeuchtigkeit usw. ausgelaugt, wenn damit z. B. Eisenbahnschwellen imprägniert sind. Zur Erkenntnis, dass ein Überschuss an Alkali schädlich ist, ist man auch in Deutschland in bezug auf die Braunkohlenphenolate [1]) gelangt. Ein Überschuss an Alkali soll den Fäulnisprozess begünstigen.

Zur Imprägnierung von Schwellen verwendet man ein Phenolat von einer Konzentration 2—4%. Obwohl bis jetzt auf unseren Eisenbahnen eine kalte Imprägnierung mit Phenolat angewandt wird, so wäre es doch wünschenswert, diese heiss vorzunehmen, wie es bei der Ölimprägnierung geschieht, um das Innere der Schwellen zuerst zu sterilisieren und den Prozess der Fäulnis dort zu hemmen, wo er schon angefangen hat.

Die durch die Phenolatimprägnierung erreichte Ersparnis ist folgende: aus technischen Gründen kann man nicht weniger als 7,5 kg Öl pro Schwelle verwenden, da es sich sonst nicht gleichmässig verteilt, sondern nur stellenweise imprägniert. Diese Menge übertrifft jedoch schon 20mal die für Fäulnisbakterien

[1]) W. Engels, Chem. Zeit. 1931.

tödliche Konzentration. Indem man das Phenolat in verdünnten Lösungen anwandte und die Arbeit nach der Methode des Vollverfahrens führte, gelang es, die Imprägnierung ohne Mühe mit 2,5 kg reiner, in verdünnten alkalischen Lösungen verwandter Phenole zu erreichen. Selbst diese Menge stellt schon das Sechsfache der tödlichen Dosis der Öle dar; rechnet man aber noch mit der besonderen Aktivität des Phenolats, so beträgt der Überschuss noch mehr.

Zur Feststellung der Widerstandsfähigkeit der mit Phenolat imprägnierten Schwellen wurde eine Expertise ausgeführt. Aus dem Eisenbahndamm wurden Schwellen entnommen, welche dort 5 Jahre gelegen hatten und mit zwei- bis fünfprozentigem Phenolat imprägniert worden waren, ferner solche Schwellen, die mit einem Rohöldestillat vom spezifischen Gewicht 0,93—0,95 durchtränkt worden waren. Ihre ausführliche Analyse ist von Weiderpass veröffentlicht worden. Eine gleiche Analyse ist in unserem Laboratorium ausgeführt worden. Weiter unten folgen einige Daten aus dieser unserer Arbeit. Aus den von den Enden und aus der Mitte ausgesägten Schwellenstücken wurden radiale Proben aus dem unteren, mittleren und oberen Teil der Schwellen ausgebohrt und jede Probe wurde einzeln auf Feuchtigkeit und allgemeinen Extrakt untersucht. Nach der Bestimmung der Teermenge im Holz, nach seiner Säurezahl und nach Subtraktion dieses Wertes von dem des allgemeinen Extraktes fand sich die restliche Menge der Phenole oder Öle.

Mit Öl imprägnierte Schwellen.

	Feuchtigkeit %	Gefunden Extrakt g	Gefunden Öl auf trockenes Holz %
Oben	17,1	0,503	15,8
In der Mitte	31,7	1,373	17,9
Unten	27,7	1,113	13,7
Oben	23,7	0,491	12,5
Unten	26,7	0,397	13,0
Oben	31,7	0,443	15,0
In der Mitte	41,8	1,686	24,9
Unten	46,8	1,822	24,2

Mit Phenolat imprägnierte Schwellen.

	Feuchtigkeit	Imprägnierungsmittel gefunden:	War bei der Imprägnierung verbraucht	War von der gegebenen Menge nachgeblieben
	%	%	%	%
2% Phenolat				
Oben	26,5 19,8	0,71	1,3	61
Unten	36,3 22,0	0,87		
3% Phenolat				
Oben	18,9 27,0	1,35	2,1	81
Unten	27,3 26,3	2,02		
5% Phenolat				
Oben	28,2	5,41	gegen 6	95
In d. Mitte	37,0	6,20		
Unten	39,2	6,23		
Oben	47,7	6,66		
Unten	38,0	5,76		

Sowohl die mit Phenolat als auch die mit Öl imprägnierten Schwellen waren in gutem Zustande. Der Verlust an Phenolat im Verlaufe von 4—5 Jahren war eine fast konstante Zahl — 0,4% vom Gewicht der Schwelle. Von dieser Erfahrung ausgehend muss man die Imprägnierung mit einer Phenolatkonzentration von nicht unter 3% vornehmen.

Noch einige Jahre nach der genannten Expertise im Jahre 1931 wurden unter den mit Phenolat imprägnierten Schwellen 2% solcher gefunden, die angefault waren und durch neue ersetzt werden mussten.

Welche Fehler der Imprägnierung diesen Prozess begünstigt haben, ist bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Die Imprägnierung der Schwellen mit Phenolat wird nach der Methode der Volltränkung ausgeführt, die Imprägnierung mit Öl — nach dem Sparverfahren. Für eine Schwelle der breiten russischen Eisenbahnspur braucht man 12—18 kg einer verdünnten 3—4%igen Phenolatlösung, Öl jedoch gegen 7 kg. Die Technik der Impräg-

nierung mit Phenolat ist von Ing. Schrötter in der Sammlung „Brennschiefer" (russisch) ausführlich beschrieben worden.

Ohne uns die theoretischen Meinungsverschiedenheiten darüber, ob das konservierende Produkt im Holz in löslicher oder unlöslicher Form vorhanden sein muss und welche Verbindungen aktiver wären — die Kohlenwasserstoffe oder die Phenole, näher einzulassen, wollen wir uns mit den experimentellen Feststellungen begnügen, dass das Phenolat als solches ein energisches Konservierungsmittel darstellt, und nur die Bedingungen betrachten, unter welchen das Holz am besten von ihm durchdrungen wird.

Erstens ist es wünschenswert, ein möglichst trockenes Holz zu benutzen, welches bis zur Imprägnierung ein Jahr gelagert hat. Rohes Holz, dessen Poren noch mit Säften gefüllt sind, wird in seinen tiefer gelegenen Kapillaren das Phenolat entweder gar nicht aufnehmen, oder aber sein Vordringen dahin unter Anwendung von Druck wird mit mechanischen Schwierigkeiten verbunden sein. Die Lösungen werden sich als zu verdünnt und unwirksam erweisen. Ferner muss das Holz gut von der Rinde befreit sein. Letztere wirkt wie eine undurchdringliche Gummihülle. Wünschenswert und nützlich ist es ferner, die Imprägnierung unter gleichzeitigem Erwärmen vorzunehmen, da durch das Erhitzen des Holzes in Gegenwart von Phenolat sogar in jenen inneren Fäulnisnestern eine Sterilisation erreicht wird, die sich noch vor der Imprägnierung gebildet hatten und wohin die Lösung aus irgendeinem Grunde ohne Erwärmung nicht vordringen würde.

Schliesslich ist es vollkommen unzweckmässig und schädlich, die Imprägnierung im Spätherbst vorzunehmen, wo aus klimatischen Gründen die Luftfeuchtigkeit ihr Maximum erreicht. Das eben erst imprägnierte Holz fängt bald, sobald es dem Regen ausgesetzt wird, an, seine Phenolate zu verlieren, zuerst aus den oberflächlichen Schichten, später aber auch aus den tieferen, und verliert so seine konservierenden Stoffe.

Entsprechend dem eben Gesagten müssen die äusseren, dem Regen ausgesetzten Teile von Bauten, wie z. B. Dächer, Wände, Zäune usw., in einer solchen Jahreszeit mit Phenolat imprägniert werden, in der nach den klimatischen Bedingungen trockene, niederschlagslose Tage zu erwarten sind. Wenn jedoch die Imprägnierung aus irgendeinem Grunde schnell und ungeachtet auf das veränderliche Wetter vollzogen werden muss,

so empfiehlt es sich, die Imprägnierung mit einem der solchen Zwecken entsprechenden Brennschieferöle vorzunehmen. Die Letzteren sind etwas teurer, dafür besteht bei ihnen aber nicht die Gefahr des Ausgelaugtwerdens.

Bei der Imprägnierung muss man mit einem Verbrauch an 20%igem Phenolat von $^1/_6$ kg auf 1 m^2 rechnen, falls man das Phenolat mit einem Pinsel aufträgt. Ölfarbe fasst auf angetrocknetem Phenolat. Das Phenolat bleicht in der Sonne, die dunkle schokoladenbraune Farbe geht in hellgrau über. Das ist keine Folge der Auslaugung oder Verflüchtigung, sondern ein ausschliesslich photochemischer Effekt, welcher in allen Fällen des „Bleichens" der Öle unterm Einfluss des Sonnenlichtes stattfindet. Die Brennschieferöle bleichen in dünnen Schichten ebenfalls. Es ist deshalb empfehlenswert, beim Streichen von Wänden und Dächern mit Phenolat demselben eine Mineralfarbe beizumischen. Es sei hier ein Beispiel für eine gemischte Farbe roter Tönung angeführt:

15%iges Phenolat — 5 kg,
rote Eisenfarbe — 1 kg.

Das Phenolat muss in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es bei der Berührung mit der Luft sich in freie Phenole und Soda zersetzt. Durch Hinzufügen von Alkali wird solch ein zersetztes Phenolat wieder in lösliches übergeführt. Phenolate hoher Konzentration lassen sich schwer aus schweren Rohölen herstellen. Die Trennung der viskosen Flüssigkeit vollzieht sich schlecht und im Phenolat verbleibt eine beträchtliche Menge neutraler Öle.

Die Herstellung von Phenolat hoher Konzentration gelingt dagegen gut aus den leichten Destillaten, wo die Trennung rasch und vollständig erfolgt. Es ist unschwer, aus ihnen ein 50%iges Phenolat zu erhalten. Die Alkalimenge im Phenolat aus den leichten Ölfraktionen kann bis zu 30% gehen, in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Phenole. Trockenes Phenolat kann durch Verdampfen des Wassers im Vakuum erhalten werden. Es stellt ein festes, etwas klebriges Harz vor, welches man in geschlossenen Gefässen aufbewahren und in alkalischem Wasser lösen muss. Die Konzentration der Phenole beträgt in ihm gegen 80—85%; der Rest besteht aus Alkali und Beimengungen.

Literatur.

Dr. Moll: Neue Erfahrungen in der Holzimprägnierung. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1923.

R. Novotny: Über die Bedeutung der wasserlöslichen Bestandteile im Imprägnieröl. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1924.

P. Niemann: Grubenholzzerstörer. Braunkohle. 1923.

F. Moll: Entwicklung der deutschen Imprägnierindustrie. Chemiker Zeitung, 1924.

W. Engels: Über die Tauglichkeit der Teeröle für die Imprägnierung. Chemiker Zeitung, 1931.

J. Gram: Ist Steinkohlenteer das beste Imprägnieröl? Teer und Bitumen, 1929.

Dr. Dehnst: Über den Mechanismus des Holzschutzes. Zeitschrift für angewandte Chemie 1928.

Wolmann: Über Holzkonservierung mit wasserlöslichen Salzen. Zeitschrift für angewandte Chemie. 1931.

Dr. N. Weiderpass. Das estnische Brennschieferöl als Holzkonservierungsmittel (in estn. Sprache). Pharmacia Nr. 5. 1924.

J. Kopvillem. „Über die aus Kukersit gewonnenen Imprägniermittel". Keemia Teated 1933.

Weiderpass und P. Kogerman. Über die Anwendbarkeit der Brennschieferöl-Phenolate zur Holzkonservierung. Sitz.-Berichte d. Naturf.-Ges. Tartu, 1926, Bd. 33.

N. Weiderpass. Neuere Forschungen über die Anwendbarkeit des Brennsch.-Öles zur Holzkonserv. Sitz.-Ber. Bd. XXXV. 1929.

N. Weiderpass. Über Phenole aus Kukersitöl, zwischen 230°—270° siedend. Pharmacia, Tartu. 1924.

Die Brennschieferbitumene (Asphalte).

Es gibt drei Arten von Brennschieferasphalt: erstens — den Destillationsrückstand von der normalen oder Vakuumdestillation, zweitens — den durch Oxydation des Öls mittels Durchblasen von Luft erhaltenen Asphalt, und drittens — den Krackrückstand.

1. Der Asphalt der einfachen Destillation stellt einen spröden Stoff vor mit grosser Duktilität (Dehnbarkeit) aber kleiner Penetrationsfähigkeit. Für Wegebauzwecke ist er nicht angewandt worden und er ist, unzweifelhaft, dafür weniger geeignet als der oxydierte Asphalt.

2. Die Verdichtung des Rohöls mittels Durchblasen von Luft hat das Ziel, die Eigenschaften des Bitumens zu verbessern und weniger sprödes Bitumen zu liefern, als durch die unmittelbare Destillation gewonnen wird. Die Oxydation des Öls wird mittels Durchblasen von Luft ausgeführt. Die Oxydation

verbessert merklich die Eigenschaften des Bitumens. Ausser der Verminderung der Sprödigkeit wächst noch die Weichheit und Penetrationskraft bei demselben Erweichungspunkt. Schliesslich wird das durch Oxydation gewonnene Bitumen bei erhöhten Erweichungspunkten wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff Unlösliches enthalten, während das Bitumen der einfachen

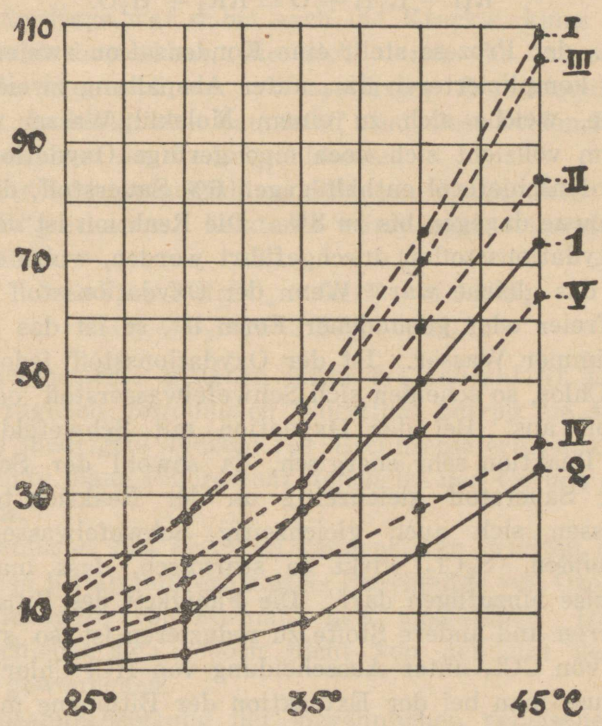


Abb. 38.
I bis IV — Geblasene Bitumene
1 und 4 — Destillationsrückstände.

Destillation bei einem Erweichungspunkt von 50—60° schon bis zu 10% und bei hohen Erweichungspunkten von 70—90° noch mehr Unlösliches enthält. Wenn man den Gang der Penetrationsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen graphisch darstellt, so werden die Vorzüge des oxydierten „geblasenen" Bitumens deutlich erkennbar (Abb. 38).

Dabei wird allerdings die Duktilität etwas verringert. Diese Veränderung ist jedoch verhältnismässig klein. Das spezifische Gewicht der geblasenen Bitumene ist kleiner als das der

durch Destillation gewonnenen; so ist es beim Bitumen 1 gleich 1,09 und beim entsprechenden Destillationsbitumen 1,13.

Der Chemismus des Prozesses, der sich beim Durchblasen des Öls mit Luft abspielt, ist schon soweit erforscht, dass kein Zweifel mehr an folgendem Gang der Reaktion besteht:

$$RH + R_1H + O = RR_1 + H_2O.$$

D. h., der Prozess stellt eine Kondensation zweier Moleküle zu einem komplizierteren dar, unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome, welche sich zu einem Molekül Wasser vereinigen. Ausserdem vollzieht sich noch eine geringe Oxydation des Öls. Rohes Brennschieferöl enthält gegen 6% Sauerstoff, die geblasenen Bitumene dagegen bis zu 8%. Die Reaktion ist von uns mit vielen Oxydationsstoffen durchgeführt worden, wobei das Resultat stets das gleiche war. Wenn der Oxydationsstoff — Sauerstoff in freier oder gebundener Form ist, so ist das Reaktionsprodukt immer Wasser. Ist der Oxydationsstoff jedoch Schwefel oder Chlor, so scheiden sich Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoff aus. Bei der Oxydation mit Schwefeldioxyd verläuft die Reaktion sehr energisch, da sowohl der Schwefel als auch der Sauerstoff gleichzeitig an der Reaktion teilnehmen, infolgedessen sich auch gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Wasser bilden. S_2Cl_2 wirkt so stürmisch, dass man es nur tropfenweise hinzufügen darf. Die Fähigkeit des Bitumens, sich zu oxydieren und andere Stoffe zu reduzieren ist so stark, dass es sogar von CCl_4 unter Ausscheidung von HCl Chlor abspaltet. Dieses muss man bei der Extraktion der Bitumene mit Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform im Auge behalten. Sie polymerisieren dabei das Bitumen und führen zu einer starken Erhöhung des Erweichungspunktes. Wir haben Fälle beobachtet, in denen der Erweichungspunkt während der Extraktion bei Spramexschem Asphalt von 30° auf 80° und bei unserem Bitumen von 30° auf 60° C stieg.

Die Oxydation mit Luftsauerstoff verläuft bis 150° langsam, fängt sich dann zu verstärken an und geht bei Temperaturen über 250° soweit energisch fort, dass die Masse sich entzünden kann und man daher auf die Temperatur aufpassen muss.

Bis jetzt haben alle Versuche gezeigt, dass die Eigenschaften des erhaltenen Bitumens stets gleiche sind, einerlei, mit welchem Stoff die Oxydation durchgeführt wurde. Einen Unter-

schied erhält man nur dann, wenn man an Stelle des Gesamtöls den neutralen, von den Phenolen befreiten Teil verwendet. Hier ist die Penetration besser.

Von den verschiedenen angewandten Reaktionen gab wasserfreies $AlCl_3$ ein Bitumen mit höherer Penetration als bei den entsprechenden mittels Durchblasen von Luft erhaltenen Bitumenen. Allerdings war dabei auch die Krackwirkung des Aluminiumchlorids bemerkbar, die sich durch die Ausscheidung leichter Öle kennzeichnete. Wasserfreies Zinkchlorid wirkte schwächer. In bezug zum Sauerstoff sind diese beiden Bitumene noch empfindlicher als die luftgeblasenen.

Ein sehr widerstandsfähiges Bitumen wurde durch Einwirkung von BF_3 erhalten. Letzteres wurde nach folgenden Reaktionen erhalten:

$$3\,CaF_2 + 3\,H_2SO_4 = 6\,HF + 3\,CaSO_4$$
$$6\,HF + B_2O_3 = 2\,BF_3 + 3\,H_2O.$$

Das kondensierte Bitumen hatte die Jodzahl 61 (Spramex 52), beim zugleich gewonnenen Öldestillat betrug sie sogar 35. Das ist die niedrigste Jodzahl für Brennschieferprodukte. Das Destillat zeigte blaue Fluoreszenz und hatte den Geruch des Erdölpetroleums.

Die Versuche, das Rohöl zu kondensieren, wurden noch mit verschiedenen Katalysatoren, mittels Durchleiten von Ozon, Voltonieren, Beimengung von Formalin usw. ausgeführt. Die Resultate unterschieden sich jedoch nicht von den mit geblasenen Bitumenen gewonnenen.

Die Zusammensetzung der gewöhnlichen geblasenen Bitumene wurde nach Richardson bestimmt.

Stoff	Erweichungspunkt nach K.-S.	Petrolene %	Asphaltene %	Karbene %	Unlösliches %	Spez. Gewicht.
Pech d. einfachen Destillation	53	65,3	32,2	1,5	1,0	1,123
„	69,5	53,8	29,5	10,7	5,9	1,144
Geblas. Bitumen	65	53,1	45,7	0,5	0,7	1,111
„	52	57,4	39,7	0,3	1,3	1,101
„	37	65,4	31,1	0,3	3,1	1,097
„	22	66,2	31,0	0,7	2,1	1,03
Rohöl	—	74,1	20,0	—	0,4	1,0

Das Molekulargewicht der Bitumene schwankt zwischen 500 und 800 [1]).

Der Prozess des Luftdurchblasens wird technisch auf zweierlei Weise durchgeführt. Im Staatlichen Betrieb wird die Luft unter leichtem Druck mit einem Kompressor in einer Menge von ca. 1 cbm in der Minute eingeführt. In dem Betriebe Sillamäe wurde die Luft durch ein Vakuum in einer Menge von 5 cbm/Min. eingesogen, was sich bei der Arbeit mit Druck wegen Schäumens des Öls nicht verwirklichen lässt. Der Betrieb Sillamäe kühlte die Retorte. Es ist bemerkenswert, dass das Öl den Sauerstoff soweit begierig aufnimmt, dass eine fast quantitative Absorption stattfindet. Im ausgeblasenen Gas sind bei uns gefunden worden:

Temperatur d. Öls ° C	CO_2 %	O_2 %
102	0,0	13,4
112	0,0	12,2
115	0,0	10,1
125	0,2	9,1
197	0,4	2,6
240	0,9	1,4

Die Anwesenheit von Wasser im zu verarbeitenden Öl ist sehr unangenehm und gefährlich. Bei Temperaturen gegen 150° tritt ein plötzliches Aufkochen des Wassers ein, wodurch das heisse Öl aus der Retorte geschleudert wird, was bei direkter Heizung derselben sofort zu Brandschäden führt. Deshalb ist man auch von der Feuerheizung zur Arbeit mit überhitztem Dampf übergegangen, obwohl letztere teurer ist. Bei der Oxydation im Vakuum ist ein Verschleudern des Wassers nicht beobachtet worden.

Die Ölverluste beim Durchblasen von Luft entstehen durch die Bildung von Kohlensäure, Wasser und durch mechanische Entführung von Ölteilchen durch den Luftstrom. Sie betragen 5—10%. Im allgemeinen kann man rechnen, dass das Rohöl der Pintschretorten vom spez. Gewicht 1,0 gegen 70—75% Bitumen, 15—20% Destillat und 10% Verluste gibt.

[1]) Ohne Extrapolierung auf 0% Konzentration.

Bei Laboratoriumsbedingungen lieferte die Oxydation eines Rohöls mit einem spez. Gewicht von ca. 1,0 folgende Produkte:

Nr. d. Bitumene auf Abb. 38	Ausbeute d. Bitumene in %	Menge d. Destillats in %	% des Reaktionswassers	Verlust %	Eigenschaften des Destillats		
					Spez. Gewicht	Phenole %	Ungesättigte Verb. H_2SO_4. %
I	75	15,6	6,5	2,9	0,876	9,0	41
II	78	14	5	3	0,905	13,0	48
III	77	16	6	1,0	0,885	7	43
IV	75	15,4	4,1	5,5	0,901	14,1	51,6
V	75	18,3	4,3	2,4	0,897	12	49

Die Brennschieferbitumene oxydieren an der Luft, wenn sie längere Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt werden. Dadurch entsteht eine Erhärtung ihrer Oberfläche und ein merklicher Erwärmungsverlust. In einer Atmosphäre inerter Gase übersteigen die Erwärmungsverluste im Laufe von 5 Stunden bei 163° nicht 1%, an der Luft erreichen sie jedoch bis 4% und sogar 5%. Nach den Beobachtungen von Prof. Hoepfner ist es aber nicht notwendig für Wegebauzwecke die Brennschieferbitumene bis 163° zu erhitzen, da sie die nötige flüssige Konsistenz schon bei 120—130° C erreichen und dabei denselben Flüssigkeitsgrad besitzen wie die Erdölbitumene bei 163°.

Dass die Erhärtung der Oberfläche unseres Bitumens durch Oxydation und nicht durch Verdunsten leichterer Fraktionen hervorgerufen wird, lässt sich durch die Elementaranalyse beweisen. So hatte die verglaste Oberfläche des Bitumens nach 500-stündigem Erwärmen auf 60° in einer Sauerstoffatmosphäre folgende Eigenschaften:

Ursprüngliches Bitumen		Nach dem Erwärmen
Erweichungspunkt nach K. und S.	42,5° C	—
Penetration bei 25° C	55	0— an d. Oberfläche
C . . .	83,4%	82,5%
H . . .	8,7%	6,7%
O . . .	7,9%	10,8%

Im Inneren des Bitumens ist die Penetration aber beinahe dieselbe wie vor dem Erhitzen der Probe.

Geringe Gewichtsverluste beim Erwärmen erklären sich hauptsächlich durch die Oxydation des Stoffes zu Kohlensäure und Wasser.

Die Versuche, ein Bitumen nur aus den neutralen Teilen des Rohöls herzustellen, ergaben ein Produkt mit höherem Entflammungspunkt (um 15°), kleineren Verlusten beim Erwärmen auf 163° (weniger als 1%) und geringerer Erhöhung des Erweichungspunktes nach dem Erwärmen.

Prof. K. Hoepfner[1]) kam bei seinen Forschungen über die Brennschieferbitumene zu dem Schlusse, dass sie ein gutes Material für die Verbesserung der Eigenschaften des Steinkohlenteers, welches zu Wegebauzwecken verwendet wird, vorstellen, da sie die Widerstandsfähigkeit der Steinkohlenteerprodukte erhöhen. Er sagt dazu folgendes:

„Ganz besonders geeignet erscheinen die Esto-Asphalte als Zusatzstoff zu Teer. Im Gegensatz zu Erdölasphalten lassen sie sich mindestens bis zu einem Verhältnis 70 Teer zu 30 Esto-Asphalt einwandfrei mischen und ergeben eine unter dem Mikroskop vollkommen homogene Masse. Die Zusätze von Esto-Asphalt verzögern die Verdunstung öliger Bestandteile des Teeres und erhalten diesem sehr lange seine Klebrigkeit und Frische. Andererseits führen Zusätze zwischen 20 und 30% der Gesamtmasse eine schnellere Verfestigung des Bindemittels in den ersten Tagen herbei, weil zunächst die Verdunstung schneller vor sich geht als bei reinem Teer, um dann in der folgenden Zeit stark nachzulassen und unter die des Teeres abzusinken. Die Bindung reift also schnell und bleibt dann verhältnismässig stabil."

Es seien einige Eigenschaften der Estobitumene, nach den Bestimmungen unseres Laboratoriums, angeführt (Seite 248/49).

Von den besonderen Eigenschaften der geblasenen Bitumene sei ihre kleine Oberflächenspannung genannt, dank der die Bitumene besser an den mineralischen Füllmassen haften. Die Vergleichungsversuche mit dem Bitumen Spramex haben gezeigt, dass die anhaftende Kraft unserer Bitumene zweimal grösser als bei Spramex ist. Die Versuche wurden bei uns nach der Methode des Losreissens einer gewissen Bitumenoberfläche von dem Mineral ausgeführt, wobei die zur vollständigen Trennung von Bitumen und Mineral erforderliche Zeit in Sekunden

[1]) S. Literaturangaben.

fixiert wurde. Es zeigte sich dabei, dass die Bitumene am Granit ungefähr 20mal besser haften als am Kalkstein.

Für die Messungen wurde folgendes einfache Gerät (Abb. 39) benutzt: ein leerer, stark abgestumpfter Konus wurde an die

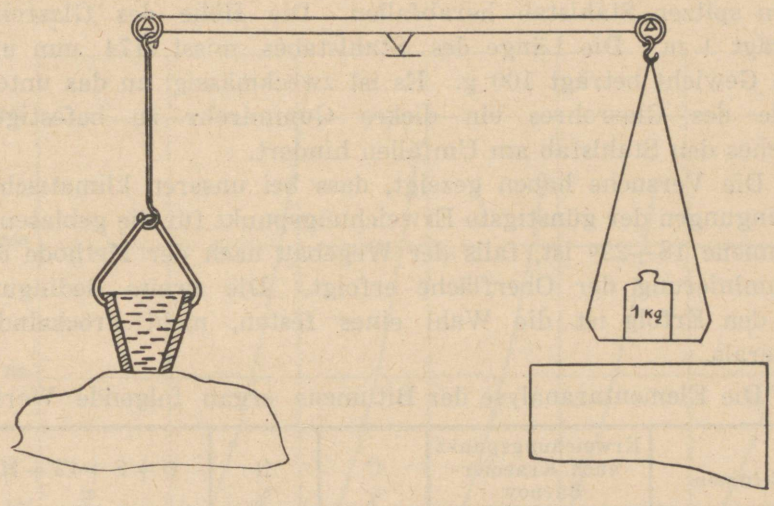


Abb. 39. Gerät zur Messung der Haftbarkeit von Bitumen an Mineraloberflächen.

vorbereitete, zu untersuchende Oberfläche gesetzt und mit Bitumen vergossen. Die Oberfläche des Minerals wurde geebnet, sorgfältig getrocknet und entstaubt. Der mit Hacken versehene Konus wurde an einer Waagschale befestigt, welche als Kontragewicht 1 kg trug. Die Zeit, die zum völligem Abreissen notwendig war, wurde in Sekunden abgelesen.

Man muss eine gewisse Sprödigkeit des Schieferbitumens in Betracht ziehen und für Wegebauzwecke ein Bitumen mit solchem Erweichungspunkte wählen, dass der Sprödigkeitspunkt nicht über 15° C liegt. Unter dem Sprödigkeitspunkt verstehen wir diejenige Temperatur, bei der eine unter 45° auftreffende Spitze vom Bitumen Splitter abschlägt. Das Gerät für diesen Versuch (Abb. 40) ist sehr einfach. Ein Aluminiumgefäss, welches zur Bestimmung der Pene-

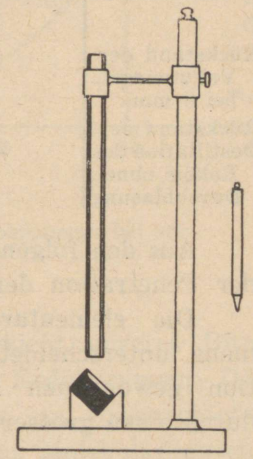


Abb. 40. Gerät zur Bestimmung des Sprödigkeitspunktes von Bitumen.

tration dient, wird mit Bitumen gefüllt und im Wasserbad bei verschiedenen Wassertemperaturen nicht weniger als 1 Stunde erwärmt. Dann wird das Gefäss unter ein Glasrohr in einem Holzrahmen gestellt und man lässt von oben durch das Rohr einen spitzen Stahlstab herabfallen. Die Höhe des Glasrohrs beträgt 1 m. Die Länge des Stahlstabes misst 174 mm und sein Gewicht beträgt 100 g. Es ist zweckmässig, an das untere Ende des Glasrohres ein dickes Gummirohr zu befestigen, welches den Stahlstab am Umfallen hindert.

Die Versuche haben gezeigt, dass bei unseren klimatischen Bedingungen der günstigste Erweichungspunkt für die geblasenen Bitumene 18—22° ist, falls der Wegebau nach der Methode der Bituminierung der Oberfläche erfolgt. Die zweite Bedingung für den Erfolg ist die Wahl eines festen, nicht bröckelnden Minerals.

Die Elementaranalyse der Bitumene ergab folgende Werte:

Bitumen	Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow °C	C %	H %	O + S + Cl + N %
A	22,5	83,34	8,84	7,82
B	28,5	83,37	8,66	7,97
C	38	83,28	8,69	8,03
D	50,5	83,54	8,20	8,26
Rückstand der Vakuumdest. bei 8 mm	44	84,92	8,84	S . 0,94 Cl . 0,24 O+N 5,06 — Mol. Gew. 441 Jodzahl 102,5
Rückstand der Destillation des Rohöls ohne Durchblasung	53	86,2	8,0	5,8

Aus den folgenden Kurven (Abb. 41) ersieht man den Gang der Penetration der Bitumene bei verschiedenen Temperaturen.

Die elementare Zusammensetzung des geblasenen Bitumens unterscheidet sich von der des durch einfache Destillation gewonnenen Bitumens, bei gleichem Erweichungspunkt, durch einen grösseren Wasserstoffgehalt.

	Erweichungspunkt	C %	H %	O+S+Cl %
Destillationsbitumen . .	53°	86,2	8,0	5,8
Geblasenes Bitumen . .	56°	84,0	8,7	7,2

Von den Erdölasphalten unterscheidet sich das geblasene Brennschieferbitumen durch folgende Eigenschaften: das Brennschieferbitumen ist in Azeton merklich löslich, während das Erdölbitumen darin kaum löslich ist und das aus Braunkohle

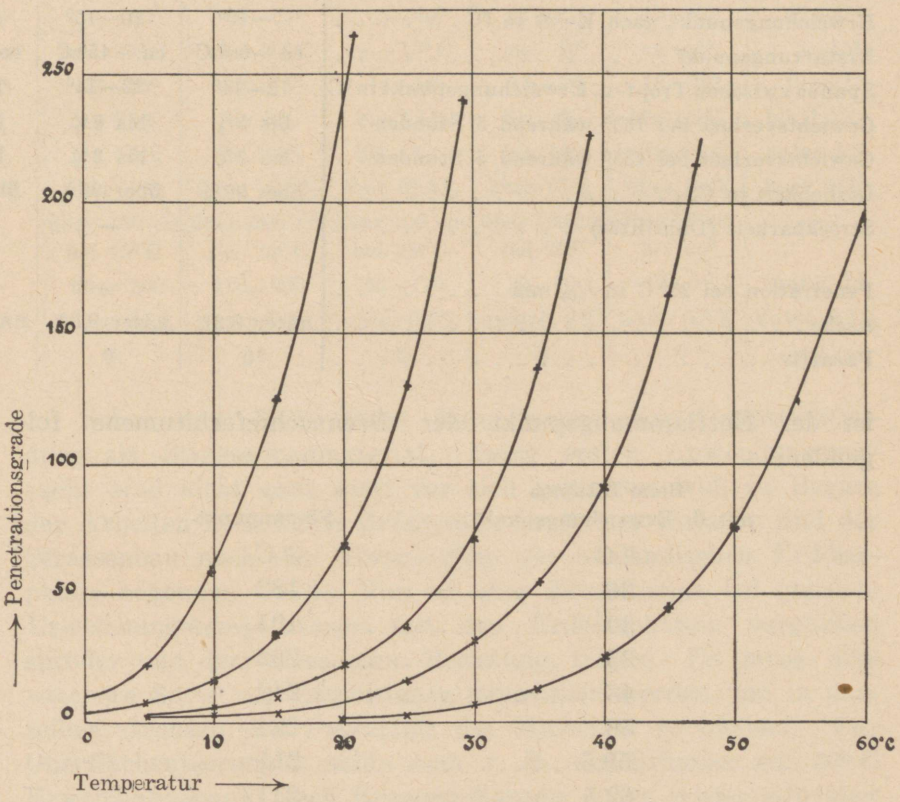


Abb. 41. Die Penetrationen der geblasenen Estobitumene bei verschiedenen Temperaturen.

gewonnene ganz wenig. Das spezifische Gewicht unseres Bitumens ist höher als das des entsprechenden Erdölbitumens. Der Erdölasphalt lässt sich nicht sulfurieren, der aus Brennschiefer gewonnene wohl nicht leicht, aber doch. Das Molekulargewicht unseres Bitumens ist fast zweimal kleiner, als beim entsprechenden Erdölasphalt. Der Entflammungspunkt unserer Bitumene liegt niedriger als bei denen der Erdöle. Im allgemeinen

Eigenschaften

	Schweröl B	Schweröl C	A_1
Spez. Gewicht	1,0—1,1	1,0—1,1	1,0—1,15
Tropfpunkt in °C	17—24	22—27	28—35
Erweichungspunkt nach K—S in °C	5—10°	10—15°	15—20°
Erstarrungspunkt	ca.—50° C	ca.—45° C	ca.—40° C
Spanne zwischen Tropf- u. Erweichungspunkt in °C	12—14°	12—14°	13—15°
Gewichtsverlust bei 163° während 5 Stunden	bis 5%	bis 5%	bis 4%
Gewichtsverlust bei 123° während 5 Stunden	bis 3%	bis 3%	bis 2%
Löslichkeit in CS_2	über 98%	über 98%	über 98%
Streckbarkeit (Duktilität)	—	—	—
Penetration bei 25° C in $^1/_{10}$ mm	—	—	—
Asche	unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%
Paraffin	0	0	0

ist der Entflammungspunkt der Brennschieferbitumene folgender:

Beim Bitumen mit d. Erweichungspunkt °C	Flammpunkt °C
26	182
30	191
35	202
43	212
56	224
59,5	214
62,5	211
63,5	214
64,5	203

Bei dem Mischen zweier Estobitumene lässt sich der entstandene Erweichungspunkt ganz gut nach der bekannten Mischregel berechnen:

$$K_m = \frac{K_0 a + K_1 b}{a + b},$$

wo K_0 und K_1 die Erweichungspunkte der gegebenen Bitumene und a und b ihre Mengenverhältnisse bedeuten.

der Estobitumene.

