

st. A- 37421. —

Überreicht vom Verfasser

AUS DEM TECHNOLOGISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT TARTU
LEITER: PROFESSOR M. WITTLICH

**BEITRÄGE
ZUR KENNTNIS DES ESTLÄNDISCHEN
DICTYONEMASCHIEFERS**

VON

NATALIE RÄGO

TARTU (DORPAT) 1928

*Herrn Prof. G. Landesen
hochachtungsvoll
vom Verfasser.*

AUS DEM TECHNOLOGISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT TARTU
LEITER: PROFESSOR M. WITTLICH

**BEITRÄGE
ZUR KENNTNIS DES ESTLÄNDISCHEN
DICTYONEMASCHIEFERS**

VON

NATALIE RÄGO

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

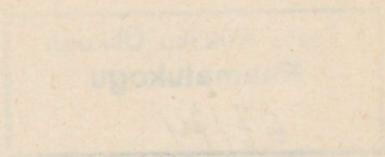
67/24

AUS DEM TECHNOLOGISCHEN LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT TARTU
LEITER: PROFESSOR W. WITLICH

BEITRÄGE
ZUR KENNNTNIS DES ESTLÄNDISCHEN
DICTYONEMASCHIEFERS

Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis (Dorpatensis) A XIII.9.

MATILIE RÄDO



i'200 07 1232

Einführung.

Der untersuchte Dictyonemaschiefer ist ein bitumentragender Tonschiefer. Er tritt hierzulande im nordestländischen Glint auf, der sich in westöstlicher Richtung von Paldiski (Baltischport) nach Narva erstreckt, dann über Jamburg weiter nach Russland und längs dem Ladoga-See weiter ostwärts bis an den Onega-See.

Nach den neuesten Angaben ^{1)*)} gehört der Dictyonemaschiefer zu den Übergangsschichten zwischen dem Kambrium und Ordovicium. Der Dictyonemaschiefer ist eine Flachwasserablagerung und sein Bitumen — das Produkt der Zersetzung der reichen Fauna des stagnierenden Wassers, bestehend aus Dictyonemaflabelliformen und Algen. Das Ablagerungsmaterial haben einige orthoklasreiche Gesteine geliefert. Die Mächtigkeit der Dictyonemaschicht in Estland schwankt zwischen 3 und 6 m.

Die ersten Literaturangaben über den Dictyonemaschiefer gehören in die vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts. Am meisten Förderung hat die Dictyonemaschieferforschung wohl von den Geologen erhalten; dem Chemiker bietet von den älteren Arbeiten am meisten Interesse die 1870 erschienene Arbeit von A. Kupffer ²⁾, von den neueren — die Arbeiten von H. v. Winkler ^{5) 6)}.

In den letzten Jahren hat die geologisch-geographische Erforschung dieser Schicht erhebliche Fortschritte gemacht ^{3) 4) 5) 6) 7)}.

Beschreibung der untersuchten Probe des Dictyonemaschiefers und des Ganges der Untersuchung.

1. Die untersuchte Probe des Gesteins stammte aus Mäeküla, einem Dorfe in der Nähe des Harku-Sees, 9 km west-

*) Diese Hinweise beziehen sich auf das am Ende der Arbeit abgedruckte Literaturverzeichnis.

wärts von Tallinna (Reval). Die Mächtigkeit der Dictyonemaschicht erreicht an diesem Orte rund 5 m.

Die Probe bestand aus flachen Stücken verschiedener Grösse. An der Oberfläche waren die Stücke graubräunlich, im Bruch von dunkelbrauner Farbe. An der Oberfläche einiger Stücke fanden sich zahlreiche Anhäufungen von Verwitterungsprodukten, ausserdem ab und zu gut ausgebildete Gipskriställchen. Die qualitative Prüfung der Verwitterungsprodukte zeigte, dass sie aus einem Gemisch von Eisenoxydhydrat, freiem Schwefel und Gips bestehen. An einigen Stücken des Schiefers fanden sich hübsche haselnussgrosse Gruppen von gelben glänzenden Pyritkriställchen. Auch im Bruch liessen sich schon mit blossem Auge recht regelmässig verteilte feine glänzende Schwefelkieskriställchen erkennen. Mit dem Zündholz lässt sich die Entzündung des Schiefers nicht hervorrufen; auf der Bunsenflamme aber, in einem Tiegel bis zur Entzündung erhitzt, brennt er von selbst weiter.

