

JAAN KOPWILLEM



Beitrag zur Untersuchung  
der  
Estländischen Schieferöle



DRUCK VON H. LAAKMANN, TARTU (DORPAT) 1927

Est. A - 3535

BEITRAG

ZUR

UNTERSUCHUNG DER ESTLÄNDISCHEN  
SCHIEFERÖLE

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

JAAN KOPWILLEM

AUS WILJANDIMAA,

ESTLAND

Begutachtet von Herrn  
Prof. Dr. P. KARRER.

---

ZÜRICH, 1927.



Druck von H. Laakmann, Tartu (Dorpat) 1927.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1925 bis November 1926 im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. P. KARRER

spreche ich für viele Anregungen und wertvolle Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank aus.

Dem Direktor der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe, Herrn Prof. Dr. P. SCHLÄPFER bin ich für Überlassung mehrerer spezieller analytischer Apparate sehr verpflichtet.

Herrn Prof. P. KOGERMAN, M. Sc., Tartu (Dorpat), möchte ich für die Erlaubnis, während der Sommerferien 1925 in seinem Privatlaboratorium arbeiten zu dürfen, bestens danken.

Durch Lieferung von Ausgangsmaterial unterstützte mich in entgegenkommender Weise die Direktion der Staatlichen Brennschieferindustrie in Estland.

# Inhalt.

## I. EINLEITUNG.

	Seite
1. Die bisherige Verwendung des Kukersits . . . . .	7
2. Ursprung, Vorkommen und Zusammensetzung des Kukersits . . . . .	8
3. Darstellung und Eigenschaften des Kukersiturteers . . . . .	13

## II. UNTERSUCHUNG DER KUKERSITÖLE.

A. Grundlagen der Druckerhitzung beim Verarbeiten von Brennstoffen . . . . .	14
B. Urteerfraktionen.	
1. Darstellung der Fraktionen . . . . .	15
2. Fraktion mit Kp. bis 170 <sup>0</sup> C/Atm. . . . .	16
3. „ mit Kp. 85—125 <sup>0</sup> C/13 mm Hg . . . . .	17
4. „ „ „ 125—155 <sup>0</sup> C/13 mm Hg . . . . .	21
5. „ „ „ 155—185 <sup>0</sup> C/13 mm Hg . . . . .	22
6. „ „ „ 185—215 <sup>0</sup> C/13 mm Hg . . . . .	23
C. Durch Druckerhitzung des Urteers mit Wasserstoff Gewonnene Öle.	
1. Berginisieren des Urteers und Destillationsergebnisse . . . . .	25
2. Erhitzen des Urteers unter kleineren Drucken von Wasserstoff . . . . .	28
3. Fraktion mit Kp. bis 170 <sup>0</sup> C/Atm. . . . .	28
4. „ „ Kp. bis 125 <sup>0</sup> C/15 mm Hg . . . . .	30
5. „ „ „ 125—155 <sup>0</sup> C/15 mm Hg . . . . .	31
6. „ „ „ 155—185 <sup>0</sup> C/15 mm Hg . . . . .	33
7. „ „ „ 185—215 <sup>0</sup> C/15 mm Hg . . . . .	34
8. Gasanalysen . . . . .	35
D. Durch Druckerhitzung des Kukersits sich bildende Öle.	
1. Verflüssigung des Kukersits unter Wasserstoff- und Stickstoffdruck, Destillation des Verflüssigungsproduktes und Berechnung der Ausbeuten . . . . .	36
2. Gasanalysen . . . . .	40
3. Eigenschaften der Fraktionen des Verflüssigungsproduktes . . . . .	41
4. Fraktion mit Kp. bis 170 <sup>0</sup> C/Atm . . . . .	43
a) durch Berginisieren entstandene Öle . . . . .	43
b) durch Stickstoffdruckerhitzen hergestellte Öle . . . . .	45
c) Sulfurierungsprodukt . . . . .	45

	Seite
5. Fraktion mit Kp. bis 125° C/15 mm Hg . . . . .	46
6. Fraktion „ „ 155—185° C/15 mm Hg . . . . .	48
7. Fraktion „ „ 185—215° C/15 mm Hg . . . . .	49
<b>E. Über die Hydrierbarkeit des Kukersits beim Berginisieren</b>	
1. Über die Aufnahme des molekularen Wasserstoffs bei der Druckerhitzung . . . . .	49
2. Kontrollversuche . . . . .	51
a) Ausführung der Versuche . . . . .	51
b) Ergebnisse der Versuche:	
Druckkurven . . . . .	52
Gasanalysen . . . . .	55
Flüssige Produkte . . . . .	56
<b>F. Verfahren und Analysenzahlen.</b>	
I. Urteerfraktionen.	
1. Rückstand . . . . .	57
2. Teerwasser . . . . .	57
3. Fraktion mit Kp. bis 170°/Atm . . . . .	57
4. Fraktion „ „ 85—125° C/13 mm Hg . . . . .	59
5. Fraktion „ „ 125—155°/13 mm Hg . . . . .	61
6. Fraktion „ „ 155—185°/13 mm Hg . . . . .	62
7. Fraktion „ „ 185—215°/13 mm Hg . . . . .	62
II. Durch Druckerhitzung des Urteers mit Wasserstoff gewonnene Öle.	
1. Fraktion mit Kp. bis 170°/Atm . . . . .	63
2. Fraktion „ „ „ 125°/15 mm Hg . . . . .	65
3. Fraktion „ „ 125—155°/15 mm Hg . . . . .	66
4. Fraktion „ „ 155—185°/15 mm Hg . . . . .	67
5. Fraktion „ „ 185—215°/15 mm Hg . . . . .	68
III. Durch Druckerhitzung des Kukersits sich bildende Öle.	
1. Bestimmung der Feuchtigkeit . . . . .	69
2. Bestimmung des Aschengehalts . . . . .	69
3. Bestimmung des Kohlendioxyds . . . . .	69
4. Fraktion mit Kp. bis 170°/Atm . . . . .	70
5. Fraktion „ „ bis 125°/15 mm Hg . . . . .	72
6. Fraktion „ „ 155—185°/15 mm Hg . . . . .	74
7. Fraktion „ „ 185—215°/15 mm Hg . . . . .	74
<b>G. Zusammenfassung</b>	<b>75</b>

# I. EINLEITUNG.

## 1. Die bisherige Verwendung des Kukersits.

Der estländische Ölschiefer, nach dem Fundort Kukersit genannt, wird in Estland als Ersatz für Kohle verwendet. Er wird als Brennstoff in der Industrie und zur Heizung von Lokomotiven gebraucht. Gemischt mit Kohle, findet er sogar zur Erzeugung von Leuchtgas Verwendung. Wegen seines beträchtlichen Aschengehalts (30–40%) und geringen Heizwertes (Heizwert des trockenen Schiefers 5000–6000 cal)<sup>1)</sup> sucht man nach rationelleren Verwertungsweisen von Kukersit. Seit 1921 hat die staatliche Unternehmung „Riigi Põlevkivitööstus“ („Staatliche Brennschieferindustrie“) mit einer Retorte von 7–8 Tonnen Tagesleistung Schwelversuche gemacht, und seit 1925 hat die „Staatliche Brennschieferindustrie“ eine Schwelanlage mit 6 Retorten für eine Verarbeitung von 200 Tonnen Kukersit pro Tag im Betrieb.<sup>2)</sup> Das Schwelprodukt ist ein phenolreicher, stark ungesättigter, hochmolekularer Urteer.<sup>1)</sup>

Der Kukersiturteer findet Verwendung als Heizmittel in dafür geeigneten Motoren. Durch Teilentziehen der Phenole mit Natronlauge und nachfolgendes Fraktionieren werden Motornaphtha, Pech und Goudron aus dem Teer dargestellt. Diese Produkte finden aber eine beschränkte Verwendung, und es ist von praktischer Bedeutung nach Methoden zu suchen, die geeignet wären, den Kukersit in wertvollere Öle zu verwandeln.

Einen Beitrag in dieser Richtung zu bringen war das Ziel der vorliegenden Arbeit. In dieser Arbeit ist die Wirkung des Bergius-Verfahrens auf den Kukersit und auf den Kukersiturteer von der staatlichen Schwelanlage Kohtla untersucht worden.

<sup>1)</sup> Holde. Kohlenwasserstofföle und Fette 1924. Seite 396.

<sup>2)</sup> Ausser dieser staatlichen Unternehmung sind in Estland zur Zeit noch zwei private Schwelversuchsanlagen in industriellem Masstabe im Betrieb. Schwelprodukte von diesen letzten sind dem Autor nicht zugänglich gewesen.

## 2. Ursprung, Vorkommen und Zusammensetzung des Kukersits.

Bevor die Untersuchungen besprochen werden, soll noch einiges über den Ölschiefer und über den aus ihm hergestellten Urteer gesagt werden.

Der estländische Ölschiefer ist ein gelbbrauner schieferig spaltender Sapropelit marinen Ursprungs, reich an gut erhaltenen kalkigen Fossilien. L. Fokin und später M. D. Zalessky<sup>1)</sup> haben durch eingehende Forschungen festgestellt, dass der Kukersit einen durch massenhafte Anhäufungen einer marinen Alge silurischen Alters entstandenen Faulschlamm darstellt. Da das Gestein in seinem reinen Auftreten ausschliesslich aus Wasseralgen, ohne Beimischung von Mineralteilchen von Lehm oder Mergel besteht, hält Zalessky die Benennung von „Kukerschem Schiefer“ wie die ersten Forscher ihn genannt haben, in der Literatur nicht mehr für zulässig und schlägt vor, diesen Brennstoff „Kukersit“ zu benennen, so die Bezeichnung beibehaltend, die ihn an den Ort bindet, wo die reichhaltigste Sammlung der für ihn charakteristischen Fauna gemacht wurde.

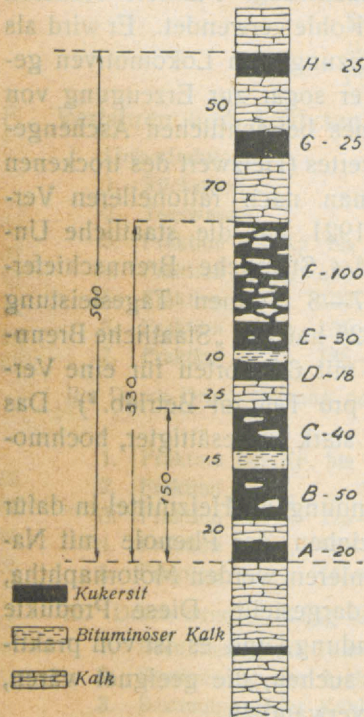


Abb. 1. Typisches Profil durch die Kukersitschichten.

<sup>1)</sup> M. D. Zalessky. Über einen durch eine Zyanelge gebildeten marinen Sapropelit silurischen Alters (Kukersit). Zentralblatt für Mineralogie, Geologie etc. 1920.

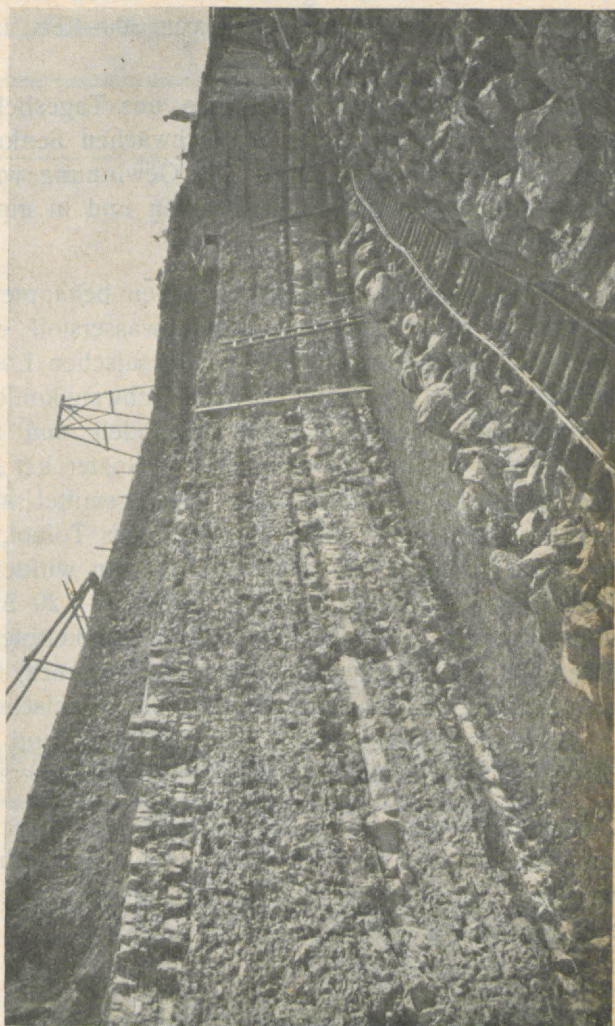


Abb. 2. Tagbau in Kohtla.

Der Kukersit kommt in dünnen Schichten vor. Nur die acht oberen, in dem Profil (Abb. 1) durch A bis H bezeichneten Schichten, sind zum Ausbeuten tauglich. Sie haben eine Dicke von 20—100 cm und sind von einander durch Schichten von

Kalkstein und bituminösem Kalk getrennt und davon durchdrungen. Dadurch ist der hohe Aschengehalt von 30—40% im Kukersit erklärlich.

Die Kukersitschichten treten teilweise ans Tageslicht und liegen beinahe horizontal, mit einer nur schwachen Senkung in südlicher und südwestlicher Richtung. Die Gewinnung von Kukersit geschieht deshalb in offenen Bergwerken und in unterirdischen Schachtbauten.

Schon L. Fokin und M. D. Zalessky haben behauptet, dass der Kukersit keinen fertig gebildeten Kohlenwasserstoff enthält. Fokin hat den Kukersit mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Aceton, Pyridin) behandelt und konnte nur bis 0,1% gelbes teeriges Öl extrahieren. Später hat P. Kogerman<sup>1)</sup> die Wirkung der organischen Lösungsmittel auf den Kukersit eingehend untersucht und gefunden, dass Toluol, Xylol, Pyridin und Tetrachloräthan am stärksten auf ihn wirkten, und dass das Toluol in 124 Stunden 0,52%, Xylol in 120 Stunden 0,77% (gelbes), Pyridin in 48 Stunden 0,70% (dunkelrotes) und Tetrachloräthan in 70 Stunden 2,20% (dunkelbraunes) Öl aus dem Kukersit extrahierten (die Prozente auf den organischen Teil berechnet). Beim extrahieren mit Tetrachloräthan und wahrscheinlich auch mit Pyridin trat eine Zersetzung des Kukersits ein.

Die Zusammensetzung sowie das spezifische Gewicht von lufttrockenem Kukersit sind von M. Wittlich und S. Weshnjakov bestimmt worden. Sie variieren mit der Schicht, wie es aus den Tafeln 1 und 2 ersichtlich ist.<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> P. N. Kogerman. The chemical composition of the Estonian M. Ordovician Oilbearing Mineral „Kukersite“. Acta et Commentationes Universitatis Dorpatensis A III. 6, Dorpat 1922.

<sup>2)</sup> M. Wittlich und S. Weshnjakov. Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukersit. Acta et Comm. Universit. Dorpatensis A III. 7 Dorpat 1922. Auch P. N. Kogerman, The present Status of the Oil-shale industry in Estonia. Journ. Instit. Petroleum Technologists, June 1925.

Tafel 1.

Zusammensetzung des lufttrockenen Ölschiefers.

	A	B	C	D	E	F
Spez. Gew. . . . .	1,570	1,561	1,613	1,809	1,536	1,645
H <sub>2</sub> O . . . . .	3,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
C . . . . .	35,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	37,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	35,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	25,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	37,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	34,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H . . . . .	4,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
O . . . . .	9,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
N . . . . .	0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,07 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
S . . . . .	0,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
CO <sub>2</sub> . . . . .	10,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	13,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
SiO <sub>2</sub> . . . . .	15,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	26,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
CaO . . . . .	13,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	13,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	15,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
MgO . . . . .	0,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Na <sub>2</sub> OK <sub>2</sub> O . . . . .	1,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .		in Spuren vorhanden				

Tafel 2.

Organische Substanz in den einzelnen Schichten.

	A	B	C	D	E	F
	49,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	51,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	50,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	35,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	51,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	47,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	Zusammensetzung der organischen Substanz					
C . . . . .	71,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	72,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	71,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	71,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	72,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	71,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H . . . . .	8,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
O . . . . .	19,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	20,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	20,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	18,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	19,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
N . . . . .	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

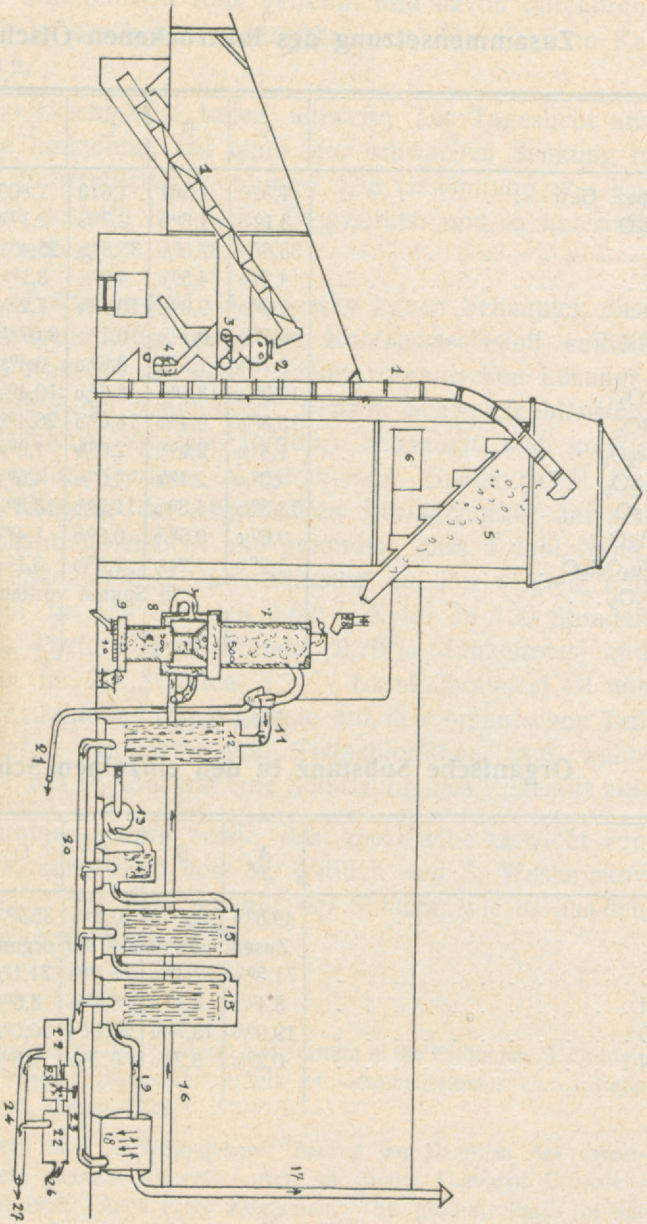


Abb. 3. Schema der staatlichen Schmelzanlage in Kohlla.

