

1416

**ÜBER DIE THERMALE ZERSETZUNG
VON ESTLÄNDISCHEM ÖLSCHIEFER
KUKERSIT**

VON

DR. JAAN KOPWILLEM

TARTU-DORPAT 1929

ÜBER DIE THERMALE VERSETZUNG
VON ESTLÄNDISCHEN ÖLSCHWEFEL
KURKURST

ESTICA

A 4021.

ÜBER DIE THERMALE ZERSETZUNG VON ESTLÄNDISCHEM ÖLSCHIEFER KUKERSIT

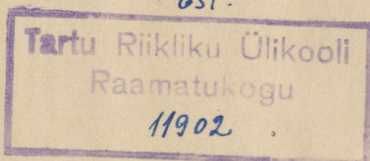
VON

DR. JAAN KOPWILLEM

ÜBER DIE THERMALE ZERSETZUNG
VON ESTLÄNDISCHEM ÖLSCHIEFER
KUKERSIT

Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis) A XVI. s.

Est.



K. Mattiesen, Tartu (Dorpat).

Vorbemerkung.

Es gibt bis jetzt noch keine einheitliche Nomenklatur für die grosse Anzahl brauner bis schwarzer Stoffe, die man mit Teer, Pech, Erdöl, Asphalt, Bitumen u. s. w. bezeichnet. Unter Bitumen versteht Abraham¹⁾ natürliche, schmelzbare, schwefelkohlenstofflösliche Kohlenwasserstoffe. In der vorliegenden Arbeit bedeutet Bitumen Mischungen von natürlichen oder pyrogen entstandenen Kohlenwasserstoffen und ihren nicht metallischen Derivaten, z. B. Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen, löslich in Schwefelkohlenstoff, wie das die Vorschläge der American Society for Testing Materials 1918 festgesetzt haben.

Mit dem Ausdruck Pyrobitumen werden hier nach Abraham¹⁾ natürliche, unschmelzbare und im wesentlichen unlösliche Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die mehr oder weniger Mineralsubstanzen und Sauerstoffverbindungen enthalten und besonders dadurch charakterisiert sind, dass sie sich unter dem Einfluss der Hitze in Bitumen (im eben erwähnten Sinne) zersetzen.

Asphalt ist nach einer englischen Definition ein Naturprodukt, welches aus einer Mischung von Bitumen und aufs feinste verteilter Mineralsubstanz besteht. Hier wird der Mineralbestandteile enthaltende bituminöse Destillationsrückstand des pyrogen zersetzten Kukersits als Asphalt bezeichnet.

1) H. Abraham: Asphalts and allied Substances. 1920.

I. Einleitung.

Wie alle wahren Ölschiefer ¹⁾, enthält auch der estländische Ölschiefer (Kukersit) nur geringe Mengen von fertigem Bitumen. Fokin konnte nur bis 0,1% gelbes teeriges Öl mit organischen Lösungsmitteln aus Kukersit extrahieren. Mit den am stärksten auf Kukersit wirkenden Lösungsmitteln — Pyridin und Tetrachloräthan — hat Kogerman etwas höhere Werte gefunden. Mit Pyridin gelang es Kogerman in 48 Stunden 0,70% dunkelrotes Öl und mit Tetrachloräthan in 70 Stunden 2,20% dunkelbraunen Extrakt zu gewinnen, die Prozente auf die organische Substanz bezogen. Dabei ist, wie der Autor behauptet, Zersetzung des Kukersits eingetreten ²⁾. Ganz kürzlich haben Klever und Mauch festgestellt, dass gewöhnliche Wasserdampfdestillation von Kukersit kein Destillat liefert. Durch eine Benzolextraktion des Ölschiefers im Soxhlet konnten sie nur 0,23% des Schiefers an rotbraunem Öl gewinnen ³⁾.

Das Kukersitbitumen wird also fast ausschliesslich durch die thermale Zersetzung des organischen Teils vom Ölschiefer gebildet. Es ist höchst interessant zu wissen, welches die Bedingungen sind, unter denen das Pyrobitumen des Kukersits möglichst vollkommen in Bitumen umgesetzt wird.

Nach Kogerman beginnt die thermale Zersetzung des Kukersits durch gewöhnliche trockene Destillation bei 250°C. Sie geht aber bei dieser Temperatur höchst langsam vor sich und greift nur einen sehr geringen Teil des Kukersitpyrobitumens an. Bei verschiedenen Temperaturen — von 410°C bis 900°C — ausgeführte trockene Destillationen des Kukersits zeigten, dass

1) McKee: Shale Oil, 1925, S. 27.

2) P. N. Kogerman: The chemical composition of the Esthonian M.-Ordovician oil-bearing mineral „Kukersite“. Acta et Comm. Univers. Dorpatensis A III 6.

3) H. W. Klever u. K. Mauch: Über den estländischen Ölschiefer „Kukersit“. 1927.

die Ausbeute an Gasen mit der Temperatur wuchs. Die Ausbeute an flüssigen Produkten hatte ein Maximum bei 600° C. Die trockenen Destillationen bei 700° C und 410° C gaben gleich viel flüssige Produkte, die Destillation bei 900° C aber viel weniger¹⁾.

Klever und Mauch²⁾ unterwarfen den Kukersit der Druckextraktion mit Benzol und konnten gleichfalls bei 240—250° C eine Zersetzung des Kukersitpyrobitumens wahrnehmen. Jedoch waren die abgespaltenen Bitumenmengen gering. 4-stündiges Erhitzen gab 1,5% und 12-stündiges — 1,86% eines dunkelbraunen, neutralen, asphaltartigen Extraktes. Der Kukersit, 24 Stunden lang auf 320° C in einem Autoklaven erhitzt, lieferte 21,02% des Schiefers an Bitumen, während er bei einer zwei-stündigen Erhitzung und einer Temperatur von 370° C 40% Bitumen ergab, die Prozente auf den Kukersit bezogen. Klever und Mauch haben festgestellt, dass in gewissen Grenzen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Kukersitpyrobitumens mit der Temperatur sehr rasch wächst: 6-stündiges Erhitzen bei 350° C ergibt dieselben Resultate wie das 2-stündige Erhitzen bei 370° C. Das bei diesen tiefen Temperaturen erhaltene Bitumen ist eine durch hohe Klebkraft und Duktilität ausgezeichnete Substanz, die als eine Vorstufe des Urteers betrachtet werden kann. Beim Steigen der Temperatur liefert dieses Bitumen den Urteer, der beim Kracken leichte Öle ergibt.

Dies steht in vollem Einklang mit den Beobachtungen von McKee und Lyder³⁾, die behaupten, dass das erste thermale Zersetzungsprodukt eines Ölschiefers ein schwarzes halbfestes oder festes Bitumen ist, das sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff löst und beim Kracken Petroleumöle ergibt.

Um eine möglichst vollständige Verflüssigung des Pyrobitumens zu erreichen, soll eine geeignete Temperatur gewählt werden. Die Temperatur darf nicht zu tief sein, sonst würde der Zersetzungsprozess viel zu lange dauern, oder es bestände die Gefahr, dass nicht das ganze Pyrobitumen in Bitumen verwandelt werde. Andererseits würde eine zu hohe Temperatur im Bitumen

1) P. N. Kogerman: The chemical composition etc. Acta et Comm. Univers. Dorpat. A III 6.

2) Klever u. Mauch: Über d. estländ. Ölschiefer „Kukersit“, 1927, S. 16—20.

3) McKee and Lyder: The thermal decomposition of shales. Ind. & Eng. Chemistry 13 (1921).

eine heftige Dissoziation des Wasserstoffes hervorrufen und eine starke Koksbildung veranlassen.

Die Wichtigkeit der Temperatur bei der thermalen Zersetzung der organischen Substanz liegt auf der Hand. Doch spielt das Pyrobitumen selbst keine geringe Rolle beim Prozess. J. B. Robertson¹⁾ kalkulierte die mögliche Ölausbeute aus dem Ölschiefer auf Grund des Verhältnisses der im Schiefer befindlichen Kohlenstoffmenge zur Wasserstoffmenge.

Das aufgestellte Gesetz lautet, dass die Schieferölausbeute dem Prozentgehalt der organischen Substanz direkt und dem Verhältnis der Kohlenstoffmenge zur Wasserstoffmenge umgekehrt proportional ist. Wenn also ein Pyrobitumen viel Kohlenstoff enthält und das Verhältnis Kohlenstoffmenge: Wasserstoffmenge klein ist, dann muss die Ölausbeute gross sein.

Die pyrobitumenreichsten Kukersitschichten haben nach Wittlich-Weshnjakow 37,5% C und 4,5% H oder 72,4% C und 8,7% H, berechnet auf das Pyrobitumen. Daraus erhält man

Kohlenstoffmenge : Wasserstoffmenge = $\frac{72,4}{8,7} = 8,3$. Die Olefine haben C-Menge: H-Menge = 6,0. Bei Paraffinen erhält man noch kleinere Zahlen. Folglich muss das pyrogen entstandene Kukersitbitumen wenigstens zum Teil ungesättigter sein als die Olefine, und zwar aus noch zwei weiteren Gründen. Erstens scheidet sich Wasserstoff beim gewöhnlichen Erhitzen auf 300°C und höher gasförmig aus den Kohlenwasserstoffen aus, und zweitens werden beim Prozess zum Teil gesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet, wodurch der andere Teil wasserstoffärmer wird und wobei sogar eine Koksbildung eintreten kann.

Man hat nach Methoden gesucht, die geeignet wären, das Ausscheiden von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen bei thermaler Zersetzung zu verhindern und, noch mehr, sogar Wasserstoff an ungesättigte Bestandteile des Bitumens anzulagern.

Das Ausführen der thermalen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe unter hohen Wasserstoffdrucken scheint die beiden gewünschten Resultate zu ergeben. Durch den Druck des molekularen Wasserstoffes wird dem Dissoziationsdruck des Wasserstoffes ein grösserer Druck entgegengesetzt, der die Wasserstoffabspaltung zurückdrängt.

1) J. B. Robertson: A chemical examination of the organic matter in oil shale. Proc. Royal Soc. Edinburgh 34, 190-201 (1914).