2. Eine Mittelprobe des Schiefers wurde zuerst nach den üblichen Methoden der Prüfung fester Brennstoffe untersucht, indem der Wassergehalt, das spez. Gewicht, die spez. Wärme, Koks und Asche bestimmt, die Elementaranalyse, inbegriffen Stickstoff und Schwefelbestimmungen, ausgeführt und der Heizwert des Schiefers ermittelt wurde. Weiter wurden Versuche gemacht das vorhandene Bitumen mit Benzol, Xylol und Aceton zu extrahieren, sowie das Bitumen vom Träger auf mechanischem Wege zu trennen. Auch über das radioaktive Verhalten des Dictyonemaschiefers wurden orientierende Versuche angestellt. Weiter wurde die Analyse des anorganischen Teiles gemacht und der wahre Gehalt an organischer Substanz berechnet. Schliesslich folgte die Destillation in der Fischer'schen Aluminiumretorte, die Untersuchung des erhaltenen Rohteers und des Schwelwassers nebst der fraktionierten Destillation des ersteren und die Bestimmung der wichtigsten Konstanten der Destillate.

Resultate der Untersuchungen.

In nachfolgender Tabelle I sind die wichtigsten Charakteristiken des Dictyonemaschiefers zusammengestellt.

Tabelle I.

Die wichtigsten Charakteristiken des Dictyonemaschiefers.

Bestimmung	I	II	III	Mittel	IV
1. Wassergehalt d. lufttrockenen Schiefers in %	2,01	2,10	2,07	2,06	2,00
2. Spez. Gewicht	2,18	2,20		2,19	
3. Spez. Wärme in $\frac{\text{cal}}{\text{gr}}$	0,231	0,230	0,230	0,230	0,228
4. Koks in %	87,12	87,03	87,12	87,09	
5. Asche in %	83,50	83,60	83,48	83,55	
6. Elementaranalyse des organischen Teiles in %	C ... 9,44 H ... 1,28	C ... 9,40 H ... 1,22		C ... 9,42 H ... 1,25	C ... 9,39 H ... 1,27
7. Stickstoffgehalt in %	0,65	0,65		0,65	
8. Schwefelgehalt in %	gesamt 2,80 anorgan. 2,46	2,81 2,38		2,80 2,42	
9. Heizwert in cal	oberer 1265 unterer	1256		1260 1110	1053
10. Benzol extrahiert in %	d. Schief. 0,26 d. Bitum. 1,69				
11. Xylol extrahiert in %	d. Schiefers 0,39 d. Bitumens 2,02				
12. Aceton extrahiert in %	d. Schief. 0,41 d. Bitum. 2,66				

Zu diesen Daten wäre folgendes zu bemerken.

Zu 1. Die Bestimmungen I, II und III des Wassergehaltes wurden durch Trocknen bei 110°, die Bestimmung IV durch Destillation mit Xylol ausgeführt.

Zu 2. Das spez. Gewicht wurde im Pyknometer für feste Körper ermittelt.

Zu 3. Unter I, II und III stehen die Resultate der Bestimmungen der spez. Wärme im Calorimeter, unter IV steht das Ergebnis der Bestimmung derselben Grösse im Dewar-Gefäss.

Zu 4. Die Verkokung wurde im Platintiegel nach der Methode von Muck ausgeführt.

Zu 5. Die Aschenbestimmung konnte entsprechend der Zusammensetzung des Schiefers durch blosses Veraschen im Platintiegel ausgeführt werden; die obere Temperaturschranke lag bei dunkler Rotglut; geglüht wurde bis zur Gewichtskonstanz. Die Veraschung dauerte ungefähr eine Stunde. Die Asche des Dictyonemaschiefers ist ein rosagelb gefärbtes Pulver.

Zu 6. Infolge der Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel wurde die Verbrennung im Luft- und Sauerstoffstrom, nach den von L. Gattermann⁸⁾ für diesen Fall angegebenen Vorschriften ausgeführt.