1. Elevator
2. Brecher
3. Sieb
4. Trockentrommel
5. Bunker
6. Schmelzraum zum Einspritzen
7. Schmelzraum
8. Heizraum
9. Drehtrost
10. Luft
11. Öl- und Wasserdämpfe
12. Vorkühler
13. Exhanstor
14. Ölscheider
15. Kühler
16. Kühlgas
17. Gasabzug
18. Benzinwascher
19. Gas
20. Öl und Wasser
21. Schmelzöl in das Reservoir
22. Wasserscheider
23. Ölwascher
24. Wasser
25. Öl
26. Öl ins Reservoir
27. Wasserableitung
28. Hängewagen
- 29.

### 3. Darstellung und Eigenschaften des Kukersiturteers.

Der Schieferteer der estländischen staatlichen Schwelanlage kann als Urteer angesprochen werden, weil er bei einer Temperatur von ca 500°C dargestellt wird. Das Schwelen geschieht in den von Julius Pintsch konstruierten Vertikal-Retorten mit innerer Beheizung. Abbildung 3 gibt das Schema an. Der Ölschiefer gelangt bei dieser Anlage aus dem Bunker (5) in den Schwelraum (7), rutscht langsam nach unten, während heisse Rauchgase aus dem tieferliegenden Heizraum (8) aufwärts durch den Schiefer streichen und das Schwelen ausüben. Der abgeschwelte Schiefer gelangt endlich in den Heizraum und verbrennt. Ein Drehrost (9) und eine darüber angebrachte Schaufel laden automatisch die Schlacke und die Asche in Rollwagen. Die Temperatur des Heizraumes ist ca 900° C, die Temperatur des Schwelraumes kann durch eine Kühlgasvorrichtung (16) auf ca 500° C gehalten werden. Damit die Öldämpfe möglichst schnell die Schwelzone verlassen, werden sie durch einen Exhaustor (13) weggesaugt.

Der Kukersitmeer ist schwarz-braun, mit schwacher grünlicher Fluoreszenz. M. Wittlich hat für ihn folgende Konstanten gefunden:<sup>1)</sup>

Spezifisches Gewicht . . . . .	0,999—1,008
Wassergehalt . . . . .	0,7—1,8%
Flammpunkt des getrockneten Öles (bestimmt im offenen Tiegel 4 × 4 cm) . . . . .	112—132°
Entzündungstemperatur des getrockneten Öles . . . . .	155—185°
Viskosität nach „Engler“ bei 20° . . . . .	50—71
„ „ „ „ 50° . . . . .	5—7
Säurezahl im Mittelwert . . . . .	4
Durch konz. Schwefelsäure absorbierbar . . . . .	84—90%
Phenole, bestimmt nach üblichem techn. Verfahren . . . . .	23—26%
Kohlenstoff . . . . .	81,25%
Wasserstoff . . . . .	10,25%
Stickstoff . . . . .	0,25%
Sauerstoff . . . . .	7,50%
Schwefel . . . . .	0,75%

<sup>1)</sup> M. Wittlich. Beitrag zur Untersuchung des Öles aus estländischem Ölschiefer. Acta et Comm. Universit. Dorpatensis A VI. 9, Dorpat 1924.

## II. UNTERSUCHUNG DER KUKERSIT- ÖLE.

### A. Grundlagen der Druckerhitzung beim ver- arbeiten von Brennstoffen.

Bereits Thorpe und Young zeigten, dass hochsiedende feste Paraffinkohlenwasserstoffe durch Erhitzen unter Druck in flüssige, niedriger siedende gespalten werden können<sup>1)</sup>. Die hochmolekularen Kohlenstoffketten zerfallen beim Erhitzen in Bruchstücke mit kleinerem Molekulargewicht, die wieder zusammentreten — sich polymerisieren — können. Bei der gewöhnlichen Destillation soll die Spaltung an den Enden der Ketten eintreten und als Endprodukte sollen Gase und verhältnismässig hochmolekulare Öle entstehen, während beim Erhitzen unter Druck das Spalten mehr nach der Mitte verschoben wird<sup>2)</sup>. Das Prinzip der Druckerhitzung wird gegenwärtig in der Erdölindustrie angewandt, um die hochmolekularen Bestandteile der Erdöle in tiefersiedende zu verwandeln. Die bekannten Krackverfahren von Burton<sup>3)</sup>, Blümler<sup>4)</sup>, Dubbs<sup>5)</sup> und anderen basieren auf diesem Prinzip. Nach diesen Verfahren werden aus hochmolekularen Erdölfractionen täglich Millionen von Gallonen Benzin dargestellt.

Bergius hat ein Verfahren ausgearbeitet, wonach die Spaltung der grossen Moleküle mit gleichzeitiger Hydrierung zustande

1) A. 165, 1, 1873.

2) Engler-Höfer. Das Erdöl, Bd. I, S. 583.

3) Petroleum 19, 645 (1923).

4) D. R. P. 338846, 340091, Chem. Ztg. 46, 379 (1922).

5) Chemical Age, July 1925.

kommen soll<sup>1)</sup>). Die Kracktemperatur für die in Betracht kommenden Substanzen liegt nach verschiedenen Literaturangaben in der Nähe von 400° C. Bei dieser Temperatur haben bestimmte Kohlenwasserstoffe die Tendenz zur Wasserstoffabspaltung. Daraus resultiert eine Koksbildung. Soll die Hydrierung gelingen, so muss man dem Dissoziationsdruck von Wasserstoff einen grösseren Druck entgegensetzen. Franz Fischer hält es für ausgeschlossen, die Teere und Teeröle bei Temperaturen zwischen 300—500° C ohne Anwendung höherer Drucke, zu hydrieren, selbst nicht bei Anwendung von Katalysatoren<sup>2)</sup>).

Bergius erhitzt die Substanzen welche hydriert werden sollen bei hoher Reaktionstemperatur unter sehr hohen Drucken vom molekularen Wasserstoff. Der Wasserstoff soll dabei nicht nur hydrierend wirken und die Koksbildung zurückdrängen, sondern auch der Gasbildung entgegenreten und durch seinen Druck die Spaltung der Molekülketten mehr nach der Mitte verschieben. —

In dieser Arbeit wurde der Kukersiturteer (aus der staatlichen Schwelanlage) und der Kukersit (lufttrockene, unverwitterte Schicht B) berginisiert, die erhaltenen Produkte wurden fraktioniert und die Fraktionen untersucht. Zum Vergleich habe ich vorher den Kukersiturteer ohne Vorbehandlung fraktioniert und für die Fraktionen die allgemeinen Eigenschaften bestimmt.

---

## B. Urteerfraktionen.

### 1. Darstellung der Fraktionen.

Zur Darstellung der Urteerfraktionen wurden kleinere Portionen, von ca 200 gr Teer in einem Rundkolben von  $\frac{3}{4}$  Liter (mit Liebigkühler) destilliert. Das Erhitzen geschah in einem Luftbad, um die Kolbenwandungen möglichst gegen partielle Überhitzungen zu schützen. Die Temperatur im Destillationskolben wurde unmittelbar unter dem Stopfen gemessen. Korrektio-

---

<sup>1)</sup> D. R. P. 303, 893, 304348. Auch Franz Fischer, Umwandlung der Kohle in Öle, S. 198.

<sup>2)</sup> Umwandlung der Kohle in Öle S. 190 (1924).

nen zur Temperatur (wegen des aus dem Kolben herausragenden Quecksilberfadens) sind nicht angebracht worden.

Ich habe fünf Fraktionen aufgefangen: 1) mit Kp. bis  $170^{\circ}\text{C}$  bei Atmosphärendruck, 2) mit Kp. bis  $125^{\circ}\text{C}$ , 3) mit Kp.  $125\text{—}155^{\circ}\text{C}$ , 4) mit Kp.  $155\text{—}185^{\circ}$  und 5) mit Kp.  $185\text{—}215^{\circ}\text{C}$ , die vier letzten unter vermindertem Druck von ca 13 mm Hg.

Der Kürze halber werden die Fraktionen weiter im Text manchmal einfach entsprechend: erste, zweite, dritte, vierte, fünfte Fraktion genannt.

Mit der ersten Fraktion — bis  $170^{\circ}\text{C}$  — geht das ganze im Teer enthaltene Wasser (ca 1%) über, und die darauf folgende Destillation im Vakuum verläuft ohne Störungen. Um die schwer kondensierbaren Anteile der ersten Fraktion aufzufangen, wurde die Vorlage in eine Kältemischung gestellt. Bei der Vakuumdestillation wurde ein Vorstoss mit fünf Vorlagen benützt, so dass die Destillation kontinuierlich geschah.

Bis  $215^{\circ}\text{C}/13\text{ mm}$  gehen im Mittel 40% über. Der Rückstand, 60%, ist ein tief-schwarzes Pech, bei Zimmertemperatur von weicher Konsistenz.

## 2. Fraktion mit Kp bis $170^{\circ}\text{C}/\text{Atm}$ .

Die Fraktion mit Kp. bis  $170^{\circ}$  beträgt 1,5%, enthält 1% Wasser und 0,5% Öl, alles auf den angewandten Teer berechnet. Die frische Fraktion ist rötlich-gelb, dunkelt in wenigen Tagen nach und besitzt einen charakteristischen Geruch. Spez. Gew. (pyknometrisch):  $0,8022/18^{\circ}$ , Schwefelgehalt: 1,28% der Fraktion. In zehnpromentiger Natronlauge sind 2,7 Volumenprocente löslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich 52 Volumenprocente des neutralen Öles. Der Fraktion wurden durch zweimaliges Schütteln in der Kälte mit gleichem Volumen zehnpromentiger Natronlauge die sauren Bestandteile entzogen; hierauf behandelte man das neutrale Öl unter Eiskühlung mit gleichem Volumen rauchender Schwefelsäure (ca 16% Anhydrid). Nachdem die Sulfurierungsprodukte durch einen Scheidetrichter vom Öl getrennt waren, wurde das Öl mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet

und unter Anwendung eines kleinen Widmer-Aufsatzes fraktioniert. Bis 140° gingen nur einige Tropfen über. Es wurden für zwei Fraktionen a) mit Kp. 140—161° C/Atm. und b) mit Kp. 162—173° C/Atm. einige Konstanten bestimmt. Sie sind in der Tafel 3 zusammengefasst. Tafel 3 zeigt, dass hier Gemische aus Parafinkohlenwasserstoffen und Naphthenen vorliegen. Der Gehalt an diesen gesättigten, in rauchender Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffen kann höchstens 0,2% sein, weil die erste Teerfraktion nur 0,5% Öl enthält und davon mehr als die Hälfte (52%) in konzentrierter Schwefelsäure absorbierbar ist.

Tafel 3.

**Eigenschaften der mit rauchender Schwefelsäure behandelten ersten Teerfraktion.**

	Gefunden aus der Fraktion Kp.		Berechnet für	
	140—161°	162—173°	Nonan	Decan
Siedepunkt . . . . .	140—161°	162—173°	150,8°	173°
Spez. Gew. . . . .	0,7454	0,7550	0,7177	0,7467
Mol. Gew. . . . .	128	138	128	142
H . . . . .	14,97%	15,17%	15,6%	15,48%
C . . . . .	85,20%	85,14%	84,4%	84,52%
$n_{D}^{20}$ . . . . .	1,4187	1,4238		
Erstarrungspunkt . .		—52° C		

**3. Fraktion mit Kp. 85 — 125 C°/13 mm Hg.**

Diese Fraktion beträgt 8,9% vom Teer. Die frische Fraktion ist gelblich-grün, mit grüner Fluoreszenz, und dunkelt rasch nach. Das spezifische Gewicht ist 0,8644/18° C. Die Fraktion enthält 17,5% (Gewicht) durch 10%-ige Natronlauge entziehbare saure Anteile.

1) Sämtliche in dieser Arbeit vorkommenden Brechungskoeffizienten sind mit einem Abbeschen Refraktometer bestimmt worden.

Das von sauren Anteilen befreite Öl wurde bei 13 mm Hg refraktioniert. Das frische Destillat war hellgrün, mit blauer Fluoreszenz. Für das neutrale Öl wurden folgende Eigenschaften gefunden:

Spez. Gewicht: 0,8470, in konz. Schwefelsäure absorbierbar: 58<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (Vol) Schwefelgehalt: 0,89<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

Viskosität nach Engler:  $V_0 - 1,2 E$ ;  $V_{20} - 1,1 E$ ;  $V_{50} - 1,0 E$ .

Flammpunkt nach Pensky-Martens 62<sup>o</sup> C

„ „ Marcusson 74<sup>o</sup> C

Brennpunkt „ „ 81<sup>o</sup> C

Erstarrungspunkt „ „ -50<sup>o</sup> C

Eine kleine Probe, über metallischem Natrium destilliert, war fast farblos, hatte einen angenehmen Geruch und enthielt keinen Schwefel mehr.

Eine Probe von ca 100 ccm neutralem Öl wurde mit rauchender Schwefelsäure (ca 15<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Anhydrid) unter Kühlung mit Eiswasser behandelt. Es hätte zu viel Mühe gekostet einigermaßen genau die Absorbierbarkeit dieses Öls in rauchender Schwefelsäure festzustellen. Die Trennung des Öls vom dicken schwarzen Sulfurierungsprodukt bot grosse Schwierigkeiten, weil das letztere hartnäckig im Öl suspendiert blieb und im Scheidetrichter keine Schichtentrennung eintrat. Durch allmähliches vorsichtiges Ablaufenlassen des Sulfurierungsproduktes und mehrmaliges erneutes Schütteln mit frischer rauchender Schwefelsäure und Nachwaschen mit konzentrierter Schwefelsäure gelang es doch, eine durchsichtige, von suspendierten Teilchen des Sulfurierungsproduktes bräunliche Ölschicht zu bekommen, die ungefähr 20<sup>o</sup>/<sub>o</sub> der angewandten Menge betrug.

Danach lässt sich der Gehalt der durch Oleum nicht absorbierbaren Kohlenwasserstoffe der zweiten Teerfraktion berechnen. Er beträgt 1,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, bezogen auf den Teer

$$\left( \frac{8,9 \times 82,5 \times 20}{100 \times 100} = 1,47 \right)$$

Beim Waschen des rückständigen Öls mit Wasser bildete sich eine milchige Emulsion, die sich tagelang hielt. Durch Schütteln mit konzentrierter Sodalösung gelang es endlich die Emulsion los zu werden.

Das Öl wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und refraktioniert. Die Eigenschaften der Fraktion Kp. 80—100° C/15 mm sind in der Tafel 4 ersichtlich und deuten auf Gemische der Paraffine mit Naphthenen.

Tafel 4.

**Eigenschaften der mit rauchender Schwefelsäure behandelten zweiten Teerfraktion.**

	Gefunden aus der Fraktion.	Undecan hat
Siedepunkt	80—100° C/15 mm Hg	196—197° C/Atm.
Spez. Gewicht	0,7639	0,7581/30
Mol. Gewicht	167	156
$D_{20}^D$	1,4265	

Trennung der ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds.

Nach Edeleanu lösen sich in Schwefeldioxyd bei niedriger Temperatur die aromatischen und zum Teil auch die anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf, während die Paraffine und Naphthene ungelöst bleiben sollen.<sup>1)</sup> Tauss und Stüber haben gezeigt, dass eine scharfe Trennung der Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe von den aromatischen und anderen Verbindungen unmöglich ist.<sup>2)</sup>

Es wurde die neutrale Fraktion vom Kp. 100—125°/13 mm Hg (aus der zweiten Teerfraktion), vom spezifischen Gewicht 0,847, mit flüssigem Schwefeldioxyd im Edeleanu-Apparate bei —15° C behandelt.<sup>3)</sup> Das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe entnommen und mittels eines Aceton-Kohlensäureschnee-gemisches bei —25° bis —30° C verflüssigt. Es blieben im Schwefeldioxyd 28% Öl ungelöst und 72% wurden aus der Lö-

<sup>1)</sup> Edeleanu, Petroleum 9, 862 (1913/14).

<sup>2)</sup> Tauss u. Stüber, Z. angew. Chemie 32, 175 (1919).

<sup>3)</sup> Edeleanu, Petroleum 9, 862 (1913/14).

sung wiedergewonnen. Der Kürze halber wird in dieser Arbeit der unlösliche Teil aliphatisch, der lösliche Teil aromatisch bezeichnet.

Der aliphatische Teil hatte das spez. Gewicht 0,8111, und enthielt im Mittel 32,8% in konzentrierter Schwefelsäure absorbierbare Bestandteile. Die Löslichkeit des aliphatischen Teils in konzentrierter Schwefelsäure ist erklärlich erstens dadurch, dass die Trennung mittels Schwefeldioxyds nicht scharf ist, und zweitens, dass im Schieferöl wahrscheinlich ebenso wie im Braunkohlenteeröl nur die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen in flüssiger schwefliger Säure löslich sind, die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe dagegen ebenso wie die Paraffinkohlenwasserstoffe unlöslich <sup>1)</sup>. Die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden aber von der konzentrierten Schwefelsäure absorbiert.

Der mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte aliphatische Teil wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Für die Fraktion mit Kp. 100—110° C/15 mm Hg wurden folgende Eigenschaften gefunden:

Spez. Gew. 0,7843

Mol. Gew. 174

$n_{20}^D$  1,4358

Die Zahlen lassen auf ein Gemisch der Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe schliessen.

Der aromatische — im Schwefeldioxyd lösliche — Teil könnte nach Harries ein Gemisch aus zyklischen Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit mehreren Doppelbindungen sein. Konzentrierte Schwefelsäure absorbiert 60% des Öls. Beim Fraktionieren bekommt man gefärbte Fraktionen von schwach-gelber bis bräunlich-gelber Farbe. Die allgemeinen Eigenschaften der Fraktionen sind in Tafel 5 zusammengefasst. Auf das Isolieren der Komponenten des aromatischen Teils ist nicht eingegangen worden.

Tauss hat mittels flüssigen Schwefeldioxyds mit anschließender fraktionierter Destillation aus Erdölfraktionen Toluol und

<sup>1)</sup> Harries, Verh. Ver. Gewerbefleiss 1920.

Xylol isoliert.<sup>1)</sup> Dabei ist er von grösseren Ölmengen ausgegangen. Es ist möglich, dass man auch bei den Kukersitölen in dieser Weise Erfolg haben könnte. Es ist denkbar, dass, nachdem man durch konzentrierte Schwefelsäure dem aromatischen Teil die ungesättigten Bestandteile und die in Schwefelsäure leicht löslichen zyklischen Teile entnommen hat, fraktionierte Destillation gute Resultate geben wird. Dafür braucht man aber grössere Substanzmengen, die bei dieser Arbeit schwer zugänglich waren.

Tafel 5.

**Eigenschaften des im flüssigen Schwefeldioxyd löslichen Teils der zweiten Teerfraktion.**

Fraktion bei 15 mm Hg mit Kp.	Spez. Gew.	Mol. Gew.	Elementaranalyse			Erstarungspunkt	D <sub>n</sub> <sup>20</sup>
			H	C	S		
65— 80 <sup>0</sup>	0,8545	128—132	11,44%	85,06%	—	unter —63 <sup>0</sup> C	1,4720
80— 90 <sup>0</sup>	0,8720	138—143					1,4846
90—101 <sup>0</sup>	0,8873	149—152	10,94%	85,50%	1,50%	—60 <sup>0</sup> C	1,4936
110—120 <sup>0</sup>	0,8960	165—167	10,82%	85,96%			1,4988

**4. Fraktion mit Kp. 125—155<sup>0</sup> C/13 mm Hg**

Die Fraktion mit Kp. 125—155<sup>0</sup> C/13 mm Hg beträgt 8,4% des Teers. Frisch destilliert ist sie grün gefärbt, besitzt eine blaue Fluoreszenz und hat das spez. Gewicht 0,9045/18<sup>0</sup>.