Bei einer früheren Untersuchung¹⁾ habe ich festgestellt, dass der Stickstoffdruck bei der thermalen Zersetzung von Kukersit nicht dieselbe Wirkung hat, wie der des Wasserstoffs. Das ist ersichtlich sowohl aus einem Vergleich der Druckkurven beider Behandlungen (unter Wasserstoffdruck und Stickstoffdruck) als auch aus dem Aussehen der Rückstände der beiden Prozesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstens die Wirkung des Wasserdampfdruckes auf die Ergebnisse der thermalen Zersetzung von Kukersit untersucht, und zweitens habe ich eine Reihe von Beobachtungen in bezug auf die Wirkung der Temperatur, des Wasserstoffdruckes und der Arbeitsdauer gemacht, also in bestimmten Grenzen die Temperatur-, Wasserstoffdruck- und Zeitfunktion untersucht. Dabei habe ich mich darauf beschränkt, für die gewonnenen flüssigen Produkte nur wenige Konstanten zu bestimmen.

Die hier gefundenen Konstanten sind praktisch identisch mit denen, die ich für die entsprechenden durch Druckerhitzung dargestellten Kukersitöle früher gefunden habe und die in meiner Dissertation¹⁾ zusammen mit weiteren Angaben über die Eigenschaften dieser Öle zu finden sind.

II. Erhitzen von Kukersit unter Wasserdampfdruck.

Bei meinen früheren Untersuchungen hatte ich beobachtet, dass es im Prozess einen beträchtlichen Unterschied ergibt, ob man den Kukersit unter Wasserstoffdruck oder unter Stickstoffdruck erhitzt. Die leichteren Fraktionen der Produkte der beiden Behandlungen sind identisch²⁾, die Druckkurven der Prozesse aber haben einen ganz verschiedenen Charakter³⁾, die Ausbeute von Ölen ist verschieden⁴⁾ und, die Hauptsache, die Destillationsrückstände unterscheiden sich beträchtlich: der Rückstand bei Stickstoffdruckerhitzung enthielt merkliche

1) Beitrag zur Untersuchung der estländischen Schieferöle. Dissertation. Zürich 1927.

2) Beitrag zur Untersuchung der estl. Schieferöle, Seite 56.

3) ebenda, Seite 54.

4) ebenda, Seite 39 u. 40. Vergleiche die Tafeln 16 u. 17.

Koksmengen, der Rückstand des Wasserstoffdruckerhitzungsproduktes dagegen war pechig.

Mich interessierte die Frage, ob man durch Erhitzen von Kukersit unter Wasserdampfdruck nicht bessere Resultate erzielen könne, als mit Stickstoff. Ist doch Wasserdampf ein gutes Medium, um Wärme gleichmässig zu verteilen, und das ist eine wichtige Bedingung bei der pyrogenen Zersetzung von Pyrobitumen. Deshalb wurden eine Reihe der Kukersitproben (14 Versuche) unter Wasserdampfdruck erhitzt.

1. Ausführung der Versuche.

Für das thermale Zersetzen des Kukersits unter Wasserdampfdruck benutzte ich einen rotierenden Autoklav aus Chromnickelstahl von 900 ccm Inhalt, mit einem Manometer und einem blinden zentralen Rohr, als Thermometerhülse, versehen. Der Autoklav wurde mit 200 oder 300 gr Kukersit, in einzelnen Fällen entsprechend mit 10 oder 15 gr Fe_2O_3 und ca 50 gr Wasser beschickt, zugeschraubt, mittels einer geeigneten Vorrichtung durch einen Heissluftmotor in ganz langsame Rotierung gesetzt und mit freier Flamme erhitzt. Der angewandte Kukersit gehörte zur Schicht B¹⁾ und hatte:

1,6%	Feuchtigkeit
9,5%	CO_2
30,7%	Mineralasche
58,2%	organische Substanz.
100,0%	

und wurde in gemahlenem Zustand — bis zur Grösse einer Erbse—verwendet. Die Temperaturen wurden mittels eines Quecksilber-Stickstoff-Thermometers gemessen²⁾. In 1—1½ Stunden erreichte ich die Arbeitstemperatur von 370—410°C, bei welcher ich 1—2 Stunden stehen blieb. Dabei entstanden Drucke — durch Wasserdampf und Zersetzungsgase erzeugt — die im Maximum auf 190—287 kg/cm² stiegen.

1) Wittlich und Weshnjakow: Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukersit. Acta et Comm. Univ. Dorpat. A III 7 (1922).

2) Sämtliche Temperaturangaben sind unkorrigiert.

2. Druckbeobachtungen.

Die Druckbeobachtungen führen zu der Überzeugung, dass man es hier mit einem typischen Krackprozess zu tun hat: die Drucke steigen im Arbeitsgebiet (370—410° C) andauernd, obwohl die Temperatur gleich bleibt. Trägt man die Drucke auf die Ordinate ab, die Zeiten auf die Abszisse, so erhält man eine typische Wasserdampfdruck-Kurve, die in der Abbildung 1 A (Seite 18) für den Versuch 8 wiedergegeben ist.

Nach dem völligen Abkühlen (über Nacht) zeigte das Manometer 20—30 kg/cm² Druck. Es hatten sich folglich beim Prozess etwa 20 Liter Gas gebildet.

3. Analyse der Zersetzungsgase.

Die Gasanalyse ist nach der für Leuchtgas üblichen Methode ausgeführt worden: Kohlendioxyd nach Orsat, Kohlenoxyd — durch partielle Verbrennung; Methan, Äthan, Wasserstoff — nach Jaeger, 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-Apparate gearbeitet werden kann. Vor dem Versuch werden Quarzrohr und Kapillaren mit Stickstoff gefüllt. Wasserstoff und Kohlenmonoxyd oxydieren bei 270—280°C, Methan und Äthan werden bei Rotglut oxydant.

In der Hauptmenge hatten sich gesättigte Kohlenwasserstoffe (44,2%) gebildet. Auch beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd mit Schwefelwasserstoff (38,4%) und Wasserstoff (9,6%) hatten sich gebildet. Charakteristisch ist das fast völlige Fehlen des Sauerstoffes.

Die Gase des Versuches 13¹⁾ hatten folgende Zusammensetzung:

CO ₂ + H ₂ S	—	38,4%	
CnH _{2n}	—	1,0%	
O ₂	—	0,2%	
CO	—	0,5%	
H ₂	—	9,6%	
CH ₄	—	21,7%	} 44,2%
C ₂ H ₆	—	22,5%	
N ₂	—	6,1%	
			100,0%

1) Siehe Tabelle 1.

4. Die flüssigen Produkte.

Der Inhalt des Autoklaven wurde aus einem Kupfergefäß destilliert. Dabei benutzte ich einen langen, guten Liebigkühler und stellte die Vorlage in ein Kältegemisch. Bis 170°C ging das ganze Wasser und die leichten Öle über, die wir der Kürze halber in Analogie mit den Erdölfractionen als Naphtha-Fraktion bezeichnen.

Ich gewann 8—11,5% an Naphtha-Fraktion, auf den verwendeten Kukersit bezogen.

Weiteres Destillieren, unter vermindertem Druck, bis 185°C/30 mm Hg ergab so wenig Öl, dass von dieser Prozedur abgesehen wurde.

Die Ausbeute an Naphtha-Fraktion ist abhängig von der Arbeitstemperatur und der Dauer des Prozesses. Zweistündiges Erhitzen auf 400—410°C führte zur Ausbeute von 10,5—11,5%, dieselbe Dauer bei 375—385°C aber zu 8% Naphtha-Fraktion, bezogen auf den Kukersit. Die durch ein kürzeres Erhitzen erzielten Ölmengen betragen 6—8%, bezogen auf den Kukersit. Die Destillationsergebnisse des verflüssigten Produktes sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die frische Naphtha-Fraktion ist beinahe wasserhell. Sie hat nur einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche, dunkelt aber an der Luft mit der Zeit nach. Merklliche Mengen der Fraktion lösten sich weder in zwanzigprozentiger Sodalösung noch in zehnprozentiger Natriumhydroxydlösung. Beim Schütteln mit dem Öl nehmen aber beide Reagenzien eine schwache rosa Färbung an. Wenn man die mit zehnprozentiger Natronlauge geschüttelte Fraktion mit verdünnter Schwefelsäure (um das Alkali zu entfernen) und nachher mit viel Wasser wäscht, trocknet und umdestilliert, gelangt man zu einem Produkt, das viele Monate wasserhell bleibt.

Versuche 7 und 8 sind bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt worden, doch sind die gleichen gleich behandelten Fraktionen praktisch identisch, wie das die spezifischen Gewichte und Refraktionskoeffizienten der Fraktion mit Kp. 95—165°C beweisen (Tabelle 1). Natürlich ist damit nicht gesagt, dass bei verschiedenen Temperaturen ganz identische Produkte entstanden wären. Die Erscheinung lässt sich vielmehr damit erklären, dass das Fraktionieren selektiv wirkt.

Tabelle 1.

Die Destillationsergebnisse und Eigenschaften der Naphtha-Fraktion des unter Wasserdampfdruck erhitzten Kukersits.

Versuch	Verwend. Kukersitmengen in gr	Zusatz	Wasserdampfdruck in kg/cm ²		Arbeits-temper. °C.	Arbeits-dauer in Stunden	Fraktion mit Kp. bis 170°/atm.				S-Gehalt des ger. Öls Kp. 95—165°C
			Ma.	Enddruck (Gas)			Öl in gr	Öl in % bez. auf den Kukers.	Spez. Gew. d. gewasch. Öls Kp. 95—165° C	n ₂₁ des gewasch. Öls Kp. 95—165° C	
1	300	46 ccm H ₂ O + Fe ₂ O ₃	259	34	390—400	1 ³ / ₄	23,0	7,7	—	—	—
2	300	50 " " "	242	30	370—380	1	23,0	7,7	—	—	—
3	300	60 " " "	210	27	380—390	1	23,0	7,7	—	—	—
4	300	70 " " "	165	22	380—390	1/2	20,0	6,7	—	—	—
5	300	70 " " "	187	22	380—390	1/2	19	6,3	—	—	—
7	200	50 " " "	192	18	375—385	2	16	8,0	0,7565	1,4214	—
8	200	50 " " "	240	23	400—405	2	21	10,5	0,7587	1,4219	0,65%
9	200	50 " ohne Fe ₂ O ₃	232	27	400—406	2	23	11,5	0,7598	1,4245	0,91%
10	300	50 " " "	287	34	390—402	2	32	10,7	—	—	—

Was die Rolle des Eisenoxyds beim Prozess betrifft, so lässt sich über seine katalytische Wirkung nichts Sicheres sagen. Sicher ist nur, dass der Schwefel vom Eisenoxyd gebunden wird, und dass man infolgedessen unter seinem Zusatz schwefelärmere Öle erhält als ohne ihn. Für die Fraktion mit Kp. 95—165°C der Versuche 8 (unter Zusatz von Fe_2O_3) und 9 (ohne Zusatz von Fe_2O_3) wurde der Schwefel nach Carius bestimmt. Die erste Probe enthielt 0,65% S, die Zweite aber 0,91% S (Tabelle 1).