Zu 7. Die Bestimmung des Stickstoffes wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt.

Zu 8. Die Bestimmung des Gesamtschwefels des Dictyonemaschiefers geschah nach der Methode von Eschka, verbessert von Fresenius⁹⁾. Zur Bestimmung des anorganischen Schwefels wurde die Methode von Wibaut¹⁰⁾ angewandt. Diese Methode kann nicht zu den genauen Verfahren gezählt werden; aus diesem Grunde wurde nach der Ausführung der quantitativen Analyse des anorganischen Teiles der Gehalt an organisch-gebundenem Schwefel nochmals rechnerisch ermittelt, wie bei der Analyse (s. u.) näher ausgeführt wird.

Zu 9. Die Resultate I, II und III der Tabelle wurden durch Verbrennung des lufttrockenen Schiefers in der calorimetrischen Bombe erhalten. Bei der ersten Bestimmung wurde ohne besondere Kunstgriffe anzuwenden vollständige Verbrennung erzielt. Beim Wiederholen des Versuches stellten sich Schwierigkeiten ein; es gelang nicht eine Methode ausfindig zu machen, durch die eine vollständige Verbrennung gesichert würde. Auch die von W. Steuer¹¹⁾ für bituminöse Schiefer empfohlene Methode erwies sich beim Dictyonemaschiefer als ungeeignet. Nach der Verbrennung des Schiefers in der Bombe wurden die gebildete Kohlensäure und das Wasser bestimmt; die Resultate sind in der Tabelle I, Reihe 6, Kolumne IV angegeben.

Die Korrektur zur Erhaltung des unteren Heizwertes wurde wie folgt ausgeführt:

Korrektur für die Kondensationswärme des Wassers	0,1343 · 600 cal = 80,58 cal
Korrektur für die Bildungswärme der Salpetersäure	0,292 · 22,7 cal = 6,64 cal
Korrektur für die Bildungswärme der Schwefelsäure	2,80 · 22,5 cal = 63,00 cal
Die Gesamtkorrektur beträgt somit: 150,2 cal.	

Der unter IV angegebene Heizwert ist durch Berechnung nach der Formel von Dulong ermittelt. Der Unterschied zwischen

dem bei den Verbrennungen erhaltenen Mittel und dem unter IV angegebenen Werte beträgt 57 cal, oder ungefähr 5%.

Zu 10, 11, 12. Die Extraktionen wurden in einem Soxhletapparat in üblicher Weise ausgeführt.

13. Die Versuche das Bitumen von dem Träger durch Zentrifugieren in Chlorcalciumlösung oder in einem Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zu trennen führten zu keinen befriedigenden Resultaten.

14. Um eine Vorstellung über die radioaktiven Eigenschaften des Dictyonemaschiefers zu erhalten, wurde die Wirkung gleicher Mengen Kukersits, Dictyonemaschiefers, gewöhnlichen Sandes und sehr kleiner Mengen Urannitrats auf die Entladung des Elektrometers von Schmidt¹²⁾ beobachtet; die erhaltenen Resultate wurden graphisch dargestellt. Dabei stellte sich heraus, dass die Radioaktivität des Dictyonemaschiefers sehr unbedeutend ist und somit kein Grund zur näheren Untersuchung derselben vorliegt.

Resultate der Analyse des Dictyonemaschiefers.

1. Die quantitative Analyse der Schieferasche ergab folgende Werte:

Tabelle II.

Prozentuale Zusammensetzung der Asche des Dictyonemaschiefers.

Kieselsäure (SiO ₂)	65,00 ⁰ / ₀
Tonerde (Al ₂ O ₃)	15,43
Eisenoxyd (Fe ₂ O ₃)	5,98
Kalk (CaO)	0,73
Magnesia (MgO)	1,29
Kali (K ₂ O)	9,16
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,11
Schwefelsäure (SO ₃)	1,61
Summa	99,31 ⁰ / ₀
Fehlbetrag	0,69 ⁰ / ₀

2. Die quantitative Analyse des Schiefers ergab folgende Werte:

Tabelle III.

Prozentuale Zusammensetzung des Dictyonemaschiefers.