Die sauren Anteile wurden mit Natronlauge aufgenommen und wie bei der vorgehenden Fraktion gravimetrisch bestimmt. Sie bildeten 24,4% der Fraktion.

Das getrocknete neutrale Öl wurde bei 13 mm Hg refraktiert. Die frische Fraktion war grün, mit tief-blauer Fluoreszenz. Es wurden folgende Eigenschaften für das neutrale Öl gefunden:

<sup>1)</sup> Z. für Angew. Chem. 32, 175 (1919).

In konzentrierter Schwefelsäure absorbierbar 57<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

Schwefelgehalt 0,94<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

Spez. Gewicht 0,8716/22<sup>o</sup>

Viskosität: V<sub>0</sub> — 1,6 E

V<sub>20</sub> — 1,3 E

V<sub>50</sub> — 1,1 E

Flammpunkt: nach Pensky-Martens 92<sup>o</sup> C

„ „ Marcusson 112<sup>o</sup> C

Brennpunkt „ „ . . . 134<sup>o</sup> C

Erstarrungspunkt . . . . . —34<sup>o</sup> C

Eine Probe von ca 100 ccm der neutralen Fraktion wurde wie bei der vorgehenden Fraktion mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Hier traten die Schwierigkeiten beim Trennen der Ölschicht vom Sulfurierungsprodukt noch stärker, als bei der zweiten Teerfraktion hervor.

Der Gehalt der in rauchender Schwefelsäure nicht absorbierbaren Anteile beträgt ebenso ca 1,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> des Teers.

Das Öl wurde mit Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet und refraktioniert. Die Fraktion mit Kp. 120—140<sup>o</sup> C/15 mm Hg hatte spez. Gew. 0,7935, Mol. Gew. 216 und  $n_{20}^D = 1,4413$ .

### 5. Fraktion mit Kp. 155—185<sup>o</sup> C/13 mm Hg.

Die Fraktion mit Kp. 155—185<sup>o</sup>/13 mm beträgt 9,9<sup>o</sup>/<sub>o</sub> des Teeres, ist dunkel-braun und hat das spezifische Gewicht 0,9558. In zehnpromentiger Natronlauge sind 37,3<sup>o</sup>/<sub>o</sub> löslich. Die von sauren Anteilen befreite frische Fraktion fluoresziert blau. In konzentrierter Schwefelsäure sind 68<sup>o</sup>/<sub>o</sub> vom neutralen Öl absorbierbar. Von anderen Eigenschaften wurden folgende bestimmt:

Spez. Gew. 0,9046/22<sup>o</sup>

Viskosität: V<sub>8</sub> — 2,2 E

V<sub>20</sub> — 1,7 E

V<sub>50</sub> — 1,3 E

Flammpunkt nach Marcusson 136<sup>o</sup> C

Brennpunkt „ „ 164<sup>o</sup> C

### 6. Fraktion mit Kp. 185—215° C/13 mm Hg.

Die Fraktion vom Kp. 185—215° C/13 mm beträgt 12,7% des Teers, ist braun-schwarz gefärbt und hat das spezifische

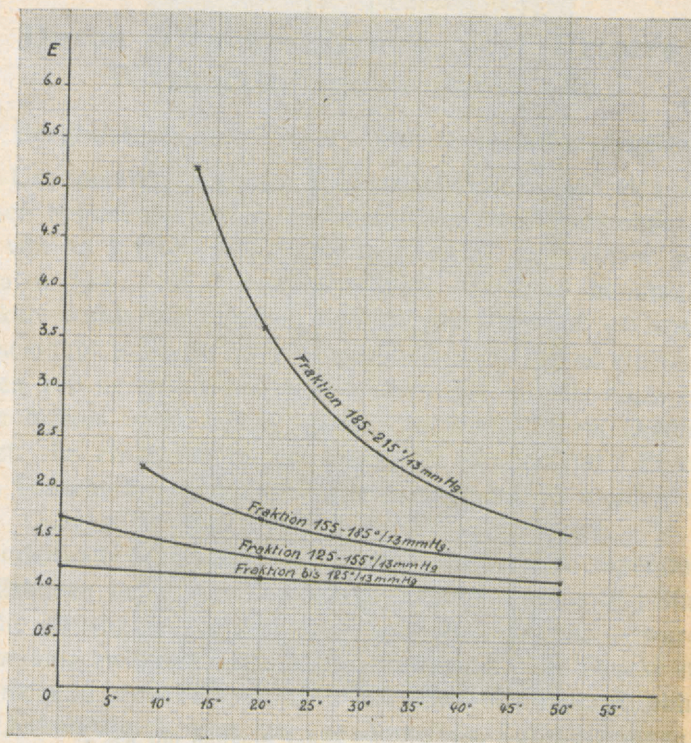


Abb. 4. Viskosität der phenolfreien Urteerfraktionen.

Gewicht 0,9951. Löslichkeit in zehnpromzentiger Natronlauge 46,4% der Fraktion. Konzentrierte Schwefelsäure absorbiert 72,5% des neutralen Öls. Schwefelbestimmung (nach Carius) ergab 0,89% S für die neutrale Fraktion.

Spez. Gewicht 0,9448/22° C

Viskosität  $V_{13}$  5,2 E

$V_{20}$  3,6 E

$V_{50}$  1,6 E

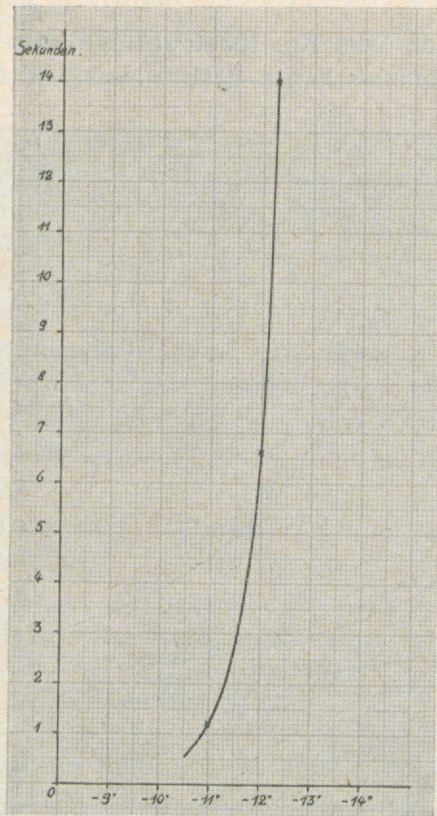


Abb. 5. Fließvermögen der Fraktion mit Kp  
185—215° C/13 mm Hg.

Flammpunkt nach Marcusson 162° C  
Brennpunkt „ „ 197° C

Bei der Temperatur von  $-7^{\circ}\text{C}$  wird die neutrale Fraktion schwerbeweglich und bei  $-13^{\circ}\text{C}$  erstarrt sie völlig. Das Fließvermögen der Fraktion gibt eine steile Kurve (Abb. 5) und weist darauf hin, dass die Fraktion verhältnismässig schnell von der flüssigen zur festen Phase übergeht.

Die Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen der vier phenolfreien Fraktionen des Urteers sind durch die Kurven in Abb. 4 veranschaulicht.

## C. Durch Druckerhitzung des Urteers mit Wasserstoff gewonnene Öle.

### 1. Berginisieren des Urteers und Destillationsergebnisse.

Um die Wirkung des Bergius-Verfahrens auf den estländischen Schieferteer zu untersuchen, wurde ein rotierender Autoklav von ca 1 Liter Inhalt, mit Manometer und einem blinden zentralen Rohr, als Thermometerhülse versehen, benutzt. Der Autoklav wurde mit Substanzmengen von 300—350 gr. beschickt, zugeschraubt und aus einer Wasserstoffbombe bis zu einem Druck von ca 100 kg/cm<sup>2</sup> Wasserstoff eingepresst, mittels eines elektrischen Motors in Rotation gesetzt und mit einem Dreibrenner erhitzt. In einzelnen Fällen habe ich der Substanz Eisenoxyd oder Tonscherben beigefügt. Die Temperaturen wurden mittels eines Quecksilber-Stickstoff-Thermometers gemessen. In einer bis anderthalb Stunden erreichte man die Arbeitstemperatur und das Erhitzen bei dieser Temperatur dauerte 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden. Als die günstigste Temperatur — Arbeitstemperatur — wurde die Temperatur zwischen 400—410° C betrachtet. Die Drucke stiegen entsprechend den Temperaturen bis 250—300 kg/cm<sup>2</sup>, abhängig von Anfangsdruck und der genommenen Substanzmenge. Sie folgten einer bestimmten Gesetzmässigkeit. Der Druck stieg nur bis die Arbeitstemperatur (ca 400° C) erreicht worden war, begann dann allmählich zu sinken, obwohl die Temperatur konstant war oder sogar etwas stieg. Diese Erscheinung wurde beim Behandeln von Schieferteer ebenso wie beim Behandeln von Ölschiefer selbst unter Wasserstoffdruck in gleicher Weise beobachtet. Trägt man die Drucke auf die Ordinate, die Zeiten auf die Abszisse, so bekommt man eine typische Wasserstoffdruck-Kurve, die in Abbildung 6, Seite 54 gegeben ist. Nach dem völligen Abkühlen des Autoklaven wurden die Gase abgelassen und analysiert. Den berginisierten Schieferteer habe ich aus einem Rund-

kolben (mit Liebigkühler) destilliert, und in gleicher Weise und in gleichen Siedegrenzen wie beim Urteer fünf Fraktionen genommen: die erste Fraktion — mit Kp. bis  $170^{\circ}\text{C}$  — bei Atmosphärendruck, die anderen vier — unter vermindertem Druck von 15 mm Hg. Es wurden berginiesiert:

- 1) Der Kukersiturteer,
- 2) die Urteerfraktion von  $170^{\circ}/\text{Atm}$  bis  $215^{\circ}/15$  mm Hg.
- 3) der Rückstand von der Urteerdestillation (über  $215^{\circ}/15$  mm siedend),
- 4) das neutrale Öl (der Urteer, dem die sauren Anteile mit Natronlauge entnommen waren),
- 5) Phenole — die mit Natronlauge dem Urteer entnommenen sauren Anteile.

Die Destillationsergebnisse der berginiesierten Produkte sind in Tafel 6 zusammengestellt.

Aus der Tafel 6 ist ersichtlich:

1. Beim Berginiesieren von estländischem Schieferteer bilden sich leichter siedende Öle aber auch hochmolekulare Bestandteile. Die Versuche 7, 8 und 9 illustrieren das am deutlichsten. Das Ausgangsmaterial für diese Versuche enthielt keine Anteile bis  $170^{\circ}/\text{Atm}$ . und über  $215^{\circ}\text{C}/15$  mm Hg. Es hatten sich gebildet im Mittel 11,5% der Fraktion bis  $170^{\circ}/\text{Atm}$ . und 17% über  $215^{\circ}\text{C}/15$  mm Hg siedend.

2. Der Wassergehalt hat durch Berginiesieren zugenommen. Im Urteer ist der Wassergehalt im Mittel 1%; nach dem Berginiesieren ist bis 2,3% Wasser gefunden worden. In den Versuchen 7—9, wo im Ausgangsmaterial kein Wasser zugegen war, hatten sich 0,4—0,8% Wasser gebildet. Beim Versuch 13, wo das Ausgangsmaterial ein phenolfreies Öl war, hatte sich kein Wasser gebildet.

3. Phenole, die über  $170^{\circ}\text{C}/\text{Atm}$ . siedeten, (Versuch 18) sind beim Prozess zu 24,3% in unter  $170^{\circ}\text{C}/\text{Atm}$  siedende Öle verwandelt worden, und haben dabei 4,7% Wasser gebildet.

4. Der bei  $215^{\circ}\text{C}/15$  mm noch verbleibende Rückstand der Urteerdestillation ergab beim Berginiesieren bei  $380^{\circ}\text{C}$  4,8% der ersten Fraktion. Bei der Temperatur von  $427^{\circ}\text{C}$  trat im Autoklaven starke Verkokung ein.

Tafel 6.  
Ergebnisse der Destillation von berginisiertem Urteer.

Versuch	Zum Berginisieren genommene Substanz	Zusatz	Spezifisches Gewicht		Fraktion mit Kp. bis 170°/Atm. in Gew. 0,00/0	Fraktionen unter Ver- minderten Druck (15 mm Hg) in Gew. 0,00/0				Rückstand	Bemer- kungen		
			vor dem Berginisieren	nach dem Berginisieren		Wasser	Öl	Kp. bis 1250	Kp. 125 - 1550			Kp. 155 - 1850	Kp. 185 - 2150
1	Urteer	ohne	—	—	8,2	1,4	6,8	9,6	8,0	8,4	10,9	54,50/0	
4	Urteer	50/0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,000	0,957	16,5	1,8	14,7	15,3	11,5	10,6	6,9	37,80/0	
5	Urteer	Tonscherben	—	—	12,1	2,3	9,8	12,4	11,9	10,5	10,0	—	
7	Urteerfraktionen	ohne	—	—	9,9	0,8	9,1	13,3	18,9	22,0	12,5	22,5	
8	Kp. 170°/Atm. bis 215°/13 mm	50/0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,954	0,912/190	11,8	0,4	11,4	27,6	17,1	17,6	10,1	15,7	
9		Tonscherben	0,954	0,922/190	13,5	0,4	13,1	26,9	15,7	14,9	10,8	18,4	
11	Rückstand von der Urteerdestillation	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	4,8	1,3	3,5	4,4	3,0	2,6	7,6	—	Bei 347° C Druckabnahme begonnen Bei 427° starke Ver- kokung einge- treten.
13	Neutrales Öl	50/0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	7,1	—	7,1	13,7	9,3	9,6	9,7	49,7	
15	Urteer	ohne	—	—	10,9	1,8	9,1	13,9	8,5	9,2	10,2	—	
16	Urteer	50/0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	12,6	2,3	10,3	7,8	4,5	6,2	4,4	—	
17	Urteer	50/0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,000	0,945/220	16,1	1,5	14,6	16,8	9,6	8,6	9,6	—	
18	Phenole	130/0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	29,0	4,7	24,3	—	—	—	—	—	Zweimal be- handelt.

## 2. Erhitzen des Urteers unter kleineren Drucken von Wasserstoff.

Es seien hier noch die Destillationsergebnisse von unter niedrigeren Wasserstoffdrucken erhitztem Urteer mitgeteilt. Es wurden Teermengen von 350 gr in einem kleineren rotierenden Autoklaven unter Wasserstoffdruck erhitzt. Die Anfangsdrucke waren in einem Fall 7 kg/cm<sup>2</sup>, in zwei anderen Fällen 13 kg/cm<sup>2</sup>. Die höchst erreichten Temperaturen betragen 410<sup>o</sup>C mit entsprechenden Drucken von 120 kg/cm<sup>2</sup>. Da der Druck trotz der konstant gehaltenen Temperatur immer weiter stieg, der Autoklav aber nur Drucke bis 120 kg/cm<sup>2</sup> zuließ, war man gezwungen, allmählich die Temperatur bis zu 390<sup>o</sup> herabzusetzen. In zwei Fällen habe ich den Prozess wiederholt: nach dem völligen Abkühlen des Autoklaven wurden die Gase abgelassen, mit neuem Wasserstoff, wie im Anfang des Versuches, gefüllt und nochmals erhitzt. Durch Wiederholen des Prozesses blieb das Produkt ca 4 Stunden bei der Arbeitstemperatur. Nach dem Abkühlen des Autoklaven war der Druck 5 kg/cm<sup>2</sup> höher als zu Beginn der Operation. Aus dem Gesagten geht hervor, dass der Prozess ein typischer Krackprozess ist. Tafel 7 gibt die Destillationsergebnisse des in dieser Weise hergestellten Produktes an.

Tafel 7.

### Destillationsergebnisse des unter Druck gekrackten Teers.

Ver- such	Anzahl der Be- handlun- gen	Anfangs- druck kg/cm <sup>2</sup>	Fraktion Kp. bis 170 <sup>o</sup> / Atm o/o	Fraktion Kp. 85-125 <sup>o</sup> / 15 mm o/o	Fraktion Kp. 125-155 <sup>o</sup> / 15 mm o/o	Fraktion Kp. 155-185 <sup>o</sup> / 15 mm o/o	Fraktion Kp. 185-215 <sup>o</sup> / 15 mm o/o
1	2	7	9	15,5	8,5	5,6	13,5
2	2	13	9,1	17	8	7,2	9,3
3	1	13	6,2	10,2	9,1	9,6	9,4

### 3. Fraktion mit Kp. bis 170<sup>o</sup> C/Atm.

Die fünf Fraktionen von berginisiertem Schieferteer sind näher untersucht worden.

Tafel 8.

**Eigenschaften der ersten Fraktion des mit rauchender Schwefelsäure behandelten berginisierten Urteeres.**

	Nonanfraktion		Octanfraktion		Heptanfraktion		Hexanfraktion		Pentanfraktion	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Siedepunkt	146—153°	150,8°	125—136°	125,8°	96—98°	98,4°	60—68°	68,9°	35—60°	37°
Mol. Gew.	121, 129, 134	128	116, 114, 119	114	97, 98, 102	100	87, 88, 90	86	79, 81	72
H	15%	15,6%	—	—	15,7%	16,0°/o	—	—	—	—
C	85,2%	84,4%	—	—	84,6°/o	84,0°/o	—	—	—	—
D η <sub>20</sub>	1,4211	—	1,4123	1,4007	1,3971	—	1,3832	1,3780	—	—

Die Fraktion, welche bis 170°/Atm. siedet, beträgt im Mittel 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Urteers. Solche aus den versuchten 4, 5 und 16 (Tafel 6) stammenden Fraktionen habe ich mit zehnpromentiger Natronlauge behandelt, und dabei die folgenden Löslichkeiten in Natronlauge gefunden: 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, 2,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und 3,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Das neutrale Öl vom Versuch 16 hatte das spez. Gew. 0,7331; die Elementaranalyse ergab: H=14,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; C=85,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die neutralen Fraktionen der drei Versuche wurden unter Kühlung mit rauchender Schwefelsäure (ca 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Anhydrid) behandelt; dabei zeigten sie eine Absorbierbarkeit von 26,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (Versuch 4), 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (Versuch 5) und 21,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (Versuch 16). Nach dem Behandeln mit rauchender Schwefelsäure hatte die Fraktion vom Versuch 16 das spez. Gew. 0,7090. Die Elementaranalyse führte zu den Werten: H = 15,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und C = 84,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Man hat es hier ohne Zweifel mit Paraffinkohlenwasserstoffen, die eventuell Beimengungen von Naphthenen enthalten, zu tun. Wenn man den Paraffingehalt dieser Fraktion aus dem Versuch 16 (Tafel 6) auf die zum Berginisieren genommene Urteermenge berechnet, findet man  $\left( 10,3 \times \frac{96,8}{100} \times \frac{78,2}{100} \right) = 7,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.$

Alle drei mit rauchender Schwefelsäure behandelten Proben wurden gemischt und mit einem Widmer-Aufsatz fraktioniert. Die Pentan-, Hexan-, Heptan-, Octan- und Nonan-Fractionen hatten die in der Tafel 8 befindlichen Eigenschaften.