Die Naphtha-Fractionen von mehreren Versuchen habe ich vereinigt, mit 10%-iger Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, darauf mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Refraktionieren des Öles wurden drei Fraktionen, und zwar a) 60—120° C, b) 120—150° C und c) 150—190° C aufgenommen, deren spezifische Gewichte¹⁾ und Brechungskoeffizienten²⁾ in Tabelle 2 wiedergegeben sind.

Tabelle 2.

Eigenschaften der refraktionierten Naphtha-Fraktion.

Frakt. Kp. 60—120° C	Frakt. Kp. 120—150° C	Frakt. Kp. 150—190°
Spez. Gew. 0,7137 $n_{20}^D = 1,4018$	Spez. Gew. 0,7848 $n_{14}^D = 1,4357$	Spez. Gew. 0,8073 $n_{14}^D = 1,4499$

Die nach Edeleanu mit flüssigem Schwefeldioxyd behandelte Fraktion mit Kp. 60—120° C zeigte eine kleine Verminderung der eben gegebenen Konstanten. Sie hatte:

$$\begin{array}{ll} \text{Spez. Gewicht} & 0,7045 \\ n_{15}^D = & 1,4001. \end{array}$$

Der im flüssigen SO_2 gelöste Teil der Fraktion Kp. 60 bis 120° C war so klein, dass es nicht möglich war, aromatische Bestandteile darin zu identifizieren.

1) Mit einem Pyknometer bestimmt.

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

5. Der Rückstand.

Als Rückstand betrachte ich alles bei 170° C im Destillierkolben Verbleibende. Es war ein angenehm nach Naphtha riechender, mehr oder weniger körniger, schwarzer Stoff. Mit Äther konnte man daraus noch 30—40 % halbfestes Bitumen extrahieren, die %/0 auf den Rückstand berechnet. Die Koksbildung war jedoch so weit gegangen, dass der Rückstand beim Erwärmen nicht mehr weich wurde und zur Herstellung von Asphalt nicht tauglich war.

III. Erhitzen von Kukersit unter Wasserstoffdruck.

Der Wasserstoffdruck soll bei der thermalen Zersetzung des Pyrobitumens erstens die Entweichung von Wasserstoff aus der Substanz, oder im allgemeinen die Gasbildung hindern, und zweitens auf das entstandene Bitumen hydrierend wirken. Leichte Öle sind, wenn man die gleichen, gleich behandelten Fraktionen nimmt, praktisch identisch, gleichviel ob man sie durch Wasserstoff-, Wasserdampf- oder Stickstoffdruckerhitzen des Kukersits dargestellt hat. Es ist aber bewiesen worden, dass beim Wasserstoffdruckerhitzen des Kukersits Wasserstoff aufgenommen wird¹⁾.

Die vorliegenden Versuche helfen uns herauszufinden, wo der aufgenommene Wasserstoff hingegangen ist.

Ich habe den Wasserstoffdruckerhitzungsprozess bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Drucken und mit verschiedener Erhitzungsdauer ausgeführt, um die Temperatur-, Druck- und Zeit-Funktion der thermalen Zersetzung beobachten zu können.

1. Ausführung der Versuche.

Bei der Ausführung der Versuche wurde der oben beschriebene Autoklav benutzt. Der Autoklav wird mit 300 gr Kukersitpulver (Schicht B, mit gleicher Feuchtigkeit, Aschengehalt etc. wie vorher) beschickt, zugeschraubt und aus einer Wasserstoffbombe Wasserstoff bis zum gewünschten Druck

1) Meine Dissertation „Beitrag zur Untersuchung d. estl. Schieferöle“, S. 54—55.

T a b e

Ergebnisse der Destillationen und der Rückstandsanalyse
(Zu jedem Versuch verwendet 300 gr Kukersit)

Versuch	Zum Versuch verwendete Kukersitmenge in gr	Zugesetzt	Wasserstoffdrucke in kg/cm ²				Arbeits-temperatur in °C	Arbeitsdauer Stunden, Min.	Fraktion Kp. bis 170° C/atm. (Naphtha-Fraktion)			
			Anfangsdruck a	Druckmaximum	Enddruck e	Differenz a-e			Wasser in gr	Öl in gr	Ölprocente, auf den Kukersit bezogen	Ölprocente, auf d. org. Subst. bezogen
15	300	Fe ₂ O ₃ + Eisenstücke	95	225	52	43	400—410	2 ³⁰	11,5	24,5	8,2	14,5 %
16	300	Fe ₂ O ₃ + Fe-Stücke	80	194	42	38	„	2 ³⁰	8,0	25,0	8,3	14,8
17	300	Fe ₂ O ₃	85	222	50	35	„	1 ⁴⁵	17,0	32,0	10,7	18,9
18	300	„	90	235	48	42	„	3 ¹⁵	16,5	35,5	11,8	21,0
19	300	Nichts	85	223	52	33	„	2 ⁰⁰	14,0	31,0	10,3	18,4
20	300	„	90	198	87	3	340—350	2 ³⁰	10,5	4,5	1,5	2,7
21	300	„	85	218	57	28	380—390	3 ⁰⁰	13,0	26,2	8,7	15,0
22	300	„	92	250	49	43	420—430	2 ⁴⁵	13,5	39,0	13,0	22,3
23	300	Fe-Stücke	95	260	58	37	400—410	3 ⁰⁰	13,0	32,4	10,8	18,5
24	300	„	94	250	48	46	440—450	2 ³⁰	12,0	37,5	12,5	21,5
25	300	„	93	260	60	33	400—410	3 ⁰⁰	13,5	34,9	11,6	20,0
26	300	„	93	243	50	43	„	3 ¹⁵	13,5	34,6	11,5	19,8
27	300	Nichts	87	241	55	32	„	3 ⁰⁰	13,9	33,0 (36,1)	11,0 (12,0)	18,9 (20)
28	300	„	98	260	60	38	„	3 ¹⁵	13,5	34,3 (39,5)	11,4 (13,2)	19,7 (22)
29	300	„	93	240	62	31	380—390	3 ¹⁵	13,6	26,0 (26,4)	8,7 (8,8)	14,9 (15)
30	300	„	96	260	54	42	420—430	2 ⁴⁵	13,5	40,4 (42,5)	13,5 (14,2)	23,2 (24)
31	300	„	47	173	38	9	400—410	3 ¹⁵	12,0	33,3 (35,0)	11,1 (11,6)	19,1 (20)
32	300	„	52	180	37	15	„	3 ⁰⁰	12,5	34,8 (38,5)	11,6 (12,8)	19,9 (22)
33	300	„	92	225	75	17	370—380	2 ⁴⁵	11,3	10,3 (11,7)	3,4 (3,9)	5,9 (6,6)
34	300	„	0	153	29	-29	400—410	2 ³⁰	13,0	28,5 (31,0)	9,5 (10,3)	16,3 (17)
35	300	„	82	213	73	9	380—390	1 ⁰⁰	11,0	9,6	3,2	5,5
36	300	„	86	222	51	35	„	5 ⁰⁰	12,6	26,2 (27,4)	8,7 (9,1)	15,0 (15)
37	300	„	85	235	71	14	400—410	1 ⁰⁰	12,0	19,5 (27,0)	6,5 (9,0)	11,2 (15)
38	300	„	84	235	51	33	„	5 ⁰⁰	12,6	34,0 (36,4)	11,3 (12,1)	19,5 (20)

hineingepresst. Weiter wird genau so wie beim Wasserdampfdruckerhitzen verfahren. In wenigen Fällen habe ich mit dem Kukersit in den Autoklaven würfelförmige — etwa 1 cm³ grosse — Eisenstücke hineingetan, um eine bessere Vermengung zu bewirken. Die Eisenstücke scheinen aber keinen grossen Einfluss auf den Prozess gehabt zu haben, und deshalb habe ich sie bei den weiteren Versuchen weggelassen. In drei Versuchen habe ich dem Kukersit 5% Eisenoxyd beigemischt. Das hatte die angenehme Wirkung, dass infolgedessen die Reaktionsgase nicht

l l e 3.

des unter Wasserstoffdruck erhitzten Kukersits.
davon 58,2⁰/₀ organisch, also organisch 174,6 gr.)

Fraktion Kp. 60—170° C/10 mm Hg (Petroleum-Fraktion)			Rückstand (Asphalt)						Ständliches gewoh- nene Bitumen in % ⁰ / ₀ , bez. auf die organ. Substanz
in gr	Ölprozent, auf den Kukers. be- zogen	Ölprozent, auf die org. Subst. be- zogen	Destilla- tions- grenze	Rückstand in gr	Bitumen- prozent, bezog. auf d. Rückst.	Koks- oder Pyrobitu- menproz., bez. auf d. Rückst.	Mineral- asche in % ⁰ / ₀ , bez. a. d. Rückst.	CO ₂ in % ⁰ / ₀ , bez. auf d. Rückst.	
44	14,7	26	162° C/10 mm Hg		34,9	3,4	50,1	11,6	
31,5	10,5	18,7	125° C/10 mm Hg		33,9	3,7	51,1	11,2	
40,5	13,5	24	130 "		31,4	6,4	49,8	12,4	
4,3	1,4	2,7	150 "		27,8	32,5	32,6	7,1	
37,0	12,3	21,2	170 "		38,2	0	46,2	15,6	
43,1	14,4	24,7	185 "	156	23,8	2,3	55,2	18,7	68,2
41,9	14,0	24,0	170 "	170	32,8	0	49,3	18,6	74,4
7,4	2,5	4,2	170 "	—	27,8	6,9	52,2	13,1	
52,1	17,4	29,9	185 "	158	21,5	8,0	54,7	15,8	69,3
50,6	16,9	29,0	175 "	159	27,4	4,9	49,3	14,1	73,3
49,4 (49)	16,4	28,3	175 "	173	35,8	0,8	49,8	13,6	82,4
54,0 (53)	18,0	31,0	180 "	168	29,4	0	53,5	17,1	79,0
51,4 (50)	17,1	29,4	185 "	183	31,9	0,2	51,8	16,1	77,7
50,5 (48,0)	16,8	28,9	170 "	152	20,8	0,7	60,9	17,6	85,5
36,0 (40)	12 (13,3)	20,6 (22,9)		182					
39,3 (40)	13,1 (13,3)	22,5 (22,9)	170 "	179	32,3	4,8	49,1	13,7	
16,8 (19)	5,6 (6,3)	9,6 (10,9)	185 "	243	54,5	4,0	33,1	8,5%	
25,6	8,5	14,5	170 "	183	15,1	20,4	47,4	17,0	46,6
15,4	5,1	8,8	170 "	241	51,5	4,8	32,8	10,9	85,3
41,2 (46)	13,7 (15,3)	23,6 (26,4)	170 "	191	38,6	0,1	45,9	15,4	80,8
30,7 (33,0)	10,2 (11,0)	17,6 (18,9)	170 "	207	43,1	3,2	40,2	13,5	79,9
46,2 (47)	15,4 (15,7)	26,5 (27)	170 "	174	35,6	1,3	49,7	13,4	81,2

mehr nach Schwefelwasserstoff rochen. Mich interessierten aber Rückstände ohne Beimischungen, und deshalb ist auch die Anwendung des Eisenoxyds sonst unterlassen worden.