A_2	B_1	B_2	C_1	C_2	D	E
1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,1—1,15	1,15—1,15	1,15—1,2
33—40	38—45	43—50	49—56	55—62	63—75	77—86
20—25°	25—30°	30—35°	35—40°	40—45°	45—55°	55—65°
ca.—30° C	ca.—25° C	ca.—20° C	ca.—15° C	ca.—10°	ca.—5°	5—15°
13 - 15°	13—15°	13—15°	14—16°	15—17°	18—20°	19—21°
bis 4%	bis 3,5%	bis 3%	bis 2,5%	bis 2%	bis 1,5%	bis 1,5%
bis 2%	bis 1,5%	bis 1,5%	bis 1%	bis 1%	unter 1%	unter 1%
über 98%	über 98%	über 97,5%	über 97,5%	über 97%	über 97%	über 97%
—	über 100 cm bei 15° C	über 100 cm bei 25° C	über 100 cm bei 25° C	über 100 cm bei 25°	über 50 cm bei 25°	—
—	über 200	110 - 200	60—110	30—60	10—30	unter 10
unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%	unter 0,3%	unter0, 3%	unter 0,3%	unter 0,3%
0	0	0	0	0	0	0

Schon seit 1926 findet Estobitumen seine Hauptverwendung als Strassenbaumaterial. Seine ersten Anwendungsversuche sind nicht ganz glatt vor sich gegangen, weil zu Beginn der Arbeiten noch keine Erfahrungen mit ihm vorlagen und der Strassenbau nach den Vorschriften der ausländischen Erdölasphalte begonnen wurde. Nun ist aber Estobitumen bei gleichen Erweichungstemperaturen mit den Erdölasphalten verglichen spröder und dem muss man Rechnung tragen. Es muss eine weichere Sorte von Estobitumen genommen werden, um in denselben Grenzen der Plastizität des Materials zu bleiben. Für Oberflächenteerungen nahm man z. B. ein Bitumen mit 30° C Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow. Der erwies sich aber als zu hoch gegriffen und nun sank der erwünschte Erweichungspunkt des Estobitumens mit jedem Jahre, bis er 1932 schon 18—20° C erreicht hat und in Zukunft vielleicht noch etwas sinken wird. Ein gewisses Weichwerden während der heissen Sommerzeit schadet dem Wege nicht viel, ein Sprödewerden im Winter dagegen führt zu sofortiger Zerstörung der Asphaltstrasse. In einem Lande, in dem Autoverkehr nur einen kleinen Bruchteil von dem gesamten Verkehr bildet und die Strasse starken Hufeisenschlägen in der kalten Jahreszeit unterworfen ist, liegen die Bedingungen besonders ungünstig. Da

muss die Decke genügend weich sein oder sie wird zersplittert. Es kommt noch dazu, dass die mittlere Jahrestemperatur und besonders die Wintertemperatur stark von der Temperatur in Westeuropa abweicht, woher die Baunormen entnommen sind. Die Herabsetzung des Erweichungspunktes ist somit berechtigt. Die städtische Verwaltung der Hauptstadt Reval hat den weitgrössten Teil der Asphaltstrassen gebaut und es ist ihr Verdienst, gezeigt zu haben, dass gute Asphaltstrassen aus Estobitumen gebaut werden können. Ebenso wie man zur Oberflächenteerung den Erweichungspunkt des Estobitumens wenigstens um 10° C niedriger nimmt, als er für Erdölasphalt vorgeschrieben ist, muss das Estobitumen für die kräftige Bauart — Asphaltbeton — ebenfalls weicher genommen werden.

Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Um die Frage über das Sinken der Viskosität der Bitumene mit Hilfe der Temperatur zu lösen, wendet man die Bestimmung des Tropfpunktes an. Je grösser der Abstand zwischen dem Erweichungs- und Tropfpunkt ist, desto weniger ändert sich die Konsistenz des Stoffes bei Steigerung der Temperatur. Der Tropfpunkt hängt jedoch nicht nur von den Änderungen der Viskosität ab, sondern auch von der Oberflächenspannung, und deshalb ist es zweckmässiger, nur die Viskositäten miteinander zu vergleichen. Wir erreichen dieses, wenn wir die spezifischen Viskositäten nach Engler bei gleichen (entsprechenden) Bedingungen bestimmen. Unter dem entsprechenden Zustand verstehen wir diejenige Temperatur, welche um 100° C höher liegt als der Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow. Wie sich dabei die Viskosität ändert, ist aus der Tabelle S. 251 ersichtlich.

Der Dachlack.

Der aus Brennschieferprodukten hergestellte Dachlack ersetzt erfolgreich die entsrechenden Steinkohlenprodukte. Lack und nicht Teer wird er deshalb genannt, weil er aus festem Bitumen und leichten Ölen in solchem Verhältnis hergestellt wird, dass er genügend zähflüssig ist um nicht von den Dächern abzufliessen und dabei in 24 Stunden trocknet. Der Vor-

zug des Brennschieferlackes vor dem Steinkohlenteer ist der, dass der Lack keine merklichen Mengen unlöslichen „freien" Kohlenstoffs enthält (welcher die Poren der Dachpappe verstopft) und deshalb vorzüglich in die Dachpappe eindringt und sie völlig durchtränkt. Die mit der Zeit auftretende Aufhellung seiner Farbe hat nur in der Abwesenheit des „freien Kohlenstoffs" ihren Grund. Sein Verbrauch beträgt etwa 1 kg pro 1 m^2 der Dachpappe.

Analog dem Dachlack wird auch Eisenlack zum Streichen von Metallgeräten hergestellt.

Das Bitumen ist Rohstoff für viele andere Produkte, welche jedoch in Estland wegen fehlenden Marktes oder geringer Nachfrage nicht hergestellt werden, z. B. für Elektrodenpech, Isolierpech usw.

Stoff	Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow	Viskosität nach Engler
Estobitumen A	23°	13,1° $E_{123°C}$
„ B	31,5°	16,3° $E_{131,5°C}$
„ C	41,5°	21,6° $E_{141,5°C}$
Krackrückstand, oxydiert bis	18°	8° $E_{118°C}$
Krackrückstand oxydiert bis	24°	10,4° $E_{124°C}$
Krackrückstand unmittelbar	23,5°	11,5° $E_{123,5°C}$
Rückstand der Vakuumdestillation	30,4°	9,2° $E_{130,4°C}$
Spramex	30°	52° $E_{130°C}$

Bitumenemulsionen.

Mit gewissen Emulgator-Seifen der Fettsäuren (Harz., Olein usw.) liefern die Brennschieferbitumene Asphaltemulsionen. Ihre Herstellung unterscheidet sich nicht von der Herstellung der entsprechenden Emulsionen aus Erdölbitumenen. Ihre praktische Anwendung im Wegebau ist dieselbe wie bei jenen. Der Herstellungsprozess selbst ist aber bedeutend schwieriger, was auch bei Braunkohlenpech-Emulsionen beobachtet worden ist.

Über die Eignung der Estobitumene zur Mischung mit Steinkohlenteer.

Über die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der Erdölbitumene im Steinkohlenteer sind mehrere Veröffentlichungen erfolgt. Aus ihnen ist zu ersehen, dass das Erdölbitumen bei gewöhnlicher Temperatur nur teilweise im Teer löslich (mischbar) ist. Das Brennschieferbitumen mischt sich aber mit Steinkohlenteer unter denselben Bedingungen in allen Verhältnissen. Die unvollständige Löslichkeit des Erdölbitumens hängt davon ab, dass die kritische Temperatur der völligen gegenseitigen Löslichkeit von Bitumen und Teer über der Zimmertemperatur liegt, während sie sich für die Brennschieferbitumene augenscheinlich tiefer befindet.

Literatur.

O. Martin. „Põlevkivi asfalt tee ehitusmaterjalina.“ Tehnika Ajakiri, 1931, Juuni.

O. Maddisson u. F. Dreyer. „Ergebnisse der Festigkeitsprüfung einiger aus Kukersit hergestellter Asphalte.“ Riiklise katsekoja teated Nr. 1. 1925.

K. Luts. „Über die Mischungen von Steinkohlenteer mit Estobitumen.“ „Asphalt und Teer Strassenbautechnik“, 1931. 774.

K. A. Hoepfner. „Über die Untersuchung von estnischen Brennschieferasphalten unter Anwendung einiger neuartiger Verfahren.“ 1932. Sonderabdruck aus „Asphalt und Teer Strassenbau“.

J. Kopvillem. „Eesti põlevkivi bituumeni kasutamisest teede ehitusmaterjalina.“ Keemia Teated. 1932.

М. Файнгар, А. Тишина. „Получение битумов из сланц. смолы.“ Горючие Сланцы, 1932, № 1.

Б. Цванцигер, Об асфальтах и битумах из сланцевой смолы. Горючие Сланцы, 1932, № 11—12.

A. Parsmann. „Lained bituumenteedel.“ Tehnika Ajakiri, 1933, Nr. 5.

Kapitel VI.

Die Ausnutzung der Kalksteine und der Brennschieferasche.

Kalk aus Kalksteinen.

Das Brennen des Doppelkalks ist im Laufe mehrerer Jahre durchgeführt worden. Seiner Zusammensetzung nach muss dieser Kalkstein einen Kalk liefern, welcher in seinen Eigenschaften zwischen dem Luft- und hydraulischen Kalk liegt, da der $CaCO_3$-Gehalt in ihm 89% beträgt. Das Brennen geschah in primitiven Feldöfen. Die Öfen wurden von oben mittels Wagonetts beschickt. Die Beheizung und Zufuhr des Brennschiefers geschah von unten. Ein Ofen fasste 30—40 Tonnen Kalkstein. Das Brennen wurde so lange fortgesetzt, bis das Feuer durch die obere Kalkschicht durchzudringen begann, wozu man bis zu einer Woche heizen musste. Es wurde ein ungleichmässiger Kalk gewonnen: neben gut gebrannten fanden sich auch schwach durchglühte Stücke. Der frisch gebrannte Kalk löschte sich befriedigend, während sich beim gestandenen Kalk ein Anwachsen nichtzerfallender Körner und Stücke bemerkbar machte. Mit diesem Kalk ist eine ganze Reihe von Bauten errichtet worden. Für die Stuckarbeiten bildeten die ungelöschten Körner ein Hindernis, da sie sich später löschten und Blasen hervorriefen. Längeres Halten unter Wasser, zwecks besserer Löschung, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da ein Teil des Kalkes hydraulische Eigenschaften hatte und unter Wasser erhärtete. Aus der langen Praxis folgte, dass man zur Erreichung eines stets gleichen, guten Kalkes diesen künstlich löschen und sieben, und die nichtgelöschten Körner getrennt verarbeiten müsse. In den Handel sollte nur der gelöschte Kalk gebracht werden. Die Methode blieb jedoch unverwirklicht.

Es wurden auch Versuche gemacht, den bituminösen Kalkstein zu brennen, doch erfolglos. Obwohl der obere bituminöse Kalkstein D/E, seinen organischen Teil ausgenommen, noch reicher an $CaCO_3$ ist als der Doppelkalk, so ist es doch unmöglich, ihn in Öfen zu brennen. Der Kalkstein „schoss“: er ergab ein

ununterbrochenes Getöse kleiner Explosionen. Aus Furcht für die Fütterung der Öfen wurde das Brennen unterbrochen. Es kann sein, dass ein stärker zerkleinerter Kalkstein sich ohne Schwierigkeiten brennen lassen würde, aber in den einfachen, niedrigen Öfen war kein genügender Zug vorhanden um den Widerstand, den eine Beschickung mit kleinen Stücken der Luft bietet, zu überwinden. Da in Estland genügende Mengen guten Luftkalkes aus Spezialbetrieben vorhanden sind, so wurde von einem Brennen der Kalksteine des Brennschieferprofiles abgesehen. Als Material zum Brennen diente, wie gesagt, der Doppelkalk. Nach den Analysen von Wittlich (Seite 15) enthält er:

	%	
CaO	49,6	89% $CaCO_3$
CO_2	39,4	
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ . . .	2,5	
SiO_2	7,2	
MgO, K_2O, Na_2O . .	1,3	
	100,0	

Dieser Analyse entsprechend muss der gebrannte Kalk folgende Zusammensetzung haben:

Ungelöschter Kalk:

	%	
CaO	81,9	
SiO_2	11,9	16,0
Al_2O_3, Fe_2O_3 . .	4,1	
MgO, K_2O, Na_2O .	2,1	
	100,0	

Gelöschter Kalk:

	%	
CaO	64,8	85,6
H_2O	20,8	
SiO_2	9,4	
Al_2O_3, Fe_2O_3 . .	3,3	
MgO, K_2O, Na_2O .	1,7	
	100,0	

Der durch Brennen erhaltene Kalk entsprach vollkommen diesen Erwartungen. Nach dem Ausschalten von 0,8% Feuchtigkeit aus der Analyse, hatte der Kalk folgende Zusammensetzung:

Ungelöschter Kalk:

	%
CaO	80,8
SiO_2	12,7
Al_2O_3, Fe_2O_3 . .	4,2
Differenz	2,3
	100,0

Gelöschter Kalk:

	%
CaO	64,1
H_2O	20,6
SiO_2	10,1
Al_2O_3, Fe_2O_3 . .	3,3
Differenz	1,9
	100,0

Aus der Analyse geht hervor, dass dieser Kalk eine Mittelstufe zwischen dem Luft- und hydraulischen Kalk vorstellt. Dadurch werden auch die Eigenschaften des Kalkes erklärt. Frischer Kalk löscht sich schnell, gestandener schwerer — eine Erscheinung, die dem hydraulischen Kalk eigen ist. Somit ist es, als ob der aus Doppelkalk gewonnene Kalk aus zwei Teilen, einem Luft- und einem hydraulischen Kalk, bestehe. Wieviel von dem einen und dem anderen vorhanden ist, wird durch das im gelöschten Kalk anwesende Hydratwasser angezeigt. Eine Kalkprobe, welche einen Winter im Lager gestanden hatte, zeigte nach dem Löschen nur 16,3% Hydratwasser, auf Kalk ohne CO_2 und Feuchtigkeit berechnet. Es mussten jedoch 21,4% enthalten sein. Hieraus berechnet sich die Menge des Luftkalks zu $^2/_3$—$^3/_4$ des Gesamtkalkes.

Um den Unterschied in der Zusammensetzung des Luft- und hydraulischen Teiles festzustellen, wurde der frisch gelöschte Kalk durch ein Sieb 900 gesiebt. Hindurch gingen 98% des Kalkes (A). Der Rückstand wurde zerkleinert, angefeuchtet und nach drei Tagen wieder gesiebt. Es gingen 75% hindurch (B). Der Rückstand ist (C).

	A	B	C			
	%	%	%			
Feuchtigkeit . . .	3,7	4,3	0,9	Trockener Kalk ohne Wasser u. CO_2.		
CO_2	0,7	3,4	2,3			
Hydratwasser . .	15,8	15,0	5,2	A	B	C
				%	%	%
CaO	66,4	63,4	53,4	83,2	82,2	58,3
SiO_2	9,0	8,5	24,2	11,3	11,0	26,4
Al_2O_3, Fe_2O_3 . . .	4,2	4,1	9,6	5,3	5,3	10,5
MgO, K_2O, Na_2O .	0,2	1,3	4,4	0,2	1,7	4,8

Der letzte Teil — der Rückstand C — nähert sich schon dem Zement: zerrieben und in Wasser gebracht erhärtet er. Sein hydraulischer Modul ist 1,6, gegen 1,9 beim mit Brennschieferstaub gebrannten Portlandzement.

Die Inbetriebnahme der Pintsch-Retorten regte natürlicherweise die Fragen an, ob die Generator-Asche als Bindemittel auszu-

nutzen sei. Die Aschenanalyse eines Versuchsbetriebes mit einer Pintsch-Retorte ergab folgende Zusammensetzung:

	%
Feuchtigkeit	1,6
Konst. oder Hydratwasser	4,6
CO_2	7,6
S	0,2
SO_2	1,0
SO_3	4,7
SiO_2 löslich in HCl	16,1
SiO_2 unlöslich in HCl	13,3
Al_2O_3	4,5
Fe_2O_3	6,5
CaO	36,9
MgO	1,0
$K_2O + Na_2O$	2,7
	100,7

Allein die Resultate der langwierigen Untersuchungen zeitigten nur einen teilweisen Erfolg. Es zeigte sich, erstens, dass die nicht zerkleinerte Asche fast gar keine bindenden Eigenschaften besitzt; letztere treten erst beim Vermahlen bis zur Feinheit des Zementpulvers zutage. In letzterem Falle zeigen fast alle Proben bei der nach den Zementnormen vorbereiteten Prüfung auf Zugfestigkeit in Mischung mit Sand 1:3 eine Widerstandsfähigkeit von 8—12 kg/cm² nach 7 Tagen. Die Prüfung auf Wasserlagerung jedoch hielt die Mehrzahl der Proben nicht aus. Nach ein, zwei oder drei, manchmal sogar nach 6—8 Wochen bildeten sich Risse auf den Versuchskuchen. In besonders scharf ausgeprägten Fällen bröckelten sogar Stücke ab. Mit einem Wort, es erwies sich, dass das Material nicht volumbeständig ist, wobei die Haltbarkeit der Form niemals, sowohl dem Äusseren nach, als auch der mineralischen Zusammensetzung der Probe nach, sich voraussehen liess. Aus Hunderten von diesbezüglichen Aschenproben, die ebenso Generatoren, wie Kesselfeuerungen entnommen worden waren, erwies sich nur das eine, dass eine Asche, die bei höherer Temperatur und grösserem Luftüberschuss ausgebrannt ist, nach der Verarbeitung besser das Liegen unter Wasser verträgt. Behält man aber im Auge, dass die Asche aus den Pintsch-Öfen bei entgegenge-

setzten Bedingungen erhalten wird, d. h. bei möglichst kleinem Luftüberschuss und möglichst niedriger Temperatur, so ist es einleuchtend, dass eine solche Asche ein zur Herstellung von bindenden Stoffen untaugliches Material darstellt. Um die Verteilung der verschiedenen Schwefelverbindungen in der Asche anschaulich zu machen seien hier einige Zahlen aus der grossen Anzahl von Analysen angegeben.

Verteilung des Schwefels in der Asche:

Als Sulfid.	Als Sulfit	Als Sulfat	Gesamtschwefel
% S.	% S.	% S.	% S.
0,3	—	1,2	1,5
0,22	0,13	1,32	1,67
0,3	0,2	1,7	2,2
0,2	0,2	1,3	1,7
0,35	0,51	1,34	2,20
0,5	0,1	1,6	2,2
0,6	0,4	2,7	3,7
1,1	0,5	2,8	4,4
0,7	0,2	3,7	4,6

Dagegen war die praktische Anwendung der Asche vom Kraftwerk, das mit Brennschiefer geheizt wurde, von bedeutenden Erfolgen gekrönt. Diese Asche wurde in Kugelmühlen bis zur Feinheit des Zementpulvers zerkleinert. Obgleich Proben dieser Asche beim Liegen unter Wasser Unbeständigkeit der Form zeigten, konnte man auf Grund ausgeführter Versuche doch annehmen, dass man sich im Mauerbau, wo kein beständiger Wasserzufluss vorhanden ist, durchaus dieses Bindemittels bedienen könne. Es wurden vier Wohnhäuser, drei zweistöckige und ein dreistöckiges, erbaut mit Anwendung dieser Asche als Bindemittel. Der Bau wurde 1924 ausgeführt und bis jetzt sind noch keine Anzeichen vom Treiben des Bindemittels zu beobachten gewesen. Damit ist die Anwendugsmöglichkeit von feinzermahlener Asche als Bindemittel augenfällig bewiesen. Es wird nur die Einschränkung gemacht, dass diese Asche als Bindemittel nicht bei feuchten Fundamenten, oder bei beständig der Nässe ausgesetzten Wänden (z. B. in Waschküchen) angewandt werden darf.

M. H. Savtschuk[1]) ist bei der Untersuchung der Weimarschen Brennschiefer zu analogen Folgerungen gelangt. Seinen

[1]) M. H. Savtschuk. Zur Frage der Ausnutzung v. Brennschieferasche als selbständiges Bindemittel. „Brennschiefer" 1931 Nr. 2/3 (russisch).

Ausführungen nach wird die Asche durch die Anwesenheit von unausgebranntem Kohlenstoff und ungelöschtem Kalk entwertet. Ebenso ist ein Feuchtigkeitsüberschuss in der Asche von Nachteil.

Die Asche des Grubenkraftwerkes war in der Zusammensetzung nicht einheitlich. Hier seien zwei Analysen angeführt, deren eine sich auf ein Material mit besseren hydraulischen Eigenschaften bezieht.

	Probe Nr. 13. mit besseren hydraulischen Eigenschaften	Probe Nr. 16. mit schwächeren hydraulischen Eigenschaften
Siebeprobe:	%	%
Auf dem Sieb 900 geblieben	1,5	5,3
„ „ „ 4900 „	8,0	22,8
Kuchenproben:		
Trockenprobe nach 28 Tagen	keine Risse	keine Risse
Wasserlagerung „ „ „	„ „	nach 5 Tagen Risse, leichter Zerfall.
Zugprobe:		
Trocken aufbewahrt, nach 28 Tagen	10,4 kg	7 kg (nach 7 Tagen 2,8)
Wasserlagerung nach 28 Tagen	9,25 „	Risse; nach einigen Tagen mürbe.
Analyse:		
Glühverlust:	%	%
Feuchtigkeit	0,10	0,30
CO_2	7,10	8,20
Organisches	2,00	1,40
Unlöslich (SiO_2 etc.)	24,22	23,36
Lösliches SiO_2	18,36	13,71
Fe_2O_3	5,92	5,41
Al_2O_3	6,13	4,32
CaO	31,30	35,90
MgO	0,84	1,02
$K_2O + Na_2O$	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Gesamtschwefel	1,06 (2,65 SO_3)	2,53 (6,32 SO_3)
Sulfat „	0,64 (1,60 SO_3)	1,94 (4,71 SO_3)
Sulfit „	0,14	0,18
Sulfid „	0,28	0,86

Den grössten Erfolg hatten die Versuche der Anwendung von Asche in der Baltischen Baumwollspinnerei in Reval.

Dank den für Brennschiefergebrauch gut angelegten Feuerungsanlagen steht dort eine bei hoher Temperatur gut ausgebrannte Asche zur Verfügung. Man verfertigt aus der Asche normale Ziegel. Die Anlage ist in unmittelbarer Nähe der Kesselanlagen der Fabrik erbaut, so dass die Asche aus diesen direkt an die Ziegelei abgeht. Die Ziegelfabrik ist recht geräumig dank dem Vorhandensein eines grossen und einer ganzen Reihe kleinerer Bunker und Elevatoren. Das Arbeitsschema lässt sich folgendermassen beschreiben:

Die aus dem Kesselhause kommenden Verbrennungsrückstände werden vor allem in einen Walzenbrecher geleitet, wo die grossen Stücke zerkleinert werden. Ein Elevator hebt die zerkleinerte Asche in einen kleinen Bunker, von wo sie in einen horizontalen, mit Schaufeln versehenen Mischapparat geleitet wird, wie sie die Zementindustrie verwendet. Dann folgt die Zerkleinerung im Kollergang. Nun wird die Asche in einem grösseren Bunker 1—2 Tage stehen gelassen, worauf sie unter Druck in einer besonderen Trommel mit Dampf gelöscht wird. Eine vollständige Ablöschung des Kalkes ist die wichtigste Prozedur zur Erzielung guter, widerstandsfähiger Ziegel. Weiterhin geht die Asche durch einen neuen Bunker, nochmals in den Kollergang, um von da in die Formenpressen geführt zu werden. Die geformten Aschenziegel werden auf Wagonetts in den Druckkessel geleitet, wo sie mit Dampf behandelt werden und 8—10 Stunden verweilen müssen. Ein Druckkessel fasst bis zu 6000 Steinen. Die ganze Verfertigungsoperation des Kunststeines erfordert 2—3 Tage. Das Grundprinzip der Arbeit ist das gleiche wie bei der Herstellung der Silikatsteine. Kalk ist in der Asche genügend enthalten, die Rolle des Sandes aber übernimmt das in der Asche selbst enthaltene Silikat.

Die Kunststeine sind als Material zur Aufführung von inneren Wänden eines Baues durchaus dauerhaft. In Aussenwänden kann die wechselnde Befeuchtung durch Regen und nachfolgende Vereisung die Oberfläche der Kunststeine angreifen. Ein Bewerfen der äusseren Wände oder das Anbringen eines stark überhängenden Daches kann als Hilfsmittel angewendet werden, um diese Empfindlichkeit der Steine zu paralysieren.

Literatur.

Bricks from Oil Shale Refuse. Chem. Trade J. 20. 10. 1933. (Abstracts J. Ins. Petr. Techn., 1933. 533 A).

Kapitel VII.

Brennschiefer und Zementbereitung.

Zement wird in Estland aus blauem kambrischem Ton und silurischem Kalkstein hergestellt, der 86% — 95% $CaCO_3$ enthält. Zum Brennen im Drehofen wurde früher englische Steinkohle verwandt, wogegen jetzt kleinkörniger Brennschiefer III. Sorte gebraucht wird. Die Betriebsvorrichtungen sind beim neuen Feuerungsmaterial dieselben geblieben, nur die Trockenvorrichtung musste für den Brennschiefer erweitert werden und das Zermahlen des Zement-Klinkers wird bis zu einer feineren Körnung durchgeführt. Ein gründliches Trocknen des Brennschiefers — bis zu 1—2% Feuchtigkeitsgehalt — ist eine der grundlegenden Bedingungen für ein gutes Arbeiten der Öfen. Der aus den Brennschiefergruben abfallende kleinkörnige Brennschiefer enthält 15—25% Feuchtigkeit. Der Aschengehalt in ihm schwankt in den engen Grenzen von 59%—61%, auf trockene Substanz berechnet. Über das Verhältnis von Feuchtigkeit, Kohlensäure und Mineralasche im Brennschiefer III. Sorte gibt die Analysentabelle in Kapitel I Auskunft.

Für die Zementfabrikation ist von Wichtigkeit, dass die vom Brennschiefer resultierende, recht bedeutende Aschenmenge hauptsächlich viel $CaCO_3$ enthalte. Bedeutendere Mengen von Sand und Ton in der Asche verursachen leicht ein Verschlacken der Drehöfen. Der im Tiefbau gewonnene feinkörnige Brennschiefer entspricht diesen Anforderungen gut. Ausserdem ist er hinsichtlich seines Aschengehaltes und Kalorienwertes von sehr gleichmässiger Beschaffenheit. Der Unterschied zwischen Tagebau- und Tiefbau-Brennschiefer ist bereits in Kapitel I erläutert worden. Wir bringen im Folgenden noch einige mittlere Analysen des einen und anderen nach R. Jannsen:

Brennschieferanalysen.

	III. Sorte im Tiefbau gewonnen.	III. Sorte durch Tagebau gewonnen
	%	%
Glühverlust	0	0
SiO_2	35,9	41,8
Al_2O_3	8,1	9,9
Fe_2O_3	5,7	5,8
CaO	38,1	32,5
MgO	3,7	2,5
SO_2	5,5	5,8
Rückstand	3,0	1,7
	100,0	100,0

Da der Brennschiefer einen im Vergleich mit Steinkohle minderwertigen Brennstoff vorstellt, so ist sein Verbrauch beim Heizen von Öfen einigemal grösser, als der entsprechende Verbrauch von Steinkohle. Die nach dem Brennen des Schiefers in den Öfen in den Klinker geratende Asche hat seine Zusammensetzung etwas verändert, womit man bei der Zusammenstellung der rohen Zementmasse zu rechnen hat. Da die Brennschieferasche weniger $CaCO_3$ enthält als Kalkstein, so muss die Tonzugabe zur rohen Masse etwas verringert werden. Aus der Praxis ist festgestellt worden, dass die Masse der Klinkers im Mittel zu 90% aus Stoffen besteht, die aus dem rohen Mehl herrühren, und zu 10% aus solchen, die der Brennschieferasche entstammen. Man sollte meinen, dass der Aschenanteil im Klinker bedeutend grösser sein müsste — es hat sich jedoch erwiesen, dass ein bedeutender Teil der Brennschieferasche durch den Zug der Abgase in den Schornstein mitgerissen wird und sich in der Umgebung niederschlägt.

Auf eine Tonne Zement (170 kg netto) wird nach J a n n s e n ungefähr verbraucht:

128 kg roher Brennschiefer mit 25% Feuchtigkeit, was 96 kg trockenem Brennschiefer entspricht; in ihm sind 58 kg Asche enthalten. Diese besteht aus:

47 kg durchglühter Mineralasche und 10,5 kg CO_2.

Aus diesen 47 kg Asche gehen weiter über:

17 kg (oder 10% des Klinkergewichts) in den Bestand des Klinkers;

30 kg verlieren sich in die Luft.

Der gebrannte Klinker bedarf einer gründlichen Zermahlung, denn die Brennschieferasche sammelt sich an seiner Oberfläche und die Zusammensetzung der Klinkerrinde ist eine andere als die des Klinkerkernes. Der Brennprozess selbst erfordert der Neigung der Brennschieferasche zur Verschlackung wegen besonders eingehende Aufmerksamkeit und gesteigerte chemische Kontrolle. Der hydraulische Modul schwankt zwischen 1,90 bis 2,25. Das Brennen erfordert starken, gleichmässigen Brand, zu dessen Erreichung mit der Wärme möglichst gut hausgehalten werden muss: Vorwärmen der Luft, Ausschaltung der möglichen Wärmeverluste, möglichst vollständige Ausnutzung der Klinkerwärme im Ofen usw., sind von grosser Bedeutung. Um einen hochwertigen Zement zu erzielen, muss das Mahlen des Klinkers etwas weiter als gewöhnlich fortgesetzt werden. Der als Brennmaterial dienende getrocknete Brennschiefer wird bis zu einem Rückstand von 5% bei Verwendung von Sieb 4900 zermahlen.

Zusammenfassung der Zementeigenschaften nach Maddisson.

	Deutsche Zemente			Estländische Zemente		
				der Fabrik Port-Kunda		der Fabr. Asserin
Eigenschaften \ Jahre	1915 %	1920 %	1921 %	1922 %	1925 %	1925 %
SiO_2	21,65	21,62	21,54	22,03	21,68	21,52
Al_2O_3	6,82	6,98	6,94	6,00	4,67	6,13
Fe_2O_3	2,85	2,83	2,84	3,00	3,46	3,84
CaO	64,11	63,87	63,96	63,08	64,03	62,85
MgO	1,65	1,53	1,54	3,10	2,67	3,25
SO_3	1,75	1,89	1,88	1,55	1,48	1,40
Alkali und Unlösliches	1,17	1,28	1,30	1,28	2,01	1,00
In Summa	100,00	100,00	100,00	100,04	100,00	99,99
Glühverlust	2,90	3,31	3,17	3.30	1,49	1,62
$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,315	0,323	0,322	0,272	0,211	0,285
$\frac{Al_2O_3 + F_2O_3}{SiO_2}$	0,447	0,454	0,454	0,409	0,375	0,463
$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	2,047	2,032	2,042	2,033	2,182	1,996

Ein mit Brennschiefer gebrannter Zement entspricht allen gewöhnlichen Normen. Die Werte für die Druckfestigkeit erreichen gegenwärtig im Laufe von 3, 7, und 28 Tagen in abgerundeten Zahlen 300, 400 und 500 kg/cm².

Mechanische Eigenschaften der Zemente.

	Deutscher Zement 1921	Port-Kunda Zement 1925	Asserin-Zement 1925
Siebrückstand auf Sieb 900/cm² .	0,6	0,05	0,70
Siebrückstand auf Sieb 4900 Maschen/cm²	14,0	4,71	10,45
Spezifisches Gewicht	3,034	3,09	3,13
Zugfestigkeit nach 7 Tagen kg/cm²	—	56,8	43,9
Dieselbe nach 28 Tagen bei Lagern im Wasser	—	52,3	50,5
Mit Sand 1:3 nach 7 Tagen im Wasser	21,4	33,5	25,7
Dieselbe nach 28 Tagen, wovon 7 Tage im Wasser	41,0	39,6	32,7
Druckfestigkeit mit Sand 1:3 nach 7 Tagen im Wasser . .	234	319	277
Dieselbe nach 28 Tagen, wovon 7 Tage im Wasser	339	469	461

Den neuesten Untersuchungen im eigenen Laboratorium der Fabrik Port-Kunda 1932 nach wurden folgende mittlere Werte gefunden:

Beginn des Abbindens nach 2 Stunden 45 Minuten.
Schluss „ „ „ 4 „ 05 „
Le-Chatelier-Probe . . . . . 0,6 mm
Rückstand auf Sieb 900 . . . . . 0,1%
„ „ „ 4900 . . . . . 6—8%.

Festigkeit einer Mischung 1 : 3 mit Sand nach:

	3 Tagen	7 Tagen	28 Tagen
Druckfestigkeit	333 km/cm²	386	524
Zugfestigkeit	28,3 „	29,6	42,4

Zum Schluss wollen wir vermerken, dass die Fabrik Port-Kunda nach dem „nassen Verfahren“ arbeitet. Um die Beständigkeit der Aschenzusammensetzung im staubförmigen Brennschiefer zu regulieren, fügt die Fabrik dem Brennmaterial

III. Sorte je nach Bedarf kleine Mengen der stückigen I. Sorte von höherem Kalorienwert und reicherem $CaCO_3$-Gehalt hinzu.

Literatur.

R. Jannsen, „Anwendung bituminösen Schiefers in der Industrie." Brennschiefer und ihre technische Verwertung (in russischer Sprache), Leningrad 1932.

O. Maddisson: „Einige Bemerkungen über die Güte des einheimischen Zements. II. (in estnischer Sprache). Mitteilungen der staatlichen Prüfanstalt. 1925.

М. Савчук. Применение золы горючих сланцев как сырья для получения строительных материалов. Сборник „Горючие Сланцы". 1932.

М. Савчук. К вопросу об использовании сланцевой золы в качестве самостоятельного вяжущего. Ж. „Гор. Сланцы" 1931, № 2/3; 1932, № 4.

Г. Высоцкий. Исследование сланцевой золы кашпирского месторождения как строительного материала. Ж. „Гор. Сланцы" 1933, № 4.

М. Савчук и В. Шемяков. Безпортландцементные бетоны из золы кашпирских сланцев. Ж. „Гор. Сланцы", 1932, № 4.

В. Шемяхов. Изучение свойств строительных камней из сланцевой золы котельной Гдовского рудоуправления. „Гор. Сланцы", 1934, № 1.

П. Высоцкий. Методы активир. сланц. золы. „Гор. Сланцы" 1934, № 3.

Kapitel VIII.

Brennschiefer als Feuerungsmaterial.

In heiztechnischer Hinsicht stellt der Brennschiefer einen neuen eigenartigen Typus von Brennstoff dar. Er enthält viel Asche, welche zudem noch leicht schmelzbar ist, und die organische Substanz entwickelt beim Erhitzen bis zu 85% flüchtiger Öle und Gase. Der Feuchtigkeitsgehalt ist nicht besonders gross, kann jedoch unter ungünstigen Förderungs- und Aufbewahrungsbedingungen in der erdigen Sorte bis zu 30% steigen. Die Flamme ist lang und russt stark. Die Konstruktion der Öfen muss, diesen Eigenheiten des Feuerungsmaterials Rechnung tragend, den grossen Massen von Brennschiefer und dessen Asche genügend Raum zur Weiterbewegung und Entfernung bieten und den flüchtigen Verbrennungsprodukten vollkommene Verbrennungsmöglichkeit gewährleisten, bevor sie mit den kalten Kesselteilen in Berührung kommen. Endlich muss durch zweckentsprechende Form der Heizwände und Gewölbe schnelle Trocknung, leichtes Anbrennen und hohe Brenntemperatur des Brennschiefers erzielt werden. Wir können hier nur in allgemeinen Zügen die Vorrichtungen skizzieren, mit deren Hilfe die Konstrukteure die gestellte Aufgabe zu lösen versucht haben und deren Anwendung zu teilweisem oder vollem Erfolge geführt haben.