#### 4. Fraktion mit Kp. bis 125° C/15 mm Hg.

Die Fraktion mit dem Siedepunkt bis 125<sup>0</sup>/15 mm beträgt im Mittel ungefähr 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Teers. Solche aus den Versuchen 4, 5 und 16 (Tafel 6) stammenden Fraktionen wurden mit zehnpromentiger Natronlauge behandelt. Es lösten sich 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bzw. 7,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bzw. 9,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Die neutrale Fraktion des Versuches 16 hatte das spez. Gew. 0,8364/20<sup>0</sup>. Die Elementaranalyse ergab für die neutrale Fraktion H = 12,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, C = 86,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

43,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der neutralen Fraktion (Versuch 16) sind in rauchender Schwefelsäure löslich. Auf Grund der in Tafel 6 und der hier eben gegebenen Zahlen, kann man den Gehalt an in

rauchender Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffen der Fraktion vom Kp. bis 125° C/15 mm Hg berechnen. Er beträgt  $\left(10,3 \times \frac{80,3}{100} \times \frac{54,5}{100} =\right)$  4,7%, bezogen auf die zum Berginisieren verwendete Urteermenge.

Das mit rauchender Schwefelsäure behandelte Öl der drei Versuche wurde vereinigt und mit einem kleinen Widmer-Aufsatz unter vermindertem Druck destilliert. An Fraktionen fing ich auf: 1) Kp. 57—67° C, 2) Kp. 76—86° C und 3) Kp. 93—103° C, alle bei 15 mm Hg.

Tafel 9 enthält die gefundenen Eigenschaften dieser Fraktionen und weist auf das Vorhandensein von Naphthenen mit beigemengten Polynaphthenen hin.

Tafel 9.

**Eigenschaften der zweiten Fraktion des mit rauchender Schwefelsäure behandelten berginisierten Urteers.**

	Fraktion 1		Fraktion 2	Fraktion 3
	Gefunden aus der Fraktion	Berechn. für C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>		
Siedepunkt	57-67°/15 mm Hg		76-86°/15 mm Hg	93-103°/15 mm Hg
Spez. Gew.	0,7850/20°		0,8036/20°	0,8119
Mol. Gew.	167—175	168	186—192	204—209
H	13,9%	14,3%		
C	86,5%	85,7%		
n <sub>20</sub> <sup>D</sup>			1,4480	1,4528

**5. Fraktion mit Kp. 125—155° C/15 mm Hg.**

Die Fraktion beträgt etwa 10% des angewandten Urteers. Die Fraktionen vom Siedepunkt 125—155° C/15 mm der Versuche 1, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 ergaben in zehnpromentiger Natronlauge eine Löslichkeit von 14,3% und in rauchender Schwefelsäure im Mittel 39,2%. Das mit rauchender Schwefelsäure behandelte Öl wurde fraktioniert und die üblichen Eigenschaften

Tafel 10.

Eigenschaften der dritten Fraktion des mit rauchender Schwefelsäure behandelten berginsierten Urteeres.

	Fraktion mit Kp. 111—1200/15 mm		Fraktion mit Kp. 121—1300/15 mm		Fraktion mit Kp. 131—1400/15 mm		Fraktion mit Kp. 141—1550/15 mm	
	Gefunden	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>38</sub>	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>40</sub>	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>42</sub>	Gefunden	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>44</sub>
Siedepunkt	111—1200/ 15 mm	—	121—1300/ 15 mm	—	131—1400/ 15 mm	—	141—1550/ 15 mm	—
Spez. Gew.	0,8486	—	0,8458	—	0,8440	—	0,8470	—
Mol. Gew.	212, 216, 219	220	—	—	249, 249, 254	248	266, 269, 272	262
H	12,60%	12,70%	12,90%	12,80%	12,90%	12,90%	12,90%	13,00%
C	87,80%	87,30%	87,50%	87,20%	87,20%	87,10%	86,70%	87,00%
D n <sub>20</sub>	1,4763	—	1,4734	—	1,4720	—	1,4726	—

der Fraktionen bestimmt. Tafel 10 enthält die gefundenen Daten. Man hat es hier mit Polynaphthenen ( $C_n H_{2n-4}$ ) zu tun.

Die Menge lässt sich auf  $10 \times \frac{85,7}{100} \times \frac{60,8}{100} = 5,2\%$  berechnen.

Die frischen Fraktionen sind alle wasserhell. Die Fraktion vom Kp. 131—140°/15 mm war nach einem Jahr kaum gelblich, die Fraktion mit Kp. 141—155°/15 mm nach der gleichen Zeit — schwach gelb geworden.

### 6. Fraktion mit Kp. 155—185° C/15 mm Hg.

Die Fraktion beträgt etwa 9,5% des verwendeten Urteers. Es wurden die Fraktionen vom Siedepunkt 155—185°/15 mm Hg der Versuche 1, 4, 5, 7, 8, 9, 14 und 16 zusammen mit zehnprozentiger Natronlauge und nachfolgend mit rauchender Schwefelsäure behandelt. In der Natronlauge lösten sich 31,2% und von rauchender Schwefelsäure wurden 36,5% des neutralen Öls absorbiert. Bei dieser und der nachfolgenden höheren Fraktion begegnete man beim Trennen der öligen Schicht vom Sulfurierungsprodukt wegen der Undurchsichtigkeit des letzteren grossen Schwierigkeiten. Solche traten auch beim Waschen des mit rauchender Schwefelsäure behandelten Öls auf, indem sich eine milchige Emulsion bildete, die tagelang keine Schichtenbildung zeigte. Diesem Übelstand wurde entweder durch Sodalösung geeigneter Konzentration oder durch Ausziehen mit Äther abgeholfen. Das getrocknete Öl habe ich hierauf fraktioniert. Die frischen Fraktionen waren nicht ganz wasserhell, und dunkelten mit der Zeit nach. Die Fraktion mit Kp. 166—175°/15 mm färbte sich in 8 Monaten orange. Die an den verschiedenen Fraktionen gefundenen Eigenschaften sind in Tafel 11 zusammengestellt. Man sieht, dass in diesen Fraktionen keine reinen Kohlenwasserstoffe mehr vorhanden sind; sie enthalten bis 1,5% Sauerstoff. Der in rauchender Schwefelsäure unlösliche Teil berechnet sich auf  $(9,5\% \times \frac{68,8}{100} \times \frac{63,5}{100} =) 4,2\%$  auf die genommene Teermenge bezogen).

Tafel 11.

**Eigenschaften der vierten Fraktion des mit rauchender Schwefelsäure behandelten berginisierten Urteeres.**

Fraktion.	Spez. Gewicht.	Mol. Gew.	Elementaranalyse		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
			H	C	
Kp. 155—165 <sup>0</sup> /15 mm	0,8866	248, 255, 264	11,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	87,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
Kp. 166—175 <sup>0</sup> /15 mm	0,8856	257, 271, 275	11,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	1,4989
Kp. 176—185 <sup>0</sup> /15 mm	0,8889	281, 288, 294	11,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	87 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—

**7. Fraktion mit Kp. 185—215<sup>0</sup> C/15 mm Hg.**

Die Fraktionen vom Siedepunkt 185—215<sup>0</sup>/15 mm der Versuche 1, 4, 5, 14, 15 und 16 wurden mit zehnpromentiger Natronlauge geschüttelt. Hierauf behandelte man das neutrale Öl mit rauchender Schwefelsäure. Doch bestimmte ich die Absorbierbarkeit durch die Schwefelsäure wegen der Schwierigkeiten beim Ablesen nicht. In gleicher Art unterwarf ich dieselben Fraktionen der Versuche 7, 8, 9, 13 und 17 der Behandlung mit Natronlauge und rauchender Schwefelsäure. Es lösten sich 29<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in Natronlauge. Die beiden Portionen wurden gewaschen, getrocknet und zusammen fraktioniert. Die Destillate waren nicht ganz wasserhell und entfärbten Kaliumpermanganatlösung in der Kälte. In acht Monaten war die Fraktion vom Kp. 185—195<sup>0</sup>/15 mm rotbraun und die Fraktion Kp. 205—210<sup>0</sup>/15 mm dunkelbraun geworden. Die Eigenschaften der betreffenden Fraktionen sind in Tafel 12 angegeben. Die Flüssigkeiten stellen keine reinen Kohlenwasserstoffe dar, sondern sie enthalten 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Sauerstoff.

Tafel 12.

**Eigenschaften der fünften Fraktion des mit rauchender Schwefelsäure behandelten berginisierten Urteeres.**

Fraktionen.	Spez. Gewicht.	Mol. Gew.	Elementaranalyse.		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
			H	C	
Kp. 175—185 <sup>0</sup> /15 mm	0,8889	284,288,290	12,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	86,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
Kp. 185—195 <sup>0</sup> /15 mm	0,8897	297,298,312	12,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	86,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4934
Kp. 195—205 <sup>0</sup> /15 mm	0,8951	—	—	—	—
Kp. 205—210 <sup>0</sup> /15 mm	0,8976	322,329	12,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	86,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—

### 8. Gasanalysen.

Die Gasanalysen wurden nach der für Leuchtgas üblichen Methode ausgeführt: Kohlendioxyd nach Orsat, Kohlenoxyd mit frisch bereitetem Kupferchlorür, oder durch partielle Verbrennung; Methan, Äthan und Wasserstoff — durch partielle Verbrennung über Kupferoxyd in einem Quarzrohr mit beiderseits angeschmolzenen Kapillaren. Die Apparatur ist so zusammengesetzt, dass auf ähnliche Weise, wie mit dem Orsat-Apparat gearbeitet werden kann. Vor dem Versuch wurden Quarzrohr und Kapillaren mit Stickstoff gefüllt. Wasserstoff oxydiert sich bei 270–280° C, Methan und Äthan werden bei Rotglut verbrannt.

Die Analysen der Gase, die sich im Autoklaven am Ende des Prozesses nach dem Abkühlen vorfinden, zeigen einen geringen Wasserstoffverbrauch beim Hydrierungsprozess an. Man findet im Allgemeinen neben untergeordneten Mengen der anderen Bestandteile einen Wasserstoffgehalt von 80–90% im Gas. Nur in einem Falle — Versuch 4 — wurde im Gas ein Wasserstoffgehalt von 51,5% gefunden. Hierzu muss bemerkt werden, dass in diesem Falle die Ausbeute an der leichtestflüchtigen Fraktion die grösste war (Tafel 6).

Als Beispiele seien die folgenden vier Gasanalysen aufgeführt.

Tafel 13.

#### Ergebnisse der Analyse der Teerberginisierungsgase.

Gas	Versuch 4	Versuch 7	Versuch 9	Versuch 14
	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0
CO <sub>2</sub>	7,0	1,5	0,9	1,8
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	0,7	0,2	0,3	0,2
O <sub>2</sub>	0,2	0,5	0,0	0,4
H <sub>2</sub>	51,5	84,7	78,7	88,4
CO	5,7	4,3	2,9	2,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	17,4	} 8,8	5,3	} 6,8
CH <sub>4</sub>	9,5		5,3	
N <sub>2</sub>	8,0		6,6	
	100,0 0/0	100,0 0/0	100,0 0/0	100,0 0/0

## D. Durch Druckerhitzung des Kukersits sich bildende Öle.

### 1. Verflüssigung des Kukersits unter Wasserstoff- und Stickstoffdruck, Destillation des Verflüssigungsproduktes und Berechnung der Ausbeuten.

Der für das Berginisieren verwendete Schiefer stammte aus dem staatlichen Bergwerke Kohtla und gehörte zur unverwitterten Schicht B des unterirdischen Schachtes beim Landgut Martin. Er enthielt 1,7% Feuchtigkeit, 39,2% Asche und 11,7% Kohlendioxyd. Die Ausführung des Berginisierungsprozesses beim Schiefer erfolgte in gleicher Weise wie beim Urteer und ist schon besprochen worden (Seite 25). Der Kukersit wurde in gemahlenem Zustand, in Portionen von ca 300 gr, unter Beimengung von etwa 5% Eisenoxyd verwendet.

Um zu beobachten, wie sich die Menge der leichtesten Fraktion und ihre Eigenschaften ändern, wenn man den Wasserstoff im Hydrierungsprozess durch ein neutrales Gas ersetzt, wurden einige Versuche ausgeführt, in welchen man den Schiefer unter Stickstoffdruck erhitzte, während sonst alle Bedingungen ungefähr gleich blieben.

Das Berginierungsprodukt war ein gelblichbrauner Schlamm mit angenehmem Naphthageruch. Die Druckerhitzung mit Stickstoff gab ein merklich anders aussehendes Produkt. Es bestand aus einer gelblich-braunen Flüssigkeit und einer schwarz-braunen asphaltartigen Masse. Teilweise hatte sich die feste Substanz in harte Kügelchen von bis zu 2 cm Durchmesser geballt. Der Autoklav war innen mit einer dicken asphaltartigen Schicht belegt, die fest an den Wandungen haftete. Das Erhitzen des Ölschiefers unter Wasserstoffdruck war dagegen mit keiner merklichen Verkokung verbunden. Ausserdem kam der Unterschied zwischen dem Druckerhitzungsprozess mit Wasserstoff und demjenigen mit Stickstoff äusserlich in der Druckkurve der Prozesse zum Ausdruck. Die Stickstoffdruckkurve hat im Arbeitstemperaturgebiet die Tendenz zu steigen, während die Wasserstoffdruckkurve allmählich sinkt. Die Kurven B und C in der Abb. 6, Seite 54, zeigen den Unterschied.

Das Druckerhitzungsprodukt (ca 600 gr) wurde aus einem Kupfergefäß von ca 2 L Inhalt destilliert, und dabei in folgende Fraktionen aufgeteilt:

- 1) Kp. bis 170° C — unter Atmosphärendruck
- 2) Kp. bis 125° C — unter vermindertem Druck von 15 mm Hg
- 3) Kp. 125—155° C „ „ „ „ „
- 4) „ 155—185° C „ „ „ „ „
- 5) „ 185—215° C „ „ „ „ „
- 6) „ 215—275° C „ „ „ „ „

Die bis 170°/Atm. übergehende Fraktion enthielt das ganze Wasser, das sich während des Prozesses gebildet hatte, aber auch dasjenige, das sich im Ölschiefer als Feuchtigkeit vorfand. Es betrug, bezogen auf die angewandte Schiefermenge, 4<sup>0</sup>/. Davon waren 1,7<sup>0</sup>/ als Feuchtigkeit im Schiefer anwesend; folglich sind 2,3<sup>0</sup>/ als pyrogenetisches Wasser zu betrachten.

Tafel 14.

**Ausbeuten an Verflüssigungsprodukten die bei der Druckerhitzung von Ölschiefer mit Wasserstoff und Stickstoff erzielt wurden.**

Versuch	Ausgangsmaterial	Angewandte Menge in Gr.	Erhitzt unter höherem Druck	Die bis 275°/15 mm siedenden flüssigen Produkte.				
				Öl in Gramm	Öl in 0/0 <sup>0</sup> /	Wasser in Gramm	Wasser in 0/0 <sup>0</sup> /	Zusammen
19	Ölschiefer Schicht B.	628 gr	zweimal mit H <sub>2</sub>	183,3 gr	29,2 <sup>0</sup> /	26 gr	4,1 <sup>0</sup> /	33,3 <sup>0</sup> /
20								
21	"	645 gr	einmal mit H <sub>2</sub>	196,5 gr	30,5 <sup>0</sup> /	26 gr	4,0 <sup>0</sup> /	34,5 <sup>0</sup> /
22								
25	"	620 gr	einmal mit N <sub>2</sub>	148,3 gr	23,9 <sup>0</sup> /	26 gr	4,2 <sup>0</sup> /	28,1 <sup>0</sup> /
26								

Die Ausbeuten an Verflüssigungsprodukten sind aus den Versuchen 19—20, 21—22 und 25—26 berechnet worden und in der Tafel 14 angegeben.

Die Ergebnisse des Fraktionierens des berginisierten Kukersits sind in den Tafeln 15 und 16, die Ergebnisse des Fraktionierens des unter Stickstoffdruck verflüssigten Kukersits — in der Tafel 17 angegeben. Dasselbst findet man auch Angaben über die Ausbeuten der einzelnen Fraktionen.

Die Feuchtigkeit (1,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), der Aschengehalt (39,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und Kohlendioxydgehalt (11,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) des verwendeten Ölschiefers machen 52,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Schiefers aus. Der Rest — 47,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> — wird bei den Berechnungen hier als organisch angesprochen.

Tafel 15.

**Ergebnisse der Destillation des zweimal nach Bergius behandelten Ölschiefers (Versuch 19 und 20). Angewandt 628 gr Kukersit (organisch 297 gr).**

Fraktionen	Gewonnenes Öl			
	in Gramm	auf die organische Substanz bezogen	auf den angewandten Kukersit bezogen	auf die Gesamtmenge des Öls bezogen
Kp. bis 170 <sup>0</sup> /Atm	62,7	21,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	33,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ „ 125 <sup>0</sup> /15 mm Hg	30,7	10,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 125—155 <sup>0</sup> „	21,7	7,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 155—185 <sup>0</sup> „	25,2	8,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	13,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 185—215 <sup>0</sup> „	13,8	4,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ 215—265 <sup>0</sup> „	29,2	9,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	15,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	183,3 gr	61,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	29,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	99,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Bei den Versuchen 19 und 20 (Tafel 15), wo die beiden Ölschieferportionen je zweimal dem Berginisieren unterworfen worden waren, indem man den Ölschiefer nach Bergius verflüssigt, nach völliger Abkühlung die Gase abgelassen, und das entstandene Produkt nochmals berginisiert hat, gewann man

aus 628 gr Ölschiefer (organisch 297 gr) 183,3 gr Öl, also 61,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, auf die organische Substanz, oder 29,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, auf den Ölschiefer bezogen.

Tafel 16.