Die Dichtigkeitsprüfung des Autoklaven bestand darin, dass er, nachdem ihm Wasserstoff bis zum gewünschten Druck eingepresst worden war, für 2—3 Stunden sich selbst überlassen wurde. Unmittelbar vor dem Beginn des Versuches wurde kontrolliert, ob der Druck abgenommen hatte. Der Autoklav erwies sich in allen Fällen als dicht.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die unter Wasserstoffdruck ausgeführten Zersetzungsprozesse.

2. Druckkurven.

Die Druckkurven der thermalen Zersetzung des Kukersits unter Wasserstoffdruck haben einen charakteristischen Verlauf. Arbeitet man bei genügend hoher Temperatur und hat man den Anfangsdruck genügend hoch genommen, so beobachtet man, dass die Drucke allmählich zu sinken beginnen, sobald die Temperatur im Arbeitsgebiet konstant gehalten wird. Und sogar eine schwache Temperaturerhöhung in diesem Gebiete braucht nicht immer eine Drucksteigerung zur Folge zu haben. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, dass bei einer bestimmten Temperatur und unter einem bestimmten Wasserstoffdruck der Polymerisationsprozess und der Hydrierungsprozess zusammen den Krackprozess überwiegen und die Gasmenge infolgedessen vermindert wird. Dieses Sinken des Druckes im Arbeitsgebiet ist, wie gesagt, von der Arbeitstemperatur und dem Anfangsdruck abhängig und kann in 3 Stunden einen Betrag von 30–40 kg/cm² oder noch mehr erreichen.

Es seien hier einige Beispiele für die Abhängigkeit der Drucke von der Arbeitstemperatur und vom Anfangsdruck gebracht.

Die Temperatur von 340–350° C ist zu tief, um bei Wasserstoffdrucken von etwa 200 kg/cm² (Anfangsdruck 90 kg/cm²) grössere Kukersitmengen zu zersetzen (Versuch 20, Tabelle 3). Die gewonnenen Bitumenmengen sind gering. Hier findet kaum eine Umwandlung statt. Deshalb verläuft die Wasserstoffdruckkurve horizontal, solange die Temperatur im Arbeitsgebiet konstant gehalten wird, wie dies aus der Abbildung 1 B ersichtlich ist.

Bei der Temperatur von 440–450° C ist der Krackprozess so lebhaft (Versuch 24, Tabelle 3), dass der Wasserstoffdruck von etwa 250 kg/cm² (Anfangsdruck 93 kg/cm²) ihn gerade noch im Gleichgewicht halten kann, und die Druckkurve verläuft bei konstanter Temperatur horizontal, wie das die Abbildung 1 C zur Darstellung bringt. Der Versuch ist verhältnismässig ergiebig an Gas, Benzin und Koks.

Wenn man einen Zersetzungsprozess bei 400–410° C unter einem Wasserstoffdruck von etwa 230–240 kg/cm² (Anfangs-

druck 90 kg/cm^2) ausführt, erhält man eine Kurve, die im Arbeitsgebiet, sagen wir in 3 Stunden, um etwa 30 kg/cm^2 sinkt (Abbildung 2 A). Derselbe Prozess unter gleichen Bedingungen, jedoch mit einem Anfangsdruck von 51 kg/cm^2 (anstatt 90 kg/cm^2), so dass im Arbeitsgebiet ein Druck von 170 kg/cm^2 zustande kommt (Versuch 32), ergibt eine horizontale Druckkurve, wie in Abbildung 2 B zu sehen ist.

Die Druckkurve eines Versuches ohne jeglichen Anfangsdruck (Versuch 34, Tabelle 3) steigt andauernd, trotz im Arbeitsgebiet konstant gehaltener Temperatur, wie das die Abbildung 2 C wiedergibt. Diese Kurve hat eine nahe Verwandtschaft mit der Wasserdampfdruckkurve der Abbild. 1 A.

Die Druckkurven der Versuche, die bei $380\text{--}390^\circ \text{ C}$ und $400\text{--}410^\circ \text{ C}$ (Versuche 36 u. 38), unter sonst gleichen Bedingungen, ausgeführt wurden, haben einen fast parallelen Verlauf: siehe Abb. 3 (A u. B).

Der bei $370\text{--}380^\circ \text{ C}$ ausgeführte Versuch hat eine Druckkurve mit einem Maximum (Abb. 4).

Beim Arbeiten bei der Temperatur von $400\text{--}410^\circ \text{ C}$ beobachtet man im Arbeitsgebiet eine interessante Erscheinung. Man mag das Erhitzen des Autoklaven mit grosser Sorgfalt regulieren, um die Temperatur zwischen $400\text{--}410^\circ \text{ C}$ zu halten, das Thermometer macht doch einen plötzlichen Sprung: in 5—7 Minuten steigt die Temperatur um etwa 30° (Abb. 2 A, Abb. 3 B). Diese Erscheinung lässt sich durch die Annahme einer exothermischen Reaktion erklären. Nach McKee und Goodwin¹⁾ haben Ölschiefer bei der Zersetzung ihre exothermischen Gebiete auf verschiedenen Temperaturstufen. So hat der Ölschiefer von Grand Valley, Colorado, eine endothermische Reaktion von 350° C bis ungefähr 400° C ; von etwa 395° C bis 420° C ist die Reaktion exothermisch. Meistens erfolgen beim Zersetzungsprozess die Reaktionen abwechselnd mehrere Male hintereinander. Die nötige Temperatur, um die oben erwähnte exothermische Reaktion einzuleiten, scheint für den Kukersit in der Nähe von 400° C zu liegen. Auf diese Frage ist nicht weiter eingegangen worden.

Kogerman hat die Abhängigkeit der Schwelgasmenge von der Arbeitstemperatur zahlenmässig in einer Kurve²⁾ ausge-

1) McKee and Goodwin: A chemical examination of the organic matter in oil shales. Quarterly of the Colorado School of Mines, January 1923.

2) Kogerman: „The chemical composition etc.“

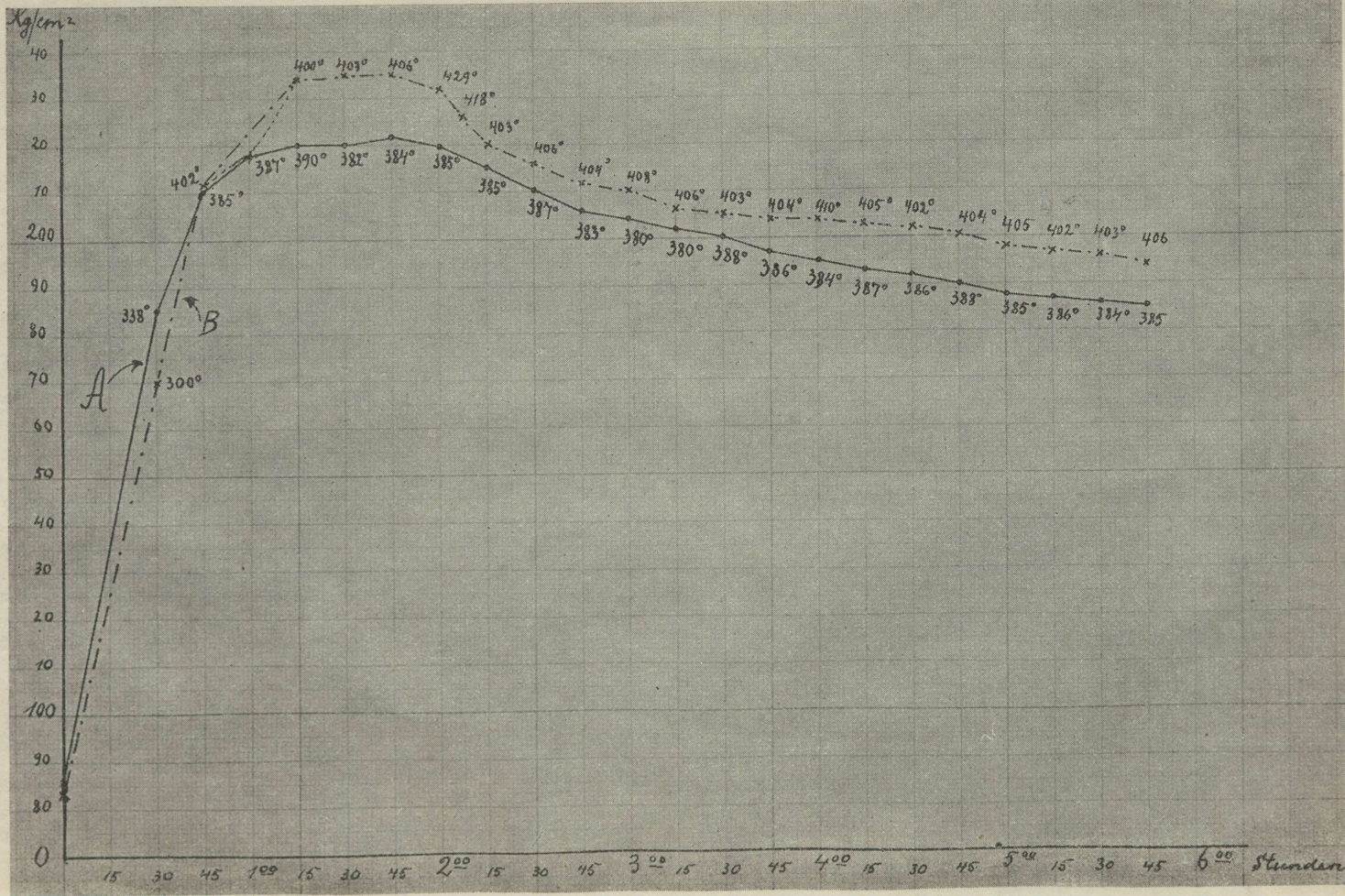


Abb 3. A. Wasserstoffdruckkurve bei 380—390° C (Vers. 36).