Kieselsäure (SiO_2)	54,32 %
Tonerde (Al_2O_3)	12,91
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0,22
Eisenoxydul (FeO)	1,61
Schwefelkies (FeS_2)	4,49
Kalk (CaO)	0,61
Magnesia (MgO)	1,08
Kali (K_2O)	7,66
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,14
Schwefelsäure (SO_3)	0,15
Schwefel, org. gebund. (S)	0,34
Konstitut. Wasser (H_2O)	1,36
Kohlenstoff (C)	9,41
Wasserstoff (H)	1,10
Stickstoff (N)	0,65
Sauerstoff (O)	3,82
Summa	99,87 %
Fehlbetrag	0,13 %

3. Die Verteilung des Schwefels im Dictyonemaschiefer liess sich zum Teil aus unmittelbaren Bestimmungen, zum Teil aus der Verteilung des Eisens im Schiefer rechnerisch ermitteln.

Tabelle IV.

Verteilung des Eisens im Dictyonemaschiefer in %.

Ferro Eisen in Oxyden	1,25 %
Ferrieisen in Oxyden	0,15
Eisen in Oxyden	1,40
Eisen im Schwefelkies	2,09
Gesamteisen	3,49 %

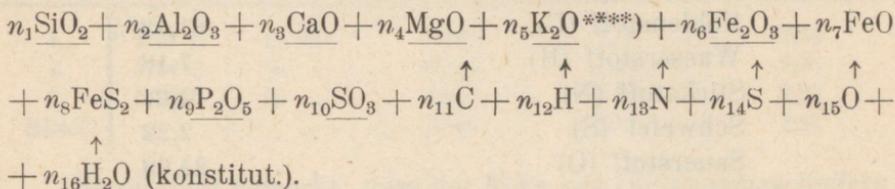
Tabelle V.

Verteilung des Schwefels im Dictyonemaschiefer in %.

Schwefelkiesschwefel	2,40% *)	} (**)
Sulfatschwefel	0,06	
Schwefel organisch gebunden	0,34	
Gesamtschwefel	<hr/> 2,80% ****)	

4. Berechnung des Gehaltes des Dictyonemaschiefers an organischer Substanz.

Als Grundlage der folgenden Erwägungen dient die Annahme, dass Silikate und Sulfate bei 750° C nicht übersteigender Temperatur unverändert bleiben, dass die Sulfide der Erdalkalien zu Sulfaten, Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydiert, das Schwefel-eisen zu Eisenoxyd und Schwefeldioxyd verbrannt und das Hydratwasser aus den Silikaten ausgetrieben wird. Die Ergebnisse der Analyse zeigen, dass bei 110° getrockneter Dictyonemaschiefer aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt ist:



Bei der Veraschung bleiben die unterstrichenen Bestandteile unverändert; die mit α bezeichneten Glieder entweichen in Form von gasförmigen Oxyden. Von dem Gesamtschwefel verbleibt in der Asche nur ein Teil als 1,61% SO_3 ; der Sauerstoff dieses Teiles stammt aus der Luft. Da die Asche kein Ferroeisen enthält, so muss für Pyriteisen und Eisenoxydul der Sauerstoff aus der Luft genommen werden. Auf Grund dieser Erwägungen können wir den wahren Gehalt des Dictyonemaschiefers an organischer Substanz mit Hilfe folgender Gegenüberstellung errechnen:

83,55 Asche = 100 Dict.-Schiefer — 9,41 C — 1,10 H — $x\text{O}_2$ —
 — 1,36 H_2O — 0,65 N — 2,80 S + 1,61 SO_3 + 0,90 O_2 auf Pyrit + 0,18 O_2
 auf Eisenoxydul.

*) Berechnet aus Schwefelkieseisen.

**) Als anorganischer Schwefel nach Wibaut bestimmt.

***) Nach Eschka bestimmt.

*****) In Silikaten.

Daraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt x der organischen Substanz des Schiefers zu 3,82 % O. Damit erhalten wir den Prozentgehalt des Schiefers an organischer Substanz, wie folgt:

Kohlenstoff (C)	9,41 %
Wasserstoff (H)	1,10
Stickstoff (N)	0,65
Schwefel (S)	0,34
Sauerstoff (O)	3,82
Summa	15,32 %

Über die Zusammensetzung des organischen Teiles des Schiefers unterrichtet die

Tabelle VI.