In den kleinen Feuerungen der stationierten und Lokomotivkessel bestand die Anpassung an den Brennschiefer als Feuerungsmaterial in der Wahl eines abgesiebten Brennschiefers in ziemlich grossen Stücken, etwa 100×100 mm bis zu grösseren Blöcken, die an der Bedarfsstelle mit dem Hammer zerkleinert wurden. Zur Entfernung der Asche besteht der Rost aus drehbaren Teilen, die von einem Heizer bedient werden. Die Rostfläche wird etwa zweimal grösser gewählt, als bei der Verwendung von Steinkohle. Allerdings russt der Brennschiefer

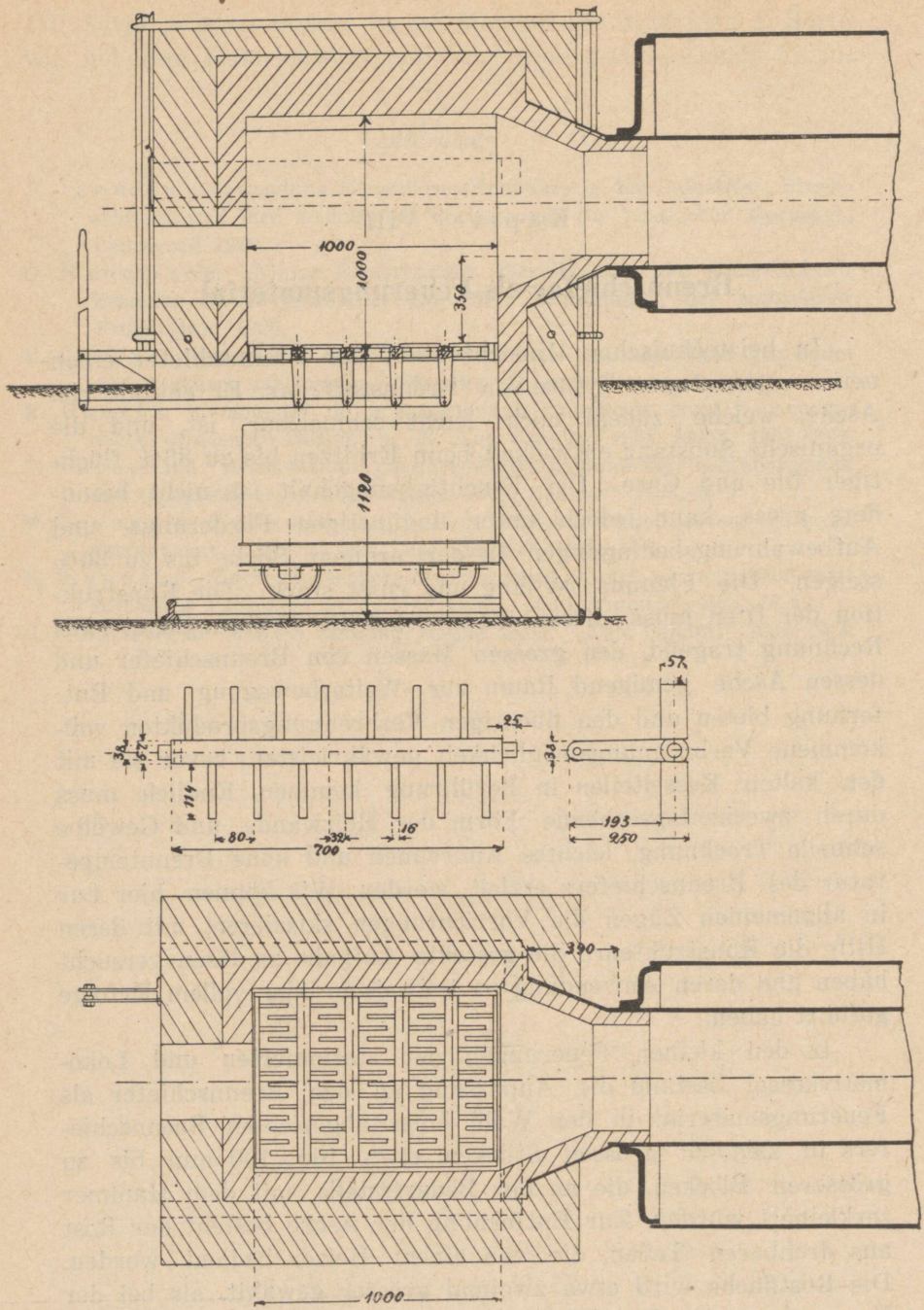


Abb. 42. Heizvorrichtung mit beweglichem Rost für kleinere Kessel.

dabei sehr stark, gibt aber immerhin die für den Quadratmeter der Kesselheizfläche erforderliche Dampfmenge. Beim Übergang auf Brennschieferfeuerung muss unbedingt vorher entschieden werden, wohin und auf welche Weise die Asche abgeführt werden soll. Der wärmetechnische Wirkungsgrad solcher Feuerungen beträgt kaum mehr als 50—55%. Eine ganze Reihe von Molkereien, Pumpstationen und kleinen Fabriken besitzt solche vereinfachte Feuerungen; ebenso sind die mit Brennschiefer geheizten Eisenbahnlokomotiven damit versehen. Der in diesen Fällen verwandte grobstückige Brennschiefer enthält im Mittel 11—15% Feuchtigkeit und gegen 50% Asche im wasserfreien Schiefer.

Eine übliche Feuerung mit beweglichen Roststäben für einen kleineren Kessel stellt die Abb. 42 dar. Diese Feuerung ist in der Art einer Vorfeuerung für einen Flammrohrkessel gestaltet. Der Verbrennungsraum ist 3—4mal geräumiger als der ehemalige Raum im Flammrohrkessel. Während der Bewegung der Stäbe fällt die Asche direkt in den sich unter dem Roste befindlichen Wagen. Der Rost wird mittels eines Hebels bewegt. Grössere Kalkknollen, welche in der Feuerung nicht zerfallen sind, werden durch die Tür entfernt. Das Verhältnis der Heiz- zu der Rostfläche wird zu 20 : 1 gewählt.

Bei grösseren Fabrikseinrichtungen ist die Entfernung der Asche durch Handbetrieb unrationell und führt zu Entblössung des Rostes, Abkühlung des Kessels usw. In diesem Fall muss die Asche unbedingt mechanisch weiterbewegt und entfernt werden. Das Verladen kann jedoch manchmal noch im Handbetrieb ausgeführt werden. Die Feuerung muss geräumig sein, damit die aus dem Brennschiefer sich entwickelnden Dämpfe und Gase möglichst vollständig verbrennen können. Die Gewölbe über dem Rost müssen von einer solchen Krümmung und Richtung sein, dass ihre Strahlungswärme den Brennschiefer vorwärmt und entzündet und sich unmittelbar über der Brennschieferschicht konzentriert, um hier eine heisse Fokuszone zu bilden, in der die vollständige Verbrennung der Dämpfe und Gase sich rasch und energisch vollziehen kann. Wo es möglich ist, muss durch Vorwärmen der Luft die Steigerung der Verbrennungstemperatur unterstützt werden. Der durch unvollständige Verbrennung sich bildende Russ ist eine Plage für die Bewohner der Umgegend und ein schwerer Verlust für die Kesselanlage.

Es seien hier noch kurz zwei mechanische Feuerungen beschrieben. Treppenroste baut die Fabrik „Ilmarine“ in Reval. Auf der beiliegenden Skizze (Abb. 43) erblickt man die allgemeine Anordnung eines solchen Rostes. Die Treppe besteht aus beweglichen und unbeweglichen Platten, welche einander abwechselnd folgen. Die beweglichen Platten sind in 2—3 Gruppen zusammengefasst, welche von einem Motor abwechselnd bewegt werden. Die heruntergestossene Asche sammelt sich oberhalb der Auslauföffnung und wird in gewissen Zeitabständen in den darunterstehenden Wagen abgefüllt. Zum Nachhelfen beim Rutschen und zum Durchschlagen der sich bildenden Schlacke bedient man sich langer eiserner Stangen. Jedoch ist das Anhaften der Schlacke an die Platten gering, solange die Platten ununterbrochen in Bewegung sind. Die Zuführung von Brennschiefer zu den Beschickungstüren und das Heben des Schiefers geschieht mit Hilfe einer Laufkatze (Demag-Zug). Das Kesselhaus befindet sich 4—5 Meter über dem Erdboden, damit die Aschenwagen leicht unter die Feuerung anfahren können. Ein Versenken des Aschenraumes in die Tiefe war durch die Bodenverhältnisse unmöglich gemacht. Jedes Aggregat besteht aus zwei Kesseln mit einer Gesamtheizfläche von 270 m^2. Jeder Kessel hat seine eigene Feuerung und seinen eigenen Rost. Des ausserordentlich harten Wassers (bis zu 40° Härte) wegen, welches auch in der Reinigungsanlage bei weitem nicht enthärtet wird, ist die Heizfläche von innen immer mit einer gewissen Kalkkruste bedeckt, was die Wärmeaufnahme sehr stört. In den neuen Anlagen erzeugt „Ilmarine“ jedoch schon bis 30 kg Dampf bei 80% Wirkungsgrad.

Ein anderes System hat die Baltische Baumwollspinnerei angewandt (Abb. 44). Wegen der gut kalkulierten und plazierten Gewölbe wird eine leichte Entzündung, hohe Verbrennungstemperatur und gute Verbrennung erreicht, so dass fast gar kein Russ mehr zu erblicken ist. Auch ist die Verdampfungsziffer gut. Die Asche wird auf einem Band entfernt. Ein Teil davon wird je nach dem Bedarf zu Kunststeinen weiter verarbeitet. Die Dampfabnahme beträgt 20—25 kg/m^2.

Die Verwendung von Brennschiefer zu Schmiedearbeiten geschieht in einem besonders dazu gebauten Ofen Abb. 45. In dem linken Teil des Ofens wird der Brennschiefer bei ungenügendem

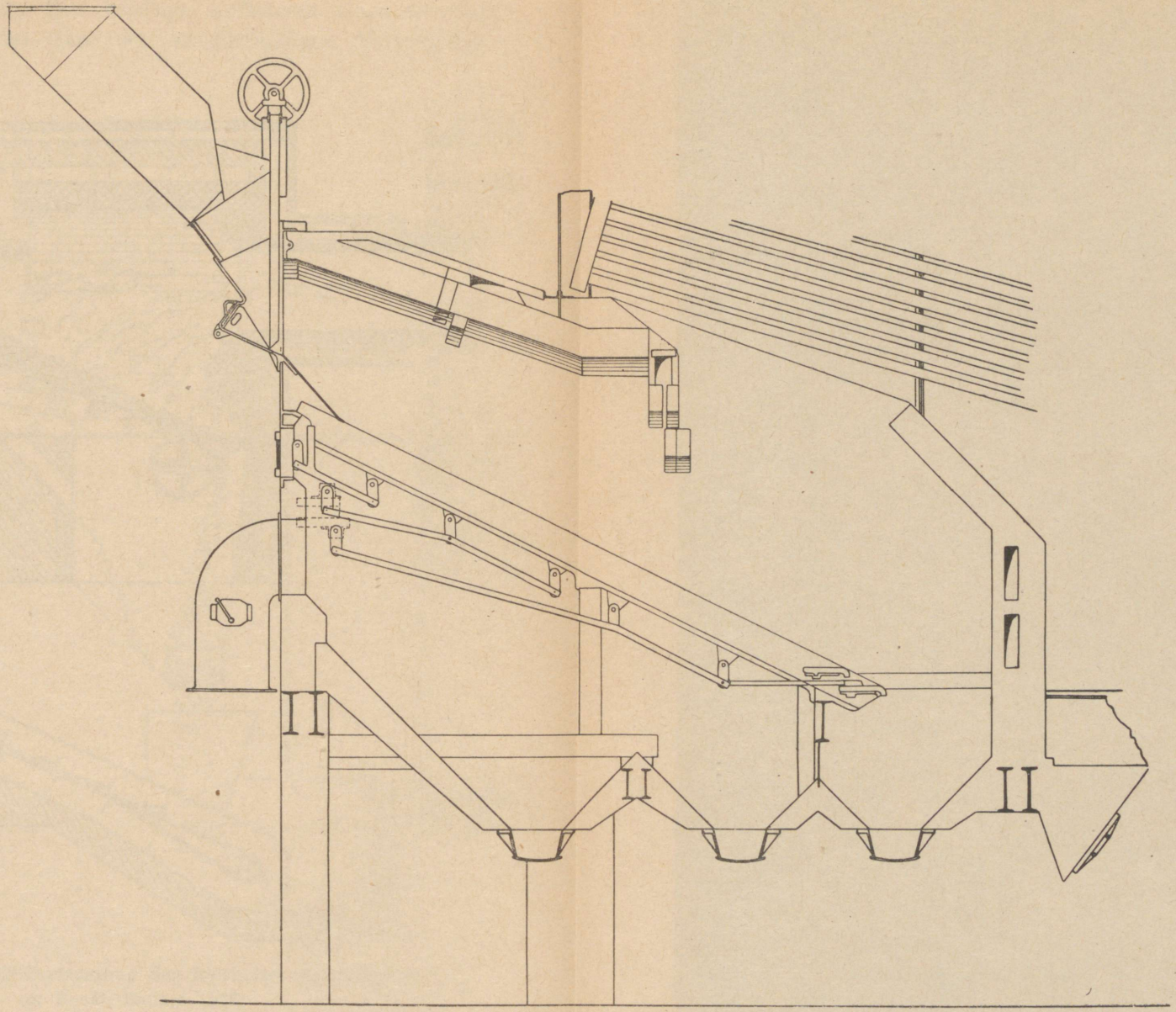


Abb. 43. Mechanische Feuerung der Revaler Städtischen Elektrischen Station (erbaut von der A/G. „Ilmarine").

Luftzutritt verbrannt. Der kräftige Luftstrom eines Gebläses saugt die Dämpfe und Gase der unvollständigen Verbrennung

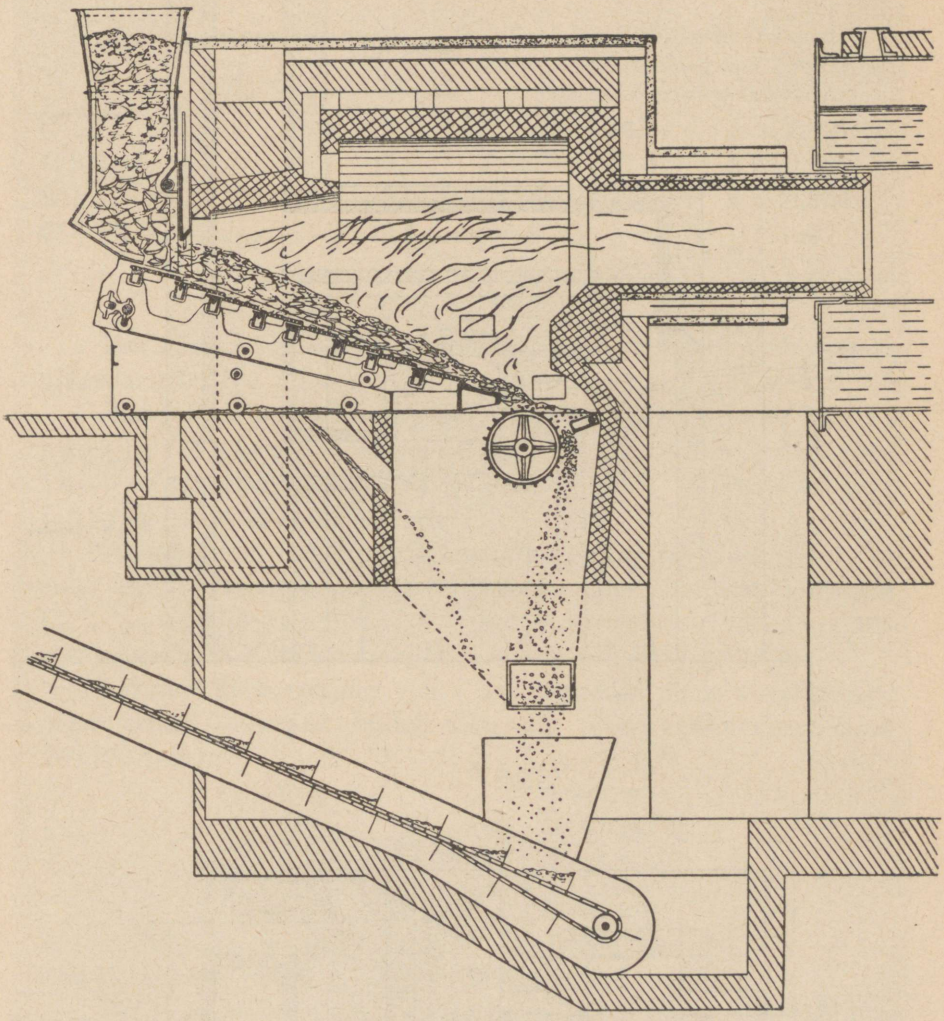


Abb. 44. Die Brennschieferfeuerung der Baltischen Baumwollspinnerei zu Reval. Bauart 1927.

aus dem linken Teil des Ofens in den eigentlichen Verbrennungsraum rechts, wo die Dämpfe nachbrennen und dabei die gewünschte hohe Temperatur erzeugt wird.

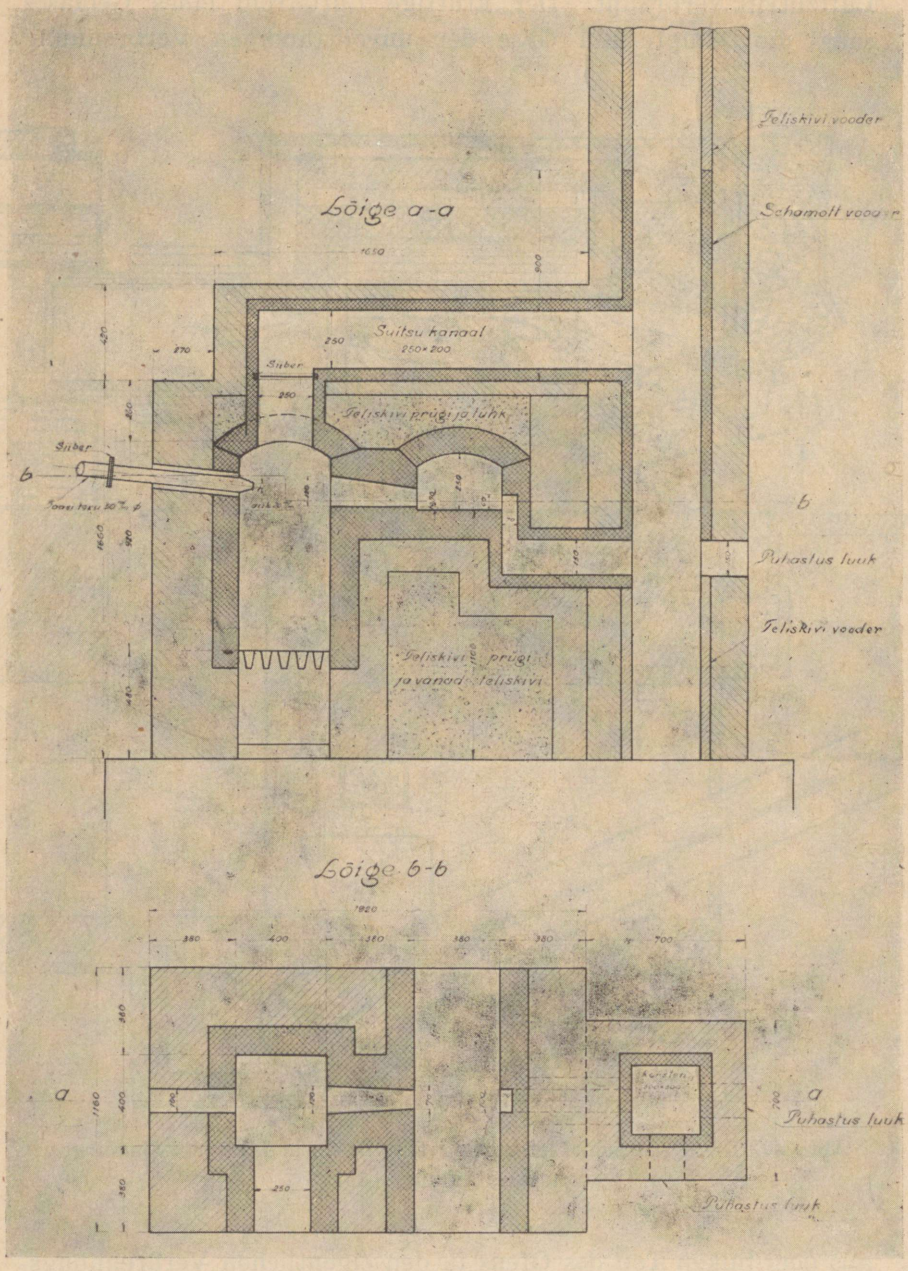


Abb. 45. Ofen mit Brennschieferverwendung für Schmiedezwecke.

Berechnung der zur theoretischen Verbrennung des reinen Kukersits erforderlichen Luftmenge.

Elementare Zusammensetzung:	%	Zahl der Kubikmeter Sauerstoff, die zur Verbrennung von 1 kg reinen Kukersits erforderlich sind:
C	76,7	12 : 22,4 = 76,7 : x x = 1,427 m³
H 9,2—1/8 0	7,8	4 : 22,4 = 7,8 : x x = 0,437 „
S	2,0	32 : 22,4 = 2,0 : x x = 0,014 „
O + Cl + N	12,1	— — —
		In Summa: . . . . 1,878 m³

Um diese Sauerstoffmenge zuführen zu können, ist an Luft erforderlich: 100 : 21 = x : 1,878; daraus ist x = 8,94 m³

Also: 1 kg reiner unverwitterter organischer Substanz erfordert zur vollständigen theoretischen Verbrennung 8,94 Kubikmeter Luft bei 0°,760 mm.

Mittels einer analogen Berechnung findet man für 1 kg einer verwitterten organischen Substanz der Zusammensetzung C . . . 71,5%; H . . . 8,2% die entsprechende Luftmenge gleich 8 Kubikmetern, d. h. um gegen 10% geringer.

Bei der Verbrennung von 1 kg normaler nicht verwitterter organischer Substanz bildet sich an Verbrennungsprodukten (0°,760 mm):

CO_2	1,427 m³
SO_2	0,014 m³
N_2 aus der Luft .	7,063 m³
	8,504 m³

und ausserdem 0,828 kg Wasserdampf.

Die prozentuale Zusammensetzung der trockenen Feuerungsgase bei der theoretischen Verbrennung wäre:

	%
CO_2 . . .	16,8
SO_2 . . .	0,2
N_2 . . .	83,0
	100,0

Wir weisen auf den verringerten Prozentsatz der Kohlensäure gegenüber dem üblichen von 21% hin, der daher rührt, dass der Kukersit reich an Wasserstoff ist, welcher, zu Wasser verbrennend, sich den Daten der Gasanalyse entzieht.

Die Verwendung dieser Zahlen zur Berechnung konkreter Fälle hat folgendermassen zu geschehen. Angenommen, es würde der Verbrennung ein Brennschiefer von folgender Zusammensetzung unterworfen:

	%
Feuchtigkeit	14
Allgemeine Asche . .	42
Organische Substanz .	44
	100

Zur theoretischen Verbrennung fordert dieser Brennschiefer eine Luftmenge von: $0{,}44 \cdot 8{,}94 = 3{,}93$ m³/kg. Heizgase entstehen: $0{,}44 \cdot 8{,}5 = 3{,}74$ m³/kg.

Berechnen wir nun die Zusammensetzung der Feuerungsgase bei verschiedenem Überschuss an Luft:

Menge der Feuerungsgase auf 1 kg reinen unverwitterten Kukersits	Luftüberschuss			
	0%	50%	100%	200%
CO_2 im m³	1,43	1,43	1,43	1,43
N_2 im m³	7,06	7,06	7,06	7,06
Luftzuschuss	—	4,97	8,94	17,88
Im Ganzen Kubikmeter	8,49	13,46	17,43	26,37
Prozentsatz von Kohlensäure in den Gasen	16,8	10,6	8,2	5,4
Prozentsatz von Sauerstoff in den Gasen	—	7,8	10,8	14,2
Prozent $CO_2 + O_2$	16,8	18,4	19,0	19,6

Das eben angeführte Berechnungsschema der Menge an Rauchgasen und ihrer prozentualen Zusammensetzung kann in Wirklichkeit durch Ausscheidung von Kohlensäure aus dem mineralischen Teil des Brennschiefers verändert werden. Um jedoch den geringen Einfluss der mineralischen Kohlensäure auf die Zusammensetzung der Rauchgase zu zeigen, wollen wir

noch einen konkreten Fall betrachten. Es werde ein Brennschiefer verbrannt von folgender Zusammensetzung:

	%
Feuchtigkeit	13
CO_2	12
Mineralische Substanz .	41
Organische „ .	34
	100

Das ist eine III. Sorte mit erhöhtem Kohlensäuregehalt. Hier müsste folglich der Einfluss der mineralischen Kohlensäure plastisch hervortreten.

	Luftüberschuss			
	Theoretisch	50%	100%	200%
Menge der Rauchgase auf 1 kg Brennschiefer	2,89 m^3	2,89 m^3	2,89 m^3	2,89 m^3
Luftzuschuss	—	1,52 „	3,04 „	6,08 „
0,12 kg mineralische $CO_2 = 0{,}61$ m^3	0,61 „	0,61 „	0,61 „	0,61 „
In Summa	3,50 m^3	5,02 m^3	6,54 m^3	9,58 m^3
Prozentsatz der mineralischen Kohlensäure in den Rauchgasen .	1,74%	1,21%	0,93%	0,64%

Beim Errechnen der Werte sieht man also, dass an mineralischer Kohlensäure in den Rauchgasen bei der praktischen Verbrennung sogar im Falle eines recht aschenreichen Brennschiefers kaum mehr als gegen 1% auftritt. In Wirklichkeit wird ihre Menge sogar noch geringer sein, da bei der Zusammenstellung der Tabelle angenommen wurde, dass die Kohlensäure vollständig aus der Asche entweicht, was natürlich nicht zutrifft. Wahrscheinlich wird ein Drittel bis zur Hälfte der mineralischen Kohlensäure in der Asche zu finden sein, so dass also in die Rauchgase nur ca. 0,5% übergeht. Diese Korrektur kann man zur Bewertung des Verbrennungsvorganges auch an den Ergebnissen der Gasanalyse vornehmen.

Bei der Berechnung der Rauchgasmenge ist es bequemer, sich eines verkürzten Berechnungsganges zu bedienen. Zuerst werden bekannte Prozente der Kohlensäure und des Kohlen-

dioxyds aufgestellt und für die entsprechenden Verbrennungszustände dann die Mengen der trocknen Verbrennungsprodukte berechnet.

Das gesuchte Volumen bei 0° und 760 mm wird sein:

$$V_C = \frac{C}{0{,}536\ (K + K_1)},$$

wobei C den Prozentgehalt an Kohlenstoff im Brennmaterial vorstellt und K und K_1 den Gehalt an Kohlensäure und Kohlendioxyd in den Rauchgasen anzeigen. Das berechnete Volumen wird sich auf Kosten der bei der Verbrennung gebildeten Wasserdämpfe vergrössern. Letztere entstehen sowohl aus dem Feuchtigkeitsgehalt des Brennmaterials, als auch durch die Verbrennung von Wasserstoff. Ihr auf 0° und 760 mm reduziertes Volumen wird sein:

$$V_H = \frac{9\,H + W}{0{,}804}$$

Die Summe der Volumina beträgt:

$$V_C + V_H = \frac{C}{0{,}536\ (K + K_1)} + \frac{9\,H + W}{0{,}804}$$

Das schon erwähnte Vorhandensein von Kohlensäure mineralischer Herkunft wird das Volumen der abgehenden Gase vergrössern. E. Malteneck hat für die Berechnung des gemeinsamen Volumens der trocknen Gase folgende Formel kombiniert:

$$V = \frac{1}{K + K_1}\left\{\frac{C}{0{,}536} + \frac{CO_2}{1{,}964}\right\} m^3$$

Bei der Zusammenstellung dieser Formel wurde angenommen, dass sämtliche in der Asche befindliche Kohlensäure aus ihr ausbrennt. Diese Annahme wird sich aber durchaus nicht immer verwirklichen lassen und darum muss man durch Analyse der Brennrückstände bestimmen, wieviel in ihnen Kohlensäure zurückgeblieben ist und wieviel entwichen ist, — wenn man nach sehr grosser Genauigkeit strebt.

A. Puksov hat eine mühsame Arbeit ausgeführt, indem er die Zusammensetzung der bei verschiedenen Luftüberschüssen entweichenden Gase und die prozentuale Zusammensetzung der Gase beim Verbrennen zu Kohlenoxyd bestimmte und berechnete. Als Ausgangsstoff benutzte er Brennschiefer von folgender

Zusammensetzung: Feuchtigkeit 14,3%; CO_2 12,8% und Mineralasche 43,5% (im trocknen Schiefer). Auf Grund seiner Daten konstruierte er nach Ostwald ein Verbrennungsdreieck, welches bei der Schätzung des Regimes der Feuerungen gute

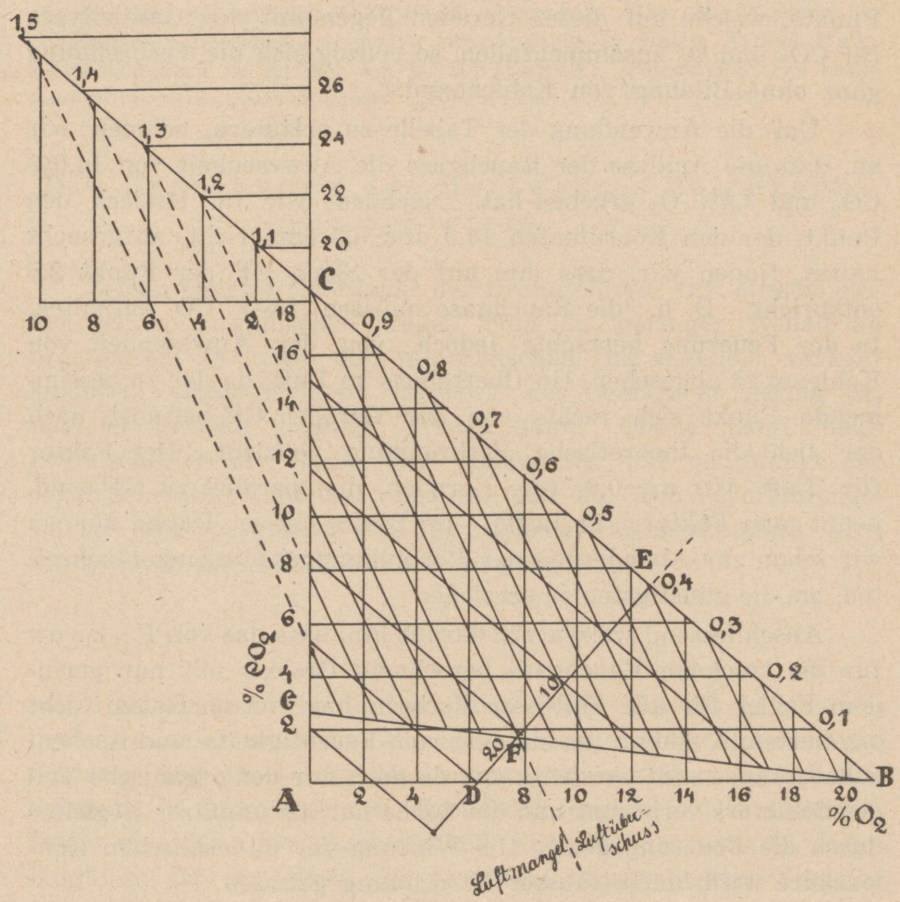


Abb. 46. Das Puksov'sche Verbrennungsdreieck.

Dienste leistet. So genügt es z. B., nach Orsat die Bestimmungen der Kohlensäure und des freien Sauerstoffs vorzunehmen, um schon nach der Tabelle von Puksov die Kohlenoxydmengen zu erhalten und ein Urteil darüber zu haben, ob die Anwesenheit von Kohlenoxyd das Resultat ungenügender Luftzufuhr oder unnormaler Verbrennungsbedingungen, wie:

niedrige Temperatur, ungenügende Vermischung der Gase usw. ist. Im Dreieck (Abb. 46) sind auf der Seite AB die in den Rauchgasen enthaltenen Sauerstoffmengen eingetragen, auf der Seite AC — die Kohlensäureprozente. Die Seite CB stellt die Linie der vollkommenen Verbrennung dar. Wenn die Ordinaten der Punkte, welche auf dieser Geraden liegen mit den Gasanalysen für CO_2 und O_2 zusammenfallen, so vollzog sich die Verbrennung ganz ohne Bildung von Kohlenoxyd.

Um die Anwendung der Tabelle zu erläutern, nehmen wir an, dass die Analyse der Rauchgase die Anwesenheit von 14,0% CO_2 und 3,3% O_2 ergeben hat. Nachdem wir im Dreieck den Punkt, der den Koordinaten 14,0 und 3,3 entspricht, aufgesucht haben, finden wir, dass ihm auf der Skala EF der Punkt 2,5 entspricht. D. h.: die Rauchgase müssen 2,5% CO enthalten. In der Feuerung herrschte jedoch, von der Anwesenheit von Kohlenoxyd abgesehen, ein Überschuss an Luft, da der zu bestimmende Punkt sich rechts von der Geraden CF befindet, nach der sich die theoretische Verbrennung vollzieht. Der Faktor für Luft ist $n = 0{,}9$ (die Geraden, die parallel zu CF sind, nennt man Faktore für Luft). Im Besitz dieser Daten können wir schon zur Abänderung der Verbrennungsbedingungen schreiten, um die günstigsten zu erreichen.

Anschliessend weisen wir darauf hin, dass das von P u k s o v für die trocknen Rauchgase berechnete Dreieck mit nur geringem Fehler für alle Fälle der Verbrennung von normalem nicht oxydiertem Kukersit, unabhängig vom Feuchtigkeits- und Aschengehalt, angewandt werden kann, da doch nur der organische Teil des Schiefers verbrennt und die Asche nur als unnützer Begleiter durch die Feuerung geht. Die Wirkung der mineralischen Kohlensäure wird hierbei ausser Berechnung gelassen.

Das P u k s o v'sche Dreieck gestattet uns auch die aus den mineralischen Teilen entstehende CO_2-Menge zu finden.

Zu diesem Zweck muss man auf der Achse AB an der durch die Sauerstoffanalyse gegebenen Stelle eine Ordinate bis zum Schneiden mit der Geraden GB errichten und vom Schnittpunkt nach links auf die Achse AC gehen, wo der CO_2-Gehalt eingetragen ist. Im oben genannten Falle erhalten wir für die mineralische Kohlensäure den Wert von 2,2%.

Literatur:

Eine ausführliche Berechnung der Verbrennung des Brennschiefers I. Sorte (Nussgrösse), mit 14,3% Feuchtigkeit und einem Aschengehalt von 56,3% im trocknen Schiefer, ist von Puksov im „Tehnika Ajakiri", November 1930 angeführt worden. Dort ist auch das genannte Dreieck der Gasanalysen nach Ostwald angegeben. Über die Wirkung der mineralischen Kohlensäuren finden sich Angaben in diesem Artikel Puksov's und auch im Artikel von E. Maltenek: „Põlevkiviküttega katlaseadete arvestuse iseäraldustest." „Tehnika Ajakiri", 1932.

Die Berechnung des Heizwertes des Brennschiefers.

Seinen Heizwert verdankt der Brennschiefer fast ausschliesslich seinem organischen Teile. Nur ein geringer Gehalt an brennbarem Pyrit, der dem mineralischen Teil angehört, verleiht letzterem einen kleinen Heizwert, der jedoch so gering ist, dass er beiseite gelassen werden kann. Somit hängt beim Brennschiefer die Grösse des Heizwertes von der Menge der organischen Substanz und von ihrer Güte ab. Die Verbrennungswärme (der obere Heizwert) des üblichen Brennschiefers wird somit durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Q_1 = aQ_0,$$

wobei Q_1 die gesuchte Verbrennungswärme der Brennschieferprobe bedeutet, a — die Menge der organischen Substanz im Schiefer und Q_0 — die Verbrennungswärme der organischen Substanz in der gegebenen Brennschieferprobe. Die Grösse a findet man aus dem Aschengehalt der Analyse; was Q_0 anbelangt, so ist ihr Wert für normalen, unverwitterten Schiefer eine ebenso konstante, unveränderliche Grösse, wie es die elementare Zusammensetzung und die anderen Eigenschaften reiner organischer Substanz sind. Im Einklang mit dem früher Gesagten (Seite 48) beträgt sie 8900 cal. Die Bestimmung der unbekannten Verbrennungswärme der Substanz wird somit auf die einfachen Bestimmungen der Feuchtigkeit und des Aschengehaltes zurückgeführt, falls der Schiefer unverwittert ist. Nehmen wir an, die Analyse habe in der Probe 15% Feuchtigkeit und 50% Asche in der Trockensubstanz ergeben.