100 1100 C (Vers. 38)

drückt. Es sei hier eine weitere Kurve gebracht, um den Einfluss des Anfangsdruckes des Wasserstoffs auf die Menge der Zersetzungsgase zu veranschaulichen.

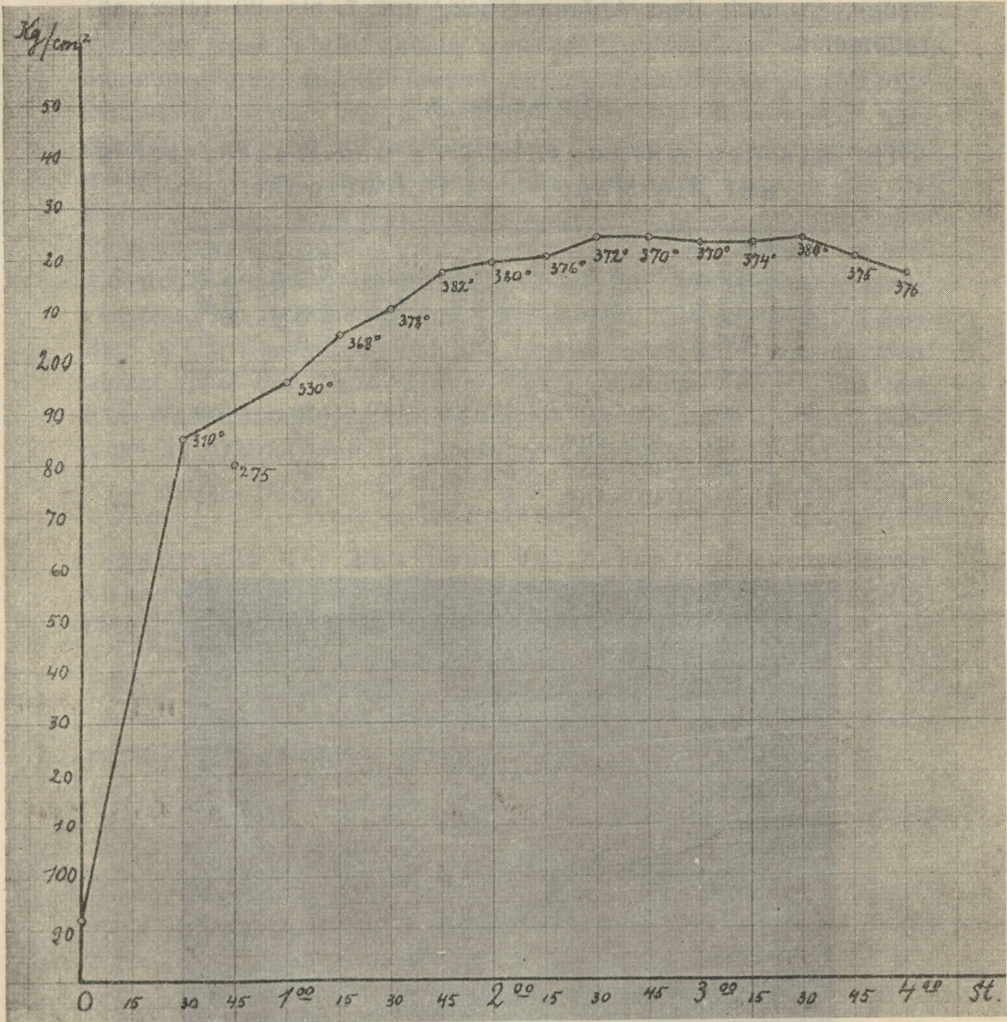


Abb. 4.

Wasserstoffdruckkurve bei 370—380° C (Vers. 33).

Wollen wir bei den in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchen, die sich nur durch die Anfangsdrucke unterscheiden, den Anfangs- und den Enddruck (nach dem Abkühlen) in Betracht ziehen

und die Druckdifferenzen beachten. Beim Versuch 34 — ohne Anfangsdruck — haben sich ungefähr 20 Liter Schwelgas gebildet, der Druck ist um 29 kg/cm^2 gestiegen; bei den Versuchen 31, 32 und 27 ist der Druck gefallen und hat die Gasmenge, je nach dem Anfangsdruck, um 7 bis 20 Liter abgenommen.

Tabelle 4.

Einfluss des Anfangsdruckes des Wasserstoffs auf die Menge der Schwelgase.

Versuch Nr.	Verwendete Kokersitmenge in gr	Arbeits-temperatur	Arbeitsdauer in Stunden	Anfangsdruck kg/cm^2	Enddruck nach Abk. kg/cm^2	Differ. in kg/cm^2
34	300	400—410° C	2 $\frac{1}{2}$ St.	0	29	+29
31	300	400—410°	3 $\frac{1}{4}$ „	47	38	-9
32	300	400—410°	3 „	52	37	-15
27	300	400—410°	3 „	87	55	-32

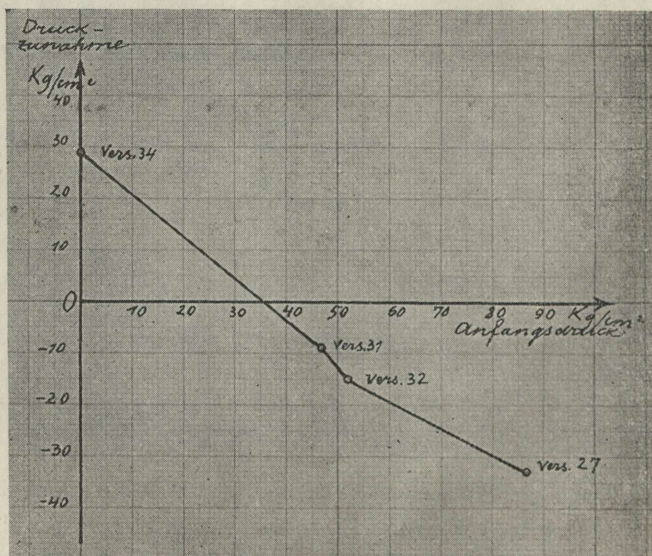


Abb. 5. Einfluss der angewandten Anfangsdrucke auf die Menge der während des Prozesses gebildeten Gase.

Trägt man die Druckdifferenzen mit entsprechenden Vorzeichen auf die Ordinate, die Anfangsdrucke auf die Abszisse ab, so erhält man eine Kurve, die in Abb. 5 wiedergegeben ist.

3. Gasanalysen.

Die Gase weisen keine grossen Unterschiede in der Zusammensetzung auf, gleichviel ob sie beim Wasserstoffdruckerhitzungsprozess bei 370—380°C oder bei 400—410°C entstanden sind. Einen beträchtlichen Unterschied von den eben erwähnten Gasen zeigen diejenigen, die beim Versuch Nr. 34 gewonnen wurden, wobei kein Anfangsdruck in Anwendung kam. Sie zeichnen sich durch einen grösseren $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ -Gehalt, ebenso wie durch einen beträchtlichen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen (etwa 50%) aus. Ausserdem hat sich beim Prozess über 8% Wasserstoff gebildet. Also auch die Gasanalysen zeigen, dass der Prozess ohne Anfangsdruck Ähnlichkeit mit dem Wasserdampfdruckprozess hat. Die Gasanalysen der Versuche 33 und 34 sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Ergebnisse der Analysen der Zersetzungsgase von Kukersit, gewonnen durch Wasserstoffdruckerhitzen (Versuch 33) und durch Erhitzen ohne jeglichen Anfangsdruck (Versuch 34).

Gase	Versuch 33 (300gr Kukersit + H_2) % %	Versuch 34 (300 gr Kukersit ohne Anfangs- druck) % %
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	5,4	27,7
C_nH_{2n}	0,2	1,5
O_2	0,2	0,0
CO	0,1	1,5
H_2	85,8	8,4
C_2H_6	2,7	24,9
CH_4	0,1	26,4
N_2	5,1	9,6

4. Die flüssigen Produkte.

Die Scheidung der Öle von den Mineralbestandteilen und von dem pechartigen Rückstände des Wasserstoffdruckerhitzungs-

produktes wurde durch Destillieren ausgeführt. Dazu wurde ein Kupfergefäß von etwa 2 Liter Inhalt benutzt. Bis 170° C wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei ging mit den leichten Ölen das ganze Wasser über. Diese Öle bezeichnen wir als Naphtha-Fraktion. Um die folgende Fraktion und die hochmolekularen Bestandteile im Rückstande zu schonen, destillierte ich weiter unter vermindertem Druck von 10 mm kg.

Tabelle 3 gibt die Destillationsergebnisse wieder. Es ist daraus auch ersichtlich, dass mit der Vakuumdestillation meistens bis 170° C/10 mm kg gegangen worden ist. Diese Vakuum-Fraktion bezeichnen wir der Kürze halber als Petroleum-Fraktion. Zur Erzeugung des Vakuums benutzte ich eine Öl-Vakuumpumpe, die ich mittels eines kleinen elektrischen Motors in Aktion brachte. Die Grösse der Fraktion bestimmte ich durch Wägung der Vorlage ohne und mit der Fraktion und verglich den Wert mit der Differenz des Destillierkolbengewichts vor und nach dem Übergang der Fraktion. In Tafel 3 sind deshalb zwei Werte für die Fraktionen angegeben: der eine — die tatsächlich gewonnene Menge des Öls und der andere (in Klammern) — die aus der Differenz der Wägungen des Destillierkolbens vor und nach dem Überlauf der Fraktion berechnete Menge. Das Wassergewicht der Naphtha-Fraktion bestimmte ich dem Volumen nach, wobei ich 1 ccm Wasser als 1 gr annahm. Das Gesamtgewicht der Fraktion minus Wassergewicht gab die Naphthamenge an.