Prozentuale Zusammensetzung des organischen Teiles des Dictyonemaschiefers.

Kohlenstoff (C)	61,43 %
Wasserstoff (H)	7,18
Stickstoff (N)	4,24
Schwefel (S)	2,22
Sauerstoff (O)	24,93
Summa	100,00 %

5. Trennung der löslichen und unlöslichen Kieselsäure. Diese Trennung geschah nach der Methode von Lunge-Millberg¹³⁾, angepasst an die Zusammensetzung des Dictyonemaschiefers.

Gehalt des Schiefers an unlöslicher Kieselsäure 42,98 %.

Tonerde (Al ₂ O ₃) im Dictyonemaschiefer	12,91 %
Tonerde (Al ₂ O ₃) in unlöslichen Silikaten	4,99
Tonerde (Al ₂ O ₃) in löslichen Silikaten	7,92 %

Bei der Annahme, dass die Tonerde der löslichen Silikate der Tonsubstanz angehört, berechnet sich das konstitutionelle Wasser der Tonsubstanz zu 1,36 % H₂O, somit weiter:

Wasserstoff (H) als Resultat der Elementaranalyse	1,25 %
Wasserstoff (H) aus 1,36 % des Konstitutionswassers	0,15 %
Wasserstoff (H) aus der organischen Substanz des Schiefers	1,10 %

Schwelung des Dictyonemaschiefers und Untersuchung der Schwelprodukte.

1. Schwelung in der Fischer'schen Retorte.

Die Schwelung des Dictyonemaschiefers fand unter folgenden Bedingungen statt: Schwelapparat — Aluminiumschwelapparat nach Fischer; Atmosphärendruck; Temperatur — bis 575°C, gemessen mit Platiniridium-Thermoelement und entsprechend geeichtem Voltmeter; die Vorlage wurde mit Schnee- oder Eiswasser gekühlt; die Retorte mit einem Teclubrenner geheizt; um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurde die Temperatur möglichst rasch erhöht. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VII.

Versuch	Höchste Temperatur	Dauer der Destillation	Koksausbeute in %	Destillat (Teer + Wasser) in %	Entweichende Gase in %
1.	575° C	40 Min.	89,50	7,76	2,74
2.	575° C	35 „	89,44	7,78	2,78
3.	575° C	30 „	89,40	7,68	2,92
Mittel			89,45	7,74	2,81

Es sei hier bemerkt, dass der Koks des Dictyonemaschiefers ein schwarzes nicht gesintertes Pulver darstellt; der Teer ist von dunkelbrauner Farbe, dünnflüssig und von sehr unangenehmem Geruch, der an Mercaptane erinnert.

2. Die Resultate der Untersuchung des Rohteers sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle VIII.

Die wichtigsten Konstanten des Rohteers.

Wassergehalt	56,2%	
Für den wasserfreien Teer wurde gefunden:		
Spez. Gewicht bei 20,5° C .	0,9867	
Schwefelgehalt	4,01%	
Basengehalt	1,87%	} *)
Säuregehalt	1,52%	
Phenolgehalt	3,95%	

*) Isoliert und gewogen nach Hold e.

Die Destillation des Teers in einer tubulierten Glasretorte ergab folgende Resultate:

Rohöl . . .	86,20%
Rückstand . .	12,30
Verluste . . .	1,50
Summa	100,00%

3. Für das Schwelwasser ergab sich:

Spez. Gewicht bei 20,5° C . . .	1,0085
Schwefelgehalt in %	0,43
Gesamtammoniakgehalt in % . . .	0,68

Der Koks enthielt 0,77% S.

4. Die Verteilung des Schwefels in den Schwelprodukten.

Aus dem Schwefelgehalt des Teeres, des Kokes und des Schwelwassers und von deren Ausbeuten ergibt sich für den Schwefel folgende Verteilung:

Es bleiben im Koks	0,69%
Gehen in d. Schwelwasser über	0,02
Gehen in d. Teer über	0,14
Entweichen mit d. Schwelgas	1,95
Gesamtschwefel im Schiefer	2,80%

5. Die Untersuchung des Rohöls ergab folgende Werte:

Das spez. Gewicht bei 20,5° C	0,9484	
Viskosität bei 16,0° C	{ spez.	6,89
	{ absol.	0,0689
	{ in Englergraden	1,99
Saure Bestandteile in % *)	{ Phenole	3,21
	{ Karbonsäuren	2,82
	{ insgesamt	6,03 **)

Verlust bei d. Reinigung mit konz. H₂SO₄ in %: 52,7.