Dann hat die Probe folgende prozentuale Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	15%
Asche 50 · 0,85	42,5%
Org. Substanz aus der Differenz	42,5%
	100,0

Die Verbrennungswärme dieser Probe ist:
8900 · 0,425 = 3782 cal/g. Der Heizwert für reine organische Substanz ist gleich 8400 cal. Für den oben genannten Fall des Schiefers beträgt er

$$8400 \cdot 0{,}425 - 15 \cdot 5{,}86 = 3482 \text{ cal.}$$

Es ist gar nicht notwendig eine direkte kalorimetrische Bestimmung auszuführen. Die Grösse 8900 ist soweit zuverlässig bestimmt worden, dass sie als Grundlage genauer Berechnungen dienen kann. Dafür muss der Gehalt an Feuchtigkeit und besonders an Asche mit möglichster Sorgfalt und Genauigkeit nach den für die Brennschieferanalyse ausgearbeiteten Methoden bestimmt werden. Im Falle eines verwitterten Brennschiefers ist es unmöglich, den genauen Heizwert voraus zu berechnen, da die Verwitterungsstufe verschieden sein kann. Man muss sich mit einem annähernden Werte der gesuchten Grösse begnügen oder aber die direkte kalorimetrische Bestimmung vornehmen. Die Verwitterung setzt, selbstverständlich, den Heizwert der Substanz herab.

Der grossen Praxis der Järve'schen Gruben nach kann man behaupten, dass im feinen erdigen, durch Tagebau gewonnenen Schiefer die Verbrennungswärme bzw. der Heizwert der reinen Substanz nicht mehr als um 10% herabgesetzt ist. Man kann natürlich in den Gruben einzelne kleine Strähnen mit 7000 Kalorien finden, doch haben diese keinen merklichen Einfluss auf den allgemeinen Charakter der Ausbeute.

Bei der Auswertung der Verbrennungswärme und des Heizwertes des Brennschiefers wurde so vorgegangen, als ob in der Asche keine Spur von Karbonaten vorhanden wäre, was aber den Tatsachen nicht entspricht. Die Asche enthält sogar beträchtliche Mengen von Karbonaten und nun könnte es scheinen, als ob dadurch ein Fehler in der Berechnung entstehen müsste [1]).

[1]) N. Gerassimov. „Põlevkivi küttevääртus." Tehnika Ajakiri. 1933. Nr. 11/12.

Dies ist jedoch nicht der Fall. Obgleich die Karbonate in den praktischen Feuerungen teilweise immer dissoziieren und dazu auch einer gewissen Wärme benötigen, so verlaufen doch parallel zu dieser wärmeabsorbierenden Reaktion andere Reaktionen, die exotherm sind, wie z. B. die Oxydation des Pyrits zu Eisenoxyden, die stark exotherme Reaktion der Gipsbildung, Ca-Silikatbildung usw.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 43 \text{ cal}$$
$$2\,FeS_2 + 70 \text{ cal} \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2$$
$$\left\{\begin{array}{l} CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \\ CaSO_3 + O \rightarrow CaSO_4 \end{array}\right.$$
$$CaO + SO_2 + O \rightarrow CaSO_4 + 116{,}3 \text{ cal}$$
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 94 \text{ cal}$$
$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + 33 \text{ cal}$$

Dieser Umstände wegen, die bei den kalorimetrischen Verbrennungen in der Bombe deutlicher zu ersehen sind, haben wir in der Praxis und im Laboratorium auf die Berücksichtigung der Dissoziationswärme der Karbonate verzichtet [1]).

Der mittlere Heizwert des unverwitterten Schiefers den Sorten nach ist folgender:

I. Grobstückige Sorte.

Feuchtigkeit 11—15%. Asche im trocknen Schiefer gegen 50%. Verbrennungswärme gegen 3900 cal/g. Heizwert gegen 3700 cal/kg.

I^b Sorte.

„Nussschiefer" bei Benutzung der Siebe von 16×16 und 40×40 mm erhalten. Feuchtigkeit 12—16%. Asche im trocknen Schiefer gegen 58%. Verbrennungswärme gegen 3400 cal/g. Heizwert gegen 3200 cal.

---

[1]) Über die verschiedenen Reaktionen zwischen den Aschenbestandteilen berichtet Iw. Trifonov in der „Brennst. Chemie", 1932, 328. (Das Problem der Schwefelverteilung bei der Verbrennung der Kohle). Nach ihm verläuft die Reaktion $2\,CaO + 2\,SO_2 + O_2 = 2\,CaSO_4$ nicht direkt so, sondern über die Zwischenreaktionen $CaO + SO_2 = CaSO_3$ und $CaCO_3 + SO_2 = CaSO_3 + CO_2$. Oberhalb 650° findet noch folgende Reaktion statt: $4\,CaSO_3 = 3\,CaSO_4 + CaS$; oberhalb 850°: $3\,CaSO_4 + CaS = 4\,CaO + 4\,SO_2$.

III. Sorte.

Schieferklein des Siebes 16 × 16 mm. Feuchtigkeit 15—25%. Asche im trocknen Schiefer 60%. Verbrennungswärme gegen 2900 cal/g. Heizwert gegen 2700 cal.

Was die Verdampfung im Kessel anbelangt, so kann man im Allgemeinen annehmen, dass je nach der Güte der Feuerung ein Brennschiefer I. Sorte 3—4fache, der I^b Sorte 2,5 bis 3fache und Brennschiefer III. Sorte 2—2,8fache Verdampfung erzeugt.

Literatur:

J. Lorens. Katsed põlevkiviga raudteel. E. Tehnika Seltsi Ajakiri, 1921, 15 Apr.

E. Pezold. Kodumaa põletisainete kalorimeetriliste küttevääртuste määramised. E. Tehn. S. Ajakiri, 1922, Juni.

С. Семашко. Сжигание сланцев в топках паровых котлов. Ж. Гор. Сланцы. 1932. № 1.

„ Новое топочное устройство. Ж. Гор. Сланцы 1932. № 4.

„ Сжигание волжских сланцев в пылевидном состоянии. Ж. Гор. Сланцы, 1932. № 3.

„ Опыт сжигания савельевских низкосортных сланцев в пылевидном состоянии и использование золы для производства кирпича на Саратовском силикатном заводе. Ж. Гор. Сланцы, 1933.

П. Соловьев. Топки для сжигания сланцев. Сборник „Горючие Сланцы", 1932.

A. Markson. Mõned arvestused elektrijaama majanduslise projekteerimise kohta. Tallinn, 1931.

I. Verus. Uuendustest soojusmajanduse alal meie tööstusettevõtetes. „Tee ja Tehnika", 1929. Nr. 6.

E. Maltenek. Diagramme põlevkivi suitsu jaoks. Tehn. Ajak. 1934, 9.

Kapitel IX.

Analyse des Brennschiefers.

Die Laboratoriumsuntersuchung des Brennschiefers zu technischen Zwecken beschränkt sich vorläufig auf die Bestimmungen der Feuchtigkeit, des Aschengehalts und der Ölausbeute. Seine übrigen Eigenschaften bleiben gewöhnlich unbeachtet, weil keine direkte Notwendigkeit zu ihrer Kenntnis vorliegt. Im Folgenden werden wir dennoch die Methoden der kalorimetrischen Verbrennung und der Elementaranalyse berühren, da man sich mit diesen Bestimmungen immerhin häufiger zu beschäftigen hat und weil bei ihnen Besonderheiten vorkommen, deren Kenntnis erforderlich ist.

Die Probenentnahme.

Die Probenentnahme von feinem Brennschiefer dritter Sorte ist nicht schwierig und bedarf keiner näheren Erörterung, wogegen die richtige Entnahme einer mittleren Probe von stückigem Brennschiefer erster Sorte aus Lagern oder Waggons nicht so leicht ist. Der Brennschiefer ist nämlich nicht homogen. Er besitzt eine aschenärmere Schicht E und eine aschenreiche Schicht D. Ausserdem finden sich in jeder Schicht bituminöse Kalkkonkretionen, die man an der Förderstelle wohl zu entfernen versucht, die aber teilweise dennoch im Fördergut, besonders in den grossen Stücken, verbleiben. Nimmt man aus einem Waggon einige einzelne Stücke als Probe, so kann man zufällig an einen Brocken der besten E-Schicht oder an ein konkretionsreiches Stück geraten. Die Analysenresultate sind in beiden Fällen vollkommen verschieden. Man muss also versuchen, die aus Obigem sich ergebende Irrtumsmöglichkeit durch die Wahl einer grösseren Probemenge zu verringern. Es verbietet sich, als Probe nur die bequemen Stücke von mittlerer Grösse

zu wählen, denn jede Stückgrösse hat ihren eigenen, bestimmten Aschengehalt, der von der Förderungsart abhängig ist. Zum Beispiel enthält der im Tiefbau durch Sprengung gewonnene Brennschiefer von etwa Nussgrösse ziemlich viel feinen Kalkstaub, welcher in den grösseren Stücken fehlt, aber den Aschengehalt der nussgrossen Brennschiefersorte steigert. Noch mehr Mineralstaub enthält die dritte Sorte, welche von den Sprengstoffen fein zertrümmert wird. Bei der Probenentnahme darf also keine bewusste Wahl gelten, sondern bei der Verladung oder Ausladung der Waggons muss z. B. jede 20. Schaufel voll auf einen Haufen zur nachträglichen Durchmischung und Probenentnahme geworfen werden.

Je kleiner die Korngrösse ist, desto sicherer ist die Probe eine mittlere. Eine Probenentnahme aus den Waggons mit dem Probebohrer nach der in Koksfabriken gebräuchlichen Methode ist für den Brennschiefer ausgeschlossen: die Grösse der Stücke erlaubt das nicht. Ausserdem sind noch heute für den Brennschiefertransport die unbequemen, geschlossenen gewöhnlichen Frachtwagen in Gebrauch, die mit Brennschiefer bis zu 1,2 m Höhe gefüllt sind und wo das Operieren mit einem langen Probenentnahmerohr unmöglich ist. Aus demselben Grunde kann wegen mangelnden Raumes auch mit dem Spaten aus einem fertig geladenen Waggon keine richtige Probe entnommen werden, abgesehen davon, dass eine solche Probenentnahme viel Zeit beanspruchen würde.

Wenn eine Probe vor der Abfertigung des Brennschiefers aus der Grube genommen werden soll, so bleibt nichts anderes übrig, als von den auf der Verladeplattform liegenden Haufen Proben vor dem Verladen zu entnehmen oder beim Einschaufeln in den Waggon in danebengestellte Kasten in bestimmten gleichen Abständen einen Spaten voll zur Probenentnahme abzuwerfen. Da aber der Brennschiefer nicht gleichmässig ist, ist immerhin auch bei dieser Weise der Probenentnahme die Garantie für einen absoluten Durchschnittswert der Probe nicht gross. Dieser Schwierigkeiten wegen schwanken auch die Analysenresultate für die einzelnen Waggonladungen in Abhängigkeit davon, wieviel Stücke aus den einzelnen Waggons in die Probe gerieten und zu welcher Schicht sie gehörten. Sicherer sind schon die Analysenmittelwerte einer ganzen Woche und noch sicherer die Mittelwerte eines Monats. Die Ausführung einer

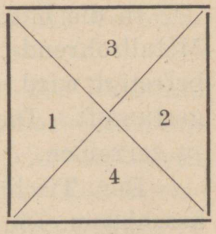
Analyse und die Wertung des Brennschiefers nach den Proben von den einzelnen Waggonladungen I. Sorte ist zu sehr dem Zufall und dem Irrtum unterworfen.

Für die Probenentnahme ist bei uns folgende Vorschrift erlassen:

Von jedem Waggon müssen während des Verladens ungefähr 35 kg zur Probe entnommen werden. Bei der Probenentnahme während des Verladens darf nicht gewählt werden, von wo ein Stück entnommen wird, sondern es muss von der Schaufel voll, die gerade in den Waggon geworfen werden soll, die Hälfte oder ein Viertel entnommen werden. Vorzuziehen ist häufiger, aber weniger auf einmal zu nehmen, dann erhält man am sichersten eine mittlere Probe. Wenn auf eine offene Plattform verladen wird und wenn das Wetter regnerisch ist oder wenn es schneit, muss der Kasten mit dem Probematerial in eine geschützte, trockne Ecke des Waggons gestellt werden. Weist der zu verladende Brennschiefer sehr grosse Stücke auf, so müssen die Stücke zur Probenentnahme zerkleinert und geteilt werden. Die Grösse der Stücke, die in die einzelnen Probekasten kommen, muss etwa 0,2—0,5 kg betragen, das macht etwa 50—60 Stück Brennschiefer in jedem Probekasten.

Wenn das Verladen in den Zug beendet ist, wird der Inhalt aller Probekasten aus den einzelnen Waggons an einem Ort zusammengeschüttet und man schreitet zur Entnahme einer einzigen Mittelprobe. Dazu muss der ganze Haufen gründlich und zu wiederholten Malen in allen Richtungen und von unten nach oben durchgeschaufelt werden, bis man annehmen kann, dass der aus sämtlichen Probekasten zusammengeschüttete Inhalt vollkommen gleichmässig vermischt ist.

Nun wird aus dem Material eine quadratische Fläche (siehe nebenstehende Zeichnung) gebildet und durch Diagonalen in 4 Teile geteilt. Zur Weiterverarbeitung werden die Teile 1 und 2 oder 3 und 4 genommen, während das Übrige zurück auf die Plattform gebracht wird. Die genommene Menge (Teil 1 und 2 oder 3 und 4) wird zerkleinert und wiederum in derselben Weise quadratisch eingeteilt. Die hiervon genommenen Teile werden wieder kleiner gestampft, bis die Stücke etwa die Grösse kleiner Äpfel erreicht haben, und das Material wird mit Hilfe der Quadrate solange in gleicher Weise weitergeteilt, bis ein



einziger Kasten voll endgültiger Probe übrigbleibt. Diese Menge wird im Mörser bis auf Erbsengrösse zerstampft und wiederum auf dem Quadratwege soweit geteilt, bis 8 kg Probe übrigbleiben, die in einer Blechdose ins Laboratorium geschickt werden.

Jedem Kasten oder jeder Dose, die ins Laboratorium geschickt werden, muss ein deutlich geschriebener Zettel beiliegen, der folgende Angaben aufweist: Gruben- oder Ladeplattformnummer, Sorte, Waggonnummer und Versandziel des Brennschiefers.

Die auf diese oder ähnliche Weise entnommene Probe muss möglichst schnell zu einer für die Analyse tauglichen Feinheit verarbeitet werden, damit inzwischen keine Feuchtigkeit verdampfen kann, und dann in ein dichtschliessendes Glas- oder Blechgefäss gebracht werden.

Für die erste Zerkleinerung des Probenmaterials ist auf der Verladeplattform ein geschlossener, ungeheizter Raum vorhanden, wo ein grosser Stampfmörser, ein Zerkleinerungs- und Mischtisch, wie auch kleinere Mörser und Siebe zur Verfügung stehen. Die Form und Grössenverhältnisse von Mörser und Pistill sind aus den Abbildungen 47 u. 48 zu ersehen.

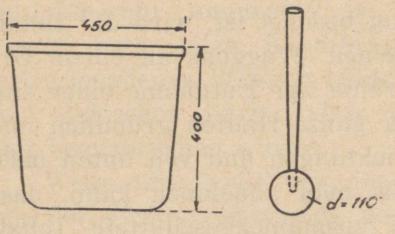


Abb. 47. Grosser Stampfmörser mit Pistill zur Zerkleinerung von Probebrennschiefermaterial.

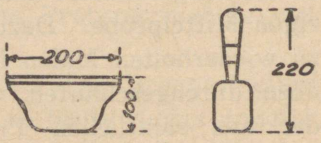


Abb. 48. Kleinerer Mörser mit Pistill mit derselben Bestimmung wie auf Abb. 47.

In die mit einer Schraube versehene Pistillöffnung wird ein Metallrohrende eingeschraubt, an das noch ein Holzstiel als Griff befestigt wird. Im grossen Mörser werden die grossen Stücke gestampft. Die kleinen Mörser dienen dazu, das Material fein zu zerreiben.

Der Tisch ist aus starkem Holz und mit dickem Blech beschlagen. Die Platte hat ringsherum einen Rand, der an einer Ecke unterbrochen ist — durch diese Pistillöffnung wird das überschüssige Material abgeschoben.

Das Zerkleinerungsschema ist in der oben angeführten Vorschrift festgelegt.

Bei der Probenentnahme aus einer hohen Lagerstelle muss zwecks Feststellung ihres Wertes noch die Verschiedenheit der Schichten im Auge behalten werden; wenn beim Abladen an der Lagerstelle das Ladegut von oben nach unten gerollt ist, — zum Beispiel, wenn der Zug über das Lager geführt hat und das Abladen durch Auskippen der Waggons über dem Lagerraum bewerkstelligt wurde, so liegen die grösseren und schwereren, d. h. die aschenreicheren Stücke unten und an den Rändern des Lagerhügels, weil sie, begreiflicher Weise, weiter rollen als die leichten und an der Spitze und an den Seiten des Lagerhügels nicht haften bleiben können. Daher ist der Wert des Materials im Lagerhügel oben besser — unten schlechter. Von einem solchen Lager muss die Probe also von der Spitze, aus der Mitte und unten von den Seiten und vom Grunde genommen werden.

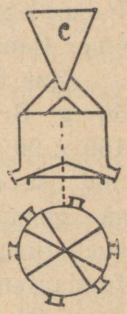


Abb. 49. Apparat zur Probenentnahme nach N. Potter.

Zur Herstellung einer mittleren Probe aus grösseren Schiefermengen empfiehlt sich die Verwendung eines Probenehmers, wie z. B. der „Kaskaden-Probenehmer“ von N. Potter („Brennstoff-Chemie 1933, 477“) (Abb. 49).

Bestimmung der Feuchtigkeit im Brennschiefer.

Zwei Arten von Feuchtigkeitsbestimmung sind zu unterscheiden: die technische und die analytische. Die erstere Art besteht in der täglichen serienmässigen Kontrolle des Brennschiefers durch den Förderer, das Kraftwerk, die Ölfabrik usw.; die zweite in der Feuchtigkeitsbestimmung für Laboratoriumszwecke bei der Elementaranalyse, bei kalorimetrischen Verbrennungen usw.

Im ersten Falle entspricht die Genauigkeit der Resultate der allgemeinen Genauigkeit der übrigen Manipulationsbestimmungen, wie zum Beispiel jener der Entnahme einer mittleren Probe, und kann natürlich nicht hervorragend sein. Aus stückigem Brennschiefer in Waggons, Lagern oder Haufen gelingt es auf keine Weise mittlere Proben so zu entnehmen, dass bei zwei Analysen Analysenwerte bis auf 0,1% übereinstimmen. Schon

eine Übereinstimmung von 0,5% ist als durchaus befriedigend anzusehen. Deswegen sollten auch die übrigen Analysenwerte, wie Feuchtigkeits- und Aschengehalt, nur bis zu einer Genauigkeit von 0,1% angegeben werden, wobei auch dieses Zehntel bei einer Wiederholung der Analyse selten übereinstimmend zu erhalten ist. Technische Analysen, deren Werte mit einer Genauigkeit von 0,01% angegeben werden, sind als ein Produkt von Unerfahrenheit oder mathematischem Unverständnis zu werten.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Feuchtigkeit muss jedoch mit der grössten Sorgfalt bis zu einer Genauigkeit von 0,01% ausgeführt werden.

Zur technischen Bestimmung der Feuchtigkeit wiegt man 50 g Brennschiefer in einer niedrigen Metallschachtel von 150 × 90 × 20 mm ab. Die Schachtel selbst wiegt 40—50 g und ist aus dünnem Kupferblech hergestellt und vernickelt; sie gewinnt dadurch ein sauberes Aussehen und bewahrt es auch für Jahre. Die Schachteln sind durch eingestanzte Zahlen fortlaufend numeriert. Eine Serie solcher Schachteln wird in einen Ofen mit den Ausmassen von wenigstens 25 × 25 × 30 cm gestellt und bleibt darin für die Dauer von 1,5—3 Stunden, je nachdem das zu untersuchende Material zur trocknen I. Sorte oder zur feuchten III. Sorte gehört. Der dazu erforderliche Thermostat lässt sich aus Blech leicht selbst herstellen und mit Asbest gegen Wärmeverlust isolieren. Als Heizung kann man 50-Watt-Heizlampen mit Kohlefaden verwenden. Es ist jedoch unbedingt notwendig, den Boden der Schachteln vor der unmittelbaren Ausstrahlung der Lampen und damit vor Überhitzung durch Einsetzen eines gelochten, zweiten Bodens zu schützen.

Die Proben für die Feuchtigkeitsbestimmung werden dem Laboratorium in geschlossenen Burken oder Flaschen zugestellt und zwar bis zu einer Korngrösse zerkleinert, die ein Sieb mit 4 Öffnungen pro cm^2 passiert. Dieser Grad von Zerkleinerung muss unbedingt schon auf der Stelle der Probenentnahme herbeigeführt werden. Er genügt zur Feuchtigkeitsbestimmung, ist aber für die weitere Aschenanalyse nicht ausreichend. Für diese letztere muss die Probe unbedingt bis zu einer Korngrösse zerkleinert werden, die sich durch ein Sieb mit 900 Öffnungen im cm^2 sieben lässt. Bei Nichtbeachtung dieser Bedingung werden die Analysenwerte infolge des Vorhandenseins grösserer Kalksteinbrocken in der

Probe erheblich voneinander abweichen. Vor dem Verreiben muss die Probe aber getrocknet werden, — damit beginnt also der Gang der Analyse im Laboratorium.

Wenn es nicht notwendig ist, einen Teil des analysierten Materials aufzubewahren, so kann man auch weniger als 50 g trocknen. Das Aufwiegen des Brennschiefers vor und nach dem Trocknen geschieht auf der technischen Waage, was einen Zeitgewinn bedeutet.

Nach dem Trocknen im Thermostat verbleibt in einer Probe stückigen Brennschiefers noch 0,2—0,5% in einer Probe feinkörnigen Brennschiefers der III. Sorte noch 0,5—1,0% hygroskopische Feuchtigkeit. Eine Probe bis zur absoluten Trockenheit bringen zu wollen ist nicht tunlich, da sie dann gierig Feuchtigkeit anzieht.

Bei genauerer Arbeit bestimmt man die hygroskopische Feuchtigkeit ergänzend an einer Gewichtsmenge von 10 g oder 1 g auf einem Uhrglas. Bei serienmässigen Kontrollbestimmungen kann man die Hygroskopie der Substanz als Konstante betrachten und mit 0,5% bewerten, womit man sehr viel Zeit erspart. Ebenso wie bei den Gewichtsmengen für Feuchtigkeitsbestimmungen sollte man auch für Aschen- und CO_2-Analysen keine zufälligen Mengen nehmen, sondern immer die gleichen fixierten runden Mengen: für Feuchtigkeitsbestimmung — 50 g; für Aschenbestimmung — 1 g, für Kohlensäurebestimmung — 0,5 g usw. Dieser Kunstgriff verkürzt die für Berechnungen aufgewandte Zeit ausserordentlich und verhütet Zufallsversehen beim Eintragen der Daten.

Die getrocknete Probe wird dann dem Zerkleinern und Verreiben unterworfen als Vorbereitung für die Versuche der Aschen-, Hygroskopie- und CO_2-Bestimmungen. Ein Teil wird, um eventuell eine spätere Kontrolle vornehmen zu können, im Archiv aufbewahrt.

Die Xylolmethode der Feuchtigkeitsbestimmung.

Diese Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Brennschiefer ist, wenngleich sie sehr genau ist, zur technischen Analyse doch wenig geeignet, da sie eine Extraprobe der Substanz erfordert, die für eine nachherige Aschenbestimmung untauglich

wird. Darum ist es zweckmässiger, sich des Trocknens im Thermostat zu bedienen, weil die so behandelte Probe weiter zerkleinert und zur Aschenbestimmung verwandt werden kann. Im Folgenden sei ein Vergleich der Resultate der Xylolmethode mit den durch Trocknen im Thermostat und im Vakuum erhaltenen Werten gegeben.

Feuchtigkeits-%, gemessen:

Dauer des Trocknens:	im Thermostat bei 105° C, Gewichtsmenge 16,6626 g	mit Xylol, Menge 25 und 50 g	im Vakuum 10 mm Hg. bei 60° C Menge 6,45 g
2 Std.	9,18	9,12	9,10
3 „	9,15	9,12	9,15
5 „	9,11		9,12

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, geben alle drei Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung praktisch gleiche Resultate. Man merkt nur, dass im Thermostat sich schon nach zwei Stunden eine gewisse geringe Gewichtszunahme zeigt. Dabei darf nicht vergessen werden, dass die Dauer des Verbleibens der trocknen Proben im Exsikkator auch von Einfluss ist [1]). In unserem Falle wurden alle Proben nach 1½ Std. gewogen.

Die Schnellbestimmung der Feuchtigkeit nach der Dielektrizitätskonstante ist auf Brennschiefer noch nicht angewandt worden, da die Notwendigkeit einer so grossen Schnelligkeit nicht vorlag und der Brennschiefer für den weiteren Gang der Analyse sowieso getrocknet werden muss.

Die gewichtsanalytische Methode der Feuchtigkeitsbestimmung wird mit kleineren Gewichtsmengen und bis zu 0,01% Genauigkeit ausgeführt. Wenn das Material nach dem Trocknen einer weiteren Bearbeitung unterliegen soll, so muss das Trocknen mit hohem Vakuum bei 60° C durchgeführt werden; handelt es sich aber nur um die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts allein, so genügt Trocknen im Thermostat bei 105°. Die Gewichtsmenge von 1 g wird auf einem Uhrglas im Thermostat bei 105° eine Stunde lang getrocknet und die gefundene Feuchtigkeit als Korrektur beim Hauptversuch in Betracht gezogen.

[1]) S. Tabelle, auf Seite 22.

Methoden zur Bestimmung des Aschengehalts im Brennschiefer.

Unter wirklichem Aschenprozent verstehen wir diejenige Menge an Mineralen, die in trocknem Brennschiefer vor dem Glühen enthalten ist. Bei der Aschenbestimmung wird die organische Substanz durch Glühen entfernt und im Rückstand verbleibt die mineralische Substanz, doch vollzieht sich dabei unvermeidlich auch eine gleichzeitige Veränderung der letzteren. Pyrit z. B. zersetzt sich, wird anfangs reduziert und erst später oxydiert; Sulfate werden zersetzt; Sulfide werden oxydiert; Konstitutions- und Hydratwasser der Silikate wird verflüchtigt; zweiwertiges Eisen geht teilweise in dreiwertiges über usw. Alle diese gleichzeitigen Veränderungen führen dazu, dass der Glührückstand seiner Menge nach grösser oder geringer sein kann als der ursprüngliche, wirkliche Aschengehalt. Die Aufgabe des Analytikers besteht daher im Auffinden einer Bestimmungsmethode, die es ermöglicht, dem wirklichen Aschengehalt am nächsten zu kommen. Die genaue Ermittelung des Aschenprozentes, besonders in Schiefern mit hohem Aschengehalt, ist äusserst wichtig, da die Abschätzung eines geringen Gehalts von organischer Substanz unter einer unrichtigen Aschenbestimmung stark leidet und bei der Ausführung von Elementaranalysen ein verzerrtes Bild der elementaren Zusammensetzung liefern würde. Es gibt keine wahrheitsgetreue Elementaranalyse ohne richtige Bestimmung des Aschengehalts, ebenso wie es keine richtige Einschätzung der Güte einer Kesselanlage ohne richtige Bestimmung des Aschengehalts des Brennstoffes und des Brennrückstandes gibt. Dadurch gewinnt die Ausarbeitung günstigster Methoden zur Bestimmung des Aschengehalts neben dem Interesse fürs Laboratorium auch grösste Bedeutung für die praktische Technologie.

An zwei Beispielen seien die Folgen richtig und unrichtig bestimmten Aschengehalts erläutert:

1. Angereicherter Diktyonemaschiefer mit einem Aschengehalt zu 69,32% ergab folgende Daten der Elementaranalyse:

C . . 66,7%; H . . 7,8%; O + S + N . . . 25,5%.

Die Verbrennungswärme des angereicherten Brennschiefers betrug 2223 cal, umgerechnet auf reine organische Substanz

7262 cal. Die Berechnung der Verbrennungswärme aus den Daten der Elementaranalyse theoretisch nach Dulong ergab 7010. Die Differenz von 252 cal liegt vollkommen in den Grenzen des Zulässigen.

II. Derselbe Brennschiefer zeigte unangereichert in einem anderen Laboratorium 83,55% Aschengehalt. Die Elementaranalyse ergab:

C . . . 61,4%; H . . . 7,18%; O + S + N . . . 31,4%;

Die Verbrennungswärme betrug 1260 cal, was auf reine organische Substanz berechnet 8760 cal ausmacht. Nach Dulong ergeben sich 6384 cal. Die Differenz von 2396 cal ist unzulässig gross und deutet auf einen übermässig gross gefundenen Aschengehalt und den daraus sich ergebenden Fehler in den berechneten Daten der Elementaranalyse hin.

Dass die Verbrennungen im Verbrennungsofen selbst gleich und in beiden Fällen richtig waren, zeigt das Verhältnis C : H. Es ist von der Grösse des Aschengehalts unabhängig und wie im ersten, so im zweiten Falle gleich 8,55. Wenn trotz der richtigen Durchführung der Elementaranalyse die Werte für die Zusammensetzung der organischen Substanz in beiden Laboratorien nicht übereinstimmen, so liegt die Ursache ausschliesslich in der unrichtigen Bestimmung des Aschengehalts in einem der Laboratorien.

Übrigens würde sich auch die von uns gefundene elementare Zusammensetzung des Diktyonemaschiefers anders ergeben haben, wenn ihrer Berechnung der im Schiffchen des Verbrennungsofens gefundene Aschengehalt zugrunde gelegt worden wäre. Dieser betrug nämlich 70,28%, während das Glühen einer anderen Probe im Tiegel 69,32% ergab. Die elementare Zusammensetzung wäre dann folgende:

Bei richtigem, im Tiegel gefundenem Aschengehalt von 69,32%:		Bei dem im Schiffchen gefundenen Aschengehalt von 70,28%:	
C	66,7	. . . . .	68,9
H	7,8	. . . . .	8,0
O + S + N	25,5	. . . . .	23,1
	100,0		100,0

Ein zweites Beispiel: Untersucht wurde eine Probe Kukersit aus der Schicht B.

Im Brennschiefer fand sich in %:

CO_2	15,0
Mineralasche	42,0
Organische Substanz . .	43,0
	100,0

Ölausbeute	30,2%
Verbrennungswärme	4050 cal

Auf reine organische Substanz berechnet:

Ölausbeute	70,3%
Verbrennungswärme	9774 cal

Dieses ist eine der früheren Analysen unseres Laboratoriums, im Jahre 1922 ausgeführt. Jetzt, wo es uns bekannt ist, dass die Verbrennungswärme der reinen organischen Substanz im Brennschiefer 8900 cal beträgt, müssen wir gleich zugeben, dass damals zuviel Asche gefunden worden sein muss, woraufhin auch die Ölausbeute, berechnet auf organische Substanz, sich so überaus gross — 70,3% — herausstellte. Umgekehrt, aus dem kalorimetrischen Wert 4050 cal berechnet, ergibt sich für die organische Substanz

$$\frac{4050 \cdot 100}{8900} = 46\%$$

an Stelle von 43%. Berechnet man jetzt mit dem neuen Wert 46% die Ölausbeute auf organische Substanz, so erweist sie sich zu 65,6%, d. h. gerade so hoch, wie sie sein darf. Der Ausbeutewert 70,3% war fehlerhaft und übertrieben gross infolge des unrichtig bestimmten Aschengehalts.

Betrachten wir jetzt die Methoden zur Bestimmung des Aschengehalts.

I. Die gewöhnliche technische Methode.

Der Grundgedanke dieser Methode ergibt sich aus Folgendem:

Der allgemeine Aschengehalt stellt die Summe des nach dem Glühen verbliebenen Mineralrückstandes mit der volumetrisch bestimmten Kohlensäuremenge dar.

a) Bestimmung des Mineralrückstandes (Asche).

In einem tarierten Tiegel werden genau 1,000 g vorher getrockneter Substanz gewogen und auf einem Teclu-Brenner oder im elektrischen Ofen geglüht. Falls das in letzterem Ofen geschieht, so ist noch eine Ergänzungsbestimmung erforderlich, um eine Korrektur wegen der in der Asche verbliebenen Kohlensäure vorzunehmen. Als Kontrolle für ein genügendes Durchglühen, sowohl die Temperatur als auch die Dauer betreffend, dient der Gehalt an in der Asche zurückbleibender Kohlensäure. Temperatur und Dauer des Glühens müssen so gewählt sein, dass in der Asche nicht mehr als 0,5% CO_2 zurückbleiben.

Da dieser Gehalt aber nicht konstant ist und manchmal bis auf 1% steigt, so ist noch eine ergänzende Bestimmung dieser Kohlensäure nötig.

Weiterhin muss eine Korrektur betreffs des Feuchtigkeitsgrads der Substanz vorgenommen werden, da der Aschengehalt auf absolut trocknen Schiefer angegeben wird. Gewöhnlich verbleibt nicht mehr als 0,5% Feuchtigkeit in der Substanz, welcher Wert daher als Konstante abgezogen wird [1]).

Bei einer grossen Zahl täglich auszuführender Bestimmungen nimmt das einzelne Durchglühen der Proben auf Gasbrennern zu viel Zeit und es ist praktischer, sich eines elektrischen Ofens zu bedienen. Wir arbeiten erfolgreich mit einem Ofen vom System Schmiedel der Firma Ströhlein.

Dieser Ofen fasst gleichzeitig 6 Porzellantiegel vom Durchmesser von ungefähr 30 mm. Die Glühstäbchen halten 300—400 Glühversuche aus. Es ist nur notwendig, sie nicht unter vollem Strom zu halten, solange sie noch neu sind. Das Glühen im Ofen dauert 40—120 Minuten, je nach der stattgefundenen Beanspruchung der Glühstäbchen.

Bei den Glühversuchen kann man Porzellantiegel benutzen, die auch noch den Vorzug der Billigkeit haben. Platingefässe werden durch die Oxydationsprodukte des mineralischen Brennschieferbestandteils angegriffen. Im elektrischen Ofen halten die Porzellantiegel lange vor, wogegen sie auf Gasbrennern schnell Risse erhalten und unbrauchbar werden.

---

[1]) Bei genaueren Arbeiten ist es unerlässlich, eine besondere Bestimmung des hygroskopischen Wassers auszuführen.

b) Bestimmung des Kohlensäuregehalts.

Hierzu gibt es zwei technische Methoden und eine dritte analytische genaue Bestimmungsweise. Die technischen Methoden sind folgende: eine volumetrische und eine titrimetrische. Von diesen ist die titrimetrische die durchaus schneller ausführbare und hat sich daher in den Zementfabriken eingebürgert. Die volumetrische Bestimmungsweise ist jedoch genauer.

Die gewichtsanalytische Methode wird nur bei Forschungen im Laboratorium angewandt, da sie bedeutenden Zeitaufwand erfordert.

Die volumetrische Bestimmungsart von CO_2 und die Apparatur von Baur-Kramer.

Diese Methode und das Versuchsgerät von Baur-Kramer sind der Zementindustrie entlehnt. Eine Spezialapparatur ist nicht erforderlich. Sie lässt sich aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Liebigkühlern und 50 cm^3-Büretten leicht selbst zusammenstellen (siehe Abb. 50).

a — stellt einen Liebigkühler mit abgeschnittenem Ende vor, b — eine 50 cm^3-Bürette mit $^1/_{10}$ Teilung. Ein langer Hahn c verbindet das untere Ende des Kühlers mit dem unteren Reservoir d, welches mit Petroleum gefüllt ist. Der obere Teil der Bürette ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einer Flasche mit breitem Halse e verbunden. Diese Flasche wird mit einem Gummikork verschlossen. Durch den Kork geht ein Rohr, dessen unteres Ende in ein mit einem Kork verschlossenes, kleines Gefäss für Salzsäure hineinragt; an diesem

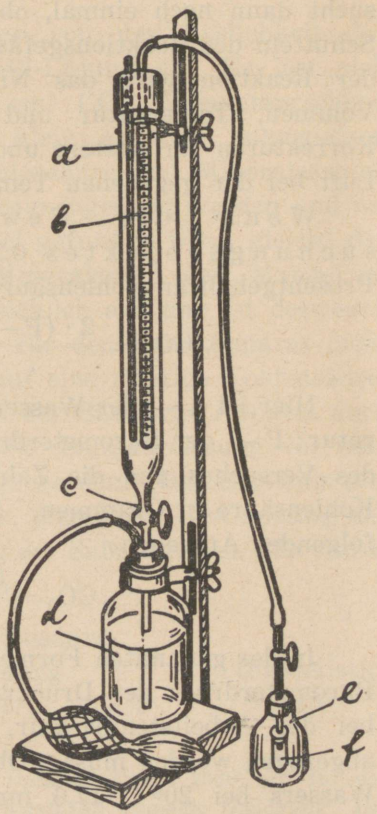


Abb. 50. Apparatur von Baur-Kramer zur volumetrischen CO_2-Bestimmung.