**Ergebnisse der Destillation des einmal nach Bergius behandelten Ölschiefers (Versuche 21 und 22). Angewandt 645 gr Kukersit (organisch 306 gr).**

Fraktionen	Gewonnenes Öl in Gramm	Gewonnenes Öl in <sup>0</sup> / <sub>0</sub> / <sub>0</sub>		
		auf die organische Substanz bezogen	auf den angewandten Kukersit bezogen	auf die Gesamtmenge des Öls bezogen
Kp. bis 170 <sup>0</sup> /Atm	68,1	22,3	10,6	34,7
„ „ 125 <sup>0</sup> /15 mm	30,1	9,9	4,7	15,3
„ 125—155 <sup>0</sup> „	25,4	8,3	3,9	12,9
„ 155—185 <sup>0</sup> „	24,6	8,1	3,8	12,5
„ 185—215 <sup>0</sup> „	20,3	6,6	3,2	10,3
„ 215—270 <sup>0</sup> „	28,0	9,2	4,3	14,2
	196,5 gr	64,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	30,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	99,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Für die Versuche 21 und 22 (Tafel 16) sind 645 gr. (organisch 306 gr) Ölschiefer genommen worden und daraus wurden 196,5 gr Öl gewonnen, das sind 64,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der organischen Substanz, oder 30,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, auf den Ölschiefer bezogen. Die mit Stickstoff ausgeführten Versuche 25 und 26 ergaben aus 620 gr. (organisch 294 gr) 148,3 gr Öl, das sind 50,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der organischen Substanz (Tafel 17), also um etwa 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> weniger, als beim Berginisieren. Es ist bemerkenswert, dass die Ausbeute an der Fraktion mit Kp. bis 170<sup>0</sup>/Atm. des berginisierten lufttrockenen unverwitterten Kukersits der Schicht B, bezogen auf den Kukersit, 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> beträgt (Tafel 15). Gleich hoch (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) hält sich die Ausbeute an derselben Fraktion, wenn man vom berginisierten Kukersiturteer ausgeht (Tafel 6). Daraus ergibt sich als Folgerung, dass es zur Darstellung von tiefer siedenden Ölen rationeller ist, den Kukersit direkt der Druckerhitzung zu unterwerfen, statt ihn erst in Ur-

teer überzuführen. Das steht in Einklang mit der Behauptung von Ralph H. McKee und E. E. Lyder, wonach der beste Weg zur Gewinnung von leichten Schieferölen das Kracken der Schieferverflüssigungsprodukte zusammen mit den Schieferrückständen ist. Die Mineralmasse sichert eine gleichmässige Verteilung der Wärme.<sup>1)</sup>

Tafel 17.

**Ergebnisse der Destillation des unter dem Stickstoffdruck erhitzten Ölschiefers. Angewandt 620 gr Kukersit, (organisch 294 gr).**

Fraktionen	Gewonnenes Öl in Gramm	Gewonnenes Öl in ‰		
		auf die organische Substanz bezogen	auf den angewandten Kukersit bezogen	auf die Gesamtmenge des Öls bezogen
Kp. bis 170°/Atm	53,2	18,1	8,6	35,8
„ „ 125°/15 mm	18,1	6,1	2,9	12,2
„ 125—155 „	17,7	6,0	2,9	11,9
„ 155—185 „	16,2	5,5	2,6	10,9
„ 185—215 „	11,9	4,5	1,9	8,0
„ 215—275 „	31,2	10,6	5,0	21,0
	148,3 gr.	50,8‰	23,9‰	99,8‰

**2. Gasanalysen.**

Die Gasanalyse zeigt, dass beim Berginisieren von Ölschiefer ebenso wie beim Berginisieren von Schieferteer nur geringe Mengen des verwendeten molekularen Wasserstoffs aufgenommen werden. Andererseits sieht man (Versuch 26), dass während des Prozesses Wasserstoff sich bildet. Tafel 18 gibt die Ergebnisse der Analyse der Gase, die nach dem Druckerhitzen des Ölschiefers unter Wasserstoff bzw. Stickstoff abgelassen worden waren.

<sup>1)</sup> Ralph H. McKee and E. E. Lyder. The Thermal Decomposition of Shales. Journ. Ind. Eng. Chem. 13, 617, 1921.

Tafel 18.

**Ergebnisse der Analysen der Gase vom Druckerhitzen des Ölschiefers unter Wasserstoff bzw. Stickstoff.**

Gase	Versuch 35	Versuch 26
	300 gr Ölschiefer + H <sub>2</sub> 0/0/0	310 gr Ölschiefer + N <sub>2</sub> 0/0/0
CO <sub>2</sub> . . . . .	6,1	7,9
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> . . . . .	0,5	0,3
O <sub>2</sub> . . . . .	0,2	0,0
H <sub>2</sub> . . . . .	87,4	1,8
CO . . . . .	1,2	2,7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	1,1	} 5,6
CH <sub>4</sub> . . . . .	0,8	
N <sub>2</sub> . . . . .	2,7	81,7
	100,0%	100,0%

**3. Eigenschaften der Fraktionen des Verflüssigungsproduktes.**

Die Löslichkeit der Fraktionen des durch Berginisieren verflüssigten Kukersits in zehnpromentiger Natronlauge ist in Tafel 19 angegeben. Die Eigenschaften des phenolfreien Öls, wie Farbe, spez. Gewicht, Viskosität, Flammpunkt, Brennpunkt, Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure und in Dimetylsulfat, finden sich in Tafel 20. Man sieht, die Fraktionen, besonders die höhern, sind verhältnismässig phenolreich und ungesättigt.

Tafel 19.

**Löslichkeit der Fraktionen des durch Berginisieren verflüssigten Kukersits in zehnpromentiger Natronlauge.**

Fraktion	Löslichkeit in NaOH 0/0/0
Kp. bis 170 <sup>0</sup> /Atm.	2,5 <sup>0</sup> /o
" " 125 <sup>0</sup> /15 mm Hg	5,4 <sup>0</sup> /o
" " 155-185 <sup>0</sup> "	22,5 <sup>0</sup> /o
" " 185-215 <sup>0</sup> "	30,0 <sup>0</sup> /o
" " 215-245 <sup>0</sup> "	49 <sup>0</sup> /o

## Eigenschaften der neutralen Fraktionen des durch Berginsieren verflüssigten Kokerits.

Fraktionen Kp.	Farbe	Spez. Gewicht	Viskosität bei 20° C in E	Entflammungspunkt nach		Brenn- punkt nach Mar- cusson	L ö s l i c h k e i t		
				Pensky- Martens	Marcus- son		in kon- zentr. Schwefel- säure %/%	im Dime- thylsulfit %/%	in rauchen- der Schwefel- säure (ca 16 % SO <sub>2</sub> ) %/%
bis 125°/15 mm Hg	schwach gelblich	0,8337	1,4	55° C	69° C	79° C	25	23	28
125—155°	gelb	0,8685	1,5	97°	110°	128°	28,2	19,6	—
155—185°	gelblich- braun	0,8948	1,9	—	141°	169°	38	18,4	56
185—215°	braun	0,9168	2,9	—	148°	190°	55	17,2	57,8
215—245°	schwarz- braun	0,9556	13,9	—	—	—	—	12	—

#### 4. Fraktion mit Kp. bis 170°/Atm.

a) Durch Berginisieren entstandene Öle.

Die Fraktion des Berginierungsproduktes welche bis 170° siedet beträgt 22<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, auf die org. Substanz des Kukersits bezogen. 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Fraktion sind in zehnpromentiger Natronlauge löslich. Rauchende Schwefelsäure absorbiert 19,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des neutralen Öls. Also sind in rauchender Schwefelsäure unlöslich:

$$\left( 22 \times \frac{97,51}{100} \times \frac{80,81}{100} = \right) 17,3^0\text{/o der org. Substanz des Kuker-$$

sits. Beim Refraktionieren des mit Natronlauge und rauchender Schwefelsäure behandelten Öles wurden folgende Fraktionen genommen: 1) Kp. 60—80° (Hexanfraktion), 2) Kp. 93—101° (Heptanfraktion), 3) Kp. 124—128° (Octanfraktion) und 4) Kp. 146—152° (Nonanfraktion).

Unter vermindertem Druck wurden weiter folgende Fraktionen aufgefangen: 1) Kp. 65—70° C/15 mm Hg, 2) Kp. 70—81°/15 mm, 3) Kp. 81—90°/15 mm und 4) Kp. 91—101°/15 mm wovon nur die vorletzte näher untersucht worden ist. Die gefundenen Eigenschaften sind in Tafel 21 zusammengefasst. Aus dieser geht hervor, dass die Fraktion Kp. 81—90°/15 mm Hg eine Naphthenfraktion der Zusammensetzung C<sub>11</sub> H<sub>22</sub> (H = 14,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, C = 85,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) ist. Die anderen niedrigeren Fraktionen stellen Gemische aus Paraffinkohlenwasserstoffen und Naphthenen dar. Ein Vergleich der Ergebnisse der Tafel 21 mit denen der Tafel 8 zeigt eine gute Übereinstimmung der Eigenschaften der entsprechenden Fraktionen und weist darauf hin, dass der Kukersit und der Kukersiturteer beim Berginisieren identische Öle geben.

Tafel 21.

## Eigenschaften der ersten Fraktion des durch Berginsieren verflüssigten Kuckersits

	Fraktion Kp. 81—90°/ 15 mm Hg.		Nonanfraktion		Octanfraktion		Heptanfraktion		Hexanfraktion	
	Gef.	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Gef.	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Gef.	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Gef.	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Gef.	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Siedepunkt	81—90° /15 mm Hg.	—	146—152/ Atm.	150,8°	124—128°/ Atm.	125,8°	93—101°/Atm.	98,4°	60—80°/Atm.	68,9°
Spez. Gewicht	0,7910/20°	—	0,7578/20°	0,7330/20°	0,7403/20°	0,7188	0,7141/20°	0,7018	0,6707/20°	0,6603
Mol. Gewicht.	158—160	156	125,130	128	107,113	114	107,109	100	—	86
H	14,2%	14,3%	14,8%	15,6%	—	—	—	16,0%	15,6%	—
C	85,7%	85,7%	85,4%	84,4%	—	—	—	84,0%	83,9%	—
D n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4379	—	1,4207	—	1,4123	1,4007	1,3982	—	1,3894	1,3780
Erstar- rungspunkt	—49°C	—	unter -76°C	—	—	—	—	—	—	—

b) Durch Stickstoffdruckerhitzen dargestellte Öle.

Die Fraktion mit Kp. bis  $170^{\circ}/\text{Atm.}$  des durch Druckerhitzung mit Stickstoff verflüssigten Kukersits zeigte in zehnpromentiger Natronlauge eine Löslichkeit von  $4,3\%$ , und eine Absorbierbarkeit von  $22\%$  des neutralen Öls in rauchender Schwefelsäure.

Nur die Fraktion mit Kp. bis  $170^{\circ}/\text{Atm.}$  des unter Stickstoffdruck verflüssigten Produktes ist näher untersucht worden. Die Fraktion wurde mit Natronlauge und nachfolgend mit rauchender Schwefelsäure behandelt, gewaschen, getrocknet und refraktioniert. Dabei fing ich die vier folgenden Fraktionen auf:

1) Kp.  $64-74^{\circ}$  (Hexanfraktion), 2) Kp.  $93-103^{\circ}$  (Heptanfraktion), 3) Kp.  $123-129^{\circ}$  (Octanfraktion) und 4) Kp.  $146-152^{\circ}$ , alle bei Atmosphärendruck. Tafel 22 gibt die gefundenen Eigenschaften an

Ein Vergleich der Tafeln 21 und 22 zeigt, dass die entsprechenden Fraktionen der beiden Proben gleiche Eigenschaften haben.

Tafel 22.

**Eigenschaften der ersten Fraktion des durch Stickstoffdruckerhitzung verflüssigten Kukersits.**

	Nonanfraktion	Octanfraktion	Heptanfraktion	Hexanfraktion
Siedepunkt	$146-152^{\circ}/\text{Atm}$	$123-129^{\circ}/\text{Atm}$	$93-103^{\circ}/\text{Atm}$	$64-74^{\circ}/\text{Atm}$
Spez. Gew.	$0,7575/20^{\circ}$	$0,7389/20^{\circ}$	$0,7118/20^{\circ}$	$0,6753$
Mol. Gew.	—	109.	99	—
$D_{20}^D$	1,4209	1,4111	1,3979	1,3790

c) Sulfurierungsprodukt.

Das Sulfurierungsprodukt der bis  $170^{\circ}$  siedenden Fraktion des berginisierten Kukersits wurde mit Wasser verdünnt, mit Bariumhydroxyd neutralisiert, das Bariumsulfat abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und mit Tierkohle gekocht. Aus dem bräunlichen Filtrat liess man die Bariumsalze der Sulfoäuren auskristallisieren und kristallisierte diese nachher mehrere Male um. Das so erhaltene Salz war weiss, mit einem schwachen gelben Stich. Das Salz kann unmöglich einheitlich sein. Man hat es hier sicher mit einem Gemisch zu tun.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse lassen auf xylolsulfosaures Barium schliessen.

Gefunden: 26,5% Ba, berechnet für  $(C_8H_9SO_3)_2 Ba$ : 27% Ba  
 3,7% H 3,5% H  
 37,2% C 37,8% C

### 5. Fraktion mit Kp. bis 125°/C 15 mm Hg.

Diese Fraktion beträgt 10% der organischen Substanz des Kukersits. Löslich in zehnpromentiger Natronlauge: 5,4% der Fraktion.

Der neutrale Anteil wurde mit rauchender Schwefelsäure (ca 16% Anhydrid) unter Kühlung behandelt. Es lösten sich 28% der Fraktion in rauchender Schwefelsäure unlöslich

$(10 \times \frac{94,6}{100} \times \frac{72}{100} =) 6,8\%$ , bezogen auf die organische Substanz des Kukersits. Das so gereinigte Öl wurde mit Sodalösung und Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und refraktioniert. Die Eigenschaften der Fraktion Kp. 90—110°/15 mm sind in der Tafel 23 angegeben und lassen Naphthene von der Formel  $C_{12}H_{24}$  vermuten.

Tafel 23.

### Eigenschaften der Fraktion mit Kp. 90—110°/15 mm Hg des durch Berginisieren verflüssigten Kukersits.

Fraktion	Spez. Gew.	Mol. Gew.	Elementaranalyse		D <sub>n</sub> <sup>20</sup>	Erstarrungspunkt.
			H	C		
90—110°/15 mm	0,8021	167—168	14,1%	85,9%	1,4428	—40° C

Trennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von den aromatischen mittels flüssigen Schwefeldioxyds.

Ein Teil der neutralen Fraktion die bis 125°/15 mm siedet wurde mit flüssigem Schwefeldioxyd bei —15° C nach Edeleanu behandelt, wie das schon bei der gleichen Fraktion des Urteers näher besprochen worden ist.

Die erste Probe gab: unlöslich in Schwefeldioxyd (aliphatisch): 38,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, aus der Lösung wiedergewonnen (aromatisch) 58,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Verluste: 3,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Die zweite Probe gab: aliphatisch 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, aromatisch: 53,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Verluste: 1,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Der aliphatische Teil war wasserhell, der aromatische gelb gefärbt. Die beiden Teile wurden auf die Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure geprüft. Mit doppelter Menge konzentrierter Schwefelsäure eine viertel Stunde geschüttelt, ging nichts vom aliphatischen Teil in Lösung, doch hatte sich die Schwefelsäure rot-braun gefärbt. Vom aromatischen Teil lösten sich bei gleichen Bedingungen 35<sup>0</sup>/<sub>0</sub> auf. Der aliphatische Teil wurde fraktioniert und die Fraktionen Kp. 90—100<sup>0</sup>/<sub>15</sub> mm und Kp. 110—120<sup>0</sup>/<sub>15</sub> mm näher untersucht. Die gefundenen Eigenschaften sind in der Tafel 24 zusammengestellt. Für Vergleichszwecke sind die Angaben der Tafel 22 hier mit angegeben.

Tafel 24.

**Eigenschaften des durch Schwefeldioxyd getrennten aliphatischen Teils der Fraktion mit Kp. bis 125<sup>0</sup>/<sub>15</sub> mm des berginisierten Kukersits.**

№	Öl	Fraktion Kp.	Spez. Gew.	Mol. Gew.	Elementar- analyse		D n <sub>20</sub>	Erstar- rungs- punkt
					H	C		
1	Mit SO <sub>2</sub> (fl.) getrennter aliphatischer Teil der Fraktion Kp. bis 125 <sup>0</sup> / <sub>15</sub> mm des berginisierten Kukersits	90—100 <sup>0</sup> / <sub>15</sub> mm	0,7980	157 165 168	14,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	85,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4438	—43°C
2		110—120 <sup>0</sup> / <sub>15</sub> mm	0,8038	179 181 182	13,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	86,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4482	—
3		90—110 <sup>0</sup> / <sub>15</sub> mm	0,8021	167 168	14,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	85,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4428	—40°C

Die Reihen 1 und 3 der Tafel 24 zeigen, dass man bei der Fraktion mit dem Kp. bis 125<sup>0</sup>/<sub>15</sub> mm des berginisierten Schiefers mit flüssigem Schwefeldioxyd in gleichem Masse wie

mit rauchender Schwefelsäure die aromatischen und ungesättigten Bestandteile entfernen kann. Das spez. Gewicht etc. in der Reihe 3 ist zwar etwas höher, aber dasselbe trifft auch für den Siedepunkt der Reihe 3 zu, der einige Grade höher liegt.

Die Eigenschaften des aromatischen Teils sind in der Tafel 25 zusammengestellt.

Tafel 25.

**Eigenschaften des durch Schwefeldioxyd getrennten aromatischen Teils der Fraktion mit Kp. bis 125<sup>0</sup>/15 mm des berginisierten Kukersits.**

Fraktion	Spez. Gew.	Mol. Gew.	H	C	S	$n_{20}^D$	Erstarrungspunkt
Kp. 60—70 <sup>0</sup> /15 mm	0,8307	—	—	—	—	—	—
„ 80—90 <sup>0</sup> /15 mm	0,8793	—	11,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	85,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	1,4722	—62 <sup>0</sup>
„ 100—110 <sup>0</sup> /15 mm	0,8809	160, 161	11,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	85,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4875	—50

**6. Fraktion mit Kp. 155—185<sup>0</sup>/15 mm.**

Die Fraktion beträgt 8,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, auf die org. Substanz des Kukersits bezogen. In zehnpromentiger Natronlauge sind 22,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Fraktion löslich. Der neutrale Anteil wurde mit rauchender Schwefelsäure unter Kühlung behandelt. Es lösten sich 56<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Öls. In rauchender Schwefelsäure unlöslich :

$\left(8,3 \times \frac{77,5}{100} \times \frac{44}{100} =\right)$  2,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bezogen auf die organische Substanz des Kukersits.

Tafel 26.

**Eigenschaften der Fraktion mit Kp. 160—170<sup>0</sup>/15 mm des durch Berginisieren verflüssigten Kukersits.**

Fraktion. Kp.	Spez. Gew.	Mol. Gew.	H	C	$n_{20}^D$	Erstarrungsp.
160—170 <sup>0</sup> /15 mm Hg	0,8205	238, 240, 245	14,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	85,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4521	—70 <sup>0</sup>

Das mit rauchender Schwefelsäure behandelte Öl wurde fraktioniert. Für die Fraktion Kp. 160—170°/15 mm Hg wurden die in der Tafel 26 befindlichen Eigenschaften gefunden.

### 7. Fraktion mit Kp. 185—215°/15 mm.

Diese Fraktion beträgt 5,6% der organischen Substanz des Kukersits. In zehnpromentiger Natronlauge sind 30,0% löslich. 57,8% des neutralen Anteils lösen sich in rauchender Schwefelsäure. In rauchender Schwefelsäure unlöslich:

$$\left( 5,6 \times \frac{70}{100} \times \frac{42,2}{100} = \right) 1,7\%, \text{ auf die organische Substanz be-}$$

zogen. Die mit rauchender Schwefelsäure behandelte Fraktion wurde refraktioniert und die Eigenschaften des bei 190—200°/15 mm übergehenden Destillates bestimmt. Tafel 27 gibt die Resultate an.

Tafel 27.