Zur Berechnung des bei einem jeden Versuch auf die organische Substanz kommenden Bitumens wurde die aus dem Versuch gewonnene Bitumenmenge durch 174,6 dividiert, weil zu jedem Versuch $\frac{300 \cdot 58,2}{100} = 174,6$ gr organische Substanz verwendet wurde.

a) Die Naphtha-Fraktion (mit Kp. bis 170° C/atm).

a) Ausbeuten. Das bei 400—410° C in 2—3 Stunden unter Wasserstoffdruck dargestellte Produkt ergibt im Mittel (für 14 Versuche) 10,6% an Öl der Naphtha-Fraktion, die Prozente auf den Kukersit bezogen. Wenn man die Ausbeuten aus den Differenzen der Wägungen des Destillierkolbens berechnet, kommt man zu einem Mittelwert von 12%.

Niedrigere Arbeitstemperaturen ergeben kleinere Ausbeuten. Das durch Wasserstoffdruckerhitzen auf 340—350° C im Laufe von 2 $\frac{1}{2}$ Stunden gewonnene Produkt ergab nur 1,5% an Naphtha-

Fraktion. Die Ausbeute an Petroleumfraktion ist ebenfalls gering — nur 1,4% des Kukersits. Dagegen ist der Prozentsatz des unzersetzten Kukersits ungeheuer gross. Er macht 32,5% aus (Versuch 20, Tabelle 3). In diesem Falle ist die Temperatur zu niedrig gewesen, um die Zersetzung des Pyrobitumens in genügendem Masse zustande kommen zu lassen.

Nicht viel ergiebiger an Naphtha-Fraktion ist das bei 370—380° C unter Wasserstoffdruck in $2\frac{3}{4}$ Stunden dargestellte Produkt. Die Destillation bis 170° C ergibt nur 3,4% Öl, berechnet auf den Kukersit (Versuch 33, Tabelle 3).

Beträchtlich andere Resultate liefert eine Arbeitstemperatur von 380—390° C. Hier scheint ein Wendepunkt zutage zu treten. Kukersit, bei dieser Temperatur unter Wasserstoffdruck 3 Stunden lang erhitzt, ergab 8,7% an Naphtha-Fraktion. Ein längeres Erhitzen (5 Stunden) erhöhte die Ausbeute nicht (Versuche 21, 29 und 36, Tabelle 3), ein kürzeres Erhitzen (1 Stunde) verminderte aber diese auf 3,2% (Versuch 35).

Bei einer Temperatur von 440—450° C, während $2\frac{1}{2}$ Stunden wurde ein Produkt mit 12,5% Naphtha-Fraktion gewonnen (Versuch 24). Die höchste Ausbeute an Öl dieser Fraktion mit Kp. bis 170° C/atm. lieferte das bei 420—430° C während $2\frac{3}{4}$ Stunden dargestellte Produkt, und zwar ergab es 13—13,5% an Naphtha-Fraktion. Es ist bemerkenswert, dass dabei keine besonders beträchtliche Koksbildung eintrat. (Versuche 22, 30).

β) Eigenschaften der Öle. Die frische Naphtha-Fraktion, wie man sie in der Vorlage bekommt, ist meistens wasserhell, selten schwach gelb, nimmt aber mit der Zeit eine schwache rosa Färbung an. Merkliche Mengen der Fraktion lösen sich weder in 20%-iger Sodalösung noch in 10%-iger NaOH-Lösung. Die Reagenzien färben sich aber beim Schütteln oft schwach rosa. Das Öl, mit Alkalilösung — der eben erwähnten Konzentration — gewaschen, mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und refraktioniert, hat beim Stehen seine Farbe in 5 Monaten nicht verändert.

Die auf die eben geschilderte Weise behandelte Naphtha-Fraktion ergab bei der Engler-Destillation folgendes:

	Vorlauf bis 60° C	—	2,5 ccm
Fraktion mit Kp.	60—120°	—	44,5 „
„	„	„	120—150° — 26,5 „
„	„	„	150—200° — 18,5 „

Fraktion 95—170°. Für die Fraktion mit Kp. 95—170°C/atm. wurde bei einigen Versuchen das spezifische Gewicht und der Refraktionskoeffizient bestimmt. Es stellte sich heraus, dass die beiden Konstanten mit der Darstellungstemperatur etwas stiegen, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Versuch	Arbeitstemperat.	Spez. Gew.	n_D^{22}
15	400—410° C	0,7426	1,4122
30	420—430°	0,7507	1,4196
24	440—450°	0,7592	1,4259

Die Fraktion Kp. 95—170° C vom Versuch 24 enthielt 10,8% ungesättigte und 7,3% aromatische Verbindungen.

Anmerkung. Der Prozentgehalt an ungesättigten und aromatischen Bestandteilen in diesem und in den weiteren Fällen ist nach R. Kattwinkel¹⁾ bestimmt worden.

Zur Bestimmung der ungesättigten + aromatischen Bestandteile benutzte ich eine Lösung von 30 gr Phosphorperoxyd in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure ($D = 1,840$). Dazu diente ein Benzinalysator, der aus einem in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten, ungefähr 15 cm langem Messrohr bestand, das sich unten zu einer ca 30 ccm und oben zu einer ca 50 ccm fassenden Kugel erweiterte. Die untere Kugel war mit einem Hahn versehen, und die obere Erweiterung konnte man mit einem Glasstöpsel gut schliessen.

Es werden 30 ccm von der Phosphorperoxydlösung in den Benzinalysator gebracht und mit einer Genauigkeit bis 0,01 ccm abgelesen. Die Säure wird mit 10 ccm Öl überschichtet und dann wieder abgelesen. Um eine gute Vermengung zu erzielen, wird der ganze Inhalt des Benzinalysators in die grössere Kugel gebracht und 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Die Ablesung wird nach zwei Stunden vorgenommen.

Zur Bestimmung der ungesättigten Bestandteile benutzte ich eine Lösung von 5 gr Borsäure in 100 ccm konz. Schwefelsäure ($D = 1,840$). Die Ausführung des Versuches geschah genau wie eben angegeben. In einer Probe wurde der Prozentgehalt der ungesättigten + aromatischen Bestandteile, in einer anderen Probe der Prozentgehalt der ungesättigten bestimmt. Die Differenz gab den Prozentgehalt der aromatischen Bestandteile an.

Die Eigenschaften der phenolfreien Naphtha-Fraktion, die mit sehr verdünnter Schwefelsäure und viel Wasser gewaschen, nachher getrocknet und in drei Fraktionen geteilt wurde, sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

1) Brennstoffchemie, Bd. 8, Heft 22, 15. Nov. 1927.

	Fraktion mit Kp. 60—120° C	Fraktion mit Kp. 120—150° C	Fraktion mit Kp. 150—200° C
Spez. Gew.	0,7045	0,7599	0,7880
n_{20}^D	1,3975	1,4206	1,4369
Ungesättigt	9,3%	9,2%	12,7%
Aromatisch	3,8%	7,4%	8,4%

Die Behandlung nach Edeleanu.

Der grösste Teil der phenolfreien Naphtha-Fraktion der Versuche 15—29 wurde mit flüssigem Schwefeldioxyd nach Edeleanu in seinem Apparate behandelt. Wollen wir der Kürze halber den in Schwefeldioxyd unlöslichen Teil als aliphatisch, den darin löslichen Teil als aromatisch bezeichnen.

Den aliphatischen Teil habe ich zur Entfernung des SO_2 mit Sodalösung und mit Wasser mehrere Male gewaschen, dann getrocknet, refraktioniert und für die Hexan-, Heptan- und Oktanfraktion die spezifischen Gewichte und Refraktionskoeffizienten bestimmt. Die Konstanten findet man in folgender Tabelle.

	Kochpunkt		Spez. Gewicht		Brechungskoeffizient	
	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat
Hexanfraktion	65—75° C	68,9° C	0,6742	0,6603	$n_{15}^D = 1,3869$	$n_{20}^D = 1,3780$
Heptanfraktion	94—102°	98,4°	0,7115	0,7018	$n_{16}^D = 1,4006$	
Oktafraktion	123—128°	125,8°	0,7404	0,7188	$n_{17}^D = 1,4130$	$n_{20}^D = 1,4007$

Die hier angeführten Konstanten für das nach Edeleanu gereinigte Produkt stimmen sehr gut mit denen überein, die ich für die entsprechenden, mit rauchender Schwefelsäure gereinigten Fraktionen schon früher gefunden habe und die in Tabelle 21, Seite 44 meiner Dissertation „Beitrag zur Untersuchung usw.“ zu finden sind.

Der vom SO_2 befreite aromatische Teil der Naphtha-Fraktion zeigt, mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure

geschüttelt, eine Löslichkeit von 20%. Den Rest habe ich nach dem Neutralisieren, Waschen und Trocknen refraktioniert und die Benzol-Fraktion, mit Kp. 70—90° C, und die Toluolfraktion, mit Kp. 102—112° C, aufgefangen. Die spez. Gewichte dieser Fraktionen waren aber von denjenigen des Benzols und Toluols sehr weit entfernt, wie dies aus Folgendem zu ersehen ist:

	Kochpunkt		Spez. Gewicht		Brechungskoeffizient	
	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Die reine Substanz hat	Gefunden für die Fraktion	Gefunden für d. Kahlbaumsche Präparat
Benzolfraktion	70—90°C	80,4° C	0,6977	0,8785	$n_{19}^D = 1,3929$	$n_{18}^D = 1,5021$
Toluolfraktion	102—112°	110,3°	0,7352	0,869	$n_{18}^D = 1,5021$	$n_{18}^D = 1,4119$

Die geringen Substanzmengen, die zur Verfügung standen, erlaubten kein weiteres Fraktionieren, um zu einem einheitlichen Körper zu gelangen und diesen zu identifizieren.

b) Die Petroleum-Fraktion (Kp. 60—170° C/10 mm Hg).

a. Die Ausbeute. Die Grösse der Ausbeute an Petroleum-Fraktion ist ebenfalls abhängig von der Temperatur, der Zeit und dem Wasserstoffdruck, bei welchen die Zersetzung des Pyrobitumens vor sich geht. Am ergiebigsten sind diejenigen Versuche gewesen, die bei einem Anfangsdruck von etwa 90 kg/cm² und bei einer Temperatur von 400 bis 410° C in 3—3¼ Stunden ausgeführt wurden.