Gefäss ist seitlich eine Öffnung zum Ausgiessen der Säure vorhanden. Zur Ausführung des Versuchs wird in das Gefäss e 0,5 g der zu untersuchenden Substanz abgewogen und in das Reservoir f 5 cm³ 15%ige Salzsäure eingefüllt. Das Gefäss f wird nun an den kleinen Korken gesetzt und dann mit dem grossen Kork die Flasche e verschlossen. In das mit Petroleum gefüllte Reservoir d wird Luft eingepumpt, bis das Niveau des Petroleums in der Bürette und in der Umgebung die Marke 0 erreicht. Jetzt wird der Hahn c geschlossen. Das Reaktionsgefäss e wird, um es vor der Handwärme zu schützen, mit einem Handtuch erfasst und so geneigt, dass die Säure sich auf die Probe ergiesst. Das Gefäss wird dann 3—5 Minuten energisch geschüttelt, wobei durch die Gasbildung das Niveau des Petroleums sich stetig senkt. Dann lässt man das Gefäss e für einige Minuten stehen und versucht dann noch einmal, ob sich die Gasmenge durch weiteres Schütteln des Reaktionsgefässes noch vergrössert. Nach Schluss der Reaktion wird das Niveau des Petroleums ausgeglichen, Volumen, Temperatur und Druck abgelesen und werden die Korrekturen für letztere und für den Wasserdampfdruck in der Luft bei der gegebenen Temperatur vorgenommen.

Wenn die Gewichtsmenge des Untersuchungsobjektes 0,5 g betrug, so berechnet sich der Prozentgehalt an Kohlensäure im Brennschiefer nach der Formel:

$$\%_0 CO_2 = \frac{2 \cdot (P - a) \cdot V \cdot 273 \cdot 0{,}001965 \cdot 100}{T \cdot 760}$$

Hier ist a — der Wasserdampfdruck bei der Versuchstemperatur; P — der Barometerdruck; T — die absolute Temperatur des Versuches und die Zahl 0,001965 das Gewicht von 1 cm³ Kohlensäure in Grammen. Nach dem Kürzen erhält die Formel folgendes Aussehen:

$$\%_0 CO_2 = \frac{0{,}1411 \cdot (P - a) \cdot V}{T}$$

In der genannten Formel befindet sich als Korrektur für den Barometerdruck der Druckwert der reinen Wasserdämpfe „a" bei der Arbeitstemperatur, welcher von dem Barometerdruck abgezogen werden muss. Obgleich der Dampfdruck des reinen Wassers bei 20° C 17,6 mm und der entsprechende Druck der 18%-Salzsäurelösung nur 11,3 beträgt, braucht man doch nicht den kleineren Druck in die Formel einzusetzen, denn andererseits

hat ja die gebrauchte Sperrflüssigkeit — Petroleum — bei dieser Temperatur auch ihren Dampfdruck von 7 mm [1]), was in Summa beinahe dasselbe ausmacht:

$$(760 - 17{,}6) = (760 - 11{,}3 - 7).$$

Bei den Berechnungen empfiehlt es sich, einen Logarithmenschieber zu benutzen und nur Zehntelprozente anzugeben. Die Angabe von Hundertstelprozenten ist eine mathematische Naivität; solch kleine Unterschiede können nur bei der gewichtsanalytischen Bestimmungsweise bestimmt werden.

Die mit der Baur-Kramer'schen Versuchsvorrichtung erhaltenen Werte sind kleiner als in Wirklichkeit: gewöhnlich erhält man 97—98% der theoretischen Werte. Das wird dadurch verursacht, dass erstens die kalte Salzsäure nicht alle Kohlensäure aus dem Schiefer verdrängt.

Die Ungenauigkeit hängt weiter von der Löslichkeit der Kohlensäure in der angewandten HCl-Lösung ab. Es löst sich in wässeriger Lösung bei 20° 0,88 cm^3 CO_2. Dementsprechend fallen auch alle Bestimmungen zu klein aus. Im allgemeinen Gange der Schieferanalyse, wo Kohlensäure und Mineralaschenbestimmungen in einer Summe zusammengefasst werden und wo Mineralasche im Tiegel immer zuviel gefunden wird, gleicht der Überschuss an mehr gefundener Mineralasche den Mangel an weniger gefundener Kohlensäure reichlich aus und ist deswegen auch eine entsprechende Korrektur für den Baur-Apparat nicht notwendig. Dort aber, wo gerade auf eine richtige Kohlensäurebestimmung Wert gelegt wird, kann der Baur'sche Apparat auch gute Dienste leisten, nur muss die Salzsäurelösung vor dem Gebrauche mit Kohlensäure gesättigt werden. Das Ergebnis dieses Kunstgriffes leuchtet aus der folgenden Bestimmung der Kohlensäure mit und ohne Sättigung der Salzsäure ein. Es wurde in ca. 0,2 reinen Marmors gefunden:

Nach der üblichen Methode	mit Kohlensäuresättigung	theoretisch
39%—41,6%	43,5%, 43,6%, 43,8%	44%

[1]) Nach H. Speiers, „Technical Data on Fuel", 1930, gilt für den Dampfdruck des Petroleums (Kerosene) d = 0,793 folgende Gleichung: Log P = A — B/T, wo A = 6,81 und B = 1750 ist. Diese Gleichung ergibt für 20° C P = 7 mm Hg.

V. Ora hat im „Tehnika Ajakiri" 1933 mehrere Korrekturen für die CO_2-Bestimmung und den komplizierten Gang ihrer Aufstellung angegeben, doch fallen alle diese Komplikationen der Auswertung aus, sobald man sich des obigen einfachen Mittels bedient.

Eine Beschreibung der Apparatur von Baur-Kramer findet sich in Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. II. Mörtelindustrie. Allerdings darf man von den dort angeführten Tabellen zur vereinfachten Berechnung des Kohlensäuregehalts keinen Gebrauch machen; es ergeben sich zu grosse Werte.

Die Titrationsmethode.

Die Salzsäurelösung wird zu 0,5 n genommen und die Lauge zum Rücktitrieren um zweimal schwächer, also 0,25 n NaOH. Der Verlauf der Bestimmung ist folgender: in einen Erlenmeyerkolben zu 200 cm^3 wird 1 g der zu untersuchenden Substanz mit der Genauigkeit bis zu 1 mg eingewogen, dann 25 cm^3 Salzsäure von der oben genannten Konzentration zugefügt, zum Kochen erhitzt und 1 Minute sieden gelassen. Nach dem Erkalten fügt man 5—6 Tropfen Phenolphtalein hinzu und titriert die nachgebliebene freie Säure mit der erwähnten Lauge.

Wenn genau 25 cm^3 0,5 n Säure und die Lauge genau zweimal schwächer genommen wurden, so geht die Berechnung des Gewichtsprozentes an enthaltener Kohlensäure nach folgender Formel vor sich:

$$\% CO_2 = \frac{(50 - n) \cdot 0{,}044 \cdot 100}{2. \quad 2. \quad 2},$$

wobei n die beim Zurücktitrieren verbrauchte Laugenmenge in Kubikzentimetern ist. Die Einwaage der Probe ist dabei gleich 1 g. Vereinfacht lautet die Formel:

$$\% CO_2 = (50 - n) \cdot 0{,}55.$$

Diese Methode wird in Zementfabriken bei der Schnellbestimmung des Kohlensäuregehalts angewandt, weil dort der Zeitgewinn grossen Wert besitzt, wogegen eine gewisse Ungenauigkeit der Methode keine Rolle spielt, da die Bestimmungen Tag für Tag auf dieselbe Weise ausgeführt werden und eigentlich nur die Abweichungen von den gewöhnlichen Werten fest-

gestellt werden sollen. Daher ist es vollkommen zweckmässig, sich einer solchen vereinfachten Methode zu bedienen.

Diese Methode gibt jedoch immer zu grosse Werte für den Kohlensäuregehalt an. Das rührt daher, dass die zum Brennschiefer zugefügte Säure nicht nur zur Verdrängung der Kohlensäure verbraucht wird, sondern auch zur Zersetzung von Silikaten, von denen einige in Salzsäure löslich sind, — zur Bildung neutraler Salze, wenn im Brennschiefer basische Silikate enthalten waren, — usw.

Bei der Titration ist immer eine ganz bestimmte Zeitdauer des Kochens beizubehalten. Den Einfluss der Kochdauer zeigen folgende Daten:

% Kohlensäure, im Baur'schen Apparat bestimmt	Titriert	
13,8%	Anwärmen bis 80° C . . .	14,8%
	1 Minute gekocht . . .	15,0%
	5 Minuten „ . . .	15,1%
	10 „ „ . . .	15,2%

Die Titrationsmethode lässt sich durch Einführung einer empirischen Korrektur in einer Weise verbessern, wie sie in unserem Laboratorium angewandt wird: die Säure wird 1 n genommen, der Menge nach 20 cm^3 auf 1 g Brennschiefer, die Lauge 0, 5 n, und in die Formel zur Berechnung des Kohlensäureprozentes wird der Koeffizient 0,95 eingesetzt.

$$\% \ CO_2 = (20 - 0{,}5\ n) \cdot 0{,}022 \cdot 100 \cdot 0{,}95 =$$
$$= (20 - 0{,}5) \cdot 2{,}09.$$

Zu einer sehr schnellen annähernden Berechnung der Mineralasche kann man sich noch des wenig veränderlichen Verhältnisses zwischen Kohlensäure und Aschengehalt im Brennschiefer bedienen. Dieses Verhältnis erwies sich einer grossen Zahl von Bestimmungen nach gleich:

$$\% \text{ Mineralasche} : \% \ CO_2 = 2{,}97 : 1 \text{ oder rund } 3 : 1.$$

Dann berechnet sich aus den Resultaten der vorhergegangenen Titration die Menge der Mineralasche wie folgt:

$$\% \text{ Mineralasche} = (20 - 0{,}5\ n) \cdot 6{,}2.$$

Doch ist das m i t t l e r e Verhältnis 2,97 : 1 nicht beständig und einzelne Fälle können stark davon abweichen.

Noch eine Schnellmethode zur annähernden Bestimmung des Aschengehalts ist von D. Engelhardt angegeben. Er bedient sich der Verschiedenheit von mineralischer und organischer Substanz des Brennschiefers hinsichtlich ihres spezifischen Gewichts: das spez. Gewicht der ersteren beträgt gegen 2,3, das der letzteren gegen 1,2, woraus sich auch die Möglichkeit einer Abschätzung der Menge des mineralischen oder organischen Bestandteils ergibt [1]). Engelhardt gibt folgende Formel zur Berechnung des Gehalts an organischer Substanz an:

$$\% \text{ der organischen Substanz} = \frac{165{,}8}{\text{spez. Gew.}} - 61{,}6.$$

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Brennschiefers wird nach Engelhardt folgendermassen ausgeführt: eine Glasbürette mit 0,1 cm³-Teilung wird bis zu 60% der Höhe mit Petroleum gefüllt. Nach dem Ablesen des Niveaus der Flüssigkeit werden durch einen Trichter 10,00 g feinzerkleinerten, trocknen Brennschiefers in die Bürette gegeben. Durch leichtes Klopfen an den Bürettewänden wird ein Zusammenballen an der Oberfläche verhindert. Das Einschütten wird etwa dreimal unterbrochen und die Bürette gequirlt. Nach Schluss des Einfüllens werden die im Trichter und an den Gläswänden der Bürette haften gebliebenen Staubteilchen mit einer Feder abgestreift. Dann wird die Bürette von neuem in Drehung versetzt, bis das Aufsteigen von Luftblasen ausbleibt. Nach drei Minuten wird das Niveau der Flüssigkeit abgelesen.

$$\text{Spez. Gewicht} = \frac{10.000}{\text{Anzahl der verdrängten cm}^3}.$$

Zu bemerken ist, dass diese Methode bei nicht oxydiertem und nicht ausgewaschenem Brennschiefer durchaus befriedigende Resultate zeitigt. Bei oxydiertem, ausgelaugtem Brennschiefer ist das spez. Gewicht, wie aus der Tabelle auf Seite 12 ersichtlich, beispielsweise um 0,2 kleiner als gewöhnlich, und darum werden in solchen Fällen für den Gehalt an organischer Substanz immer viel zu grosse Werte resultieren. So findet sich bei

[1]) D. Engelhardt. Die Beurteilung des Kukersits nach seinem spezifischen Gewicht. Brennstoffchemie, 1932. 10.

einem spez. Gewicht des verwitterten Brennschiefers 1,3 die Menge der organischen Substanz darin zu:

$$\frac{165{,}8}{1{,}3} - 61{,}6 = 65\%,$$

während sie in Wirklichkeit nur 50% beträgt. Daraus folgt, dass diese Methode für Tiefbaubrennschiefer durchaus brauchbar ist, dagegen vollkommen untauglich, falls der Brennschiefer aus offenliegenden, ausgelaugten Schichten durch Tagebau gewonnen wird.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der CO_2.

Es ist die gewöhnliche analytische Methode. Die Kohlensäure wird durch Salzsäure unter Erwärmen verdrängt und mittels Natronkalk absorbiert. Eine Beschreibung findet sich in: Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. II. Die Methode ist genau, zuverlässig und lässt nichts zu wünschen übrig. Ihre praktische Ausführung wird im Finkener'schen Apparat vorgenommen, dessen Abbildung hier beigegeben ist (Abb. 51).

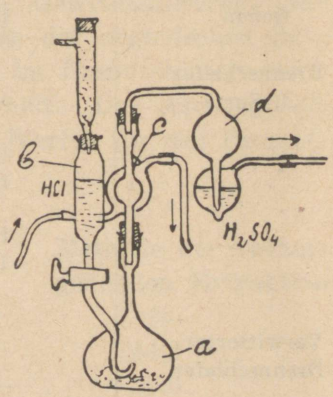


Abb. 51. Der Finkener'sche Apparat zur CO_2-Bestimmung.
a — Reaktionsgefäss,
b — Säurebehälter;
c — kleiner Kühler,
d — Zähler.

Auf die Genauigkeit der Bestimmung ist die am Ende der Reaktion durch das Reaktionsgefäss geblasene Luftmenge von Einfluss: ist sie zu klein, so wird nicht alle Kohlensäure aus dem Reaktionsgefäss entführt, — ist sie dagegen übermässig gross, so können Salzsäuredämpfe mitgerissen werden und in der Absorptionsvorrichtung ein Mehrgewicht an Kohlensäure vortäuschen. Durch entsprechende Vorversuche wurde festgestellt, dass für unseren Finkener'schen Apparat, dessen Reaktionsgefäss gegen 120 cm^3 fasst, eine Luftmenge von 0,6 Liter erforderlich und auch vollkommen ausreichend ist.

Vergleichende Bestimmungen der CO_2.

Art der Probe	Volumetrisch im Apparat von Baur-Kramer. % CO_2	Gewichtsanalytisch im Apparat von Finkener. % CO_2	Nach der Titrationsmethode % CO_2
In Stücken	11,4		12,6
I. Sorte	11,6		12,5
	11,5	11,7	12,5
Ebenso			12,7
	11,8	12,2	12,7
	11,8	12,0	12,7
	11,8	12,1	12,7
Ebenso, mit			17,1
Kalksteinkonkre-			17,4
tionen	16,4	—	17,2
Brennschiefer	8,8		
I. Sorte	8,5	8,8	9,1
	10,4		
" "	10,5	10,9	11,2
	11,0		
" "	11,0	11,4	11,7
	4,0		
Verwitterter	4,0	4,2	6,8
Brennschiefer	4,2	4,1	6,8
	4,1	4,15	6,8
	10,5		
Verwitterter	10,2	10,3	12,5
Schiefer III. Sorte	10,1	10,2	12,3
	10,4	10,25	12,4
III. Sorte	14,6		
	14,3	14,5	14,8
	15,2		
" "	14,9	15,2	15,6
	13,6		
" "	13,45	13,5	13,8

II. Bestimmung des allgemeinen Aschengehalts im Brennschiefer mittels Extraktion mit Salzsäure.

Diese Methode wurde von E. Pezold vorgeschlagen. Ungefähr 1 g bei 100° C getrockneter Substanz wird in ein Becherglas gebracht und mit 10%iger Salzsäure übergossen. Der Rückstand wird durch ein bei 100° C getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, 2 Stunden lang bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einem Schwefelsäure-Exsikkator gehalten. Die Gewichtsdifferenz gibt die Menge der organischen + der in Salzsäure löslichen Substanz an. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand wird im Platintiegel auf einem Teclu-Brenner wenigstens eine Stunde lang geglüht, bis die sichtbaren Kohlenstoffteilchen vollkommen verschwunden sind. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen und ungefähr 10—15 Minuten auf der Gebläseflamme geglüht, was gewöhnlich keine Gewichtsänderung mehr bewirkt. Die Gewichtsdifferenz vor und nach dem Glühen ergibt die Menge der organischen Substanz, woraus man ihren Prozentgehalt im Brennschiefer durch Beziehen auf die abgewogene Probe erhält. Der Aschengehalt findet sich dann durch Subtraktion des Wertes für den Prozentgehalt an organischer Substanz von 100.

Pezold erhielt folgende Werte:

	Methode des einfachen Glühens	Methode der vorhergehenden Extraktion
	%	%
Brennschiefer	46,6	44,2
„	54,8	55,0
„	55,1	55,1
Brennschieferasche	102,0	92,5
„	89,2	92,3
„	76,6	77,3

Die Pezold'sche Methode wurde von uns genau nachgeprüft. Vor allem untersuchten wir jene Fälle, in denen die Methode des einfachen Glühens Prozentgehalte von über 100 ergibt. Es erwies sich, dass bei der Bestimmung des Aschengehalts im Schwelrückstand der Pintsch-Generatoren in 30 Fällen die Zahlen kleiner waren als 100 und in 5 Fällen über 100% gefunden wurde. Es erwies sich ferner, dass in allen diesen letzten Fällen die Asche ganz oder teilweise zu glänzend

schwarzer Schlacke zusammengeschmolzen war. War die Asche dagegen fein, pulverförmig, von grauer Farbe, so betrug der Aschengehalt immer weniger als 100%. In zerkleinerter Form macht die schwarze Schlacke in der Asche ganz den Eindruck von organischer Kohle, während die Analyse „Asche" 100% und sogar mehr anzeigt. Diese Schlacke enthält natürlich keine organische Kohle, da sie durchweg ein gleichmässiges glasartiges Schmelzprodukt vorstellt. Die Gewichtsvergrösserung rührt wahrscheinlich von der Oxydation zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem während des Glühens her oder von der Oxydation schwefelhaltiger Verbindungen. Diese schwarzen, schlackenartigen Gebilde gaben wahrscheinlich P e z o l d die Grundlage zu seiner Behauptung, dass die scheinbar Kohlenstoff enthaltende Asche bei der Analyse auf Gehalt an organischer Substanz negative Resultate gebe. Im Folgenden sind einige Resultate der Analyse von Generatorasche mit teilweiser Beimengung der glasartigen schwarzen Schlacken aufgezählt. In den Fällen, wo letztere zahlreicher waren, oder wo die Asche aus ihnen allein bestand, sind die Werte für den Aschenprozent höher.

Nach der gewöhnlichen Glühmethode.	Beim Glühen nach der Extraktion mit Salzsäure.
%	%
102,97	99,3
104,7	— —
101,3	98,5
106,0	— —
105,7	98,6
101,5	— —

Daraus folgt, dass die Resultate der gewöhnlichen Methode nur im Falle von Anwesenheit zusammengeschmolzener Schlacken stark von der Wirklichkeit abweichen. Die Extraktionsmethode ist in diesem Fall vielleicht auch ungenau, da das Vorhandensein von 1,5% Kohlenstoff im geschmolzenen Glas schwer annehmbar ist. Am richtigsten dürfte wohl die Annahme sein, dass in einer solchen Schlacke der Aschengehalt fast genau 100% beträgt. Zum Überfluss lässt sich die Extraktion solcher Schlacken nach P e z o l d durch Filtrieren nicht ausführen — die Filter werden sofort verstopft. Man muss die Lösungen dekantieren, was die Arbeit sehr verzögert.

Im allgemeinen kann man sagen, dass die Methode des einfachen Glühens, wenn sie auch Fehler in einer Plus-Richtung zeitigt, die unvergleichlich schnellere und einfachere ist und als technische Bestimmungsweise in Gebrauch bleiben sollte. Für besonders genaue Bestimmungen und in Fällen, wo Schlacke zu vermuten ist, empfiehlt es sich, den Aschengehalt parallel nach beiden Methoden zu bestimmen.

Wir haben hier noch zu bemerken, dass die Pezold'sche Methode nicht immer kleinere Werte ergibt als die Glühmethode; bei lehmreichen Schiefern liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: das direkte Glühen ergibt dort kleinere Werte für den Aschengehalt. So haben wir für Diktyonemaschiefer gefunden:

	Nach der Methode des direkten Glühens: % Asche	Nach vorhergegangener Extraktion: % Asche
Diktyonema-schiefer	83,1	86,7

Das umgekehrte Verhältnis der Werte dieser beiden Bestimmungsweisen hat hier folgende Ursache: beim unmittelbaren Glühen gerät zum Werte für organische Substanz auch der Wert für das gesamte Hydratwasser der Silikate hinzu. Bei der vorhergehenden Extraktion aber wird ein Teil der Silikate ausgelaugt und erst der Rest geglüht, so dass ein Teil des Hydratwassers schon entfernt ist.

Im mineralischen Teil des Kukersits, der beim Anreichern der organischen Komponente mit schweren Lösungen sich von letzterer trennt, fanden wir bei direktem Glühen 95,3% Asche, nach vorhergehender Extraktion dagegen 97,96%.

Somit geben die erwähnten zwei Methoden für den Aschengehalt des Kukersits zwei Reihen von Werten, von denen die eine beständig grössere Zahlen aufweist als die andere. Pezold zieht seine Methode als die richtigere vor, weil nach ihr die Werte für den Aschengehalt immer kleiner als 100% und niemals über 100% ausfallen. Wie wir gesehen haben, gehört der letztere Fall zu den Ausnahmen. Immerhin bleibt noch die Frage offen, welche von beiden Methoden nun die richtigen, der Wirklichkeit entsprechenden Werte angibt? Um die Antwort zu finden haben wir folgendes Kriterium verwandt. Wenn der

Resultate der Brennschieferaschenbestimmung nach der direkten Glüh- oder der Pezold'schen Methode, verglichen mit den Kalorimeterwerten.

Charakter der Probe	Verbrennungswärme im Kalorimeter in cal/g	% des Aschengehalts (Summe von Aschengehalt u. Feuchtigkeit)					
		Nach dem Kalorimeter	Durch direktes Glühen gefunden	Fehler gegenüber d. Kalorimeter	Nach vorhergegangener Extraktion gefunden	Fehler gegenüber d. Kalorimeter	Anmerkungen
Schicht B mit Pyrit.			0,52 Feuchtigkeit 9,55 CO_2 34,84 Mineralasche		0,52 Feuchtigkeit 22,90 CO_2 17,46 Mineralasche		
	5147	42,16	44,91	+ 2,74	40,88	— 1,29	
Schicht B. Der Rückstand vom Anreichern mit $CaCl_2$-Lösung.	4935	44,55	0,0 9,3 36,68 45,98	+ 1,43	0,0 23,14 20,31 43,45	— 1,10	In der Probe konnte $CaCl_2$ enthalten sein.
Schicht B. Rückstand vom Anreichern mit einem Gemisch CCl_4 + CH_3OH vom spezifischen Gewicht 1,357.	4588	48,45	0,14 11,35 40,28 51,77	+ 3,32	0,0 27,42 20,41 47,83	— 0,62	
Schicht D.			0,94 8,23 44,71		0,94 21,17 30,96		
	4136,5	53,52	53,88	+ 0,35	53,07	— 0,45	

Schicht E.			0,49				
			8,33				
			30,55				
	5566	37,45	39,57	+1,92	—	—	
III. Sorte, zu 12% verwittert.			1,22		1,22		Verbrennungswärme des reinen Kukersits = 7826 cal/g.
			11,18		28,40		
			45,40		26,41		
	3396	56,61	57,80	+1,19	56,03	— 0,58	
Schicht B, angereichert.			1,82		1,82		
			19,33		9,51		
			3,72		13,34		
	6705	24,66	24,87	+0,21	24,67	+ 0,01	
Koks aus der Fabrik, angereichert über $CaCl_2$.	4580	—	—	—	44,71	—	Verbrennungswärme der reinen Substanz = 8284 cal/g.
Derselbe Koks ohne Anreicherung.			0,62		0,62		
			16,82		22,37		
			65,15		56,79		
	1473	82,22	82,59	+0,37	79,78	— 2,44	
Asche, angereichert mit einer Lösung von $CaCl_2$.	4889	—	—	—	40,50	—	Verbrennungswärme der reinen Substanz = 8274 cal/g.
Dieselbe Asche ohne Anreicherung			0,48		0,0		
			13,15		20,23		
			76,92		68,70		
	821	90,08	90,55	+0,47	88,93	— 1,15	

Wert für den Aschengehalt richtig ist, so muss der bei der Verbrennung des Brennschiefers gefundene kalorimetrische Wert, bezogen auf reine organische Substanz, den konstanten Wert 8900 cal/g ergeben. Also ist diejenige Methode die richtigere, deren Resultate beim Umrechnen Werte ermitteln lassen, die am nächsten an die Zahl 8900 heranreichen. Oder, umgekehrt, — verbrennt man trocknen Brennschiefer im Kalorimeter und bestimmt seine Verbrennungswärme, so findet man den Aschengehalt nach der Formel:

$$\% \text{ Asche} = 100 - \frac{Q \cdot 100}{8900}.$$

Im letzten Falle hängt die Genauigkeit der Aschenbestimmung von der Genauigkeit der kalorimetrischen Verbrennung ab. Bei dieser lässt sich immer eine Übereinstimmung der Werte bis auf $\pm 0{,}3\%$ erreichen. Im Zusammenhang hiermit wird die Genauigkeit der Aschenanalyse bei 40% Asche

$$\frac{0{,}3 \cdot 40}{60} = 0{,}2\%,$$

und bei 90% Asche $\pm 0{,}03\%$ betragen. Wie an der Seite 279 gezeigt wurde, kann bei der kalorimetrischen Verbrennung reinen Kukersits die Wärme der im mineralischen Teil des Brennschiefers verlaufenden Reaktion unberücksicht bleiben und darf man sich unmittelbar des Wertes 8900 für reinen Kukersit bedienen. Von dem soeben Auseinandergesetzten ausgehend, wurden Aschengehaltsbestimmungen nach beiden Methoden vorgenommen und ergänzend kalorimetrische Verbrennungen mit Umrechnung auf den Aschengehalt ausgeführt. Es fand sich Folgendes: (Siehe die Tabelle auf Seite 304 und 305.)

Zu dieser Tabelle muss folgende Bemerkung gemacht werden: Bei der Methode des direkten Glühens im Tiegel wurde die Kohlensäure gewichtsanalytisch nach F i n k e n e r bestimmt. Wenn aber die Bestimmung der Kohlensäure volumetrisch in dem Apparat von B a u r ausgeführt wird, so sinkt der Wert für den Kohlensäuregehalt und folglich auch für den Aschengehalt um beispielsweise etwa 0,3—0,5%, und dann wird die Methode des direkten Glühens Werte ergeben, die beispielsweise um 1% grösser sind als in Wirklichkeit. Die grösste Abweichung von den wahren Werten beobachtet man bei der Schicht B, die am meisten Pyrit enthält.

Aus der Tabelle geht unzweifelhaft hervor, dass der wahre Wert für den Aschengehalt zwischen den Resultaten der beiden Methoden liegt. Weiterhin erhellt, dass die Methode des direkten Glühens zu grosse Werte gibt — ungefähr um 1,5%, und die Methode der vorangehenden Extraktion wiederum etwas zu kleine — ungefähr um 0,5%. Das Allersicherste ist, die Bestimmungen nach jeder der beiden Methoden auszuführen und das Mittel der gefundenen Werte zu nehmen. Es zeigt sich ferner, dass gerade dort, wo Pezold die Anwendung seiner Methode als beste empfiehlt, nämlich bei Halbkoksen und Aschen, seine Methode grössere Abweichungen von den wahren Werten zeitigt als die alte Bestimmungsweise. Es sei nochmals darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Methode des direkten Glühens die Kohlensäure gewichtsanalytisch nach Finkener bestimmt wurde; wenn sie aber volumetrisch bestimmt worden wäre, so würde der Fehler der Glühmethode etwas kleiner ausgefallen sein und ungefähr 1,0% in der Plus-Richtung betragen haben.

Wir können hier nicht auf alle Ursachen genau eingehen, die das Auseinandergehen der gewichtsanalytisch gefundenen Werte bei den beschriebenen Methoden bedingen. Wir beschränken uns darauf, nur eine kurze Übersicht der hauptsächlichsten Faktoren zu geben.

Bei der Bestimmung des Aschengehalts können auf das Endresultat folgende Umstände eine Wirkung ausüben: vor allem und am meisten das Vorhandensein von Pyritschwefel. Bei unmittelbarem Glühen geht dieser Bestandteil infolge der Anwesenheit von Karbonaten in Gips über:

$$2\,FeS_2 + 4\,CaO \cdot CO_2 + 15\,O \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\,CaSO_4 + 4\,CO_2$$
$$239{,}84 + 400{,}28 \longrightarrow 159{,}68 + 544{,}56.$$

Aus 640,12 Gewichtsteilen erhält man 704,24, wenn der Gips nicht zersetzt worden ist. Beim Glühen zersetzt er sich aber und vom Ausmass des Glühens hängt das Endresultat ab. Man beobachtet auch tatsächlich Folgendes: je mehr in der Probe Schwefel enthalten ist, um so stärker gehen die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte für den Aschengehalt auseinander, besonders deshalb, weil, wenn die Karbonate

durch vorhergehendes Auslaugen mit Salzsäure entfernt worden sind, die Reaktion anders verläuft [1]):

$$2\,FeS_2 + 15\,O \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\,SO_2$$
$$239{,}84 + \longrightarrow 159{,}68.$$

Um den Einfluss des Schwefels festzustellen, verfolgten wir den Schwefelgehalt in verschiedenen Stadien der Bearbeitung. Dazu wurde Brennschiefer mit folgenden Analysenwerten genommen:

Methode der Aschenbestimmung:

1. Glühen der Probe auf Teclu-Brenner . . 54,85%
2. „ „ „ auf dem Gebläse . . 52,21%
3. Auswaschen mit Salzsäure und Glühen . 48,15%
4. Bearbeiten mit HCl, HF und Glühen . . 50,37%

Die Bestimmung des Schwefels in den einzelnen Phasen der Bearbeitung liess nun folgendes ermitteln:

Charakter der Probe	Gesamtschwefel %	Sulfatschwefel %	Pyritschwefel %	Anmerkungen
1. Brennschiefer vor der Bearbeitung	3,86	0,05	2,79	Dem Pyritschwefel nach berechnet enthält d. Brennschiefer 5,22% Pyrit
2. Brennschiefer nach dem Auswaschen mit 10% Salzsäure	5,55			Das sind 100% des Gesamtschwefels
3. Brennschiefer nach dem Bearbeiten mit HCl und H_2F_2	6.55			89% des Gesamtschwefels
4. Rückstand nach 1stündigem Glühen auf dem Teclu-Brenner .	6,97 x)	6,44		x) das stellt 2,95% S, bezogen auf den Brennschiefer vor der Bearbeitung, vor

[1]) Prof. Stadnikov erklärt in seinem Buche „Анализ горючих сланцев" die Analysenschwankungen durch die Anwesenheit der unbeachteten Phosphorsäure. Jedoch fehlt Phosphorsäure im Kukersit fast gänzlich.

Charakter der Probe	Gesamtschwefel %	Sulfatschwefel %	Pyritschwefel %	Anmerkungen
5. Rückstand nach 20minutenlangem Glühen auf dem Gebläse . .	5,81	5,76		
6. Asche nach dem Auswaschen mit HCl und weiterem Glühen . . .	a) 0,08	a) 0,07		
bei sehr langem Glühen	b) Spuren	b) Spuren		

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei 4. sogar nach dem Glühen der ganze Pyrit- und Sulfatschwefel im Glührückstand verblieben ist und ausserdem vom Schwefel aus organischen Verbindungen 0,14% an Metalloxyde gebunden ist. Bei 5. hat sich fast der ganze Pyritschwefel zu Sulfat oxydiert.

Weiterhin wirken bei der Bestimmung des Aschengehalts auf den Wert desselben verringernd ein: die Entfernung des Hydratwassers aus den Silikaten während des Glühens, die Flüchtigkeit basischer Verbindungen und der Chlorverbindungen im mineralischen Teil.

Fasst man alles Gesagte zusammen, so resuliert Folgendes. Die Methode des Glühens im Tiegel verbunden mit der volumetrischen Bestimmungsweise der Kohlensäure gibt etwas zu grosse Werte für den allgemeinen Aschengehalt, muss aber doch wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit als technische Methode beibehalten werden.

Bei Aschenbestimmungen in den Rückständen von Ofenrosten, Koksen und der Asche von Brennschieferdestillationsfabriken empfiehlt es sich, eine Parallelbestimmung nach der Extraktionsmethode zu machen.

Alles Gesagte bezieht sich nur auf Kukersit. In lehmigen und pyritreichen Ölschiefern können die Verhältnisse andere sein und müssen gesondert betrachtet werden.

Zum Schluss geben wir noch ein Beispiel unserer Aufzeichnung des Analysenganges:

29. Mai 1933. Ib Sorte.
Analyse № 4907.
Waggons №№ 4583, 5797 etc.
An wen und wohin abgefertigt: Werk Gold-Fields.

Schachtel № 2, 54,6+50 g
50
104,6 g
99,1
5,5 g

Feuchtigkeit 11,0%

Uhrglas № .....
Hygroskopisches Wasser — angenommen 0,5%

Hygroskopie 0,5%
Allgemeine Feuchtigkeit 11,5%

Einwaage ..... 0,5 g
Im Apparat von Baur 47,6 $cm^3 \times 2 = 95{,}2\ cm^3$.
$T^0 =$ ..... 22° C
P = ... 758 mm Hg.

CO_2 ..... 16,9%

Gewicht des Tiegels № 3 5,7038+0,995 g
6,1372 g
5,7038
0,4334 : 0,995 = 43,6 — 0,3 = 43,3

Mineralasche 43,3%

CO_2 im Baur'schen Apparat ..... 1,5 cm^3 =
CO_2 in der Asche 0,3%

Gesamtasche 60,2%

CO_2 ..... 16,9%
Mineralasche 43,3%

Zur Auswertung der Analysen empfielt sich die Benutzung eines Logarithmenschiebers. Es kann der allgemeine Logarithmenschieber für Ingenieure gebraucht werden; für einen speziellen, chemischen Logarithmenschieber liegt keine Notwendigkeit vor. Analysenergebnisse dürfen höchstens mit einer Dezimalstelle angegeben werden.

Was nun die Dauer der Analysen betrifft, so hängt sie von der zweckmässigen Zeitverteilung auf die einzelnen Operationen ab. Am meisten Zeit beanspruchen das Trocknen, das Mahlen — 1½—3 Stunden — und das Glühen — 1—1½ Std. Wenn ein elektrisch geheizter Glühofen zur Verfügung steht, kann ein geübter Laborant in 7 Stunden täglich 8 bis 12 Analysen ausführen. Alle Laboranten müssen mit dem logarithmischen Schieber vertraut sein. Seine Handhabung bietet keine Schwierigkeiten; sogar Personen mit nur elementarer Schulbildung erlernen das Manipulieren mit ihm leicht.

Bestimmung des Aschengehalts in asphaltierten Schiefern, Mastix, usw.

In allen Fällen, wo die lösliche bituminöse Masse den mineralischen Bestandteil einhüllt, ist ein gewöhnlicher Gang der Analyse ausgeschlossen. Es gelingt auf keine Weise, unmittelbar eine richtige Bestimmung der Kohlensäure auszuführen. Sogar beim Kochen treibt die Salzsäure die Kohlensäure nicht vollständig aus. In diesen Fällen muss man zuerst eine Extraktion des Bitumens mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol vornehmen, die Menge des Ungelösten bestimmen und dann erst mit letzterem die Analyse zur Feststellung des Aschengehalts ausführen, wobei die gefundenen Werte zum Schluss auf die Menge des Ausgangsprodukts bezogen werden.