### Eigenschaften der Fraktion mit Kp. 190—200°/15 mm Hg des durch Berginisieren verflüssigten Kukersits

Fraktion	Spez. Gew.	Mol. Gew.	H	C	D <sub>n20</sub>	Erstarungspunkt
Kp. 190—200°/15 mm	0,8350	270	13,8%	85,8%	1,4602	0°

## E. Über die Hydrierbarkeit des Kukersits beim Berginisieren.

### 1. Über die Aufnahme des molekularen Wasserstoffs beim Druckerhitzen.

Bei der Besprechung der Fraktion des berginisierten und des durch Stickstoffdruckerhitzen verflüssigten Kukersits, die bis 170° siedet, ist schon erwähnt worden, dass die gleichen und gleich behandelten Fraktionen auch fast gleiche Eigenschaften haben. Dies tritt deutlich hervor, wenn man die spezifischen Gewichte, Molekulargewichte und Refraktionsindizes vergleicht (Tafel 21 und 22). Ebenso gibt die Löslichkeit der Fraktion mit Kp. bis 170°/Atm der beiden Produkte in zehnpromentiger Nat-

ronlauge und konzentrierter Schwefelsäure keinen überzeugenden Beweis für Verschiedenheit der Produkte. Die beiden Verflüssigungsprodukte haben gleichen Wassergehalt, also auch gleichen Gehalt an pyrogenetischem Wasser, was auf Gleichartigkeit der Verflüssigungsprozesse unter Wasserstoff- und Stickstoffdruck hindeutet. Ausserdem weist der hohe Wasserstoffgehalt (80—90%  $H_2$ ) in den Gasen im Autoklaven am Ende des Berginisierens auf das träge Verhalten des molekularen Wasserstoffs gegen die Teeröle hin. Die Beobachtung, dass bestimmte Fraktionen des berginisierten Produktes viel gesättigter sind als die entsprechenden Urteerfraktionen, ist noch kein genügender Beweis dafür, dass der molekulare Wasserstoff aufgenommen wird. Sagt doch Burton auch, dass sein Krackprozess ein Benzin mit fast gar keinen ungesättigten Verbindungen gibt.

Es ist deshalb verständlich, dass man von verschiedenen Seiten Bedenken geäussert hat, ob das Bergius-Verfahren wirklich ein Hydrierungsprozess ist, oder ob es nur einen Krackprozess darstellt.

H. E. Fierz-David und Max Hannig haben Zellulose, Holz und ähnliche Stoffe unter hohen Drucken mit und ohne Katalysatoren destilliert.<sup>1)</sup> Es ist dabei gefunden worden, dass ohne Katalysatoren die Destillation unter Wasserstoffdruck nicht anders verlief, als ohne Wasserstoff, und die Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse besagt, dass bei der trockenen Destillation von Zellulose, Holz, Stärke oder Lignin unter Wasserstoffdruck bis zu 300 Atm. der Wasserstoff keinen Einfluss auf den Gang der Destillation zu haben scheint.

Um die Resultate des Berginisierens mit denen des Krackprozesses, die bei gleichen Temperaturen und Drucken ausgeführt wurden, zu vergleichen, haben O. E. Mott und A. E. Dunstan eine Erdölfraction vom spez. Gew. 0,849, ( $H = 13,25\%$ ,  $C = 86,15\%$  und  $S = 0,87\%$ ) unter Wasserstoff-, Stickstoff- und Wasserdampfdrucken, bei 405—420° C erhitzt.<sup>2)</sup> Es wurden für diese Versuche Ölmengen von 1500 ccm angewandt, und das

<sup>1)</sup> Helvetica Chimica Acta VIII, 1925 S. 900, auch: Journal of the Society of Chem. Industry, das Oktoberheft 1925.

<sup>2)</sup> Journ. Inst. Petroleum Technol., Dec. 1924, S. 911.

Erhitzen bei 405—420° C dauerte unter Stickstoff- und Wasserstoffdruck  $2\frac{3}{4}$  Stunden, und unter Wasserdampfdruck  $3\frac{1}{4}$  Stunden. Die Anfangsdrucke waren 22 kg/cm<sup>2</sup> (beim Wasserdampf: 0 kg/cm<sup>2</sup>), die erreichten maximalen Drucke 132 und 135 kg/cm<sup>2</sup> beim Stickstoff, 112 und 114 kg/cm<sup>2</sup> beim Wasserstoff, und 105 kg/cm<sup>2</sup> beim Wasserdampf. Die Enddrucke — nach dem Abkühlen — betragen beim Erhitzen mit Stickstoff ca 10 bis 12 kg/cm<sup>2</sup>, beim Erhitzen mit Wasserstoff ca 2 kg/cm<sup>2</sup> und beim Erhitzen unter dem Wasserdampfdruck ungefähr 3 kg/cm<sup>2</sup> mehr als die Anfangsdrucke.

Die Autoren konstatieren, dass die gewonnenen flüssigen Produkte, die von der Behandlung mit Wasserstoff stammten, in Bezug auf die Farbe und Helligkeit, ebenso wegen der Abwesenheit der verharzbaren Anteile, wertvoller waren, als die Produkte der Stickstoffdruckerhitzung. Das soll aber auch das ganze sichtbare Ereignis der Hydrierung sein. Zusammenfassend sagen die Autoren, dass ihre Versuche nicht genügten, um die Frage endgültig zu entscheiden; es schein aber, dass bei den oben erwähnten Bedingungen der Wasserstoff keinen oder nur einen kleinen Einfluss im Hydrieren oder im Verhindern des Wasserstoffabspaltens habe, soweit die flüssigen Produkte in Betracht kommen. Stickstoff und Wasserstoff geben im grossen und ganzen fast gleiche Resultate.

## 2. Kontrollversuche.

Beim Verflüssigen des Kukersits durch Erhitzen unter Druck mit Wasserstoff und mit Stickstoff sind die Bedingungen, wie es oben besprochen worden ist, nur ungefähr gleich eingehalten worden. So waren, zum Beispiel, die Temperaturen nicht ganz gleich. Deshalb wurden Kontrollversuche des Druckerhitzens von Kukersit mit Wasserstoff und Stickstoff ausgeführt, wobei wir die Versuchsbedingungen mit aller Sorgfalt möglichst gleich zu gestalten suchten. Dafür wurde der schon beschriebene Autoklav benutzt.

### a) Ausführung der Versuche.

Ich habe drei Versuche ausgeführt:

- 1) Der leere Autoklav wurde mit Wasserstoff, ohne Substanz,

bis 106 kg/cm<sup>2</sup> beschickt und bei der Arbeitstemperatur (395—407°C) 80 Minuten erhitzt. (Blinder Versuch).

2) Es wurden 250 gr. Kukersitpulver der Schicht D<sup>1)</sup> vom spez. Gew. 1,81 in dem Autoklaven unter Wasserstoffdruck — Anfangsdruck 98 kg/cm<sup>2</sup> — bei der Arbeitstemperatur von 394—410°C 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden erhitzt.

3) Es wurden 250 gr Kukersitpulver der Schicht D vom spez. Gew. 1,81 unter Stickstoffdruck — Anfangsdruck 97 kg/cm<sup>2</sup> — bei der Arbeitstemperatur von 398—411°C 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden erhitzt.

In den Versuchen 2 und 3 waren die Heizungsschwindigkeiten gleich. Bei dem Versuch 2 wurde die Temperatur von 397°C in 105 Minuten, beim Versuch 3 — die Temperatur von 398°C — in 100 Minuten erreicht.

Die Prüfung auf die Dichtigkeit des Autoklaven geschah in der Weise, dass der Autoklav, mit der Substanz beschickt und das entsprechende Gas bis zum gewünschten Druck in den Autoklaven eingepresst wurde. In 2—3 Stunden, in einem Falle über Nacht, wurde der Druck vor dem Beginn des Versuches kontrolliert. Der Autoklav erwies sich in allen drei Fällen dicht.

## b) Ergebnisse der Versuche.

### a. Druckkurven.

Bei den Versuchen wurden die Temperaturen mit entsprechenden Drucken alle 10 Minuten notiert. Tafel 28 gibt die Resultate an. Daraus entstanden drei verschiedene, für die Prozesse charakteristische Druckkurven, die in der Abbildung 6 gegeben sind.

---

<sup>1)</sup> Tafel 1.

Tafel 28.

**Temperatur-Druck-Ablesungen bei den drei Kontrollversuchen im Arbeitsgebiet.**

Versuch 1 (Blinder Vers.)		Versuch 2 (Berginisieren)				Versuch 3 (Stickstoffdruckerhitzen)			
Temp.	kg/ cm <sup>2</sup>	Temp.	kg/ cm <sup>2</sup>	Temp.	kg/ cm <sup>2</sup>	Temp.	kg/ cm <sup>2</sup>	Temp.	kg/ cm <sup>2</sup>
395° C	237	393° C	254	406° C	245	398° C	275	408° C	305
402	240	397	254	408	245	403	282	409	307
406	242	403	255	409	245	408	288	411	309
406	242	405	253	408	243	410	293	411	312
405	240	407	252	409	242	410	295	—	—
407	242	407	250	407	240	410	297	411	314
406	240	408	249	410	239	410	300	409	312
404	239	408	248	410	238	408	302	—	—
407	241	406	246	410	237	407	302	—	—

Die Wasserstoffdruckkurve (A) des blinden Versuches steigt, solange man die Temperatur steigen lässt. Bleibt die Temperatur konstant, läuft die Kurve horizontal. Nach dem Abkühlen zeigte das Manometer einen Druck von 105 Atm., also um 1 Atm. weniger als der Anfangsdruck. Die Manometerablesungen konnten nicht sehr genau gemacht werden, weil ein Teilstrich der Manometerteilung 20 kg/cm<sup>2</sup> entspricht. Die Kurve scheint ein schwaches Fallen im Arbeitsgebiete zu haben, doch ein so kleines, dass man von der Wasserstoffabsorption durch den Autoklaven bei den Versuchsbedingungen absehen kann.

Bei Versuch 2, wo der Bergius-Prozess stattfand, fing die Druckkurve (B) an, allmählich zu sinken, sobald die Temperatur im Arbeitsgebiet (400—410° C) konstant gehalten wurde. Nach dem Abkühlen (über Nacht) zeigte das Manometer einen Druck von 74 kg/cm<sup>2</sup>, also eine Druckabnahme von 24 kg/cm<sup>2</sup>.

Beim dritten Versuch, wo das Kukersitpulver unter Stickstoffdruck erhitzt wurde, stieg die Druckkurve (C) immer weiter, obwohl die Temperatur im Arbeitsgebiet konstant gehalten wurde, wie es aus der Temperatur-Druck-Tabelle (Tafel 28) ersichtlich ist. Nach dem Abkühlen (über Nacht) zeigte das Manometer einen Druck von 105 kg/cm<sup>2</sup>, also eine Druckzunahme von 8 kg/cm<sup>2</sup>.

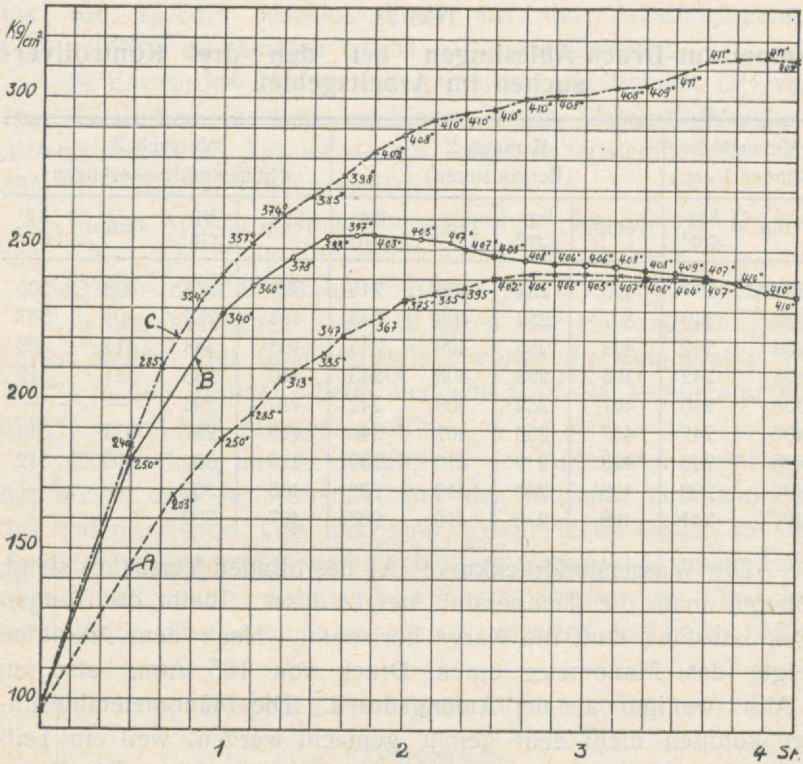


Abb. 6. Drucke bei der Verflüssigung des Kukersits.

A. Blinder Versuch; B. Kukersit mit Hg; C. Kukersit mit N<sub>2</sub>.

Wenn man die Drucke in allen drei bei gleichen Temperaturen ausgeführten Versuchen, z. B. bei 403° C am Anfange des Arbeitsgebietes, betrachtet, so sieht man, dass die Drucke bei gleicher Temperatur verschieden sind: am tiefsten beim blinden Versuch ( $T = 402^\circ$ ,  $D = 240 \text{ kg/cm}^2$ ), höher beim Bergiusprozess ( $T = 403^\circ$ ,  $D = 255 \text{ kg/cm}^2$ ) und am höchsten beim Erhitzen mit Stickstoff ( $T = 403^\circ \text{ C}$ ,  $D = 282 \text{ kg/cm}^2$ ). Der höhere Druck in den beiden letzten Versuchen deutet auf Dampf- und Gasbildung aus der Substanz hin.

Gleichzeitig mit dem Spalten der Kohlenwasserstoffe treten kleine Spaltstücke zum Teil zu grösseren Molekeln zusammen — polymerisieren. Beim Stickstoffdruckerhitzen (Versuch 3) überwiegt

die Gasbildung den Polymerisationsprozess und der Druck wächst bei den Versuchsbedingungen andauernd. Beim Berginisieren geht das Polymerisieren schneller als der Spaltungsprozess und der Druck sinkt allmählich. Dass dabei molekularer Wasserstoff aufgenommen wird, geht auch aus der Analyse der Gase hervor.

β. Gasanalysen.

Die Ergebnisse der Gasanalysen der zwei Kontrollversuche sind in der Tafel 29 gegeben.

Tafel 29.

**Gasanalysen von den Kontrollversuchen 2 und 3.**

Gas	Versuch 2	Versuch 3
CO <sub>2</sub>	4,80%	4,90%
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	0,3	0,2
O <sub>2</sub>	0,0	0,1
CO	1,4	0,2
H <sub>2</sub>	86,2	1,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,8	2,4
CH <sub>4</sub>	2,6	1,4
N	3,9	89,5
	100,00%	100,00%

Die Menge des beim Bergiusprozess (Versuch 2) aufgenommenen Wasserstoffs lässt sich in folgender Weise berechnen.

Inhalt des verwendeten Autoklaven: 880 ccm

250 gr Kukersit, Spez. Gew. 1,81,

nehmen ein: 138 ccm

Von Gasen erfüllter Raum: 742 ccm

Anfangsdruck: 98 kg/cm<sup>2</sup>, davon durch den eingepressten Wasserstoff erzeugt: 97 kg/cm<sup>2</sup>.

Dies entspricht bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck einer Wasserstoffmenge von  $742 \times 97 = 71974$  ccm.

Enddruck (nach dem Abkühlen) 74 kg/cm<sup>2</sup>, davon von Wasserstoff erzeugt: 86,20% (s. Gasanalyse, Tafel 29) = 63,6 kg/cm<sup>2</sup>.

Das Volumen des rückständigen Wasserstoffs bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck:  $742 \times 63,6 = 47191$  ccm.

Aufgenommen beim Berginisieren 71974 — 47191 = 24783 ccm. Wasserstoff bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck, oder 23,1 Liter bei 0° und Atmosphärendruck. Das sind 2,1 gr.

*γ. Die flüssigen Produkte der Kontrollversuche.*

Die Verflüssigungsprodukte der beiden Versuche wurden aus einem zylindrischen Kupfergefäß von ca  $\frac{3}{4}$  L. Inhalt bei gewöhnlichem Druck destilliert, vom Wasser in einem Scheidetrichter getrennt, das ölige Destillat mit Natronlauge behandelt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, das neutrale Öl mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und bei Atmosphärendruck refraktioniert.

Das abgetrennte Wasser reagierte bei beiden Versuchen sauer. Keine von beiden Ölproben, die bis 160° C/Atm siedeten zeigte merkliche Löslichkeit in zehnpromentiger Natronlauge. Für die Fraktion Kp. 95—160° C/Atm wurden spez. Gew., Mol. Gew. und Brechungsindex bestimmt. Die Fraktionen aus beiden Versuchen erwiesen sich in Bezug auf die erwähnten Konstanten identisch, wie das aus der Tafel 30 hervorgeht.

Tafel 30.

**Eigenschaften der Öle von den Kontrollversuchen 2 und 3.**

Darstellungsweise des Öls.	Fraktion Kp.	Spez. Gewicht.	Mol. Gew.	Brechungsindex.
Berginisieren des Kukersits (Vers. 2)	95—160°/Atm.	0,7455	108, 112, 113	1,4167
Stickstoffdruckerhitzen des Kukersits (Vers. 3)	95—160°/Atm.	0,7453	108, 108, 111	1,4179

Diese Tatsache lässt sich dadurch erklären, dass auch beim Stickstoffdruckerhitzen eine Hydrierung stattfindet, nämlich auf Kosten des in der Substanz befindlichen Wasserstoffes. Dabei bilden sich wasserstoffreichere, aber auch wasserstoffärmere Verbindungen. Das steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass bei der Stickstoffdruckerhitzung von Kukersit eine merkliche Verkokung eintritt. Wie schon früher erwähnt, sehen die Rückstände der beiden Verfahren verschieden aus.

## F. Verfahren und Analysenzahlen.

### I. URTEERFRAKTIONEN.

#### 1. Rückstand.

Nach dem Destillieren des Urteers bis 215<sup>o</sup>/13 mm Hg, blieb im Kolben — wie schon beschrieben — eine schwarze Masse zurück, die bei Zimmertemperatur weiche Konsistenz hatte. Der Rückstand bildet 60<sup>o</sup>/<sub>o</sub> des verwendeten Teers.

- 1) 255,9 gr Urteer gaben 132,6 gr = 59<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Rückstand
- 2) 224,2 gr Urteer gaben 137,4 gr = 61<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Rückstand

#### 2. Das Teerwasser.

Das ganze Teerwasser befindet sich in der Fraktion die bis 170<sup>o</sup>/Atm. siedet; es reagiert sauer. Der Wassergehalt beträgt 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, bezogen auf die verwendete Urteermenge. 244,5 gr Urteer gaben 2,4 gr Wasser = 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

#### 3. Fraktion Kp. bis 170<sup>o</sup>/Atm.

Die Fraktion beträgt 0,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> des Urteers. 244,5 gr Urteer gaben 1,3 gr Öl = 0,5<sup>o</sup>/<sub>o</sub>

Schwefel wurde nach Carius bestimmt.