Die folgenden vier Versuche haben die grössten Ausbeuten an Petroleum-Fraktion ergeben.

Versuch	Anfangsdruck	Arbeits-temperatur	Arbeitsdauer	Petroleum-Fraktion in % % des Kükersits
25	93 Kg/cm ²	400—410° C	3 ⁰⁰ Stund.	17,4 %
26	93	400—410°	3 ¹⁵ „	16,9 %
27	87	400—410°	3 ⁰⁰ „	16,4 %
28	98	400—410°	3 ¹⁵ „	18,0 %

Etwas höhere und etwas tiefere Temperaturen, wie 420—430° C und 380—390° C, ergeben praktisch gleich grosse

Ausbeuten an Petroleum-Fraktion. Temperaturen aber, die außerhalb dieser Grenzen liegen, ergeben bedeutend kleinere Ausbeuten, wie das die Versuche mit den Temperaturen von 340—350°C, 370—380°C und 440—450°C deutlich zeigen. Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte wieder:

Versuch	Anfangsdruck kg/cm ²	Arbeits- temperatur	Arbeitsdauer	Ausbeute an Petr.- Fraktion in % % des Kukersits
24	94	440—450°C	2 ³⁰ Stund.	2,5
30	92	420—430 ⁰	2 ⁴⁵ "	16,8
29	93	380—390 ⁰	3 ¹⁵ "	17,1
33	92	370—380 ⁰	2 ⁴⁵ "	5,6
20	90	340—350 ⁰	2 ³⁰ "	1,4

Beim Versuch 24 ist die Zersetzung zu weit gegangen und hat eine reichliche Koksbildung zur Folge gehabt, während bei den Versuchen 20 und 33 der Zersetzungsprozess zu schwach gewesen ist, um die Petroleum-Fraktion zu bilden.

Was die Zeitfunktion betrifft, so hat eine einstündige Arbeitsdauer bei sonst gleichen Bedingungen eine merklich schwächere Ausbeute zur Folge, als eine dreistündige. Ein längeres Erhitzen (5 Stunden) verschlechtert die Ausbeute an Petroleum-Fraktion; offenbar infolge der Krackung.

Die folgenden Versuchsergebnisse erläutern das Gesagte.

Versuch	Anfangsdruck	Arbeits- temperatur	Arbeitsdauer	Petroleum-Fraktion in % % d. Kuker- sits
37	85 Kg/cm ²	400—410°C	1 Stunde	10,2%
28	98 "	400—410 ⁰	3 ¹⁵ "	18 %
38	84 "	400—410 ⁰	5 "	15,4 %
35	82 "	380—390 ⁰	1 "	5,1 %
29	93 "	380—390 ⁰	3 ¹⁵ "	17,1 %
36	86 "	380—390 ⁰	5 "	13,7 % (15,3%)

Der Einfluss des Anfangsdruckes des Wasserstoffs auf die Ergiebigkeit des Prozesses an Petroleum-Fraktion ist aus dem Folgenden ersichtlich:

Versuch	Anfangsdruck	Arbeits-temperatur	Arbeitsdauer	Petrol.-Frakt. in % % des Kukersits
34	0	400—410° C	2 ³⁰ St.	8,5%
31	47 kg/cm ²	"	3 ¹⁵ "	12,0%
32	52 kg/cm ²	"	3 ⁰⁰ "	13,1%
28	98 kg/cm ²	"	3 ¹⁵ "	18,0%

β. Eigenschaften der Petroleumfraktion. Die frische Petroleum-Fraktion ist ein honiggelbes Öl, dunkelt bald nach und wird undurchsichtig. Sie hat folgende Konstanten:

Sp. Gew. (Mohr-Westphal) 0,898/19°

Viskosität (m. Vogel-Ossag-Viskosimeter) 1,37E/16°

$$n_{20}^D = 1,4952$$

In 10⁰/₀-iger Natronlauge lösen sich im Mittel 13⁰/₀ der Fraktion.

Die mehrere Male mit 10⁰/₀-iger Natriumhydroxydlösung geschüttelte, mit ganz verdünnter Schwefelsäure und viel Wasser gewaschene, getrocknete und refraktionierte Petroleum-Fraktion ist ein gelbliches Öl, das mit der Zeit nachdunkelt und hellbraun wird. Es hat folgende Konstanten:

Spez. Gew. (Mohr-Westphal u. pyknometrisch) 0,8615

Viskosität (m. Vogel-Ossag-Apparat) 1,21E/16°

$$n_{19}^D = 1,4783$$

Ungesättigt (nach Kattwinkel) zu 32⁰/₀

Aromatisch (" ") " 8,5⁰/₀

Die Engler-Destillation der phenolfreien Fraktion ergab:

Fraktion Kp.	170—210° C/atm.	27 ccm.
"	" 210—240° "	31 "
"	" 240—270° "	28 "
"	" 270—300° "	11 "
		97 ccm

Bei 301° C füllte sich der Destillierkolben plötzlich mit weissen Dämpfen.

c. Der Rückstand.

Der Rückstand besteht aus dem mineralischen Anteil des Kukersits und dem nach Vakuumdestillation im Kolben ver-

bleibenden Bitumen, dem eventuel unzersetzten Pyrobitumen und dem während des Prozesses sich bildenden Koks. Der gewonnene Rückstand betrug von 152 bis 243 gr (aus 300 gr Kukersit), ermittelt durch die Differenz der Wägungen des leeren Destillierkolbens und des Kolbens nebst Rückstand nach der Destillation (siehe Rückstand, Tabelle 3). Der Rückstand des bei 400—410° C dargestellten Produkts machte 50—60% des Kukersits aus. Bei niedrigeren Temperaturen gelangte man zu höheren Werten, bis 81% des Kukersits.

Um die Bitumenmengen der Rückstände vergleichen zu können, habe ich sie in Prozenten ausgedrückt, die Prozente a) auf den Kukersit und b) auf die organische Substanz des verwendeten Kukersits bezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zu finden.

Für diese Berechnung brauchte ich nur den Rückstand in Grammen, den Bitumengehalt des Rückstands in Prozenten und den Prozentgehalt der organischen Substanz im Kukersit zu wissen.

Alle diese Werte sind ermittelt worden. Die beiden ersten sind in Tabelle 3 zu finden, der dritte beträgt 58,2.

Es sei hier auf die Methoden hingewiesen, wie die in Tabelle 3 unter „Rückstand“ stehenden Werte gefunden worden sind.

Die Spalte „Destillationsgrenze“ gibt die Temperaturen an, bis zu welchen mit dem Destillieren gegangen worden ist. Die bei diesen Temperaturen im Destillierkolben verbleibende Substanz bildet den Rückstand.

„Rückstand in Grammen“ ist einfach die Differenz der Wägungen des Destillierkolbens mit dem Rückstand und desselben ohne ihn.

Der „Bitumengehalt“ ist durch Benzolextraktion ermittelt worden. Zum Extrahieren wurden Rückstandsmengen von 3—4 gr genommen und dazu Extraktionshülsen mit Einlage verwendet. Zur Extraktion wurde der Graefe-Apparat benutzt, und die Prozedur dauerte wenigstens 16 Stunden (bis die Hülse völlig weiss wurde).

Das „Kohlendioxyd“ wurde im Baur-Apparate bestimmt. Für jede Bestimmung wurde 1—1,5 gr Rückstand genommen. Die Ablesungen hat man an einer Bürette gemacht, die in 0,1 ccm

Tabelle 6.
Bitumengehalt der Rückstände.

Versuch	Arbeits- temperatur in °C	Arbeits- dauer in Stunden	Anfangs- druck von H ₂ in kg/cm ²	Destillations- grenze	Rück- stand in gr	Bitumen in %% des Rückstands	Bitumen im Rückstande in gr	Bitumen in %% des Kukersits	Bitumen in %% d. org. Substanz
22	420—430	2 ⁴⁵	92	185 ⁰ C/10 mm	156	23,8	37,1	12,4	21,2
23	400—410	3 ⁰⁰	95	170 "	170	32,8	55,7	18,6	31,9
25	400—410	3 ⁰⁰	93	185 "	158	21,5	34,0	11,0	19,4
26	400—410	3 ¹⁵	93	175 "	159	27,4	43,5	14,5	24,9
27	400—410	3 ⁰⁰	87	175 "	173	35,8	62,0	20,3	35,2
28	400—410	3 ¹⁵	98	180 "	168	29,4	49,3	16,4	28,3
29	380—390	3 ¹⁵	93	185 "	183	31,9	58,3	19,4	33,4
30	420—430	2 ⁴⁵	96	170 "	152	20,8	31,6	10,5	18,1
32	400—410	3 ⁰⁰	52	170 "	179	—	—	—	—
33	370—380	2 ⁴⁵	92	185 "	243	—	—	—	—
34	400—410	2 ³⁰	0	170 "	183	15,1	27,6	9,2	15,8
35	380—390	1 ⁰⁰	82	170 "	241	51,5	124,0	41,4	71,0
36	380—390	5 ⁰⁰	86	170 "	191	38,6	73,6	24,6	42,2
37	400—410	1 ⁰⁰	85	170 "	207	43,1	89,2	29,7	51,1
38	400—410	5 ⁰⁰	84	170 "	174	35,6	61,8	20,6	35,2

eingeteilt war. Vor jeder CO_2 -Bestimmung ist die Feuchtigkeit des Rückstands ermittelt worden.

Die Bestimmungen der „Mineralasche“ führte man in einem elektrischen Tiegelofen aus. Für jede Bestimmung ist 1 gr Rückstand verwendet worden.

Der „Koks- oder Pyrobitumengehalt“ wurde als Differenz ermittelt. Wenn ein Rückstand a gr organische Substanz enthält und davon b gr mit Benzol extrahierbar sind, so ist der Koksgehalt = $a - b$ gr.

In bezug auf die Temperatur zeigt Tabelle 6, dass die bitumenreichsten Rückstände denjenigen Versuchen entstammen, die bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt worden sind. Man braucht nur die Ergebnisse der Versuche 35 und 37, oder 36 und 38 miteinander zu vergleichen, um zu sehen, dass der bei $380-390^\circ\text{C}$ gewonnene Rückstand viel bitumenreicher ist, als der bei $400-410^\circ\text{C}$ hergestellte. Hier findet man eine weitere Stütze für die Annahme, dass die pyrogen-entstandene Ursubstanz ein halbester hochmolekularer Körper ist und dass der Urteer und verschiedene Öle daraus durch Kracken herstellbar sind.