Bedeutend schwerer ist die folgende und letzte Aufgabe.

Bestimmung von „freiem Kohlenstoff" oder Koks in asphaltiertem Brennschiefer.

Wenn der Brennschiefer durch Erwärmen in Bitumen oder Asphalt übergegangen ist und nun seine Analyse auszuführen ist, beginnt die gewöhnliche Reihenfolge der Bestimmungen, so wie im vorhergehenden Falle, mit einer Extraktion. Weiter findet eine Aschenanalyse statt, bei welcher man bestrebt ist fest-

zustellen, wieviel ungelöste organische Substanz im mineralischen Bestandteil zurückgeblieben ist. Hier gerade beginnen die Schwierigkeiten. Der Gehalt an „Kohlenstoff" ist klein, aber die Aschenanalyse leidet, wie schon früher auseinandergesetzt worden ist, an Ungenauigkeit. Wenn die Methode des direkten Glühens einen Überschuss an Asche finden lässt, so kann „Kohlenstoff" augenscheinlich sich auch als nicht vorhanden erweisen, — nach der Extraktionsmethode wiederum wird sich ein vergrösserter Wert für den Gehalt an ihm ergeben. Eine Überprüfung der Anwesenheit von „Kohlenstoff" in der extrahierten mineralischen Komponente kann nach vollständigem Austreiben der Kohlensäure — etwa durch Oxydation mit kaltem Chromsäuregemisch, entweder durch Bestimmung der entwickelten CO_2 oder durch elementaranalytische Verbrennung — durchgeführt werden. Da der Ausdruck „freier Kohlenstoff" mehr als eine bequemlichkeitshalber gewählte Bezeichnung anzusehen ist und de facto immer Wasserstoff ihn begleitet, so wird der auf diese Weise gefundene Prozentgehalt an Kohlenstoff, verglichen mit dem Allgemeingehalt an organischer Substanz im extrahierten Mineralrückstand, einen etwas kleineren Wert aufweisen. Aber jedenfalls wird der so gefundene Wert für den Gehalt an „Kohlenstoff" dem wahren Wert nahekommen und die Grösse der Abweichung ebenfalls bekannt sein: findet man an Kohlenstoff 2—3%, so darf man an Wasserstoff nicht mehr als 0,1—0,3% annehmen.

Wir führen hier ein Beispiel der Bestimmung des Aschengehalts in bituminiertem Brennschiefer und der Bestimmung des „freien Kohlenstoffs" in ihm an.

	%
Extrakt erhalten	31,9
CO_2 im Extraktionsrückstand . . .	23,6
Mineralasche im Extraktionsrückstand	76,1
In Summa . .	99,7

Auf das Ausgangsprodukt bezogen:	%	
Extrakt	31,9	
Kohlensäure	16,1	
Mineralasche	51,8	
Koks (freier Kohlenstoff) . . .	0,2	nach der Differenz.
	100,0	

Die Elementaranalyse des Brennschiefers.

Die Elementaranalyse wird bei uns in dem elektrischen Ofen nach Dennstedt mit Platinstern ausgeführt. Die Verbrennungsanalyse des Brennschiefers selbst wird von uns, verglichen mit den Verbrennungen leichter, flüchtiger Öle und Asphalte oder Bitumene, als leicht angesehen. Einige Schwierigkeiten tauchen bei der Vorbereitung des Materials zur Analyse auf und häufen sich bei den Berechnungen aus den Daten der Verbrennung. Man muss den hygroskopischen Wert der Substanz genau kennen, ebenso ihren Aschengehalt sowie ihren Gehalt an mineralischer Kohlensäure.

Die Vorbereitung des Materials.

Vor allem muss man für eine garantiert gute mittlere Probe Sorge tragen, wozu der ganze Brennschiefer durch ein Sieb 4900 durchgesiebt werden muss. Ohne diese Vorsichtsmassregel werden in ihm grobkörnige, hochaschige Brocken (von Kalksteinbeimengungen) enthalten bleiben, die, wenn sie in die Verbrennungsprobe geraten, die Daten der Analyse von den mittleren Werten abweichend beeinflussen würden. Weiterhin muss die Probe mit 5—10%iger Salzsäure in der Kälte bearbeitet und sorgfältig bis zum vollständigen Verschwinden der Reaktion auf Chlor-Ion durchgewaschen werden. Dann folgt ein vorsichtiges Trocknen im Vakuumexsikkator bei 60°. Nach dem vollständigen Trocknen im Vakuum wird die Probe entweder sofort in den Ofen gebracht, oder an der Luft stehen gelassen und kommt dann mit einem gewissen Gehalt an wiederangezogenem Wasser zur Analyse, der gesondert bestimmt wird.

Eine stärkere Salzsäure tritt schon mit der organischen Substanz in Reaktion. Bei der Bearbeitung des Brennschiefers mit 20%iger Salzsäure wurde in ihm um 1,7% mehr Chlor gefunden als anfangs, während das Kochen der Probe mit 10%iger Säure für die Dauer von 2½ Stunden die Verbrennungswärme im Kalorimeter um 2,61% herabsetzte [1]).

Einer besonderen Bestimmung bedarf noch die nach dem Auswaschen mit Salzsäure im Brennschiefer zurückbleibende Kohlensäure, deren Menge ungefähr 0,2—0,5% beträgt. Diese Bestimmung muss natürlich nach einer genauen gewichtsana-

[1]) S. auch Seite 72 u. 75.

lytischen Methode ausgeführt werden (Finkener) und dabei die entsprechende Korrektur der Verbrennungsdaten vorgenommen werden.

Schliesslich folgt noch die Aschenbestimmung. Selbstverständlich muss das Verbrennungsschiffchen gewogen und das Gewicht des Verbrennungsrückstandes bestimmt werden, jedoch darf man den so gefundenen Wert nicht den prozentualen Berechnungen der organischen Substanz zugrunde legen. Dieser Wert kann nur zum Vergleich dienen; der wirkliche Wert für den Aschengehalt aber wird durch das Glühen einer gesonderten Probe im Tiegel auf dem Teclu-Brenner oder im elektrischen Glühofen ermittelt [1]). Beim Glühen im Schiffchen geht nämlich eine Bildung von Eisen- und Kalzium-Sulfaten vor sich, die bei Dunkelrotglut jedoch nicht vollständig zersetzt werden und infolgedessen ein Mehrgewicht an Asche vortäuschen.

Es folgen Beispiele von Aschenbestimmungen im Schiffchen und im Tiegel.

Substanz	Asche gefunden			
	im Schiffchen %		im Tiegel %	
Zentrifugierter Brennschiefer	12,97 13,10	13,03	12,08 12,02 11,92 11,98	12,00
Zentrifugierter bituminöser Schiefer . . .	9,82		9,08	
Zentrifugierter Halbkoks aus Pintsch-Öfen	45,07		44,22	
Zentrifugierter Brennschiefer	9,72		8,88	

Die berechnete elementare Zusammensetzung:

	C	H	O
Nach dem Aschenprozent des Schiffchens	77,75%	9,25%	13,00%
Nach dem Aschenprozent des Tiegels . .	76,67%	9,15%	14,18%

[1]) Bei einem Glühvergleich wurden drei Proben nach dem Glühen im elektrischen Glühofen noch $1^1/_2$ Stunden am Teclu-Brenner weiter geglüht.

Gewicht nach dem elektr. Glühofen	Nach dem Teclu-Brenner
6,7032 g	6,7046 g
7,0690 g	7,0696 g
7,1154 g	7,1158 g

Der Einfluss des Hydratwassers der Silikate lässt sich zahlenmässig nicht bestimmen und darum ist es zweckdienlich, die Proben für die Verbrennungen durch Entfernung eines bedeutenden Teiles der mineralischen Substanz anzureichern.

Wie kontrolliert man eine vom Assistenten ausgeführte Analyse?

Bei der Berechnung der elementaren Zusammensetzung der Substanz ist es immer von Nutzen, das Verhältnis C : H festzustellen. Dieses Verhältnis muss bei Brennschiefer eine dem Wert 8,3—8,4 nahe Zahl ergeben. Eine bedeutende Abweichung von diesem Wert fordert eine Überprüfung der Verbrennung. Eine ausgezeichnete Kontrolle bietet noch die parallel ausgeführte Verbrennung einer Probe im Kalorimeter und die Bestimmung der Verbrennungswärme mit Hilfe des aus der elementaren Zusammensetzung nach Dulong errechneten Wertes. Gehen die so gefundenen Werte um mehr als 50 cal auseinander, so ist bei den Bestimmungen irgendwo ein Fehler gemacht worden. Ferner ist es von Nutzen den durch Elementaranalyse gefundenen Wasserstoffprozent mit dem Wert zu vergleichen, der sich aus der Verbrennungswärme durch Berechnung nach der empirischen Formel (Seite 51) ergibt:

$$\% \, H = \frac{Q + 300}{1000}$$

Der Autor hat nicht selten auf diese Weise fehlerhafte Analysen aufgedeckt.

Elementaranalyse von Ölen.

Bei der Elementaranalyse von Ölen stellt ihre Feuchtigkeit die Hauptschwierigkeit dar; sie ist auch eine Quelle äusserst häufiger Fehler. Weiter verflüchtigt sich noch ein Teil der Substanz vor dem Einstellen des Schiffchens in das Verbrennungsrohr — und man hat schon verminderte Werte für den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff und zu grosse Zahlen für Sauerstoff. Als Beispiel benutzen wir die Verbrennung von feuchtem Benzin mit dem spez. Gewicht von 0,7835 der Fabrik Kiviõli, wie sie in der Zeitschrift „Горючие Сланцы“ 1932, Nr. 1, Seite 29 angeführt ist. Die Analyse ergab die Werte:

C . . . 81,04%
H . . . 13,10%
O + S . 5,86%

Wenn man hiermit unsere Analysen eines Benzins von spez. Gewicht 0,74 vergleicht (Seite 173), — so springt der grosse Unterschied im Sauerstoffgehalt sofort ins Auge; wir haben gefunden:

C . . . 84,9%
H . . . 13,7%
O + S . . 1,42%

Dabei sei bemerkt, dass der Prozess der Verbrennung hier wie dort richtig durchgeführt war, da das Verhältnis C : H in beiden Fällen genau gleich 6,19 ist; der grössere gefundene Sauerstoffgehalt war folglich ausschliesslich auf Rechnung der stattgehabten Verflüchtigung der Substanz vor dem Einstellen ins Verbrennungsrohr zu setzen.

Zur Verbrennung leichtflüchtiger Öle bedienen wir uns folgender Vorrichtung. Die zu untersuchende Substanz wird in ein Röhrchen aus besonders schwer schmelzbarem Glase Supremax eingetropft, welches an beiden Enden durch eingeschliffene Stopfen verschliessbar ist. Das Röhrchen ist mit feinen Körnchen von Silikagel gefüllt, welches die Bestimmung hat, das Benzin zurückzuhalten und es nur allmählich beim Erwärmen abzugeben. Das Röhrchen mit den Korken wird vor und nach dem Glühen gewogen. Seine Stärke ist so gewählt, dass es leicht in das Verbrennungsrohr hineinpasst.

Sogar solch eine Vorrichtung verlangt grosse Schnelligkeit der Manipulationen beim Einführen in den Verbrennungsofen und trotzdem gelingt es bei sehr leichten Benzinfraktionen, die unter 100° sieden, schwer den als Differenz zu bestimmenden Sauerstoffprozent richtig zu erhalten. Wenn man mit dem beschriebenen Röhrchen arbeitet, vermeidet man eine grosse Unannehmlichkeit der Benzinverbrennungen nach D e n n s t e d t, nämlich — die Explosionen des Benzins in der Sauerstoffatmosphäre und die sich dadurch ergebenden Ungenauigkeiten der Analyse. Beim Abwiegen der Absorptionsvorrichtungen vor und nach dem Verbrennen ist es notwendig, jedesmal die Lufttemperatur im Zimmer oder im Wiegeraum zu notieren. Schon allein die Differenz der Temperatur verursacht Abweichungen in der Tara der Apparatur, die man in Betracht ziehen muss. Am vorteilhaftesten ist es, ein für allemal die Korrektur des Gewichts der Absorptionsvorrichtungen für die Temperatur-

änderung um 1° C zu berechnen und sie dann jedesmal in das Resultat der Verbrennungen einzuführen. Für unsere Dennstedt'schen Apparaturen beträgt sie für die zwei Gefässe zur Absorption der Kohlensäure 0,0004—0,0005 g und für das Chlorkalziumrohr 0,0002—0,0003 g.

Beispiel einer Elementaranalyse im Dennstedt'schen Ofen.

Der Verbrennung wurde ein normaler, nicht oxydierter Brennschiefer unterworfen. Nach dem Zerkleinern (Sieb mit 4900 Öffnungen pro Quadratzentimeter) wurde der Brennschiefer mit 10%iger kalter Salzsäure bearbeitet und danach mit Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der Reaktion auf Chlor-Ion ausgewaschen. Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz zeigte bei der Aschenanalyse durch Glühen im elektrischen Ofen 5,6% Mineralasche. Kohlensäure fand sich zu 0,61%, gewichtsanalytisch nach Finkener bestimmt. Der allgemeine Aschengehalt betrug mithin 6,21%.

Messgefäss + Schiffchen + Brennschiefer	20,2358 g	
„ „	19,9613 g	
Brennschiefergewicht	0,2745 g	
Brennschiefergewichtsmenge	0,2745 g	
Allgemeiner Aschengehalt darin	0,0171 g	
Organische Substanz im Brennschiefer . . .	0,2574 g	
Natronkalk	116,4629 g	(bei 17° C)
„ vor der Verbrennung	115,7351 g	(bei 16° C)
Also aufgefangen CO_2 . . .	0,7278 g	
Das Kontrollröhrchen zeigte	56,8955 g	(bei 17° C)
„ „ nach der Verbrennung	56,8949 g	(bei 16° C)
Hier aufgefangen CO_2	0,0006 g	
CO_2 aufgefangen in Natronkalk	0,7278 g	
„ „ im Kontrollröhrchen	0,0006 g	
Korrektur für den Temperaturunterschied	0,0004 g	
Demnach CO_2	0,7288 g	
Abzug an mineralischer Kohlensäure .	0,00165g	
Mithin organische CO_2	0,72715g	

Chlorkalziumrohr	59,0236 g	(bei 17° C)
„ vor der Verbrennung .	58,8054 g	(bei 16° C)
Aufgefangenes Wasser	0,2182 g	
Korrektur für den Temperaturunterschied	0,0002 g	
Mithin Wasser	0,2184 g	
Messglas + Schiffchen + Asche		19,9779 g
„ „ „		19,9613 g
Restasche		0,0166 g
Aschenprozent nach dem Schiffchen		6,04%

Beim Aschengehalt 6,21% gefunden:

	%
C	77,04
H	9,50
O + S + Cl + N	13,46
	100,00

Die kalorimetrischen Verbrennungen.

Wenn der Brennschiefer unverwittert ist, so bestimmt sich seine Verbrennungswärme in vielen Fällen genügend genau aus seinem Gehalt an organischer Substanz, wenn deren Verbrennungswärme in reinem Zustande mit 8900 cal angenommen wird. Bei Brennschiefern von unbekannter Herkunft muss unbedingt die kalorimetrische Verbrennung ausgeführt werden.

Die Technik dieser Bestimmungen ist nicht schwierig und sie sind schnell ausführbar; ein geübter Laborant macht 2—3 Verbrennungen mit allen dazugehörigen Berechnungen an einem Arbeitstage. Es muss nur ein für allemal ein zweckmässiges, zeitsparendes Schema für die Vorbereitung des Materials zur Verbrennung und für die Verbrennung selbst sowie für den Gang der Berechnungen vorhanden sein. Vorgedruckte Formulare leisten hierbei gute Dienste.

Die Vorbereitungen zur Verbrennung bestehen im sorgfältigen Herstellen einer mittleren Probe, in der Ausführung ihrer Aschenanalyse, der Feuchtigkeitsbestimmung und manchmal auch in der Anreicherung der Substanz. Öle müssen vor der Verbrennung gut getrocknet werden, um ein Verspritzen während des Versuchs hintanzuhalten.

Man muss in den Temperaturgrenzen arbeiten, bei denen ein gutes kalorimetrisches Thermometer keiner Korrektur bedarf.

Das Thermometer muss bei der Verbrennung in derselben Lage eingestellt werden, welche es bei der Bestimmung des Wasseräquivalents des Kalorimeters innehatte. Die Temperatur des Raumes, in dem die Verbrennung ausgeführt wird, sollte nach Möglichkeit nicht schwanken. In die Stromleitung, die den Nickeldraht zum Entzünden bringt, wird eine Lampe eingeschaltet, die beim Schmelzen des Drahtes die Unterbrechung des Stromes durch ihr Erlöschen anzeigt. Solch eine Lampe ist auch in noch einer Hinsicht von Nutzen: sie brennt trübe, wenn die Isolation der Stifte in der Bombe beschädigt oder feucht ist, und macht dadurch bemerkbar, dass der Strom möglicherweise am Bombenkörper entlang geht und eine entsprechende Wärmeentwicklung und damit einen Fehler in der Analyse verursacht. Um diese unangenehme Erscheinung zu vermeiden, muss der Deckel des Kalorimeters vor jeder Verbrennung im Vakuum bei 60—90° getrocknet werden. Damit die Stifte und Schliffe des Kalorimeters nicht rosten, müssen sie sofort nach der Verbrennung etwas herausgeschraubt, gespült, getrocknet und ein wenig mit Vaselin geschmiert werden, solange das Kalorimeter nach dem Trocknen noch heiss ist. Das Vaselin läuft dann aus und bedeckt die Metallteile mit einem fast unsichtbar dünnen Belag, der jedoch genügt um ihre Gebrauchsdauer merklich zu verlängern. Wie bei Brennschiefer, so lässt sich auch im Falle der schweren, hochsiedenden Öle, bei denen keine Verluste durch ihre Flüchtigkeit auftreten, leicht eine Übereinstimmung der Resultate bis zu 0,2% erreichen. Alle Verbrennungen von Brennschiefer müssen auf reine organische Substanz umgerechnet werden, da die Verbrennungswärme in unverwittertem Brennschiefer gleich 8900 cal ist; wenn nun der gefundene Wert von dem genannten nach unten zu abweicht, so muss überprüft werden, ob der Brennschiefer nicht verwittert war, oder aber man hat einen Fehler in den Berechnungen zu suchen. Höhere Werte als 8900 sind entschieden fehlerhaft, wobei der Fehler entweder im Berechnen des Aschengehalts oder in den kalorimetrischen Berechnungen liegen kann.

Bei den Verbrennungen von Brennschieferölen empfiehlt es sich, die für spez. Gewicht und Verbrennungswärme gefundenen Werte mit unserer Kurve auf Seite 174 zu vergleichen. Bedeutende Abweichungen sind mit Misstrauen zu betrachten und zu überprüfen.

Um von der Verbrennungswärme auf den Heizwert zu kommen, muss man die Menge des Wasserstoffs im Brennschiefer und in den Ölen kennen. Hat man keine verlässlichen Elementaranalysen bei der Hand, so kann man sie für Brennschiefer nach der Formel auf Seite 51 berechnen.

Für Öle berechnet sich die Wasserstoffmenge (Seite 174) nach der empirischen Formel:

$$\% H = 24 - 14{,}3\ d$$

Die Menge der zur Verbrennung abzuwiegenden Substanz hängt von ihrer Verbrennungswärme ab. Dem Kalorimeter müssen 4000—5000 cal abgegeben werden. Als Kalorimeter sollte man ein solches mit möglichst kleinem Wärmeverlust, raschem Wärmeumsatz und bester Wasserdurchmischungsgewähr wählen. Der allgemeine Arbeitsgang ist in den Handbüchern beschrieben, die am Ende dieses Abschnittes aufgezählt sind.

Wir wollen hier nur einige Einzelheiten betonen und für die Arbeit mit Brennschiefer besondere Hinweise geben. Die Verbrennungen von Brennschiefer werden mit Erfolg in Quarztiegeln ausgeführt; Schamottetiegel halten schlecht vor. Der Brennschiefer brennt gut an, aber da er nicht brikettiert werden kann, so ist Vorsicht beim Einströmenlassen von Sauerstoff geboten, um das Pulver nicht auseinander zu blasen. Wir verbrennen den Brennschiefer in Zellulosebeutelchen (Schleicher'sche Filter Nr. 597), deren Verbrennungswärme vorher bestimmt und von uns zu 3890—3926 cal gefunden worden ist. Das Beutelchen wiegt 0,2 g; es wird mit einem Faden entzündet. Nach der Verbrennung muss der Tiegel ausgeglüht werden. Der Gewichtsverlust wird als in der Asche verbliebener Kohlenstoff angenommen und eine entsprechende Korrektur dazu eingeführt. Ein Nachprüfen der Asche von 40 kalorimetrischen Verbrennungen auf das Vorhandensein von freiem CaO und Karbonaten zeitigte nur 19,6 mg freies CaO und 2,2 mg CO_2 pro 1 g Asche. Die Wassertemperatur des Kalorimeters vor dem Versuch muss niedriger als die Zimmertemperatur gehalten sein, damit die Korrektur für Wärmeverlust möglichst klein wird. Sehr viel Umstände macht das Verbrennen flüchtiger Produkte, zum Beispiel von Benzin. Ihr Kalorienwert ist hoch und daher muss man wenig Substanz zur Verbrennung nehmen — 0,2—0,3 g; andererseits aber sind sie nicht homogen und aus ihnen verflüchtigen sich gerade die leichten Bestandteile mit der grösse-

ren Verbrennungswärme. Infolgedessen neigt der gefundene Wert dazu, kleiner auszufallen, als der Wirklichkeit entspricht; die geringe Grösse der Probe wiederum stellt einen grossen Faktor beim Beziehen des Wertes auf 1 g dar, woraus sich die grossen Schwankungen der endgültigen Verbrennungswerte erklären. Beim Verbrennen in zugeschmolzener Glaskugel kommen beständig kleine Explosionen der Kugel vor; die Flüssigkeit wird an die Wände des Kalorimeters verspritzt, wo sie nicht vollständig verbrennt und die Emaille verdirbt. Beim Verbrennen in einer Gelatinekapsel mit Zündung von unten wird die obere Hälfte der Kapsel durch den Druck der Gase abgeschleudert und es entstehen dieselben Verluste. Zu guter Letzt sind wir bei folgender Methode stehengeblieben, die, wenn auch nicht ideal, doch immerhin sicher zu arbeiten erlaubt. Das Benzin wird in einer Menge von gegen 0,25 g in ein dünnwandiges Glaskölbchen gebracht, welches mit der Hälfte einer Gelatinekapsel bedeckt wird. Die Entzündung der Kapsel erfolgt von oben, wozu an den Kopf der Kapsel eine Lunte von demselben Material durch etwas Befeuchten angeheftet wird. Von dieser Lunte nun führt der Faden zum Nickeldraht. Bei dieser Vorrichtung brennt in der Kapsel von oben eine Öffnung durch, bevor sich in ihrem Inneren ein Druck bilden kann. Um einer Verflüchtigung des zu untersuchenden Materials vorzubeugen, kann man auf die innere Fläche der Kapsel einen Tropfen Paraffinöl Roth-Kahlbaum geben (10990 cal).

Beim Vorbereiten der Probe zum Versuch müssen folgende Wägungen ausgeführt werden:

Tiegel mit Kölbchen z. B. . .	6,9300	g
mit Kapsel	7,0104	„
mit Faden	7,0134	„
mit Benzin	7,2387	„

Die Verbrennungswärme der von uns verwandten Gelatinekapseln schwankte bei wiederholten Anschaffungen und Bestimmungen zwischen 4344 cal und 4349 cal. Die Kapseln waren von ein und derselben Firma.

Zum Anbringen kleiner abgewogener Ölmengen an die Kapselwände oder zum Eintropfen in den Tiegel bedienen wir uns des folgenden kleinen Pyknometers (Abb. 52). Der Inhalt des Gerätes beträgt ca. 0,7 cm^3 und sein Leergewicht 1,8 g. Das Pykno-

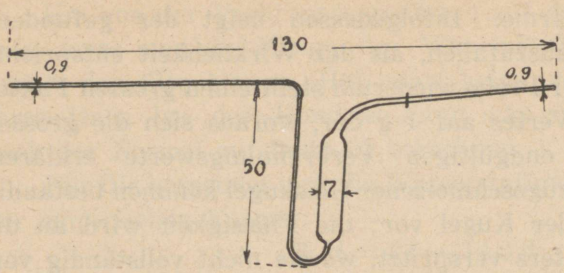


Abb. 52. Pyknometer zur Verwendung kleiner Ölmengen bei Molekulargewichtsbestimmungen u. a.

meter wird bis an die Marke angefüllt und dann abgewogen. Durch leichtes Einblasen von Luft wird das Öl aus ihm tropfenweise herausgedrückt. Das Gerät wird auch bei Molekulargewichtsbestimmungen und bei Bestimmung des spez. Gewichtes kleiner Ölmengen mit Vorteil benutzt.

Das Kalorimeter von Junkers.

Der Verlauf des Versuchs mit dem Kalorimeter von Junkers ist in den entsprechenden Anweisungen beschrieben. Wir beschränken uns auf folgende Bemerkungen. Übereinstimmend mit den Untersuchungen von Swjatoslawsky, Zentralblatt 555, 1931 I, fallen die Werte im Junkers-Kalorimeter etwas kleiner aus als theoretisch errechnet. Nach unseren Beobachtungen über Verbrennungen von Brennschieferbenzinen im Junkers-Kalorimeter können sie sich ebensogut grösser wie kleiner ergeben, und ihre Grösse schwankt im allgemeinen sehr stark. Hier als Beispiel die Resultate einer Reihe von Verbrennungen von einem Brennschieferbenzin.: 10926, 11103, 11187, 10792, 10767, 10954, 10790, 10914, 10891, 11032, 11193 cal.

Eine etwaige Annahme — diese Schwankungen könnten durch die Ungeübtheit des Experimentators bedingt sein, wird hinfällig, denn sofort nach den Versuchen mit Brennschieferbenzin unter denselben Bedingungen ausgeführte Verbrennungen mit Naphthabenzin Shell zeigten die Werte: 11178, 11324, 11324, 11324, 11320 cal.

Die Schwankungen der Werte lassen sich dadurch erklären, dass der Dampf der Brennschieferbenzine im Glühkopf des Primus einen Krackungsprozess erleidet. Bei Naphthabenzin und Benzol konnte man keine solchen sprunghaften Unterschiede in den gefundenen Werten beobachten. Augenscheinlich setzt sich aus den Brennschieferölen Koks im Glühkopf ab, und von Zeit zu Zeit brennt ein an Wasserstoff reicheres Öl ab, was die übergrossen Werte verursacht.

Das einen niedrigen Kalorienwert besitzende Gas aus den Pintsch-Öfen brennt im Junkers-Kalorimeter nicht auf normale Weise, die Flamme reisst sich leicht vom Brenner los. Um die Verbrennung gleichmässig normal zu unterhalten, muss man das Ende des Glasröhrchens nach unten biegen: die Flamme wärmt dann das zuströmende Gas vor und reisst nicht mehr ab.

Eine interressante Übersicht über die Einwirkung verschiedener Fehlmessungen auf die kalorimetrischen Ergebnisse im Junkers-Kalorimeter gibt G. Thomas in der „Brennstoff-Chemie", 1933, 372. Nach ihm wirken die Fehlmessungen auf das Endresultat in folgender Weise ein:

Fehlmessung	der Wassermenge um 1 g	0,75 cal
„	der Temperaturdifferenz des Wassers T_2—T_1 um 0,2° C	11,5 „
„	am Gasmesser um 1 Teilstrich	38,0 „
„	um 1 mm Hg des Gasdruckes	7,0 „
„	der Gastemperatur um 0,1° C	2,0 „
„	der Raumtemperatur um 0,1° C . . .	1,0 „

Verbrennung kleiner Gasmengen.

Die Vorrichtungen hierzu sind von Ed. Graefe in seinem „Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie" beschrieben und in den Ergänzungen und Vervollständigungen hierzu: Ed. Graefe. Braunkohle 273, 1924; Nielsen. Calorimètre à gaz de construction simple. Chaleur et Industrie, 316, 1926; F. Forster und E. Grünert. Über das Hempelsche Verfahren zur Bestimmung des Heizwerts der Gase. Brennstoffchemie 1—5, 1924.

Die Verbrennung kann man mit 250—100 cm^3 ausführen.

Berechnung der Verbrennungswärme eines Gases aus den Daten seiner Elementaranalyse.

Wenn die Daten einer Elementaranalyse nach Orsat vorhanden sind, so lässt sich die Verbrennungswärme des Gases nach diesen Daten ziemlich genau berechnen. Je mehr aber ein Gas flüchtige, leichte Kohlenwasserstoffe enthält, um so höher ist die wirkliche Verbrennungswärme, verglichen mit der berechneten. Infolge der hohen Verbrennungswärme der Benzine — gegen 11000 cal — bringt jedes Gewichtsgramm Benzin im Kubikmeter dem Gas 11 cal Verbrennungswärme zu. Bei

Anwesenheit von 20 g Benzin im Gas wird die Verbrennungswärme nach dem Kalorimeter, beispielweise, um 200 cal mehr betragen, als nach den Berechnungen aus den Daten der Elementaranalyse.

Tabelle der Verbrennungswärmen nach den zuverlässigsten und neuesten Bestimmmungen.

Substanz	Formel	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck in kcal.	Verbrennungswärme berechnet auf 1 g bei konstantem Druck.	Heizwert bei 15°C.	Autor der Bestimmung
Wasserstoff . .	H_2	68,3	33879 cal	28606	Rossini 1931
Kohlenmonoxyd .	CO	67,6	24143 „	24143	„ „
Methan	CH_4	212,8	13275 „	11957	„ „
Äthan	C_2H_6	368,4	12260 „	11200	Thomsen 1905
Äthylen	C_2H_4	331,6	12746 „	11992	„ „
Propan	C_3H_8	526,3	11944 „	10978	„ „
Benzol (flüssig) .	C_6H_6	781,8	10017 „	9609	Richards-Swjatoslawsky 1927

Verbrennungswärmen und Heizwerte von 1 cbm der Gase nach „Technical Data On Fuel“ by H. Spiers. British National Committee, World Power Conference. 1930 [1])

Substanz	Formel	Verbrennungswärme bei 0°/760 mm trocken	Verbrennungswärme bei 15,5°/762 mm gesättigt	Heizwert bei 15,5°/762 mm gesättigt
Kohlenmonoxyd .	CO	3035,8	2830,2	2830,2
Wasserstoff . . .	H_2	3054,5	2848,0	2403,0
Methan.	CH_4	9498,1	8855,5	7965,5
Äthan	C_2H_6	16514,8	15397,0	14062,0
Äthylen	C_2H_4	14892,4	13884,0	12994,0
Propylen	C_3H_6	21956,3	20470,0	19135,0
Butylen	C_4H_8	29020,2	27056,0	25276,0
Benzol	C_6H_6	35702,3	33286,0	31951,0
Toluol	C_7H_8	42766,3	39872,0	38092,0
Schwefelwasserstoff	H_2S	6013,7	5607,0	5162,0

[1]) Die Kalorien sind aus den englischen B. T. U. durch Multiplikation mit 8,9 errechnet.

Literatur:

Luther-Ostwald: Chemisch-technische Messungen.
Holde: Die Kohlenwasserstoffe und Öle.
Houben-Weyl: Die Methoden der organischen Chemie. Band I.
Mahler: Études sur les combustibles, 1925.
W. White: The Modern Kalorimeter, 1928.
К. Лутс. О приемах контроля некоторых аналитических данных для кукерсита. Гор. Сланцы 1933, № 2.
Г. Стадников. Анализ горючих сланцев.
E. v. Pezold. Kalorimetr. Heizwertbestimmungen einheim. Brennstoffe (estn.) E. Tehn. Seltsi Ajakiri, 1922 und 1925.
Г. Стадников. О перв. газах. Хим. тв. топл., 1934, 2.

Die Destillation des Brennschiefers im Fischer'schen Aluminiumapparat.

Wie wir schon früher dargelegt haben (Kapitel IV), hängt die aus einer Brennschieferprobe erhaltbare Ölmenge von dem Destillationstempo, der Menge der Füllung des Apparats, dem Gehalt der Probe an Asche (Karbonaten), sowie davon ab, ob die Destillation trocken oder mittels Dampf oder inerten Gases durchgeführt wird. Daher muss zum Zweck einer Betriebskontrolle eine bestimmte Art der Destillation ein für allemal gewählt und späterhin möglichst genau festgehalten werden. Am einfachsten und zugänglichsten ist die Methode der Trockendestillation. Weil wir mit grossen Mengen auftretenden Öles rechnen zu müssen glaubten, haben wir an der ursprünglichen Form des Fischer'schen Apparats eine kleine Änderung vorgenommen und auch das Auffangen des Öles im Messgefäss in seiner Art etwas umgestaltet (Abb. 53).

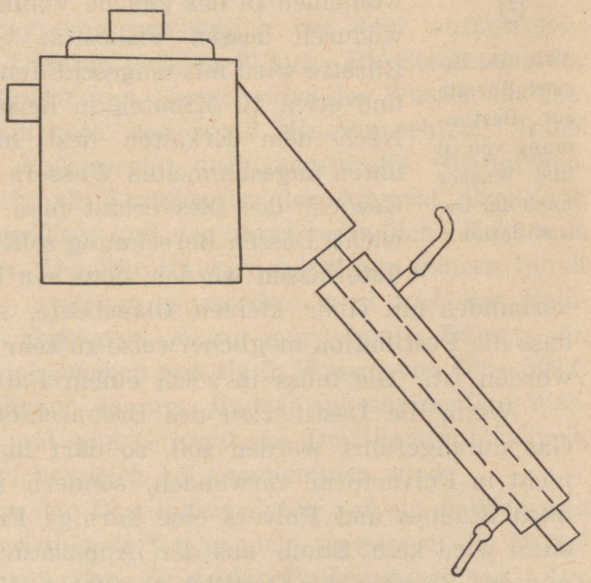


Abb. 53. Der Fischer'sche Aluminiumapparat zur Brennschieferdestillation mit Kühlvorrichtung um das Abflussrohr.

An das Ablaufrohr des Apparats haben wir einen Kühler angebracht, durch den während der ersten 30 Minuten der Destillation Kühlwasser läuft; wenn alles Öl überdestilliert ist, wird das Wasser aus dem Kühler abgelassen, damit das Ablaufrohr sich erwärmt und die haftengebliebenen Öltröpfchen ablaufen können. Es ist zweckmässig, die Wände des Apparats von aussen mit einer Asbestschicht oder einem Asbestring zu bedecken, um ein Überhitzen der Dämpfe durch die Ausstrahlungen der Flamme zu verhüten.

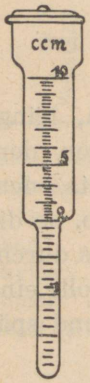


Abb. 54. Tarierte Bürette zur Bestimmung von Öl und Wasser nach der Destillation.

Die Dämpfe und das Öl werden nicht in einem Kolben gesammelt, sondern in einer tarierten Bürette aufgefangen, in der auch das Wägen und Ablesen des Volumens an überdestilliertem Öl vorgenommen wird (Abb. 54). Von dem gefundenen Gewicht Öl muss das Wasser abgezogen werden. Letzteres wird am Boden der Bürette dem Volumen nach abgeschätzt. Damit eine genaue Ablesung möglich wird, ist das untere Ende der Bürette ausgezogen. Die Abtrennung des Öles vom Wasser wird dadurch herbeigeführt, dass man zu dem gewonnenen Öl das gleiche Volumen Xylol hinzugiesst, wodurch dessen Viskosität vermindert wird. Die Bürette wird mit eingeschliffenem Kork verschlossen und etwa 10 Minuten in heissem Wasser gehalten. Nach dem Erkalten liest man das Volumen des unten angesammelten Wassers ab. Aus Volumen und Gewicht des Öles erhält man sein spezifisches Gewicht. Dessen Berechnung sollte nicht geringschätzig unterlassen werden, denn ein kleines spez. Gewicht, verbunden mit einer kleinen Ölausbeute, erregt den Verdacht, dass die Destillation möglicherweise zu sehr in die Länge gezogen worden ist. Sie muss in solch einem Falle wiederholt werden.

Wenn die Destillation des Brennschiefers mit Dampf oder Gas durchgeführt werden soll, so darf man den Brennschiefer nicht in Pulverform verwenden, sondern muss durch Absieben allen Staubes und Pulvers eine körnige Probe vorbereiten: nur dann wird kein Staub aus der Apparatur mitgerissen werden und das Resultat der Destillation richtig sein.