- 1) 0,3417 gr Öl gaben 0,0318 gr BaSO<sub>4</sub>; S = 1,28<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.
- 2) 0,3037 gr „ „ 0,0283 gr BaSO<sub>4</sub>; S = 1,28<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

In zehnpromzentiger Natronlauge sind 2,7<sup>o</sup>/<sub>o</sub> der Fraktion löslich. 18,5 cc der Fraktion wurden in einem cylindrischen, mit Glasstopfen verschliessbaren, graduierten Scheidetrichter von 50 cc Inhalt mit der gleichen Menge 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-iger Natronlauge  $\frac{1}{4}$  Stunde in der Kälte geschüttelt, und nach  $\frac{1}{2}$  Stunde abgelesen. Diese Prozedur haben wir wiederholt. Es hatten sich im ganzen 0,5 cc gelöst = 2,7<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

5 cc vom neutralen Öl wurden in einem cylindrischen, mit Glasstopfen verschliessbaren, graduierten, in  $\frac{1}{2}$  cc eingeteilten Scheidetrichter von 25 cc Inhalt mit 5 cc konz. Schwefelsäure  $\frac{1}{4}$  Stunde geschüttelt und nach einer halben Stunde die Volumina abgelesen. Es waren 2,6 cc = 52<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Öl absorbiert worden.

Die Behandlung des neutralen Öls mit rauchender Schwefelsäure führte man in einem Erlen-

meyerkolben aus. Es wurde zum Öl in kleinen Portionen rauchende Schwefelsäure (ca 16% Anhydrid) unter Schütteln zugefügt und durch Tauchen in Eiswasser dafür gesorgt, dass die Flüssigkeit Zimmertemperatur beibehielt. Das Volumen der zugeetzten rauch. Schwefelsäure war ungefähr gleich gross wie jenes des Öls. Das schwarze Sulfurierungsprodukt trennten wir hierauf in einem Scheidetrichter vom wasserhellen Öl, wuschen letzteres mit Wasser, mit Sodalösung und noch mehrere Male mit Wasser, trockneten mit geschmolzenem Natriumsulfat und fraktionierten.

Beim Fraktionieren verwendeten wir einen kleinen Widmer-Aufsatz. Es wurden zwei Fraktionen: mit Kp. 140—161°/Atm. und Kp. 162—173°/Atm. aufgefangen.

Fraktion Kp. 140—161°/Atm.

- 1) In 17,64 gr Benzol gaben 0,1336 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,304°; Mol. = 128.
- 2) In 17,64 gr „ „ 0,3004 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,680°; Mol. = 129.

0,2240 gr Substanz gaben 0,2996 gr H<sub>2</sub>O und 0,6998 gr CO<sub>2</sub>.

H = 14,97%, C = 85,20%

Fraktion Kp. 162—173°/Atm.

- 1) In 17,64 gr Benzol gaben 0,1256 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,270°. Mol. = 136.
- 2) In 17,64 gr „ „ 0,3082 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,642°. Mol. = 140.

0,1619 gr Öl gaben 0,2195 gr H<sub>2</sub>O und 0,5054 gr CO<sub>2</sub>;

H = 15,17%, C = 85,14%.

Erstarrungspunkt: gefunden — 52°.

Der Erstarrungspunkt wurde bestimmt, indem das in ein gewöhnliches Reagensglas gefüllte, mit Thermometer versehene Öl in einem Aceton-Kohlensäureschneegemisch gekühlt, und unter momentanem Herausnehmen des Probeglasses aus der Kältemischung, und Neigung des Glases, die Temperatur beobachtet wurde, bei welcher das Öl fest wird. Der Erstarrungspunkt — 52° sagt danach aus, dass das Öl beim Neigen des Reagensglases bei — 51° noch sichtbar beweglich, bei — 52° aber völlig fest var.

#### 4. Fraktion Kp. 85—125°C/13 mm Hg.

130,0 gr der Fraktion wurden in der Kälte mit ungefähr gleicher Menge 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Natronlauge eine Viertelstunde geschüttelt. Nach 1/2 Stunde wurde die ölige Schicht von dem tieferliegenden Gemisch von Natronlauge, Phenolaten u. Natriumsalzen der Karbonsäuren durch einen Scheidetrichter getrennt. Mit der öligen Schicht wiederholten wir diese Prozedur. Die Reste der Kohlenwasserstoffe entzogen wir der alkalischen Lösung mit Äther. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther geschüttelt, der ätherische Extrakt mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, durch Filtrieren vom Natriumsulfat getrennt und der Äther verdampft. Der Rückstand, eine schwarzbraune Flüssigkeit, von angenehmen Geruch — Phenole und Karbonsäuren — bildete 17,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Fraktion: 130,0 gr der Fraktion gaben 22,8 gr Phenole und Karbonsäuren.

Das von sauren Anteilen befreite Öl wurde bei 13 mm Hg redestilliert, auf seine Löslichkeit in konz. Schwefelsäure geprüft, und der Schwefelgehalt und die Viskosität bestimmt.

10 cc der neutralen Fraktion schüttelten wir mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure in der Kälte 10 Minuten. Es lösten sich in der Säure 5,8 cc = 58<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Öl.

Schwefelbestimmung nach Carius :

0,3614 gr Öl gaben 0,0238 gr BaSO<sub>4</sub>; S = 0,89<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Fraktion.

Die Viskosität wurde mit einem Mikro (<sup>1</sup>/<sub>10</sub>) Englerschen Viskosimeter ermittelt: V<sub>0</sub> — 1,2 E; V<sub>20</sub> — 1,1 E; V<sub>50</sub> — 1,0 E.

Die neutrale Fraktion behandelte man mit rauch. Schwefelsäure, wusch und trocknete sie wie schon angegeben. Das gereinigte Öl wurde refraktioniert. Die Eigenschaften der Fraktion Kp. 80—100<sup>0</sup>/15 mm Hg sind in Tafel 4 angegeben.

0,1365 gr Öl gaben in 17,64 gr Benzol eine Gefrierpunktsdepr. von 0,239<sup>0</sup>; Mol. = 167.

Trennung der ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds ist nach Edeleanu<sup>1)</sup> in seinem Appa-

<sup>1)</sup> Edeleanu, Petroleum 9, 862 (1913/14).

rate ausgeführt worden. Angewandt 61 cc (52 gr) der neutralen Fraktion 100—125°/15 mm mit 90 cc (131 gr) Schwefeldioxyd. Unlöslich: 17 cc = 28 Volumenprocente. Aus der Lösung, nach dem Neutralisieren des Schwefeldioxyds, wiedergewonnen 44 cc = 72°/o (Vol) Öl.

Der unlösliche Teil hat das spez. Gewicht 0,8111, also es sind nach dem Gewicht berechnet unlöslich  $17 \times 0,8111 = 13,8$  gr = 26,5°/o (Gew.).

Es wurde noch eine Probe von 50 cc (42,4 gr) derselben Fraktion mit 80 cc (117 gr) Schwefeldioxyd nach Edeleanu behandelt. Unlöslich: 14,0 ccm = 28°/o (Vol.). -- Aus der Lösung sind 37 cc = 74°/o (Vol.) wiedergewonnen worden.

Eine Probe von 4 cc des aliphatischen Teils wurde in einem kleinen graduierten Scheidetrichter mit 6 cc Schwefelsäure in der Kälte eine Viertelstunde geschüttelt. Löslich sind 1,3 cc = 32,5°/o. 16,5 cc mit 30 cc Schwefelsäure in gleicher Weise behandelt, ergaben eine Löslichkeit von 5,5 cc = 33,2°/o.

Der aliphatische Teil wurde mit rauchender Schwefelsäure unter Kühlung behandelt, das Öl gewaschen, getrocknet, und refraktioniert. Die Fraktion Kp. 100—110°/15 mm Hg hatte ein spez. Gewicht (mit einem Pyknometer von 1 cc bei 20° bestimmt) von 0,7843.

- a) In 17,64 gr Benzol gaben 0,1260 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,213°; Mol: 173.  
b) In 17,64 gr Benzol gaben 0,2146 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,362°; Mol: 174.

3 cc des aromatischen Teils,  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 5 cc konz. Schwefelsäure in einem graduierten Scheidetrichter geschüttelt, ergaben eine Löslichkeit von 1,8 cc = 60°/o.

Das in Schwefeldioxyd lösliche Öl wurde getrocknet und fraktioniert.

Fraktion Kp. 65—85°/15 mm.

0,2140 gr Öl gaben 0,2187 gr H<sub>2</sub>O und 0,6674 gr CO<sub>2</sub>;  
H = 11,44°/o C = 85,06°/o.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1509 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,337°, Mol. = 130.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2679 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,582^{\circ}$ , Mol. = 134.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4074 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,881^{\circ}$ , Mol. = 135.

Fraktion Kp.  $80-90^{\circ}/15$  mm Hg.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1606 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,340^{\circ}$ , Mol. = 138.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2966 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,610^{\circ}$ , Mol. = 142.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4342 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,885^{\circ}$ , Mol. = 143.

Fraktion Kp.  $90-101^{\circ}/15$  mm.

Schwefel wurde nach Carius bestimmt.

0,2249 gr der Fraktion gaben 0,0248 gr  $\text{BaSO}_4$ , S =  $1,5^{\circ}/_{\circ}$

0,2892 " " " " 0,0292 gr  $\text{BaSO}_4$ , S =  $1,4^{\circ}/_{\circ}$

0,2567 gr Öl gaben 0,2509 gr  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,8048 gr  $\text{CO}_2$ ,  
H =  $10,94^{\circ}/_{\circ}$ ; C =  $85,50^{\circ}/_{\circ}$ . Kein Stickstoff.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1496 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,293^{\circ}$ , Mol. = 149.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2946 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,574^{\circ}$ , Mol. = 149.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4578 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,878^{\circ}$ , Mol. = 152.

Fraktion Kp.  $110-120^{\circ}\text{C}/15$  mm Hg.

0,2382 gr Öl gaben 0,2302 gr  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,7508 gr  $\text{CO}_2$ ;  
H =  $10,82^{\circ}/_{\circ}$ , C =  $85,96^{\circ}/_{\circ}$

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1469 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,260^{\circ}$ , Mol. = 165.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4451 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,779^{\circ}$ , Mol. = 167.

**5. Fraktion Kp.  $125-155^{\circ}/13$  mm Hg.**

919 gr Urteer gaben 77,3 gr =  $8,4^{\circ}/_{\circ}$  der Fraktion. Phenole  
und Karbonsäuren wurden von den Kohlenwasserstoffen mit  
Natronlauge getrennt, und aus der alkalischen Lösung mit Salz-  
säure wiedergewonnen. 101,4 gr der Fraktion gaben 24,68 gr =  $24,4^{\circ}/_{\circ}$

saure Bestandteile. Die neutrale Fraktion wurde gewaschen, getrocknet und redestilliert. In der neutralen Fraktion bestimmten wir den Schwefelgehalt (nach Carius). 0,2908 gr Öl gaben 0,0206 gr BaSO<sub>4</sub>; S = 0,97<sup>0</sup>/<sub>o</sub>; 0,4436 gr Öl gaben 0,0299 gr BaSO<sub>4</sub>; S = 0,92<sup>0</sup>/<sub>o</sub>.

10 cc der neutralen Fraktion mit gleichem Volumen konz. Schwefelsäure geschüttelt, ergaben eine Löslichkeit von 5,7 cc = 57<sup>0</sup>/<sub>o</sub>.

Eine Probe der Fraktion wurde mit rauchender (ca 15<sup>0</sup>/<sub>o</sub> Anhydrid) Schwefelsäure behandelt, gewaschen, getrocknet und refraktioniert, wie bei den vorhergehenden Fraktionen.

Gefunden für die Fraktion Kp. 120—140<sup>0</sup>/15 mm Hg: Mol. Gew. = 216. 0,1782 gr Öl gaben in 17,64 gr Benzol Gefrierpunktsdepr. 0,241<sup>o</sup>.

#### 6. Fraktion 155—185<sup>0</sup>/13 mm Hg.

Phenole und Karbonsäuren habe ich mit Natronlauge entfernt und mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung wiedergewonnen. Aus 125,4 gr wurden 46,8 gr = 37,3<sup>0</sup>/<sub>o</sub> saure Anteile erhalten. Von 10 cc absorbierte beim Schütteln konz. Schwefelsäure 6,8 cc = 68<sup>0</sup>/<sub>o</sub>.

#### 7. Fraktion 185—215<sup>0</sup>/13 mm.

Von 143,7 gr wurden 66,6 gr = 46,4<sup>0</sup>/<sub>o</sub> Phenole und Karbonsäuren gewonnen.

Konz. Schwefelsäure absorbierte aus 10,2 cc der neutralen Fraktion 7,4 cc = 72,5<sup>0</sup>/<sub>o</sub> Schwefel nach Carius bestimmt:

0,3501 gr Öl gaben 0,0229 gr BaSO<sub>4</sub>; S = 0,89<sup>0</sup>/<sub>o</sub> der phenolfreien Fraktion. Das Fließvermögen wurde nach dem U-Rohr-Verfahren<sup>1)</sup> bestimmt.

## II. ÖLE DIE DURCH DRUCKERHITZUNG DES URTEERS MIT WASSERSTOFF ENTSTANDEN.

Die Destillation des berginisierten Urteers wurde in gleicher Weise wie diejenige des Urteers ausgeführt. Das Refraktionieren der kleinen Substanzmengen unter vermindertem Druck führte ich in kleinen Vakuumkölbchen mit angeschmolzenem Widmeraufsatz aus.

<sup>1)</sup> D. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette. S. 231, 1924.

Die Behandlung der Fraktionen mit Natronlauge und der neutralen Bestandteile mit rauchender Schwefelsäure geschah in gleicher Weise wie bei den Urteerfraktionen. Die Löslichkeit der Fraktionen in Natronlauge wird in Volumenprozenten angegeben. Zum Sulfurieren habe ich hier rauchende Schwefelsäure mit ca 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem Anhydridgehalt verwendet.

### 1. Fraktion Kp. bis 170<sup>0</sup>/Atm.

Von 40 cc der Fraktion mit dem Kp. bis 170<sup>0</sup>, die dem Versuch 4 entstammte, löste sich in 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Natronlauge 1 cc = 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Von 38 cc des neutralen Öls wurden von rauchender Schwefelsäure 10,2 cc = 26,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> absorbiert. 25 cc derselben Fraktion vom Versuch 16 zeigten eine Löslichkeit in Natronlauge von 0,8 cc = 3,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Die neutrale Fraktion von Versuch 16 haben wir mit verd. Schwefelsäure und nachfolgend mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und redestilliert. Das neutrale Öl hatte das spez. Gew. 0,7331, und die Elementaranalyse ergab: H = 14,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> u. C = 85,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. 0,2353 gr Öl gaben 0,3067 gr H<sub>2</sub>O und 0,7332 gr CO<sub>2</sub>.

Das neutrale Öl vom Versuch 16 wurde mit rauchender Schwefelsäure unter Kühlung behandelt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet, und redestilliert. Das spez. Gewicht war durch diese Behandlung auf 0,7090 gesunken und die Elementaranalyse führte zu folgenden Werten: H = 15,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, C = 84,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

0,2488 gr Öl gaben 0,3516 gr H<sub>2</sub>O und 0,7713 gr CO<sub>2</sub>.

Die aus den Versuchen 4, 5 und 16 stammenden, mit rauchender Schwefelsäure behandelten Fraktionen mit den Siedepunkten bis 170<sup>0</sup>/Atm. wurden vereinigt, und mit einem Widmeraufsatz refraktioniert.

Fraktion Kp. 146—153<sup>0</sup>/Atm. (Nonanfraktion.)

0,1633 gr Öl gaben 0,2190 gr H<sub>2</sub>O und 0,5101 gr CO<sub>2</sub>.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1643 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,397<sup>0</sup>; Mol. = 121.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3608 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,817°, Mol. = 129.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,5194 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 1,133°, Mol. = 134.

Gefunden: H = 15,0%, C = 85,2%, Mol.: 128 (Mittel).

Berechnet für  $C_9H_{20}$  H = 15,6%, C = 84,4%, Mol.: 128.

F r a k t i o n K p. 125—136°/Atm. (Octanfraktion.)

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1770 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,445°, Mol. = 116.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2761 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,702°, Mol. = 114.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4335 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 1,059°, Mol. = 119.

Berechnet für  $C_8H_{18}$ : Mol. 114.

F r a k t i o n K p. 96—98° (Heptanfraktion.)

0,1522 gr Öl gaben 0,2135 gr  $H_2O$  und 0,4769 gr  $CO_2$ ;

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1596 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,482°, Mol. = 96.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2485 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,736°, Mol. = 98.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4172 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 1,197°, Mol. = 102.

Gefunden: H = 15,7%, C = 84,4%, Mol.: 99 (als Mittel)

Berechnet für  $C_7H_{16}$ : H = 16,0%, C = 84,0%, Mol.: 100.

F r a k t i o n K p. 60—68°/Atm. (Hexanfraktion.)

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1182 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,399°, Mol. = 87.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2626 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,868°, Mol. = 88.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3666 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 1,189°, Mol. = 90.

Gefunden: Mol.: 88,  $n_{20}^D = 1,3832$ .

Berechnet für  $C_6H_{14}$ : Mol.: 86,  $n_{20}^D = 1,3780$ .

Fraktion Kp. 35—60° C (Pentanfraktion).

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1495 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,553°, Mol. = 79.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2363 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,831°, Mol. = 81.

Molekulargewicht, berechnet für Pentan: 72.

## 2. Fraktion Kp. bis 125°/15 mm Hg.

Von 28,8 cc dem Versuch 16 entstammendem Öl der Fraktion mit Kp. bis 125°/15 mm, lösten sich in 10°/o-iger NaOH 2,8 cc = 9,7°/o. Das Öl wurde mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgend mehrere Male mit Wasser gewaschen, getrocknet und überdestilliert.

Die Elementaranalyse ergab für das neutrale Öl:

H = 12,5°/o und C = 86,7°/o.

0,2617 gr Öl gaben 0,2912 gr H<sub>2</sub>O und 0,8318 gr CO<sub>2</sub>

26,0 cc neutralen Öles behandelten wir mit rauchender Schwefelsäure. Diese absorbierte 11,3 cc = 43,5°/o. Auch die Fraktion der Versuche 4 und 5 wurde mit Natronlauge und rauchender Schwefelsäure gewaschen. Aus 21,8 cc neutralen Öls absorbierte rauchende Schwefelsäure 10,1 cc = 46,4°/o. Das Öl war wasserhell.

Die drei Portionen wurden vereinigt und bei 15 mm Hg (mit Widmeraufsatz) refraktioniert.

Fraktion Kp. 57—67°/15 mm Hg.

0,2122 gr Öl gaben 0,2648 gr H<sub>2</sub>O und 0,6734 gr CO<sub>2</sub>;

H = 13,9°/o, C = 86,5°/o.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1149 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,201°, Mol. = 167.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3244 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,541°. Mol. = 175.

Fraktion Kp. 76—86°/15 mm Hg.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1667 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,262°, Mol. = 186.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3252 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,494°, Mol. = 192.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4592 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,697^{\circ}$ , Mol. = 193.