Die Wirkung der Zeit auf die Bitumenmenge des Rückstandes ist aus dem Vergleich der Versuche 35 und 36, oder 37 und 38 ersichtlich. Die Rückstände der Versuche, die bei kürzerer Arbeitsdauer vorgenommen wurden, sind bitumenreicher als diejenigen, die den Versuchen mit einer langen Arbeitsdauer entstammen. Natürlich darf die Reaktionsdauer nicht zu kurz sein.

Was den Anfangsdruck anbetrifft, so gehört der bitumenärmste Rückstand dem Versuch mit einem Anfangsdruck von 0 kg/cm^2 an.

Die Koksmenge im Rückstande ist ebenso abhängig von der Temperatur, dem Wasserstoffdruck und der Dauer des Zersetzungsprozesses. Die stärkste Koksbildung (20,4% des Rückstandes) ist beim Versuch 34 eingetreten, bei dem ohne Wasserstoffdruck gearbeitet wurde. Weiter haben sich bedeutende Koksmengen (6,9% des Rückstandes) bei dem bei $440-450^\circ\text{C}$ ausgeführten Versuch 24 gebildet. Die Ergebnisse über die Koksbildung sind in Tabelle 3 zu finden. Die in dieser Tabelle für die Versuche 20, 35 und 37 angegebenen Prozentsätze an Koks und

Pyrobitumen geben natürlich den Prozentsatz des unzersetzten Pyrobitumens an.

Man sieht, bei einer Reihe von Versuchen hat keine Koks-bildung stattgefunden (Versuche 21, 23, 28). Bei anderen hat sich nur sehr wenig — unter 1^o/_o — Koks gebildet (Versuche 27, 29, 30).

Es ist also gelungen, unter bestimmten Bedingungen die organische Substanz des Kukersits restlos in Bitumen zu verwandeln.

Was die Eigenschaften des unter Wasserstoffdruck hergestellten Kukersitbitumens angeht, so sind sie nicht näher untersucht worden. Im Rückstande des Versuches 38 wurde der Paraffingehalt nach gewöhnlicher technischer Methode bestimmt und 2,2^o/_o, auf das reine Bitumen bezogen, gefunden. Zum Vergleich sei hier erwähnt, dass das Pech der staatlichen Kohtla-Werke einen Paraffingehalt von 0,02^o/_o hat.

Die vollständige pyrogenetische Verflüssigung des Kukersits unter hohen Wasserstoffdrucken und die dabei auftretende Paraffinbildung im hochmolekularen Rückstandsbitumen liefern eine weitere Stütze für die Annahme, dass bei diesem Verfahren der molekulare Wasserstoff hydrierend wirkt.

Für einige Rückstandsproben sind Penetrationsbestimmungen gemacht worden. Weil der für die Versuche verwendete Kukersit nicht gleichmässig fein gemahlen war, ergaben die Bestimmungen schlecht übereinstimmende Werte. Für den Rückstand des Versuches 21 wurde bei 25° C als Penetration gefunden: 139, 101, 228, 94, 246.

Dem Bitumen sind nur die bis 170° C/10 mm Hg übergehenden Bestandteile entnommen worden. Es ist sehr weich, und der Rückstand kann nicht ohne weiteres als Asphalt Verwendung finden.

Der Rückstand des Versuches 33 ergab bei 25° C:

128, 134, 125, 128, 118, 118.

Der Rückstand des Versuches 25 ergab:

94, 35, 127, 77.

Den beiden letztgenannten Rückständen ist das Bitumen bis 185° C/10 mm Hg abdestilliert worden.

IV. Zusammenfassung.

1. Es ist gelungen, das Kukersitpyrobitumen durch thermale Zersetzung restlos in in Benzol lösliches Bitumen umzuwandeln. Dabei haben sich verhältnismässig gesättigte Verflüssigungsprodukte gebildet. Das Verhältnis der Kohlenstoffmenge zur Wasserstoffmenge im Kukersit ist gleich 8,3. Deshalb kann der Kukersit nur zur Bildung von stark ungesättigten Körpern den Anlass geben. Die Tatsache, dass bei Wasserstoffdruckerhitzung des Kukersits im Asphalt sich Paraffine gebildet haben, und die Möglichkeit, dass das Pyrobitumen sich restlos in Bitumen umwandelt, dienen zusammen mit den Ergebnissen der Druckkurven des Prozesses als Stützen für die Annahme, dass bei diesem Verfahren der molekulare Wasserstoff hydrierend wirkt.

2. Um durch Wasserstoffdruckerhitzung zu einem koks- und pyrobitumenfreien Bitumen zu gelangen, müssen beim Prozess in bezug auf Temperatur, Erhitzungsdauer und Wasserstoffdruck, unter welchem gearbeitet wird, bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Die Erhitzung des Kukersits auf 380—410° C während 2—3 Stunden unter einem Wasserstoffdruck von 250 kg/cm² wandelt das Pyrobitumen des Kukersits restlos in in Benzol lösliche Produkte um. Die Temperatur von 440—450° C ruft, unter sonst gleichen Bedingungen, eine starke Koksbildung hervor; bei einer Temperatur von 340—350° C aber geht die Bitumenbildung sehr langsam vor sich. Die thermale Zersetzung des Kukersits unter Wasserstoffdrucken, die unter 180 kg/cm² liegen, liefert bei 400—410° C in 3 Stunden ein koksreiches Verflüssigungsprodukt.

Die thermale Zersetzung des Pyrobitumens bei Temperaturen von 380—410° C unter einem Wasserstoffdruck von etwa 240 kg/cm² ist in 3 Stunden praktisch zu Ende. Eine einstündige Arbeitsdauer hat sich aber unter diesen Bedingungen als zu kurz herausgestellt.

Zwischen den Temperaturgebieten von 370—380° C und 380—390° C befindet sich ein Wendepunkt, bei welchem ein lebhaftes Kracken der Ursubstanz eintritt. Diejenigen Verflüssigungsprodukte, die bei einer Temperatur dargestellt sind, welche unter dieser Grenze liegt, sind benzinarm und asphaltreich, die bei einer höheren Arbeitstemperatur hergestellten

Produkte aber zeichnen sich durch eine gute Benzinergiebigkeit aus.

3. Das bei 400—410° C in drei Stunden unter einem Wasserstoffdruck von 250 kg/cm² hergestellte Verflüssigungsprodukt des Kukersits ergibt:

etwa 12% phenolfreie Naphtha-Fraktion (Kp. bis 170° C/atm.),
 „ 17% Petroleum-Fraktion (Kp. 60—170° C/10 mm Hg) und
 „ 20% Asphalt-Bitumen, die Prozente alle auf den Kukersit bezogen.

Fast die Hälfte der Naphtha-Fraktion (44,5%) geht nach Engler bei 60—120° C über, welche letztere Fraktion

9,3% ungesättigte Bestandteile und

3,8% aromatische Anteile enthält.

Die Petroleum-Fraktion enthält 13% Phenole,

ist zu 32% ungesättigt und

„ 8,5% aromatisch.

Die Engler-Destillation der phenolfreien Petroleum-Fraktion ergibt:

Fraktion mit Kp. 170—210° C	27 ccm
-----------------------------	--------

„ 210—240°	31 „
------------	------

„ 240—270°	28 „
------------	------

„ 270—300°	11 „
------------	------

4. In technischer Hinsicht ist es von grösster Wichtigkeit, eine vollständige Umwandlung des Kukersitpyrobitumens in Bitumen zu erreichen. Jede beträchtliche Koksbildung im Kukersitverflüssigungsprodukt bedeutet einen Verlust, weil es wegen des grossen Aschengehalts des Kukersits unmöglich ist, den gebildeten Koks auszunützen. Das koksfreie, hochmolekulare Kukersitbitumen aber kann, ungetrennt von den mineralischen Anteilen des Kukersits, als Asphalt Verwendung finden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Ölschieferforschungslaboratorium der Universität Tartu (Dorpat) ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Laboratoriums Herrn Prof. M. Wittlich und der Universitätsverwaltung für das freundliche Entgegenkommen und die kostenlose Überlassung des Laboratoriums und der Reagenzien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Extraktionen und Analysen der Asphalte, ebenso wie die Gasanalysen sind im Laboratorium der Staatlichen Schwelanlage in Kohtla-Järve ausgeführt worden, wofür ich dem Direktor Herrn K. Luts sehr verpflichtet bin.

Herrn N. Masing möchte ich für seine wertvolle Hilfe beim Temperaturregulieren bei den Zersetzungsversuchen bestens danken.

Der Direktion der Estländischen Staatlichen Brennschieferindustrie danke ich für die kostenlose Lieferung des Ausgangsmaterials.

Literaturangaben.

1. H. Abraham: Asphalts and allied substances. 1920.
2. Ralph H. McKee: Shale Oil 1925, S. 27.
3. P. N. Kogerman: The chemical composition of the Esthonian M.-Ordovician oil-bearing mineral „Kukersite“. Acta et Comm. Univ. Dorpatensis A III 6.
4. H. W. Klever und K. Mauch: Über den estländischen Ölschiefer „Kukersit“. 1927.
5. McKee and Lyder: The thermal decomposition of shales. Ind. & Eng. Chemistry 13 (1921).
6. J. B. Robertson: A chemical examination of the organic matter in oil shales. Proc. Royal Soc. Edinburgh 34, 190—201 (1914).
7. J. Kopwille m: Beitrag zur Untersuchung der estländischen Schieferöle.
8. Ralph H. McKee and Ralph T. Goodwin: A chemical examination of the organic matter in oil shales. Quarterly of the Colorado School of Mines, January, 1923.
9. M. Wittlich: Beitrag zur Untersuchung des Öles aus estländischem Ölschiefer. Acta et Comm. Universit. Dorpat. A. VI 9. Dorpat 1924.
10. M. Wittlich und S. Weshnjakow: Beitrag zur Kenntnis des estländischen Ölschiefers, genannt Kukersit. Acta et Comm. Universitat. Dorpatensis A III 7. Dorpat 1922.
11. K. Kattwinkel: Neue Schwefelsäuremethoden für die Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin. Brennstoff-Chemie, Heft 22, 15. Nov. 1927.