Zum Versuche auf Ölausbeute nimmt man gewöhnlich eine Probe, die, wenn sie auch vorher im Thermostat bei 105° getrock-

net worden ist, doch noch hygroskopische Feuchtigkeit enthält, welche später besonders bestimmt werden muss. Man wiegt 20 g Substanz auf einer technischen Waage ab und schüttet sie in den Aluminiumapparat. Der Deckel des Apparats muss noch vor dem Erwärmen kalt aufgesetzt werden, sonst klemmt er sich nach dem Versuch beim Erkalten fest und der Kolben platzt. Dann beginnt das Anwärmen des Apparats, welches immer mit derselben Geschwindigkeit durchgeführt wird. Um letzteres zu erreichen, wird nach einem Sekundenzeiger das Erhitzen so reguliert, dass die Temperaturen folgendermassen erreicht werden:

50°	. . . . .	in	1 Minute
100°	. . . . .	„	3 Minuten
150°	. . . . .	„	6 „
200°	. . . . .	„	10 „
250°	. . . . .	„	13 „
300°	. . . . .	„	17 „
350°	. . . . .	„	20 „
400°	. . . . .	„	24 „
450°	. . . . .	„	27 „
500°	. . . . .	„	30 „

Die Öldämpfe beginnen gewöhnlich bei 380° aufzutreten; zwischen 400°—450° tritt am meisten Öl auf. Die Steigerung der Temperatur dauert 30 Minuten. Danach wird das Wasser aus dem Kühler abgelassen und noch weitere 15 Minuten erhitzt. Dabei erscheinen aus dem Abflussrohr noch vereinzelte Öltröpfchen. Ungefähr nach anderthalb Stunden ist der Apparat abgekühlt. Er wird vorsichtig geöffnet und der darin befindliche Koks zum Wägen herausgehoben. Die Bürette wird mit ihrem ganzen Inhalt — Öl und Wasser — gewogen; ausserdem wird auch das Volumen des Destillats abgelesen. Dann wird in die Bürette ein gleiches Volumen Xylol gegeben und sie in Wasser von 60°—80° C eingestellt. Das Volumen des am Boden angesammelten Wassers wird abgelesen und vom Gewicht des Destillats subtrahiert, wobei sein spez. Gewicht gleich 1,0 angenommen wird.

Beim Umrechnen der Destillationsdaten auf ein vollkommen trockenes Ausgangsprodukt darf man nicht vergessen, die Menge Hygroskopiewasser von den 20 g der Probe abzuziehen. Die erhaltenen Werte werden endlich auf reine organische Substanz bezogen, was unbedingt zu geschehen hat, da die auf orga-

nische Substanz bezogene Ölausbeute sowohl zur Kontrolle des Destillationsvorganges wie auch zur Charakterisierung des gewählten Brennschiefers dienen kann. Alle Berechnungen werden durch den Gebrauch des Logarithmenschiebers ausserordentlich vereinfacht und beschleunigt. Eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Ölmengen kann, wenn nötig, im kleinen, S. 322 aufgeführten Pyknometer vorgenommen werden.

Endlich dürfte von Nutzen sein, darauf hinzuweisen, dass das Thermometer — obwohl die Versuchstemperatur 550° nicht übersteigt, — doch mit Angaben bis zu 650° und aus Supremaxglas beschafft werden sollte. Wenn diese Sorte Thermometer auch um 30—50% teurer als die gewöhnliche ist, so werden die grösseren Anschaffungskosten durch die lange Gebrauchsfähigkeit und die Unveränderlichkeit der Temperaturanzeigen doch vielfach wettgemacht. Thermometer bis zu 550° beginnen oft schon nach 5maligem Gebrauch falsch zu zeigen. Die Kontrolle des Thermometers bis zur höchsten Temperatur muss in geschmolzenem Zink ausgeführt werden, das sehr genau 419,5° angibt.

Wir führen nun ein Beispiel der Aufzeichnung des Destillationsganges an.

Zusammensetzung der vollkommen trocknen Probe:

	%
CO_2	14,3
Mineralasche	43,7
Allgemeinasche	58,0
Organische Substanz . .	42,0
	100,0

Hygroskopie der Probe . . 0,9%.

Destillationsgang:

50°	erreicht	in	1	Min.	Destillationseinwaage . .	20,00 g
100°	„	„	4	„	Hygroskopiewasser . . .	0,18 g
150°	„	„	8	„	In der Probe also absolut	
200°	„	„	10	„	trockne Substanz . . .	19,82 g
250°	„	„	13	„		
300°	„	„	16,30	„		

350° erreicht in	19,40 Min.	Bürette + Destillat . . .			33,75 g
400° „	„ 23 „	Bürette leer			27,44 g
450° „	„ 27 „	Destillat	6,85 cm³	oder	6,31 g
500° „	„ 31 „	Wasser	0,86 „	„	0,86 g
Schluss der Destillation nach 45 Minuten.		Öl . . .	5,99 „	„	5,45 g

Die Destillationsdaten bezogen:

	auf trockne Substanz %	auf organische Substanz %
Öl	27,5	65,5
Wasser	3,4	8,1
Koks	64,1 [1])	14,5
Gas und Verluste (nach der Differenz)	5,0	11,9

Literatur:

M. Dolch: Brennstofftechnisches Praktikum. 1931.

Ed. Graefe: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie.

Г. Л. Стадников. Анализ горючих сланцев. 1933.

A. Puksov: Põlevkivi analüüsist. Tehnika Ajakiri. 1933, Nr. 9.

V. Ora: Süsihapugaasi (CO_2) määramisest Bauri aparaadiga. Tehnika Ajakiri. 1933, Nr. 9.

С. Маркус. Быстрый контроль горючего сланца. Гор. Сланцы 1932, № 7.

А. Б. Карбонатная углекислота сланцев. Гор. Сланцы 1932, № 8—9.

Р. Яковлев. Особенности методики анализа сланцев. Гор. Сланцы. 1932, № 7.

А. Яковлев. Выбор метода определения влаги в сланце. Гор. Сланцы 1932, № 8—9.

D. v. Engelhardt. Die Beurteilung des Kukersits nach seinem spez. Gewicht. Brennst.-Chemie, 1931.

Г. Стадников. К вопросу о мет. анал. тверд. топлив. Химия тв. топл. 1934, 3.

Т. Зикеев и Д. Поджарская. Опыт уточ. анал. карб. сланцев. Гор. Сл. 1934, № 2.

Die Analyse von Brennschieferölen.

Die Analyse der Brennschieferöle wird nach den Methoden zur Prüfung der Napthaprodukte ausgeführt. Nur einige Eigentümlichkeiten der Brennschieferöle verlangen besondere, ergänzende Bestimmungen, zum Beispiel die Bestimmung von Phenolen in Ölen und Phenolaten. Darum muss man sich bei der Analyse von Brennschieferprodukten entsprechender, stan-

[1]) Koks und Asche. Koks allein — 12,7 g.

dardisierter, internationaler Methoden bedienen. Obgleich die deutschen Vorschriften wegen Kenntnis der deutschen Sprache den Chemikern Osteuropas mehr bekannt und zugänglich sind, müsste man doch die anglo-amerikanischen Methoden vorziehen, da der Schwerpunkt der Naphthaindustrie in Amerika liegt und die amerikanischen Normen unvermeidlich sich ausbreiten und alle anderen verdrängen werden. Deswegen empfehlen wir den Laboratorium in erster Linie, sich um die Beschaffung folgender Werke zu bemühen: Institution of Petroleum Technologists. „Standart Methods of Testing Petroleum and Its Produkts," II Edition 1929, — American Society for Testing Materials. „Report of Commitee D-2 on Petroleum Products and Lubricants." 1932. Weiterhin sollten angeschafft werden: Engler-Hoefer: „Das Erdöl." Band VI. 1930. Chemische, physikalische, geologische und geophysikalische Untersuchungsmethoden des Erdöls und seiner Produkte. — H. Holde. „Kohlenwasserstoffe und Fette." Letzteres Buch ist wahrscheinlich in allen Laboratorien schon vorhanden.

Im Hinblick darauf, dass die Mehrzahl der Versuche, die man mit Ölen vornehmen muss, in den erwähnten Handbüchern genügend genaue und vollständige Behandlung erfahren hat, erübrigt sich die Notwendigkeit einer Wiederholung in der vorliegenden Arbeit, die einen mehr speziellen Charakter trägt. Deswegen werden hier nur einige nützliche Ergänzungen und Bemerkungen zu den bestehenden, allgemein angenommenen Methoden oder jene speziellen Kunstgriffe eine Erläuterung finden, die für den Gang der Analyse von Brennschieferölen erforderlich werden.

Literatur:

Lewis C. Karrick. Manual of Testing for Oil Shale and Shale Oil. U. S. Department of Commerce. Bureau of Mines. Bulletin 249. 1926.
Ralph H McKee. Shale Oil. 1925.

Bestimmung der Neutralität eines Öles.

Von den in der Technik verwandten Ölen wird neutrale Reaktion gefordert. Darunter wird gewöhnlich nur die Forderung verstanden, das Öl solle keine Mineralsäure enthalten und auf Methylorange neutral reagieren. Dadurch stehen Phenole und schwache organische Säuren ausserhalb dieser Forderung. Aber neben diesen können im Öl auch Spuren von Mine-

ralsäuren vorkommen, besonders in dem im Öl enthaltenen Wasser. Je trockner das Öl ist, um so geringer ist seine Azidität. Um den Charakter der Reaktion zu bestimmen, werden in ein Probiergläschen gegen 10 g Öl und 10 g Wasser gebracht, fast bis zum Sieden erhitzt, dann mit einem Korken verschlossen und stark geschüttelt. Das Gemisch wird filtriert, wobei das Öl auf dem Filter zurückbleibt, das Wasser aber durchs Filter hindurchläuft. Zu diesem Wasser gibt man 2 Tropfen Methylorange, worauf die Farbreaktion beobachtet wird.

Bestimmung des Wassers in Ölen.

Rasch und genau bestimmt sich das Wasser nach der sogenannten Xylolmethode. Zu 100 cm^3 Öl fügt man 20 cm^3 reines mit Wasser gesättigtes Xylol — oder noch besser Xylol mit einer Beigabe von Toluol und Benzol. Diese Mischung hat einen gleichmässigen Siedebeginn, ohne dass Stossen vorkommt. Von den von uns erprobten Apparaturen arbeitet man am schnellsten und genauesten mit einer Vorrichtung, bei der der Rückflusskühler seitlich angebracht ist und ein geneigtes Verbindungsrohr von ihm in den Kolben führt. Durch dieses Verbindungsrohr läuft der Überschuss an verdampftem Xylol gegen Ende des Versuchs in den Kolben zurück und spült ihn durch. Der Kolben muss solange erhitzt werden, bis das Verbindungsrohr wasserfrei ist und das Xylol im oberen Teil des Messgefässes vollkommen klar geworden ist und an den Wänden des Rückflusskühlers keine Wassertröpfchen mehr haften. Damit die Tropfen von den Wänden des Messgefässes gut zu Boden ablaufen, muss dieses vor dem Versuche mit Chromsäuregemisch gut gespült worden sein.

Wenn die Aufgabe nur in einer mehr annähernden Bestimmung grosser Wassermengen im Öl besteht, so wird die Probe in einen grossen Messzylinder gegossen und Chlorkalzium hinzugegeben. Dieses erhöht das spez. Gewicht des Wassers und entmischt die im Öl vorhandene Emulsion. Es geht eine deutliche Trennung des Wassers vom Öl vor sich; Erwärmen des Öles trägt auch noch dazu bei.

Die Wasserbestimmung durch Zentrifugieren gibt nur bei dünnflüssigen Ölen mehr oder weniger brauchbare Werte. Wenn nämlich die Viskosität des feuchten Öles 5^0 E_{50} und mehr

beträgt, so erfolgt niemals eine vollkommene Wasserabtrennung, sogar nicht beim Vermischen des Öles mit Benzol im Verhältnis von 1 : 1. Ausserdem wird das Wasser durch sich ausscheidenden Staub getrübt, was das Ablesen erschwert. So wurde in einem Öl, das nach der Xylolmethode einen Wassergehalt von 1,6% aufwies, beim Zentrifugieren nur 1,1% und 1,25% Wasser gefunden. Die Zentrifuge arbeitete mit 3000 Umdrehungen.

Wenn ein Stück Papier oder Glas mit etwas Öl übergossen wird, so erscheinen auf dem dunklen Grunde des Papiers helle Pünktchen dort, wo Wassertropfen vorhanden sind. Ein geübtes Auge kann nach der Menge dieser hellen Punkte ziemlich gut beurteilen, ob das Öl mehr oder weniger als 1% Wasser enthält.

Bestimmung des Entflammungspunktes.

Die Bestimmungsvorschrift ist in allen Handbüchern erläutert und wir begnügen uns mit dem Hervorheben der Forderung, dass das Brennschieferöl genügend gut vorgetrocknet sein muss, da sonst die Entflammung entweder zu spät eintritt oder die Flamme erlischt und die gefundenen Werte vollkommen unzuverlässig und untauglich werden. Getrocknet wird mittels Chlorkalzium. Trocknet man in der Kälte, so nimmt das viel Zeit. Erwärmt man das Öl auf 50°—60° und bringt es in eine Thermosflasche oder isoliert es auf andere Weise, so erreicht man ein schnelles Trocknen [1]). Das Gefäss mit dem warmen Öl wird in eine Schüttelvorrichtung gebracht. Unter solchen Bedingungen trocknet ein warmes Öl mit nicht über 5% Wassergehalt schon in einer Stunde vollkommen genügend. Dünnflüssige Destillate erfordern keine Erwärmung. Man darf jedoch nicht ausser acht lassen, dass das Trockengefäss dicht zu verschliessen und erst nach vollständigem Erkalten des Öles wieder zu öffnen ist; man wird anderenfalls den Entflammungspunkt bedeutend erhöht finden.

Die Bestimmung mechanischer Beimengungen und des in Benzol Unlöslichen muss ohne Trocknung des Öles ausgeführt werden, da sonst Spuren von Chlorkalzium im Öl zurückbleiben können. Ein Öl, das 0,34% Ungelöstes aufwies, zeigte nach dem Trocknen 0,51%.

---

[1]) Nur für wenig flüchtige Öle verwendbar.

Über die Viskosität von Ölen und deren Bestimmung.

Auf dem europäischen Festlande wird die Viskosität von Ölen in der Technik meist mit dem Apparat von Engler bestimmt und in Engler'schen Graden ausgedrückt. Wir setzen die Bekanntschaft mit diesem Apparate voraus; es sei nur erwähnt, dass man sich für Umstellung auf andere Masseinheiten am besten fertig errechneter Tabellen bedient, die jährlich in dem in drei Sprachen herausgegebenen „Petroleum-Vademecum" erscheinen. Dort findet man übrigens auch andere praktische Tabellen: Umrechnungen der Temperaturen, spezifische Gewichte und anderes.

Da einige Angaben bezüglich der Viskosität von Ölen in diesem Werke in absoluten Massen gemacht worden sind, wollen wir noch die Definition und die Bestimmungsweise der absoluten Viskosität anführen.

Die absolute Viskosität wird durch den sogenannten inneren Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit gemessen. Diesen definieren wir als jenen Zug, der imstande ist, eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm^2 Oberfläche gegen eine ebensolche Schicht im Abstand von 1 cm von der ersten mit der Geschwindigkeit von 1 cm/sec zu verschieben. Man bestimmt den inneren Reibungskoeffizienten an Hand der Geschwindigkeit, mit der die betreffende Flüssigkeit aus einem Kapillarrohr ausströmt. Hierfür gilt folgende Beziehung:

$$q = \frac{\pi \, r^4 \, p \, t}{8 \, l \, v}.$$

Hier ist q der gesuchte Koeffizient bei der gegebenen Temperatur, r der Halbmesser des Kapillarrohrs, p der Druck, unter dem die Flüssigkeit ausströmt, und v das in der Zeit t ausgeflossene Volumen der Flüssigkeit.

In der Technik arbeitet man jedoch selten mit absoluten Massen; man benutzt lieber die relative oder „spezifische" Viskosität, das ist das Verhältnis der Viskosität der betreffenden Flüssigkeit zu jener des Wassers bei 20° C. Auch wir werden uns im Folgenden der relativen Viskosität in Engler'schen Graden bedienen. Nachstehend sind einige für die Praxis wissenswerte Beziehungen zwischen der Viskosität von Ölgemischen und jener eines unvermischten Öles bei verschiedenen Tempera-

turen erläutert. Auf die in der Praxis gebräuchlichen Viskosimeter einzugehen erscheint überflüssig. Diese findet man in jedem einschlägigen Handbuch.

Bestimmung der Viskosität von Gemischen.

In der Praxis sind wir oft gezwungen, zwei verschieden viskose Öle zu mischen, um ein Öl mit bestimmter erwünschter Viskosität zu erhalten. Gewöhnlich wird hierbei das dichtere Öl mit dem flüssigeren verdünnt, und man muss schon im voraus wissen, in welchem Verhältnis man die zu mischenden Teile zu nehmen hat.

Hierfür haben viele Forscher empirische Formeln aufgestellt, die aber nur in gewissen Grenzen brauchbar sind, gewöhnlich nur dann, wenn die gemischten Öle sich in ihren Viskositäten nur wenig unterscheiden. Für Grenzfälle aber, dass heisst für ein Gemisch aus einem Öl grosser mit einem solchen niedriger Viskosität sind diese Formeln meist unbrauchbar oder liefern zum mindesten ungenaue Ergebnisse.

Und ganz davon abgesehen schrecken manche vor den Formeln ihres komplizierten Aussehens wegen zurück. So finden wir zum Beispiel im ersten Band von Engler: „Das Erdöl" folgende Formel für die Viskosität eines Gemisches:

$$x = v\left(0{,}166^n \frac{V}{v} + 1{,}161 \frac{1-0{,}166^n}{1-0{,}166}\right)$$

$$\text{wo } n = \frac{\log p - \log 100}{\log 0{,}5}.$$

Natürlich hat eine solch wirre Formel keinen Zweck, denn niemand wird sie ja anwenden. Und bei alledem gibt sie nicht immer richtige Resultate.

Wesentlich einfacher ist die Formel von Pyhala:

$$x = \frac{(m+n)\,ab}{m\,b + n\,a} K, \text{ wo } K = \frac{d_2}{d_1}.$$

Diese Formel liefert folgende Resultate:

Erstes Öl	Zweites Öl.	Viskosität der Mischung	
Visk. 9° E	Visk. 1° E	errechnet	gemessen
%	%	° E	° E
90	10	5	5
80	20	3,5	3,15
70	30	2,6	2,3
60	40	2,2	1,8

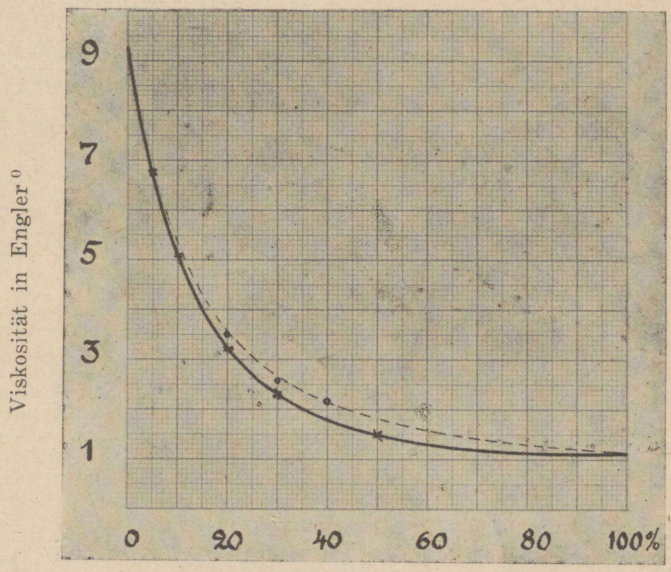
Das graphische Bild der Formel von Pyhala ergibt eine Hyperbel mit den m- und n-Achsen als Asymptoten. Diese Formel ist für die Berechnung von Viskositäten ziemlich gut geeignet; sie ist einfach und liefert dabei befriedigende Resultate.

Für Gemische mit sehr verschiedenen Komponenten ist sie genau; je mehr sich die Viskositäten der Bestandteile nähern, desto grösser wird der Fehler, doch bleibt er stets in erträglichen Grenzen. Hoerschel fand,

dass zur Ermittlung der Viskosität eines Gemisches in Poisen folgende einfache logarithmische Beziehung geeignet ist:

$\log x = v_1 \log a + v_2 \log b$, wo v_1 und v_2 die Volumina, a und b die Viskositäten der zu mischenden Öle sind.

Der Verfasser fand einen einfachen Weg, diese Aufgabe graphisch zu lösen. Es zeigte sich, dass die Kurve, die den Ver-



→ % des zugegebenen dünneren Öles
● — Nach Pyhala berechnete Werte

Abb. 55. Probekurve (Verdünnungskurve) zur Bestimmung der Viskositäten von Ölgemischen.

lauf der Viskosität eines Ölgemisches in Abhängigkeit von seinen Bestandteilen darstellt, für Schieferöle mit verschiedener Viskosität die gleiche war.

Die Viskositäten des zur Herstellung der ersten Probekurve verwendeten Ölgemisches, in Engler'schen Graden ausgedrückt, waren folgende:

Schiefer-Rohöl Visk. 9,1° E bei 50° C	Schieferöl-Destillat Visk. 1,1° E bei 50° C	Viskosität der Mischung bei 50° C
%	%	° E
90	10	5,1
80	20	3,2
70	30	2,3
50	50	1,5

Obenstehende Abbildung (Abb. 55) zeigt diese Kurve. Die Punkte innerhalb der Kurve entsprechen den aus der Formel von Pyhala errechneten Werten.

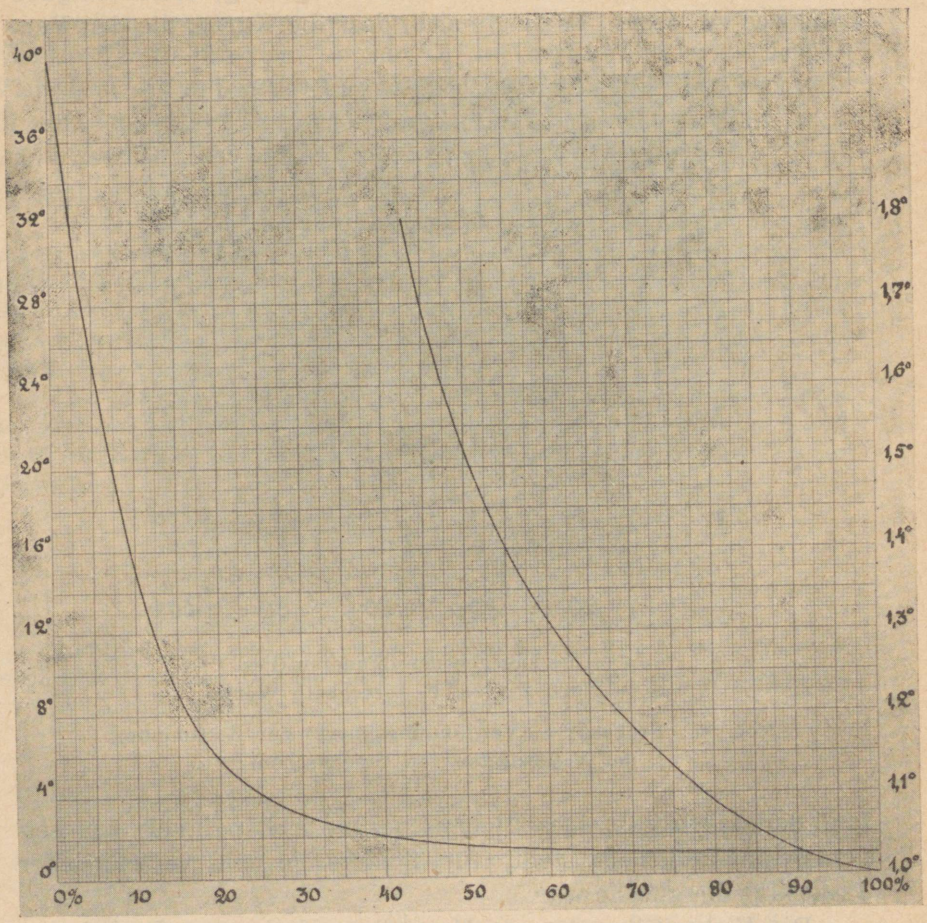


Abb. 56. Verdünnungskurve der Brennschieferöle.

Später wurde eine zweite Kurve für ein dickeres Öl mit hoher Viskosität aufgestellt, die ebenfalls hier angeführt ist (Abb. 56).

Die oben angeführten Kurven haben noch eine interessante Eigenschaft. Setzt man den Anfang der ersten Kurve (Abb. 55)

nicht bei 9^0 E, sondern beispielsweise bei 5^0 E an und teilt die x-Achse zwischen $y = 5^0$ E und $y = 1^0$ E neu ein, so gilt der so abgegrenzte Kurventeil für die Verdünnung eines Öles von 5^0 E.

Ganz analog erhalten wir die Kurve für die Mischung des Öles von 9^0 E mit einem Öl von beispielsweise 2^0 E dadurch, dass wir den Endpunkt der Kurve bei $y = 2^0$ E annehmen und die x-Achse zwischen $y = 9^0$ E und $y = 2^0$ E von neuem einteilen (Abb. 57).

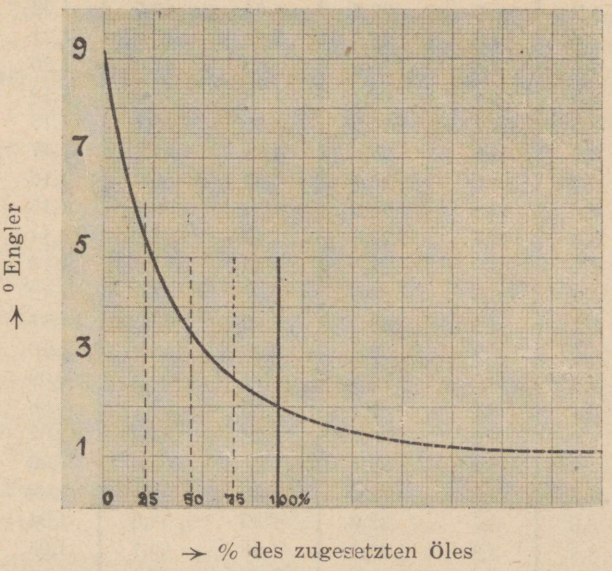


Abb. 57. Verdünnungskurve für eine Mischung von Ölen mit Viskosität von 9^0 E und 2^0 E.

Aus den angegebenen Beispielen ist die Anwendung der Kurve zur Ermittlung von Viskositäten beliebiger Ölgemische klar: man nimmt die Punkte, deren Ordinaten den Viskositäten der gemischten Teile entsprechen, als Anfang und Ende der Kurve an, teilt die Abszissenachse zwischen den Fusspunkten dieser Ordinaten in 100 Teile und liest an der Kurve die der Mischungszahl entsprechende Viskosität ab.

Nachstehend folgen die Zahlen, welche zu der Aufzeichnung obiger Kurve (Abb. 56) dienten.

Viskositäten der Ölmischungen.

A — dickes Öl mit der Viskosität 40° E. B — dünnflüssiges Öl mit der Viskosität 1,0° E.

° Engler	% B	° Engler	% B	° Engler	% B	° Engler	% B
40	0,0	5,8	20,4	1,72	44,5	1,26	63,1
39	0,4	5,6	20,8	1,70	45,0	1,25	63,8
38	0,7	5,4	21,2	1,68	45,5	1,24	64,6
37	1,0	5,2	21,7	1,66	46,0	1,23	65,4
36	1,3	5,0	22,2	1,64	46,5	1,22	66,2
35	1,6	4,8	22,8	1,62	47,0	1,21	67,0
34	1,9	4,6	23,4	1,60	47,6	1,20	68,0
33	2,3	4,4	24,1	1,58	48,1	1,19	69,0
32	2,6	4,2	24,8	1,56	48,7	1,18	70,0
31	2,9	4,0	25,6	1,54	49,3	1,17	71,0
30	3,3	3,9	26,0	1,52	50,0	1,16	72,0
29	3,6	3,8	26,5	1,50	50,7	1,15	73,0
28	3,9	3,7	27,0	1,49	51,2	1,14	74,1
27	4,3	3,6	27,5	1,48	51,6	1,13	75,2
26	4,7	3,5	28,0	1,47	52,0	1,12	76,3
25	5,2	3,4	28,5	1,46	52,5	1,11	77,5
24	5,6	3,3	29,0	1,45	52,9	1,10	78,7
23	6,0	3,2	29,5	1,44	53,3	1,09	80,0
22	6,4	3,1	30,1	1,43	53,7	1,08	81,3
21	6,8	3,0	30,7	1,42	54,2	1,07	82,7
20	7,3	2 9	31,4	1,41	54,6	1,06	84,2
19	7,8	2,8	32,1	1,40	55,1	1,05	85,9
18	8,3	2,7	32,9	1,39	55,6	1,04	87,7
17	8,8	2,6	33,7	1,38	56,1	1,03	89,8
16	9,4	2,5	34,6	1,37	56,6	1,02	92,2
15	10,0	2,4	35,5	1,36	57,1	1,01	95,2
14	10,7	2,3	36,5	1,35	57,6	1,008	95,9
13	11,4	2,2	37,5	1,34	58,1	1,006	96,7
12	12,2	2,1	38,7	1,33	58,6	1,004	97,6
11	13,1	2,0	39,9	1,32	59,2	1,002	98,8
10	14,1	1,9	41,3	1,31	59,8		
9	15,2	1,80	42,8	1,30	60,4		
8	16,6	1,78	43,1	1,29	61,0		
7	18,2	1,76	43,5	1,28	61,7		
6	19,9	1,74	44,0	1,27	62,4		

Zur Erzielung der Tabelle wurde dem Dicköl A mit der Viskosität 40° E stufenweise flüssiges Öl B mit der Viskosität 1° E zugefügt und die Viskosität der Mischungen experimentell

bestimmt. Die Vorausberechnung der Viskosität von Mischungen geht nach dieser Tabelle mit Hilfe der von Molin[1]) gegebenen Kunstgriffe vor sich.

Es seien zum Beispiel zwei Öle gegeben: eines „a" — mit der Viskosität 25° E und das andere — „b" — mit der Viskosität 1,5° E. Wenn man diese Öle im Verhältnis 3:1 mischt, welche Viskosität wird dann die erhaltene Mischung aufweisen? Nach dem Prinzip von Molin kann man jedes Öl mit einer Viskosität unter 40° als Mischung eines 40°igen Öles A mit flüssigem Öl B ansehen. Im gegebenen Falle würde das Öl „a" mit der Viskosität 25° eine Mischung vorstellen, die 5,2% flüssiges Öl B enthält. Das andere Öl „b" würde seinerseits 50,7% flüssiges Öl B enthalten. Wenn man nun vom Öl „a" drei Teile und vom Öl „b" 1 Teil nimmt, muss in dieser Mischung flüssiges Öl B enthalten sein:

$$\frac{3 \cdot 5{,}2 + 1 \cdot 50{,}7}{4} = 16{,}6\ \%.$$

Nach der Tabelle Seite 338 finden wir, dass eine Ölmischung mit 16,6% Gehalt an flüssigem Öl B die Viskosität 8,0° E haben muss. Dieses ist auch die gesuchte Viskosität.

Noch ein anderes Beispiel. Es sei ein Öl „c" mit der Viskosität 15° E gegeben. Wieviel muss man ihm an Öl „d" mit der Viskosität 1,2° E zusetzen, um eine Mischung mit der Viskosität 10° E zu erhalten? Nach der Tabelle finden wir, dass im gegebenen Dickől „c" 10,0% flüssiges Öl B und im anderen gegebenen Öl „d" 68,0% flüssiges Öl B enthalten sind. In der gewünschten Mischung (10° E) sind nach Angabe der Tabelle 14,1% flüssiges Öl B enthalten. Nun muss auf rein rechnerischem Wege gefunden werden, wieviel Öl „c" und Öl „d" genommen werden muss, damit in der erhaltenen Mischung 14,1% des flüssigen Öles B enthalten sind.

Die Berechnung verläuft so:

$$\frac{\text{Menge c}}{\text{Menge d}} = \frac{68 - 14{,}1}{14{,}1 - 10{,}0} = \frac{53{,}9}{4{,}1} = \frac{13{,}1}{1}.$$

Demnach muss von dem Öl „c" 13,1 Teile und von dem Öl „d" 1 Teil genommen werden, oder 71% „c" und 29% „d".

Wie aus Obigem hervorgeht, ist es sehr einfach, nach dem Molin'schen Prinzip die Viskosität einer Mischung zu finden.

[1]) Chemiker-Zeitung 1914, 857.

Faktisch ist es dasselbe Prinzip, welches auch die Grundlage unserer graphischen Methode bildet, nur dass bei uns der Viskositätswert auf der Kurve geometrisch gefunden wird, bei Molin aber arithmetisch. Beide Wege sind einfach und die Genauigkeit bei beiden ist gleich gut. Der gegebene zweite Fall der Berechnung lässt sich auf dem graphischem Wege bequemer und schneller ausführen.

Mit Hilfe der Tabelle wurde noch folgende Aufgabe gelöst. Wie schon im Kapitel IV erwähnt, werden die bei dem Schwelprozess in Pintschretorten gewonnenen leichten Öldämpfe in den Benzinwäschern von einem schwereren Öl ausgewaschen. Die Menge des so absorbierten Leichtöles liess sich durch eine direkte Wägung nicht bestimmen, da ja der Prozess nicht unterbrochen werden durfte.

So wurde die Viskosität des Waschöles vor ($6^0\ E_{50}$) und nach dem Waschprozess ($3{,}5^0\ E_{50}$) gemessen, und bei der Annahme, dass die Viskosität des ausgewaschenen Leichtöles 1^0 E betrage, aus der Kurve die gewonnene Leichtölmenge gleich 10% abgelesen.

Es sei noch gesagt, dass diese Kurve nur für Brennschieferöle anwendbar ist. Andere viskose Flüssigkeiten, wie Glyzerin oder Zuckerlösung, zeigen einen anderen Verlauf der Viskosität. So erhielten wir bei der Verdünnung von Glyzerin und Zuckerlösung mit Wasser folgende Viskositäten:

Glyzerin		Zuckerlösung
unverdünnt	$12{,}6^0\ E_{50}$	$18{,}9^0\ E_{20}$
+ 5% H_2O	$6{,}3^0$ E	$6{,}1^0$ E
+ 10% H_2O	$3{,}9^0$ E	$2{,}8^0$ E

Wahrscheinlich wird hier die starke Abnahme der Viskosität durch starke Dissoziation der assoziierten Molekeln bei Verdünnung solcher Lösungen verursacht.

Einfluss der Temperatur auf die Viskosität von Ölen.

Nachfolgend sind die Viskositäten einiger Schieferöle bei verschiedenen Temperaturen in Engler'schen Graden angegeben. Dieselben Daten sind ausserdem noch in einer Kurve (Abb. 58) zusammengefasst.

Viskosität von Ölen bei verschiedenen Temperaturen in Engler'schen Graden.

Temperatur	Schiefer-Destillat	Schiefer-Destillat	Naphtha-Maschinenöl	Schiefer-Rohöl	Schieferöl	Schiefer-Krackrückstand		Naphtha-Zylinderöl
0								
120	—	—	—	—	—	—	2,2	3,8
110	—	—	—	1,4	—	—	—	—
100	—	1,2	1,7	1,5	1,5	2,0	4,4	6,7
90	—	—	—	1,7	—	—	7,0	—
80	—	1,5	2,3	2,0	2,2	3,8	12,6	14,3
70	—	—	—	2,5	3,0	—	25,1	—
65	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	2,7	4,8	—	—	—
55	—	—	—	—	—	14,8	—	—
50	1,3	3,2	6,5	6,0	8,4	—	—	—
45	—	—	—	—	—	31,0	—	—
40	—	—	—	11,0	17,4	—	—	—
35	—	—	15,4	—	—	—	—	—
30	2,1	—	—	22,7	34,8	—	—	—
20	2,7	19,1	—	59,3	—	—	—	—

Aus diesen Daten lässt sich die Kurvenschar auf S. 342 konstruieren (Abb. 58):

Man findet, dass es keine feste Beziehung zwischen der Viskosität eines Öles bei 50° und 100° gibt. Es lässt sich höchstens sagen, dass das Verhältnis $\frac{V_{50}{}^{0}}{V_{100}{}^{0}}$ eines Öles um so grösser ist, je zäher das Öl ist. So hatte ein Rohöl von 8,4° E_{50} bei 100° C eine Zähigkeit von nur 1,5° E, das heisst: das Verhältnis $\frac{V_{50}}{V_{100}}$ betrug $\frac{8,4}{1,5} = 5,6$. Ein Destillat von 1,33° E_{50} hatte dagegen bei 100° C eine Viskosität von 0,98° E. Das Verhältnis betrug hier nur 1,35.