Fraktion Kp.  $93-103^{\circ}/15$  mm Hg.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1314 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,188^{\circ}$ , Mol. = 204,3.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2863 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,401^{\circ}$ , Mol. = 208,7.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4057 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,567^{\circ}$ , Mol. = 209.

### 3. Fraktion Kp. $125-155^{\circ}/15$ mm Hg.

Von 24,5 cc der Fraktion  $125-155^{\circ}/15$  mm (Versuch 1) lösten sich in 10 $\%$ -iger Natronlauge 3,5 cc = 14,3 $\%$ . Von 21 cc des neutralen Öls derselben Fraktion absorbierte rauchende Schwefelsäure 9 cc = 42,8 $\%$ . In Versuch 14 wurden von 26,3 cc Öl in Natronlauge 3,6 cc = 13,7 $\%$  gelöst, u. von 23 cc neutr. Öls durch rauchende Schwefelsäure 9,5 cc = 41,2 $\%$  absorbiert.

Das mit Natronlauge und nachfolgend mit rauchender Schwefelsäure behandelte Öl von den Versuchen 1, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 wurde gewaschen, getrocknet und bei 15 mm Hg re-fractioniert.

Fraktion Kp.  $111-120^{\circ}/15$  mm Hg.

0,2411 gr Öl gaben 0,2715 gr H<sub>2</sub>O und 0,7764 gr CO<sub>2</sub>,

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1460 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,201^{\circ}$ , Mol. = 212.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3052 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,412^{\circ}$ , Mol. = 216.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4662 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,622^{\circ}$ , Mol. = 219.

Gefunden: H=12,6 $\%$ , C=87,8 $\%$ , Mol.=216 (als Mittel)  
Berechnet für das

Polynaphthen C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>: H=12,7 $\%$ , C=87,3 $\%$ , Mol.=220.

Fraktion Kp.  $121-130^{\circ}/15$  mm.

0,2268 gr Öl gaben 0,2606 gr H<sub>2</sub>O und 0,7272 gr CO<sub>2</sub>;

Gefunden: H = 12,9 $\%$ , C = 87,5 $\%$

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>: H = 12,9 $\%$ , C = 87,1 $\%$ .

Fraktion Kp. 131—140°/15 mm.

0,2772 gr Öl gaben 0,3213 gr H<sub>2</sub>O und 0,8865 gr CO<sub>2</sub>.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1780 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,209°, Mol. = 249.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3323 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,390°, Mol. = 249.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4913 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,565°, Mol. = 254.

Gefunden: H = 12,9%, C = 87,2%, Mol. = 251.

Berechnet für das Poly-

naphthen C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>: H = 12,9%, C = 87,1%, Mol. = 248

Fraktion Kp. 141—155°C/15 mm Hg.

0,2872 gr Öl gaben 0,3324 gr H<sub>2</sub>O und 0,9149 gr CO<sub>2</sub>.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1284 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,141°, Mol. = 266.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2530 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,275°, Mol. = 269.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4062 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,437°, Mol. = 272.

Gefunden: H = 12,9%, C = 86,7%, Mol. = 269.

Berechnet für das Poly-

naphthen C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>: H = 12,9%, C = 87,1%, Mol. = 262.

#### 4. Fraktion Kp. 155—185°/15 mm Hg.

Von 118 cc dieser Fraktion der Versuche 1 + 4 + 5 +  
+ 14 + 16 lösten sich in Natronlauge 37 cc = 31,2%. Aus 85  
cc der neutralen Fraktion nahm rauchende Schwefelsäure 31 cc =  
= 36,5% auf. Das mit Natronlauge und rauchender Schwefel-  
säure behandelte, gewaschene und getrocknete Öl wurde bei 15  
mm Hg refraktioniert.

Fraktion Kp. 155—165°/15 mm.

0,2042 gr Öl gaben 0,2109 gr H<sub>2</sub>O und 0,6543 gr CO<sub>2</sub>;

H = 11,6%, C = 87,4%.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1630 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,192°, Mol. = 248.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3132 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,359°, Mol. = 255.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4812 gr. Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,532^{\circ}$ , Mol. = 264.

Fraktion Kp.  $166-175^{\circ}/15$  mm.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1634 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,186^{\circ}$ , Mol. = 257.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3362 gr. Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,363^{\circ}$ , Mol. = 270.

In 17,64 gr. Benzol gaben 0,5095 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,541^{\circ}$ , Mol. = 275.

Fraktion Kp.  $176-185^{\circ}/15$  mm.

0,2008 gr Öl gaben 0,2060 gr  $H_2O$  und 0,6392 gr  $CO_2$ ;

H =  $11,5\%$ , C =  $87,0\%$ .

In 17,64 gr. Benzol gaben 0,1721 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,179^{\circ}$ , Mol. = 281.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3599 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,365^{\circ}$ , Mol. = 288.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,5633 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,560^{\circ}$ , Mol. = 294.

### 5. Fraktion Kp. $185-215^{\circ}/15$ mm Hg.

Von 110 cc der Fraktionen mit dem Kp.  $185-215^{\circ}/15$  mm, die den Versuchen 7, 8, 9, 13 und 17 entstammten, lösten sich in Natronlauge 32 cc =  $29\%$ . Das neutrale Öl wurde mit rauchender Schwefelsäure behandelt, gewaschen, getrocknet und bei 15 mm Hg refraktioniert.

Fraktion Kp.  $175-185^{\circ}/15$  mm.

0,2494 gr Öl gaben 0,2704 gr  $H_2O$  und 0,7906 gr  $CO_2$ .

H =  $12,1\%$ , C =  $86,5\%$ .

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1980 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $204^{\circ}$ , Mol. = 284.

In 17,64 gr. Benzol gaben 0,3886 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,394^{\circ}$ , Mol. = 288.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,5715 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,576^{\circ}$ , Mol. = 290.

Fraktion Kp.  $185-195^{\circ}/15$  mm.

0,2007 gr Öl gaben 0,2170 gr  $H_2O$  und 0,6344 gr  $CO_2$ ;

H =  $12,1\%$ , C =  $86,2\%$ .

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2206 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,217^{\circ}$ , Mol. = 297.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3779 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,371^{\circ}$ , Mol. = 298.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4276 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,505^{\circ}$ , Mol. = 311.

Fraktion Kp. 205—210°/15 mm.

0,2170 gr Öl gaben 0,2322 gr H<sub>2</sub>O und 0,6842 gr CO<sub>2</sub>;

H = 12,0%, C = 86,0%.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1492 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,141^{\circ}$ , Mol. = 309.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2942 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,267^{\circ}$ , Mol. = 322.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4299 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,382^{\circ}$ , Mol. = 329.

### III. DURCH DRUCKERHITZUNG DES KUKERSITS GEBILDETE ÖLE.

#### 1. Bestimmung der Feuchtigkeit in der lufttrockenen, unverwitterten Schicht B.

a) 27,5036 gr Schieferpulver wurden 1 Stunde im Trockenschrank bei 100—105° getrocknet; Verlust (Wasser) 0,4420 gr = 1,6%.

b) 26,5710 gr Schieferpulver in gleicher Weise behandelt. Verlust (Wasser) 0,4416 gr = 1,7%

#### 2. Bestimmung des Aschengehaltes.

a) 2,1992 gr Schieferpulver (Schicht B) wurden in einem Porzellantiegel bis zum konstanten Gewicht gegläht. Rückstand: 0,8698 gr = 39,55%

b) 1,6822 gr Schiefer (Schicht B) wurden in gleicher Weise behandelt. Rückstand: 0,6572 gr = 39,0%.

#### 3. Bestimmung des Kohlendioxyds.

Nach Lunge-Ritterer.: 0,1115 gr Schieferpulver (Schicht B) gaben 7,5 cc CO<sub>2</sub> bei 723 mm Hg und 18°C; CO<sub>2</sub> = 11,6%.

Nach Fresenius-Classen: 1,2384 gr Schieferpulver (Schicht B) gaben 0,1450 gr  $\text{CO}_2 = 11,7\%$ .

#### 4. Fraktion vom Kp. bis $170^\circ/\text{Atm}$ .

Von 80 cc dieser Fraktion des berginisierten Kukersits lösten sich in Natronlauge 2 cc =  $2,5\%$

Von 78 cc der neutralen Fraktion lösten sich 15 cc =  $19,2\%$  in rauchender Schwefelsäure (ca  $15\%$  Anhydridgehalt). Die mit Natronlauge und rauchender Schwefelsäure behandelte, gewaschene und getrocknete Fraktion wurde refraktioniert. Unter Anwendung eines grossen Widmeraufsatzes wurde nur bis  $120^\circ/\text{Atm}$  destilliert. Dann trat infolge des grossen Temperaturunterschiedes im Destillierkolben und im oberen Teil des Widmeraufsatzes, wo die Temperatur beobachtet wird, beträchtliche Zersetzung des Öls ein. Für die Weiterdestillation wurde daher ein kleiner Widmeraufsatz benutzt. Wir haben folgende Fraktionen aufgefangen: Kp.  $60-80^\circ$  (Hexanfraktion), Kp.  $93-101^\circ$  (Heptanfraktion), Kp.  $124-128^\circ$  (Octanfraktion) und Kp.  $146-152^\circ$  (Nonanfraktion). Hierauf wurde bei 15 mm Hg weiterfraktioniert. Dazu diente ein Vakuumkolben mit angeschmolzenem kleinem Widmeraufsatz. Bei 15 mm Hg wurden folgende Fraktionen genommen: Kp.  $65-75^\circ$ , Kp.  $70-81^\circ$ , Kp.  $81-90^\circ$ , Kp.  $91-101^\circ$ .

Fraktion Kp.  $60-80^\circ$  (Hexanfraktion).

0,1877 gr Öl gaben 0,2624 gr  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,5771 gr  $\text{CO}_2$ ;

Gefunden  $\text{H} = 15,6\%$ ,  $\text{C} = 83,9\%$

Berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_{14}$   $\text{H} = 16,3\%$ ,  $\text{C} = 83,7\%$

Fraktion Kp.  $93-101^\circ$  (Heptanfraktion).

In 17,64 gr Benzol gaben 0,0932 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v.  $0,249^\circ$ , Mol. = 109.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1878 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v.  $0,514^\circ$ , Mol. = 107.

Gefunden: Mol. = 108

Berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ : Mol. = 100.

Fraktion Kp.  $124-128^\circ$  (Octanfraktion)

In 17,64 gr Benzol gaben 0,0970 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v.  $0,266^\circ$ , Mol. = 107.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1949 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,504^{\circ}$ , Mol. = 113.

Gefunden: Mol. = 110

Berechnet für  $C_8H_{18}$ : Mol. = 114.

Fraktion Kp.  $146-152^{\circ}$  (Nonanfraktion)

0,2872 gr Öl gaben 0,3828 gr  $H_2O$  und 0,9003 gr  $CO_2$ .

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1016 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,227^{\circ}$ , Mol. = 129.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2079 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,469^{\circ}$ , Mol. = 125.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3287 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,737^{\circ}$ , Mol. = 130.

Gefunden: H =  $14,8\%$ , C =  $85,4\%$ , Mol. = 127 (als Mittel)

Berechnet für  $C_{10}H_{20}$ : H =  $15,6\%$ , C =  $84,4\%$ , Mol. = 125.

Fraktion Kp.  $81-90^{\circ}/15$  mm Hg.

0,1956 gr Öl gaben 0,2498 gr  $H_2O$  und 0,6136 gr  $CO_2$ .

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1422 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,263^{\circ}$ , Mol. = 158.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2682 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,482^{\circ}$ , Mol. = 163.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3911 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v.  $0,712^{\circ}$ , Mol. = 160.

Gefunden: H =  $14,2\%$ , C =  $85,7\%$ , Mol. = 160

Berechnet für  $C_{11}H_{22}$ : H =  $14,3\%$ , C =  $85,7\%$ , Mol. = 154.

Die Fraktion mit Kp. bis  $170^{\circ}/\text{Atm.}$  des Stickstoffdruckerhitzungsproduktes ergab:

Von 70 cc der Fraktion lösten sich in Natronlauge 3 cc =  $4,3\%$ , und aus 108 cc neutralem Öls absorbierte rauchende Schwefelsäure 24 cc =  $22\%$ . Das gereinigte Öl wurde refraktioniert.

Fraktion Kp.  $93-103^{\circ}$  (Heptanfraktion)

0,1154 gr Öl gaben in 17,64 gr Benzol Gefrierpunktsdepr.

$0,343^{\circ}$ ; Mol. = 99.

Berechnet für  $C_7H_{16}$ : Mol. = 100.

Fraktion 123—129° (Octanfraktion)  
0,1198 gr Öl gaben in 17,64 gr Benzol Gefrierpunktsdepr.

0,321°, Mol. = 109.

Berechnet für  $C_8H_{18}$ : Mol. = 114.

Sulfurierungsprodukt (Seite 45.)

0,1860 gr Sulfosalz gaben 0,0836 gr  $BaSO_4$

0,1286 " " " 0,0429 gr  $H_2O$  und 0,1754 gr  $CO_2$ .

Gefunden für das Sulfosalz: Ba = 26,5%, H = 3,7%, C = 37,2%

Berechnet für  $(C_8H_9SO_3)_2Ba$ : Ba = 27,0%, H = 3,5%, C = 37,8%.

### 5. Fraktion Kp. bis 125°/15 mm Hg.

Von 50 cc neutralem Öls sind in rauchender Schwefelsäure 14 cc = 28% absorbiert worden. Die mit rauchender Schwefelsäure behandelte, gewaschene und getrocknete Fraktion wurde fraktioniert und die Fraktion Kp. 90—110°/15 mm Hg untersucht.

Fraktion Kp. 90—110°/15 mm Hg.

0,2251 gr Öl gaben 0,2854 gr  $H_2O$  und 0,7084 gr  $CO_2$ ,

H = 14,1%, C = 85,9%.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1213 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,217°, Mol. 168.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2726 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr. v. 0,477°, Mol. 167.

Trennung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von den aromatischen mittels flüssigen Schwefeldioxyds.

21 cc (17 gr) der Fraktion die bis 125°/15 mm siedete wurden mit doppelter Gewichtsmenge flüssigen Schwefeldioxyds bei -15° C im Edeleanu-Apparat behandelt.

Unlöslich 8 cc = 38,1%; Gelöst 12,2 cc = 58,2%. Verluste: 3,7%.

Es wurden noch 60,2 cc (50 gr) der Fraktion in gleicher Weise behandelt. Unlöslich 27,2 cc = 45%. Nach dem Neutralisieren von  $SO_2$  wurden 33 cc = 53,1% Öl frei.

Der aliphatische Teil ist in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich. Von 2 cc des aromatischen Teils lösten sich beim Schütteln mit 4 cc konzentrierter Schwefelsäure 0,7 cc = 35%.

Der aliphatische Teil wurde gewaschen, getrocknet und fraktioniert.

Fraktion Kp. 90—100°/15 mm.

0,2326 gr Öl gaben 0,3011 gr H<sub>2</sub>O und 0,7323 gr CO<sub>2</sub>;

H = 14,5%, C = 85,8%.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1002 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,187°, Mol. = 157.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2344 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,415°, Mol. = 165.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3370 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,587°, Mol. = 168.

Fraktion Kp. 110—120°/15 mm.

0,2335 gr Öl gaben 0,2904 gr H<sub>2</sub>O und 0,7383 gr CO<sub>2</sub>.

H = 13,8%, C = 86,4%.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1052 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,171°, Mol. = 179.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2268 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,367°, Mol. = 181.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3488 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,562°, Mol. = 182.

Der aromatische Teil wurde ebenfalls fraktioniert.

Fraktion Kp. 80—90°/15 mm.

0,2868 gr Öl gaben 0,3045 gr H<sub>2</sub>O und 0,8999 gr CO<sub>2</sub>;

H = 11,7%, C = 85,4%.

Fraktion Kp. 100—110°/15 mm.

0,3162 gr Öl gaben 0,3255 gr H<sub>2</sub>O und 0,9935 gr CO<sub>2</sub>;

H = 11,4%, C = 85,6%.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1168 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,214°, Mol. = 160.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2394 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,434°, Mol. = 161.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,3723 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,678°, Mol. = 160.

0,2448 gr Öl gaben 0,0114 gr BaSO<sub>4</sub>, S = 0,64%.

0,2331 gr Öl gaben 0,0113 gr BaSO<sub>4</sub>, S = 0,66%.

### 6. Fraktion Kp. 155—185°/15 mm Hg.

Aus 50 cc der neutralen Fraktion hat rauchende Schwefelsäure 28 cc = 56% absorbiert. Das mit rauchender Schwefelsäure behandelte, gewaschene und getrocknete Öl wurde fraktioniert.

Fraktion Kp. 160—170°/15 mm Hg.

0,2201 gr Öl gaben 0,2774 gr H<sub>2</sub>O und 0,6917 gr CO<sub>2</sub>.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1514 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,186°, Mol. = 238.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2936 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,358°, Mol. = 240.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,4354 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,520°, Mol. = 245.

Gefunden: H = 14,0%, C = 85,8%, Mol. = 241.

Berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>: H = 14,3%, C = 85,7%, Mol. = 238.

### 7. Fraktion Kp. 185—215°/15 mm Hg.

Von 71 cc der neutralen Fraktion sind 41 cc = 57,8% in rauchender Schwefelsäure absorbiert worden. Die mit rauchender Schwefelsäure behandelte Fraktion haben wir gewaschen, getrocknet und refraktioniert.

Fraktion Kp. 190—200°/15 mm.

0,2420 gr Öl gaben 0,3006 gr H<sub>2</sub>O und 0,7613 gr CO<sub>2</sub>.

H = 13,8%, C = 85,8%.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,1458 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,158°, Mol. = 270.

In 17,64 gr Benzol gaben 0,2448 gr Öl eine Gefrierpunktsdepr.  
v. 0,256°, Mol. = 280.

## G. Zusammenfassung.

1. Das Erhitzen von Kukersit oder Kukersiturteer auf 400—410° C bei ca. 250 kg/cm<sup>2</sup> Druck begünstigt die Bildung der tiefersiedenden Öle.

2. Die Druckerhitzung begünstigt die Entstehung von Paraffin- und Naphthen- Kohlenwasserstoffen. Die durch Druckerhitzen erzeugten Öle sind phenolärmer und gesättigter, als die beim gewöhnlichen Druck destillierten Öle.

3. Der Kukersit und der Kukersiturteer geben durch Druckerhitzung bei gleichen Bedingungen Öle, deren tiefer siedende Fraktionen identisch sind.

4. Für die Grösse der Ausbeute an der Fraktion mit Kp. bis 170° C/Atm. ist es gleichgültig, ob man Kukersiturteer oder die gleiche Menge lufttrockenen, unverwitterten Kukersits der Schicht B berginisiert.

5. Beim Berginisieren von Kukersit wird molekularer Wasserstoff aufgenommen; es werden aber nicht alle Kohlenwasserstoffe im Verflüssigungsprodukt abgesättigt.

6. Die entsprechenden, tiefer siedenden Fraktionen des berginisierten Kukersits und des durch Stickstoffdruckerhitzung verflüssigten Kukersits sind identisch in Bezug auf spez. Gewicht, Molekulargewicht, Refraktionsindex, Phenolgehalt und Absorbierbarkeit in rauchender Schwefelsäure.

---