6. Fraktionierte Destillation und Untersuchung der Fraktionen.

*) Isoliert und gewogen nach Holde.

***) Die Differenzenmethode von Lazar ergab 6,6%.

Die fraktionierte Destillation wurde nach den üblichen Vorschriften in der Standardapparatur von Engler-Ubbelohde durchgeführt. Die Resultate stehen in der

Tabelle IX.

Temperatur	Erhaltene Fraktionen in %	Spez. Gew. bei 21° C	Brechungs-exponent bei 21° C	Verlust bei Behandlung mit Natronlauge in %	Verlust bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure in %
bis 150°	6,9	0,7981	1,4516	5,1	31,4
150°—200°	15,4	0,8616	1,4777	6,2	57,1
200°—250°	10,8	0,9128	1,5028	9,2	43,2
250°—300°	16,2	0,9504	1,5272	11,4	60,0
300°—350°	31,4	0,9968	—	—	—
Rückstand	19,2	—	—	—	—
	99,9 %				

Siedebeginn 82° C.

Unmittelbar nach der Destillation war die 1-te Fraktion fast farblos und klar; die 2-te — schwach gelb, etwas trübe; die 3-te — bräunlich (hell), stärker trübe; die 4-te — bräunlich, noch stärker trübe; die 5-te — rötlichbraun, aber klarer als die vorige.

Die Fraktionen wurden in Flaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln im Dunkeln aufbewahrt. Trotzdem änderten sie mit der Zeit ihre Farbe. Die anfangs farblose 1-te Fraktion war nach 48 Stunden bereits tief gelb und die übrigen waren rotbraun, dabei die 4-te und die 5-te ganz dunkel. Die mit konz. Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Fraktionen waren farblos und durchsichtig und erhielten sich so im Laufe von 2 Wochen.

Die Untersuchungsergebnisse lassen zurzeit eine technologische Ausbeutung des Dictyonemaschiefers als ein ziemlich aussichtsloses Beginnen erscheinen.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Professor M. Wittlich herzlich zu danken für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse an ihrem Werden.

Literaturverzeichnis.

1. Bekker, H., Ülevaade Eesti ordoviitsiumi ja siluuri kohta käivatest uurimistest. „Loodus“ 1922, nr. 3—4. Tartu.
2. Kupffer, A., Ueber die chemische Constitution der baltisch-silurischen Schichten. Archiv f. Naturk. Liv-, Est- u. Kurlands, 1. Serie, Bd. V, S. 69—194. 1870.
3. Siehe 1.
4. Tamme Kann, A., Eesti diktüoneema-kihi uurimine. Tartu. 1924.
5. v. Winkler, H., Eestimaa geoloogia. Tallinn. 1922.
6. v. Winkler, H., Ueber Umfang und Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze. Mitteil. Geol. Inst. Greifswald III. 1921.
7. Bekker, H., The Kukers Stage of the Ordovician Rocks of NE Estonia. Acta et Comment. Univ. Dorpat. A II 1. 1921.
8. Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers, S. 104.
9. Holliger, M., Ztschr. f. angew. Chemie, Bd. 22, S. 436. 1909. Eschka, Ztschr. f. anal. Chemie, Jg. 13, S. 344. 1874. Fresenius, Ztschr. f. anal. Chemie, Jg. 17, S. 497. 1878.
10. Wibaut, J., Brennstoffchemie, Bd. 3, S. 273. 1922.
11. Steuer, W., Brennstoffchemie, Bd. 7, S. 375. 1926.
12. Stähler, Handbuch d. Arbeitsmethoden i. d. anorg. Chemie, Bd. 3 (1914), S. 1094.
13. Lunge-Millberg, Ztschr. f. angew. Chemie, Jg. 10, S. 393 u. 425. 1897.

Est A-3742