Für die Berechnung von Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen gibt es viele Formeln.

Für neutrale Schieferöle haben Kogerman und Berg (Physical Prop. of. Est. Shale Oils) folgende Formel gegeben:

$$\text{Absolute Viskosität } \eta = \frac{C}{T + \tau} \times n - A.$$

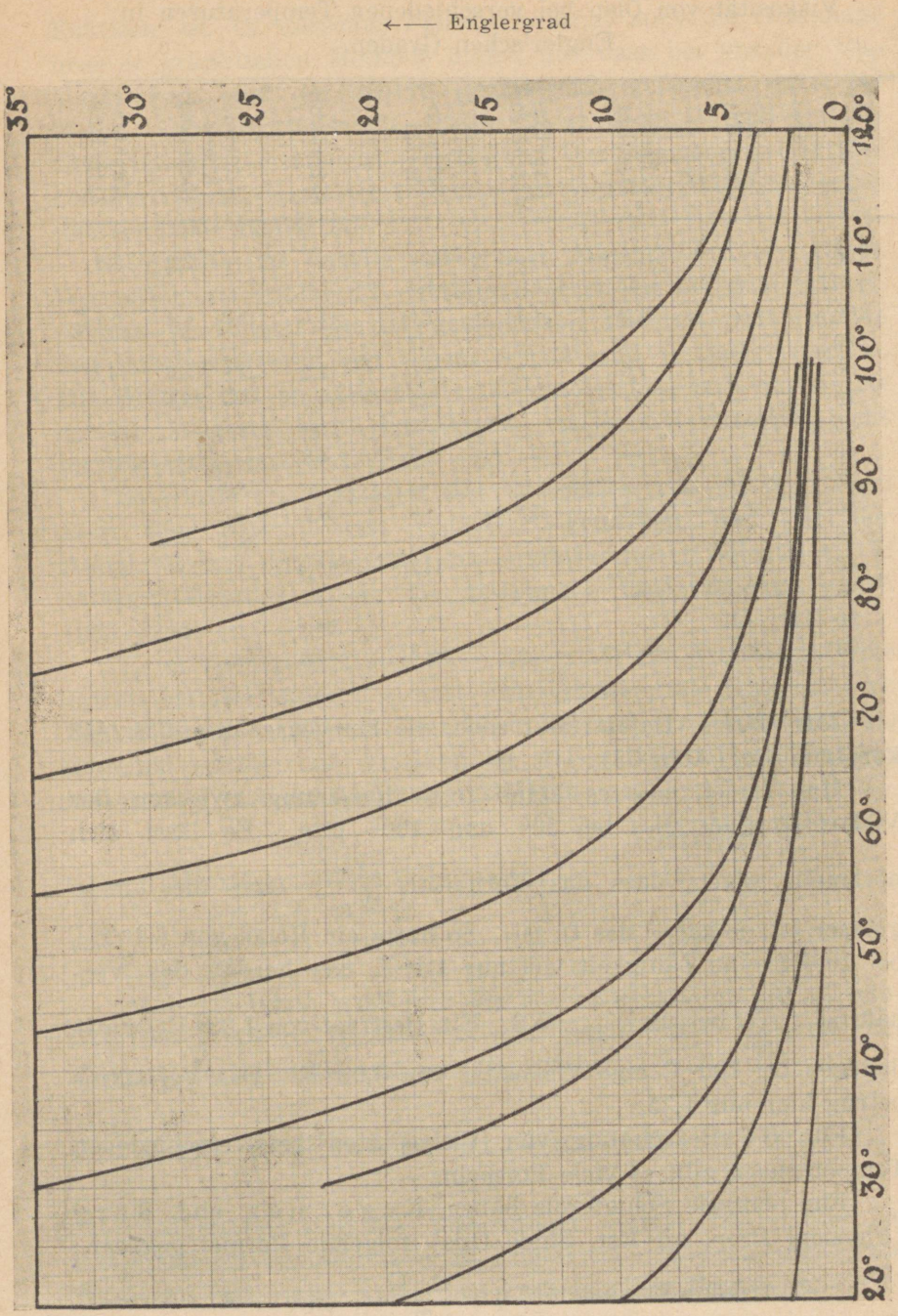


Abb. 58. Kurve der Viskositäten von Schieferölen in Engler ° bei verschiedenen Temperaturen.

Die Konstanten C, A und τ müssen einer Tabelle entnommen werden, was den Gebrauch der Formel etwas erschwert.

Es erübrigt sich wohl, auf weitere Formeln einzugehen, denn alle komplizierten Ausdrücke bringen keinen Nutzen. Brauchbar sind weniger genaue, aber einfache Formeln.

Für die Ermittelung von Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen ist ein anderer Weg sehr geeignet, der auf einer interessanten, zuerst von Porter gefundenen Gesetzmässigkeit beruht.

Porter fand nämlich, dass das Verhältnis der absoluten Temperaturen, bei denen zwei Öle gleiche Viskositäten haben, für diese beiden Öle stets konstant ist. Dieses Gesetz gilt, wie der Verfasser nachwies, auch für Schieferöle.

Nachstehend sind einige Temperaturen angeführt, bei denen Rohöl von 8,4° E_{50} und ein Krackrückstand von 4,4° E_{100} gleiche Viskositäten haben.

Rohöl 8,4° E_{50}	Krackrückstand 4,4° E_{100}	Verhältnis $\frac{T_1}{T_2}$
80° C	120° C	$\frac{393}{353} = 1{,}112$
59 „	97 „	$\frac{370}{332} = 1{,}112$
47 „	84 „	$\frac{357}{320} = 1{,}115$
42 „	77,5°C	$\frac{350{,}5}{315} = 1{,}112$
35 „	70 „	$\frac{343}{308} = 1{,}112$
30 „	64 „	$\frac{337}{303} = 1{,}112$

Wie man sieht, ist das Verhältnis $T_1 : T_2$ tatsächlich konstant.

Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich für jedes beliebige Öl eine genügend genaue Zähigkeitskurve konstruieren, wenn man die Kurve eines einzigen Öles kennt und die Viskosität des gegebenen Öles bei irgendeiner Temperatur bestimmt hat.

Ebenso lässt sich die umgekehrte Aufgabe durchführen: man kann die Temperatur ermitteln, bei der irgendein Öl eine bestimmte gewünschte Viskosität hat.

Ein Beispiel hierzu:

Es soll die Temperatur t ermittelt werden, bei der ein Öl von $6{,}8^0$ E_{80} eine Viskosität von $1{,}5^0$ E hat. Man verfährt folgendermassen. Das „Standardöl", dessen Kurve wir kennen, hat die Viskosität $6{,}8^0$ E bei $53{,}5^0$ C. Das Verhältnis der absoluten Temperaturen beträgt also $\frac{273 + 80}{273 + 53{,}5} = 1{,}083$. Dasselbe Standardöl hat die Viskosität $1{,}5^0$ E bei 100^0 C. Für die gesuchte Temperatur t besteht dann das Verhältnis $\frac{273 + x}{273 + 100} = 1{,}083$, woraus sich $x = t = 131^0$ ergibt.

Diese Methode der Berechnung der Viskositäten ist sehr bequem und einfach. Man braucht hierfür ja nur die genaue Kurve eines einzigen Öles zu kennen, die man experimentell ermitteln oder nach der oben gegebenen Tabelle konstruieren kann.

Zum Schluss sei noch die Gegenüberstellung einiger so errechneter Zähigkeiten mit den experimentell gefundenen Werten angegeben. Es sind hier die Temperaturen angegeben, bei denen ein Öl von 2^0 E die Viskositäten 5^0, 10^0, 15^0, 20^0 E hat.

Viskosität ^{0} E	Errechnete Temp. ^{0} C	Gemessene Temp. ^{0} C
5	72	73,5
10	61	61,0
15	54,5	55,0
20	44,5	45,5

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur ist charakteristisch für Öle verschiedener Herkunft.

Literatur:

E. Kadmer. Chem. Zeitschr. 871. 1930. Seine Formel $v = [aA + bB - v(A - B)]$. 100 ist für unsere Öle nicht brauchbar.

R. Hoane. Ind. Engin. Chemistry 673, 1931. Formel $C = (\log nk - A).(t - B)$.

C. Walther. Petroleum 755, 1930.

Len. Chem. Cbl. 1924 II 570.

M. Freund. Tabelle für Berechnung der dynam. Zähigkeit in Zentipoisen aus der Engler'schen. Petroleum, 1930.

S. Erk. Zähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten. Petroleum, 1927.

I. Tausz. Beiträge zur Kenntnis der Schmieröle. Petroleum, 1930. 1117—1124; 1129—1140.

R. Genereux. Viscosity Data in Graphical. Ind. Eng. Chem., 1930. 1382.

E. Hantschek. Die Viskosität der Flüssigkeiten. 1929.

L. Ubbelohde. Das einfachste und genaueste Viskosimeter. Petroleum, Nr. 23. 1933.
M. Freund und S. Thamm. Untersuchung und Beurteilung von Motorenschmierölen. Petroleum, 1933.
F. Garner und G. Kelly. Kinemat. Viskosität und konvent. Viskositätswerte. Petroleum, 1933. Nr. 28.
P. Docksey and H. Hagward. Viscosity Index Charts. Journ. Inst. Petr. Techn. 1934.

Die Bestimmung grosser Gasmengen.

Obgleich ein grosses, umständliches Handbuch — L. Litinsky „Messung grosser Gasmengen" diese Frage behandelt, dürfte ein Anfänger vor dem umfangreichen Material dieses Buches wohl stocken und in Ungewissheit darüber sein, wie er letzten Endes die Bestimmung schliesslich durchzuführen habe. Darum geben wir hier eine kurze Darlegung des Prinzips der Methode und ein Beispiel der Messung.

Die Messung einer Gasmenge wird auf die Messung seiner Geschwindigkeit in der Gasleitung zurückgeführt, woraus mittels einer kleinen Umrechnung sofort das gesuchte Volumen des Gases gefunden wird. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gas in der Leitung bewegt, befindet sich in Abhängigkeit von der kinetischen Energie und von dem spez. Gewicht des Gases; das letztere berechnet sich genügend gut aus den Daten der Gasanalyse und zur Bestimmung des kinetischen Druckes dient ein Mikromanometer in Verbindung mit dem Messröhrchen von Pitot. Ein gewöhnliches an der Schlotwand befestigtes Manometer gibt den gesuchten Wert nicht. Neben der kinetischen Energie, die das Gas vorwärts treibt, spielt ja noch der statische Druck auf die Wände des Rohres eine Rolle. Die speziellen Messröhrchen von Pitot mit zwei Öffnungen, deren eine gegen den Strich des Gases gerichtet ist und die Summe der beiden Drucke zeigt, und deren andere Öffnung in der Bewegungsrichtung des Gases liegend die Differenz der genannten Drucke anzeigt, erlauben den statischen Druck aus den Berechnungen auszuschalten und gleich den kinetischen Druck selbst zu finden. Kennt man diesen Druck und das Gewicht eines Kubikmeters Gas in Kilogrammen (nicht das spez. Gewicht), so berechnet man die Geschwindigkeit des Gases in Metern:

$$V = \sqrt{\frac{P_k \cdot 2 \cdot 9{,}81}{D}}$$

Zur Sicherstellung der Richtigkeit der Bestimmung werden in diesen einfachen Bestimmungsgang einige ergänzende Details hineingebracht. Die Geschwindigkeit des Gases ist im Schlotdurchschnitt eine ungleichmässige: in der Mitte ist sie grösser, in der Nähe der Wände geringer. Um die mittlere Geschwindigkeit des Gases zu finden, teilt man die Fläche des Schlotes in gleichgrosse, konzentrische Kreise, 5—10 an der Zahl, und bestimmt die Geschwindigkeit in jedem der einzelnen Ringe besonders. Da diese Teilung auf dem Papier ausgeführt wird, müssen auf dem Messrohr mit Strichen die Stellen bezeichnet werden, bis zu denen das Pitot-Röhrchen in das Rohr geschoben werden muss, damit sich seine die Messfunktion ausübenden Öffnungen in der Mitte der zu prüfenden Flächen befinden. Die Messung wird zweimal abgelesen, beim Einschieben und Zurückziehen des Röhrchens. Von allen Messungen wird das Mittel genommen.

Zur Ausführung der Messung muss man eine geeignete Stelle des Gasrohres wählen und zwar eine solche, wo es geradlinig verläuft und seine Biegungen sich vom Messort nach beiden Seiten in bedeutender Entfernung befinden.

Über alle Einzelheiten informiere man sich in dem schon erwähnten Handbuche.

Hier geben wir ein Beispiel, wie die Menge der abziehenden Gase einer Ölfabrik berechnet wird. Man beginnt mit der Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Gewichts eines Kubikmeters Gas.

Die Berechnung des spezifischen Gewichts des Gases.

Gewöhnlich wird die Bestimmung des spez. Gewichts eines Gases im Schilling'schen Apparat ausgeführt; allein die Erfahrung zeigt, dass, wenn im Gase feine Öltröpfchennebel enthalten sind, die Austrittsöffnung des Gases im Schilling'schen Apparat für das Gas allmählich schwerer passierbar wird und seine Aufzeichnungen unsicher werden. Darum ist es zweckmässiger, das spez. Gewicht aus den Daten der Gasanalyse zu berechnen. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Gases ist ja auch nicht die Kenntnis des spez. Gewichts, sondern des Gewichts von einem Kubikmeter Gas in Kilogrammen ausschlaggebend.

In der hier folgenden Tabelle, die nach den Landoldt'schen Tafeln zusammengestellt ist, sind die spezifischen Gewichte, wie auch die Gewichte von einem Kubikmeter, angeführt.

Spezifische Gewichte einiger Gase bei 0°/760 mm.

Gas	Formel	Spezifisches Gewicht	Gewicht eines Kubikmeters in kg	Gas	Formel	Spezifisches Gewicht	Gewicht eines Kubikmeters in kg
Sauerstoff	O_2	1,1052	1,4292	Methan	CH_4	0.5576	0,7159
Stickstoff	N_2	0,9674	1,2514	Äthan	C_2H_6	1,0494	1,3567
Wasserstoff	H_2	0,0696	0,09004	Äthylen	C_2H_4	0,9852	1,2519
Kohlenmonoxyd	CO	0,9672	1,2505	Azetylen	C_2H_2	0,9056	1,1621
Kohlensäure	CO_2	1,52908	1,9651	Benzol	C_6H_6	2,694	3,4824
Wasserdampf	H_2O	0,622	0,8035	Schwefelwasserstoff	H_2S	1,1895	1,5226
Luft		1,000	1,2928				

Beispiel einer Berechnung des spezifischen Gewichts eines Gases aus den Daten seiner Analyse.

Pintschretorten-Gas	%
CO_2	$18{,}0 \cdot 1{,}53 = 27{,}6$
C_nH_m	$1{,}4 \cdot 0{,}98 = 1{,}4$
O_2	$1{,}0 \cdot 1{,}10 = 1{,}1$
CO	$6{,}7 \cdot 0{,}97 = 6{,}5$
H_2	$7{,}8 \cdot 0{,}07 = 0{,}6$
CH_4	$1{,}4 \cdot 0{,}56 = 0{,}8$
C_2H_6	$1{,}1 \cdot 1{,}05 = 1{,}2$
N_2	$62{,}6 \cdot 0{,}97 = 60{,}6$

Mithin . . . $\frac{99{,}8}{100} = 0{,}998$ bei 0°/760 mm.

Wenn man nicht das spez. Gewicht, sondern das Gewicht von einem Kubikmeter Gas erfahren will, so kann man entweder die einzelnen Gewichte der Bestandteile summieren oder den Wert für das spez. Gewicht des Gases mit dem Gewicht von einem Kubikmeter Luft multiplizieren. Im eben berechneten Falle wäre das Gewicht eines Kubikmeters:

$$0{,}998 \times 1{,}2928 = 1{,}29 \text{ kg bei } 0°/760 \text{ mm.}$$

Bei den Bestimmungen von Gasgeschwindigkeiten und Gasvolumina muss man das Gewicht eines Kubikmeters nicht bei $0^0/760$ mm kennen, sondern unter den entsprechenden Versuchsbedingungen, zum Beispiel, beim Druck 749 mm und der Temperatur $27{,}3^0$ C. Ausserdem ist das Gas noch mit Wasserdampf gesättigt. Den zahlenmässigen Übergang auf warmes und feuchtes Gas schafft man, indem man vor allem das Gewicht seines Kubikmeters unter den neuen Bedingungen berechnet und dann jenes Grammgewicht Wasser dazu addiert, welches das Gas bei der gegebenen Temperatur sättigt.

$$V\ 27{,}3^0/749\ \text{mm} = \frac{1{,}29 \cdot 749 \cdot 273}{760 \cdot 300{,}3} = 1{,}156\ \text{kg}.$$

Bei 27^0 enthält ein Kubikmeter mit Wasserdampf gesättigter Luft 25,5 g Wasserdampf. Addiert man diesen Wert zu dem soeben berechneten, so findet man das Kubikmetergewicht des feuchten Gases gleich:

$$1{,}156 + 0{,}025 = 1{,}181\ \text{Kg}.$$

Beispiel der Berechnung einer Gasmenge.

Der innere Durchmesser des Rauchfangs — 0,51 m; Fläche des Lichten — 0,204 m^2. Für die Messungen wurde diese in 5 gleichgrosse konzentrische Flächen geteilt.

Der Barometerdruck betrug . . . . . 749 mm.

Die Temperatur des Gases . . . . . $27{,}3^0$ C.

Das Mikromanometer zeigte — 10:1; die Flüssigkeit im Manometer war Spiritus vom spez. Gewicht 0,82.

Gewicht eines Kubikmeters Gas D = 1,170.

Das Pitot-Röhrchen zeigte:

Beim Einschieben.	Beim Zurückholen.	Mittel.
92	97	95 mm
95	98	97 „
97	102	100 „
100	103	102 „
112	116	114 „
122	125	123 „
116	117	116 „
102	107	105 „
89	89	89 „
		104,5 mm

Allgemeiner mittlerer Druck:

$$104{,}5 \times 0{,}82 \times 0{,}1 = 8{,}57 = P_k.$$

Die Geschwindigkeit:

$$V = \sqrt{\frac{8{,}57 \cdot 2 \cdot 9{,}81}{1{,}170}} = 12{,}0 \text{ m}.$$

Gasmenge in der Sekunde:

$$12{,}0 \times 0{,}204 = 2{,}45 \text{ m}^3.$$

Gasmenge in 24 Stunden:

$$2{,}45 \times 60 \times 60 \times 24 = 211500 \text{ m}^3.$$

Reduktion dieses Volumens auf 0^0 und 760 mm:

$$V = \frac{211500 \cdot 724 \cdot 273}{760 \cdot 300{,}3} = 183500 \text{ m}^3.$$

Für genauere Bestimmungen muss hier noch eine Korrektur angebracht werden betreffs der Wassermenge, die beim Abkühlen des Gases von $27{,}3^0$ auf 0^0 C ausfällt.

Bestimmung der Ölnebelmenge in Gasen.

Diesbezügliche Methoden sind auf Gasfabriken und Kokereien ausgearbeitet worden. Die qualitative Probe auf Anwesenheit von Öltröpfchen besteht darin, dass man aus dem Probehahn einen Gasstrahl gegen ein reines weisses Papierblatt strömen lässt. Bei Anwesenheit von Öl bildet sich auf dem Papier ein gelber Fleck.

Für die quantitative Bestimmung kann man mit Erfolg die Methode von W. Feldt anwenden, — Journal für Gasbeleuchtung 1911. Ihr Prinzip ist folgendes: eine bestimmte Gasmenge wird durch ein Röhrchen mit Watte geführt, welche die Öltröpfchen zurückhält. Aber da die Watte selbst ihr Gewicht nicht ändern darf, wird vor und nach dem Versuch dasselbe Gas hindurchgesogen, in dem die Bestimmung ausgeführt wird. Es wird dazu erst getrocknet und das Öl entfernt. Das wird aus dem Grunde gemacht, weil man beim Trocknen mit Luft nach der Absorption den Verlust von etwas Öl riskiert, welches von der Luft fortgeführt werden kann. Wenn man aber Gas durchsaugt, verringert man diese Möglichkeit. Während der Arbeit muss das absorbierende Röhrchen in einer Wanne bei

einer Temperatur gehalten werden, die der Wärme des Gases entspricht oder ein wenig höher als diese ist — um eine Kondensation von Wasser zu vermeiden.

Man kann die Öltröpfchen auch durch ein Filter mit aktiver Kohle auffangen. Man lässt das Gas durch ein damit gefülltes Rohr streichen. Die von der Kohle absorbierten Benzindämpfe werden mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert, das in der Kohle zurückgehaltene Öl bleibt haften und wird am Gewichtszuwachs des Röhrchens erkannt.

Endlich wäre zu erwähnen, dass für diesen Zweck neue Glasfilter verwandt werden: H. Bruckner. Bestimmung von Teernebeln in Steinkohlendestillationsgas mit Hilfe von Glasfiltern. „Gas und Wasserfach", 1931. 183—184.

Analyse des Phenolates.

Das Phenolat muss eine vollständig klare Lösung ohne jegliche Trübung und ohne Bodensatz darstellen. Es muss ferner eine bestimmte Menge Phenole enthalten und möglichst wenig freie Lauge. In manchen Fällen darf auch der Anteil der im Phenolat gelösten neutralen Öle gewisse Grenzen nicht überschreiten.

Volumetrische Bestimmung des Phenol- und Säuregehalts in Ölen.

In eine in 0,1 eingeteilte Eggertzbürette von 30 cm^3 Inhalt werden etwa 12 cm^3 10% NaOH, 6 cm^3 Öl und 6 cm^3 Xylol gegossen, die Bürette wird geschlossen und bis auf 60—70° C erwärmt. Nun wird der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird die Zunahme des Volumens der Natronlauge abgelesen und in Prozenten ausgedrückt.

Eine verbesserte gravimetrische Methode gibt P. Kogerman an [1]).

Zuerst wird das Wasser aus dem Öle in einem Luftbade bei 160° entfernt, das nachgebliebene Öl in Äther gelöst und dreimal mit 10% Natronlauge gewaschen. Der Extrakt wird mit Äther gewaschen und die Waschflüssigkeit dem Öle zugegeben. Der Äther wird im Vakuum verdampft.

[1]) On the Chemistry of the Estonian Oil-Shale „Kukersite".

Einfache thermochemische Methode zur Ermittelung des annähernden Phenolgehaltes in Ölen.

Diese Methode eignet sich ebenfalls gut zur schnellen Orientierung über den Phenolgehalt. Ihre Entwicklung verdankt sie einer im Chem. Zentralblatt 1931. 1. erschienenen Notiz von Ubaldini, nach der man zur Ermittelung des Phenolgehaltes im Urteere die durch die Phenole hervorgerufene Erhöhung der Temperatur durch den Koeffizienten 0,42 teilen muss. Darüber angestellte Untersuchungen zeigten aber, dass dieser Koeffizient für unser Schieferöl erstens nicht 0,42 beträgt, und dass er zweitens stark von der Konzentration der freien Base, dem Mengenverhältnis zwischen Basen und Benzol (verschiedene spez. Wärmen) und der fraktionellen Zusammensetzung des Öles abhängt. Dies ist auch verständlich, da die niederen Phenole in leichten Fraktionen viel stärker sind als die schwachen Phenole in hohen Fraktionen und daher eine grössere Wärmetönung haben.

Zur Bestimmung des gesuchten Koeffizienten wurde das Rohöl fraktioniert, der Phenolgehalt der Fraktionen nach der üblichen Differenzmethode in der Bürette bestimmt und später auch die Temperaturerhöhung nach dem Mischen von 20 g Öl mit 20 g 10% NaOH festgestellt.

Fraktion des Rohöles	Spez. Gewicht bei 20° C	Phenolgehalt % Vol.	Thermischer Koeffizient
bis 250°	0,8277	3,8	0,98
250—275°	0,8950	12,0	0,536
275—300°	0,9260	18,2	0,509
300—325°	0,9499	26,0	0,409
325—350°	0,9809	35,4	0,317
Rohöl	0,987	36,3	0,248
„	1,009	39,0	0,236

Prüfung auf Klarheit der Phenolat-Lösung.

Man bringt eine geringe Menge Phenolat in ein Becherglas und schüttelt kräftig. Bei einer reinen Lösung muss die an den Wänden haftende Phenolatschicht völlig homogen sein und eine reine rotbraune Färbung zeigen. Ist die Schicht dagegen schmutzig-gelb, opalisierend und schlierig, so ist das untersuchte Phenolat durch ungelöste neutrale Öle verunreinigt.

Bestimmung des Phenol- und Ölgehaltes in Phenolaten.

a) Einfache volumetrische Methode.

Die Prüfung nach dieser Methode lässt sich sehr schnell durchführen. Man wendet sie daher zur schnellen Orientierung über den Phenolgehalt an. In eine auf 0,1 cm^3 eingeteilte 20—30 cm^3 fassende Bürette bringt man 10—15 cm^3 Phenolat und füllt 15%ige Salzsäure nach. Die Phenole und Öle steigen nach oben. Das Verhältnis zwischen ihrem Volumen und dem Volumen des untersuchten Phenolates ergibt direkt den Phenol- und Ölgehalt. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass oft die obere ölhaltige Schicht sich von der unteren nicht genügend absetzt. Dies ist besonders bei der Untersuchung eines zur Phenolatherstellung verwendet gewesenen Öles, dessen Phenole also zum grössten Teile schon entfernt worden sind, der Fall. In solchem Falle ist eine einfache thermochemische Bestimmungsart zweckmässiger.

b) Genaue gewichtsanalytische Bestimmung des Phenolgehaltes.

Diese Methode wird in dem Laboratorium der Staatlichen Ölschieferwerke in Kohtla-Järve angewandt.

In einen vorher gewogenen etwa 250 cm^3 grossen Scheidetrichter bringt man 100 g Phenolat, 50 g Xylol und 50 g 15%ige Salzsäure. Man schüttelt bis zur völligen Ausscheidung der Phenole und lässt das Gemisch sich absetzen.

Darauf lässt man das abgestandene Wasser ab und wiegt die übriggebliebene Lösung. Ihr Gewicht nach Abzug des Gewichts des beigegebenen Xylols ergibt direkt den Anteil an Phenolen und neutralen Ölen.

Um die Menge der neutralen Öle allein zu ermitteln, destilliert man 100 g Phenolat in einem Erlenmeyer-Kolben. Das Destillat wird in einer Bürette aufgefangen, in der die überdestillierten Öle sich als deutlich sichtbare Schicht über dem Phenolat ansammeln. Die abgelesene Ölmenge gibt gleich den dem Volumen nach prozentualen Ölanteil an. Man kann das Destillat auch in einem Scheidetrichter auffangen und die Ölmenge nach Ablassen der wässrigen Schicht durch Wägung bestimmen.

c) Volumetrische Bestimmung im Phenolate gelöster neutraler Öle.

Hierbei wird ein besonderer Messkolben verwandt, der aus zwei durch eine enge Röhre miteinander verbundenen Teilen besteht. Der untere Teil fasst 100 cm^3, der obere 200 cm^3. Das Mittelstück ist mit einer bis zu 0,05 cm^3 genauen Teilung versehen. Man bringt in den unteren Raum 25 cm^3 15iger NaOH und füllt Phenolat bis zum Nullstrich der Teilung nach. In das obere Gefässe füllt man 100 cm^3 Xylol, erwärmt den Apparat auf 50—60° und dreht ihn etwa 10mal von oben nach unten um. Nun lässt man das Gemisch eine Weile bei einer Temperatur von 60° stehen und liest nochmals die Phenolatmenge an der Teilung ab. Die Differenz der Ablesungen durch 0,75 geteilt gibt den Raumanteil der neutralen Öle an.

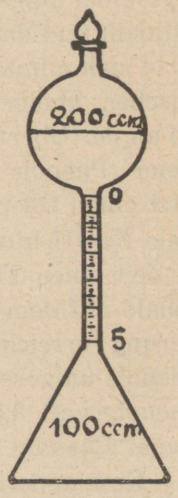


Abb. 59. Messkolben zur Bestimmung in Phenolaten gelöster neutraler Öle

Eine andere Methode für diese Bestimmungen wird von M. Kand in der Zeitschrift „Tee ja Tehnika“ 1929, 68—73 angegeben:

In einen abgewogenen Scheidetrichter von 300 cm^3 Inhalt werden 100 g Phenolat, 50 g 15% HCl und 100 g Brennschieferbenzin gegeben und tüchtig durchgeschüttelt. Der Trichter wird für eine halbe Stunde in warmes Wasser von 40—50° C gestellt. Die untere braune wässrige Schicht wird nun von der oberen Kresole und Neutralöle enthaltenden Benzinschicht abgezogen und der Scheidetrichter samt der Benzinschicht gewogen. Nach Abzug des Gewichts des leeren Scheidetrichters erhält man die Summe der Kresole und Neutralöle (k + n).

Zur Bestimmung der Neutralöle werden zu der Benzinlösung im Scheidetrichter 100 cm^3 15% NaOH-Lösung gegeben, alles wird gut durchgeschüttelt und für eine halbe Stunde in warmes Wasser gestellt. Nun wird die aus der Benzinschicht herabgesunkene wässrige, Kresole enthaltende Schicht abgezogen, die Benzinschicht noch 2mal mit 5% NaOH-Lösung nachgewaschen,

das Waschwasser jedesmal abgelassen und der Scheidetrichter mit dem Benzin gewogen. Das erhaltene Gewicht minus das Gewicht des Scheidetrichters und des Benzins ergibt die Menge der Neutralöle (n). Die Menge der reinen Kresole im Phenolat ergibt sich dann aus der Differenz: (Kresole + Neutralöle) — Neutralöle oder (k + n) — n = k.

Bestimmung des Gehaltes an Natronlauge.

Diese Bestimmung lässt sich durch Titration ausführen. Man fügt einer abgewogenen Menge Phenolat 2—3 Tropfen Phenolphtalein und darauf allmählich 0,1-normale HCl bei. Die Lösung färbt sich allmählich kaffeebraun. Nun bringt man unter eifrigem Mischen immer mehr Salzsäure hinzu bis zu dem Augenblicke, wo an der Oberfläche der braunen Lösung kleine schwarzeTropfen freier Phenole erscheinen. Jetzt bringt man zur Lösung, die jetzt einen Überschuss an Salzsäure enthält, tropfenweise 0,1-normale NaOH hinzu. Man mischt fortwährend und prüft von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung mit neutralem Lackmuspapier. Sobald auf dem Papier eine blaue Zone erscheint, ist die Neutralisierung erreicht. Das Resultat wird auf die Menge der freien Phenole umgerechnet. Wurde z. B. in einem Phenolat mit 24,4% Phenolgehalt 3,8% Natronlauge gefunden, so ergibt das auf die freien Phenole bezogen 15,6%.

Eine andere Methode wird am Staatlichen Materialprüfungsamt angewendet (M. Kand). Man fügt dem Phenolat zuerst einen Überschuss an Säure zu, scheidet die Phenole im Scheidetrichter aus, wäscht nach und titriert nun in der wässrigen Schicht den Überschuss an Säure zurück.

Bestimmung des Gehaltes an freier Natronlauge im Phenolate.

Diese Bestimmung ist schon theoretisch genommen keine leichte Aufgabe, denn was wird unter dem Begriffe „freie Lauge" verstanden, wenn jedes Phenolat schon von vornherein hydrolytisch gespalten ist? Ist doch C_6H_5OK schon zu 3% hydrolysiert. Wir definieren den Begriff „freie Natronlauge" folgendermassen: die freie Lauge vermag, im Gegensatz zur gebundenen Lauge, d. h. der Laugenmenge, die dem Phenolat das hydrolytische Gleichgewicht hält, eine bestimmte neue Menge Phenole zu bin-

den und in Phenolat überzuführen. Die freie und die gebundene Lauge ergeben zusammen den Gesamtgehalt an Lauge, der sich, wie oben beschrieben, durch Titration bestimmen lässt.

Man könnte nun die Menge der freien Lauge an Hand ihrer Eigenschaft, eine neue Menge der Phenole zu binden, bestimmen, etwa dadurch, dass man das Phenolat mit einem Öl kräftig durchschüttelt. Doch hierbei gelingt es nicht, die Bestandteile nach

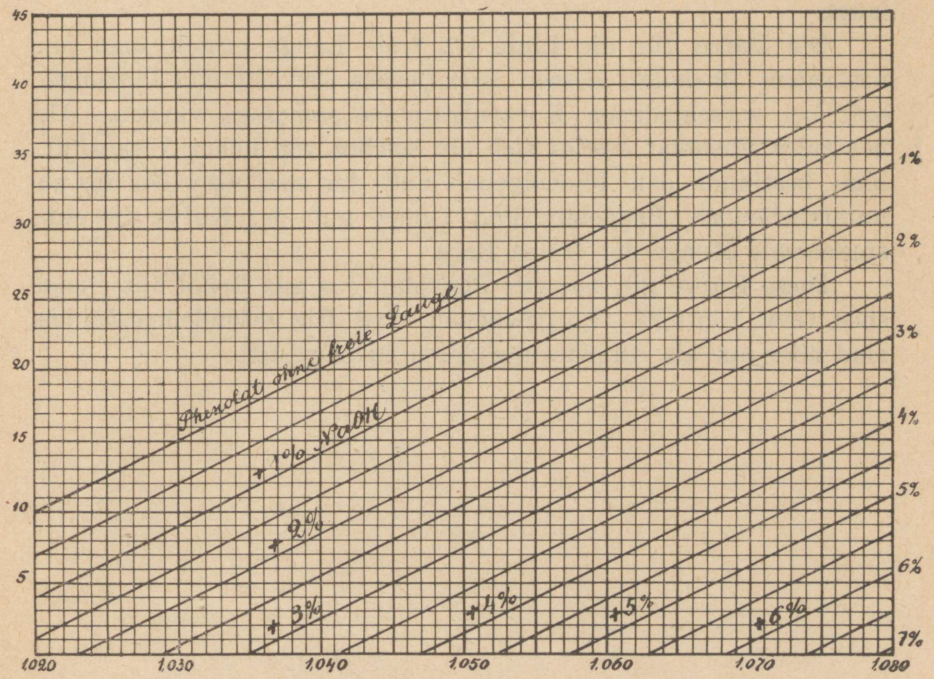


Abb. 60. Kurve zur Erkennung freier Natronlauge im Phenolat.

erfolgter Mischung wieder vollständig zu trennen. Ausserdem treten gegenseitige Lösungserscheinungen auf.

Die Lösung der Aufgabe gelingt leicht auf einem anderen Wege. Man bestimmt das Molekulargewicht der im Phenolat enthaltenen Phenole und berechnet, wenn man die Phenole als einwertig betrachtet, die Menge der zu ihrer Neutralisation nötigen Natronlauge, also die Menge der gebundenen NaOH. Die Differenz der gesamten Lauge minus die gebundene Lauge ergibt dann die gesuchte Menge der freien Lauge. Bei einem Molekulargewicht

der Phenole von 300 beträgt der Laugengehalt theoretisch 13,2%. Der Überfluss an Lauge stellt „freie Lauge“ dar.

Das Molekulargewicht 300 gilt nur für Phenolat, das aus Rohöl von 0,98—1,00 spez. Gew. gewonnen ist. Für aus leichterem Öl gewonnene Phenolate, z. B. aus einem Öl von 0,84 spez. Gewicht, betrug das Molekulargewicht nur 200.

Obenstehende Kurve (Abb. 60) gibt einen schnellen Überblick über die im Phenolat enthaltene Menge der freien Natronlauge.

Die Daten für die Linie 0% freie Lauge erhielt man von neutralem Phenolat, dessen spezifisches Gewicht und Phenolgehalt bei verschiedenen Konzentrationen gemessen wurden. Als neutrales Phenolat erwies sich ein solches von hoher Viskosität. Man bestimmt den Phenolgehalt und das spez. Gewicht des zu untersuchenden Phenolats und findet auf der Kurve die entsprechende Menge der freien Base.

Diese Kurve gilt nur für Phenolat, das aus Rohöl mit einem spez. Gew. von 0,97—1,0 gewonnen wird. Die gefundenen Zahlen sind aber nur als Annäherungsdaten zu bewerten.

TÜ RAAMATUKOGU
10300015893250

Est.
A-11547
22231