

Kapitel II.

Der normale Schiefer und sein Verwitterungsprozess.

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

In beiden Beziehungen bietet die Geschichte der diesbezüglichen Nachforschungen recht viel Interessantes. Im XIX. Jahrhundert wurden scharf zwei Typen von Kukersit unterschieden: der eine Typus, ein ausserordentlich reicher Schiefer, mit einem Gehalt von 80% an organischer Substanz, wurde in den 60er Jahren beim Dorfe Wanamöls gefunden und vom Akademiker Helmersen beschrieben; der andere — von der Fundstätte Kukersit stammend — ist der jetzt allgemein bekannte Kukersit, mit einem Gehalt von 50% organischer Substanz, der in den 70er Jahren von Schamarin eingehend studiert worden ist.

Im XX. Jahrhundert wurde durch die Arbeiten von Fokin und vieler anderer Forscher eine bunte Reihe von Kukersitarten mit stark auseinandergeschiedenen Eigenschaften beschrieben. Fokin isolierte eine reine organische Substanz mit einem bedeutend höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (73% C, 9% H) als Schamarin¹⁾ (70% C, 7% H). Die Mitarbeiter von Winkler beschreiben einen Kukersit mit stark vermindertem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt (61% C). Je mehr sich Forschungsmaterial ansammelte, um so mehr begannen die Angaben über Aschengehalt und Feuchtigkeit zu divergieren. Kurz, der Kukersit schien, je näher man ihn kennenlernte, um so unbeständiger und veränderlicher in seinen Eigenschaften zu sein. Es ist daher kein Wunder, dass, als dieses ungeordnete, bunte Material gegen Ende des Weltkrieges in die Hände deutscher Forscher geriet und als deren selbständige Untersuchungen dasselbe bunte, widerspruchsvolle Resultat ergeben hatten, die Ansicht aufkam, der Kukersit sei sowohl in chemischer Beziehung als auch hinsichtlich der Art seiner Lagerstätten stark veränderlich und unsicher (Anmicht von Dr. Gaebert über die linsenartigen Ablagerungen).

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

¹⁾ Cand. Schamarin, Chem. Untera. d. Brandschiefers von Kukersit.

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

Schicht	A	B	C	D	E	F
	I.	V.	VII.	IX.	XI.	XII.
	%	%	%	%	%	%
H ₂ O	3,1	1,3	2,7	2,1	2,5	2,3
C	35,6	37,5	35,9	25,4	37,4	34,1
H	4,2	4,5	4,2	3,1	4,4	4,1
O	9,9	9,6	10,1	7,1	9,6	9,2
N	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
S	0,7	1,5	0,6	0,4	0,8	0,5
CO ₂	10,3	13,1	8,6	10,4	9,4	12,3
SiO ₂	15,3	9,4	18,0	26,4	14,7	14,4
Fe ₂ O ₃	1,3	2,9	2,0	1,9	1,8	2,0
Al ₂ O ₃	4,0	2,1	4,0	4,6	4,1	3,5
CaO	13,3	16,8	11,9	13,8	12,6	15,6
MgO	0,6	0,5	0,9	1,4	0,7	0,6
K ₂ O+Na ₂ O	1,9	1,2	1,9	3,1	2,3	2,0
	100,3	100,5	100,2	99,8	100,4	100,0

In der organischen Substanz:

C	71,5	72,4	71,3	71,1	72,4	71,6
H	8,4	8,7	8,4	8,6	8,5	8,6
O	19,9	18,7	20,1	20,0	18,9	19,6
N	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2

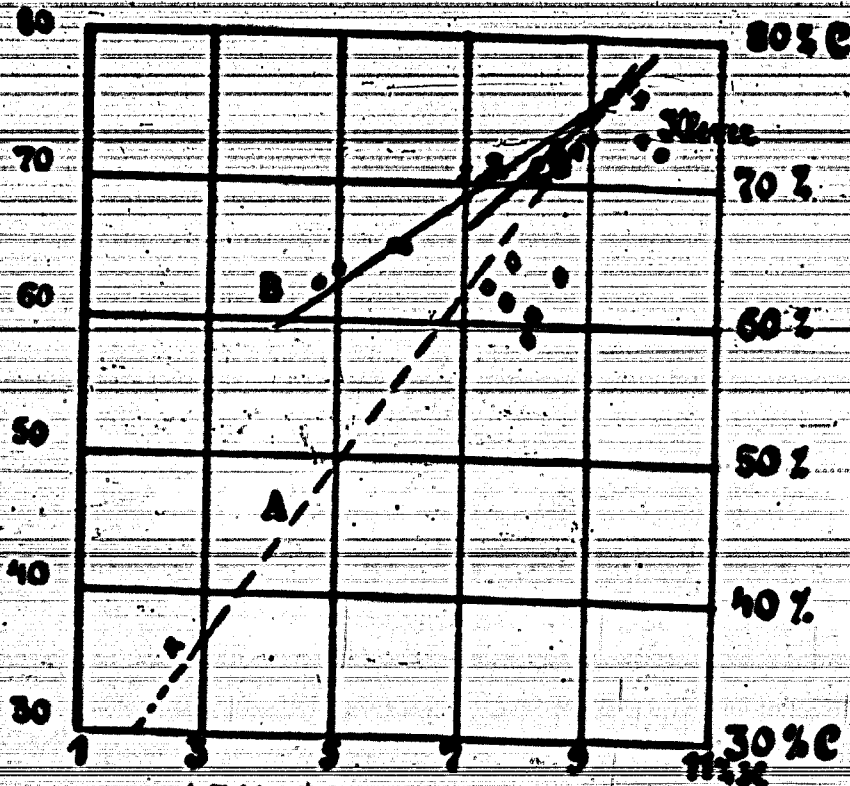
In dieser neuen Periode einer eingehenderen Untersuchung des Schiefers hörte man auf, diesen als einheitlichen Stoff zu betrachten und studierte ihn nun in seinen Repräsentanten aus den einzelnen Schichten.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Der Verwitterungsprozess.

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

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

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

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

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

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

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

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

war der Schiefer wohl von einer über 3 Meter starken Kalksteinschicht bedeckt, jedoch waren diese Kalksteinschichten stark gestört, zusammengedrückt, verschoben und zum Teil sogar vertikal aufgerichtet worden. Die am höchsten gelegene Schicht E ist, obgleich noch fest, doch deutlich ausgelaugt. An mineralischer Asche enthält sie nur 18%.

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

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

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

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

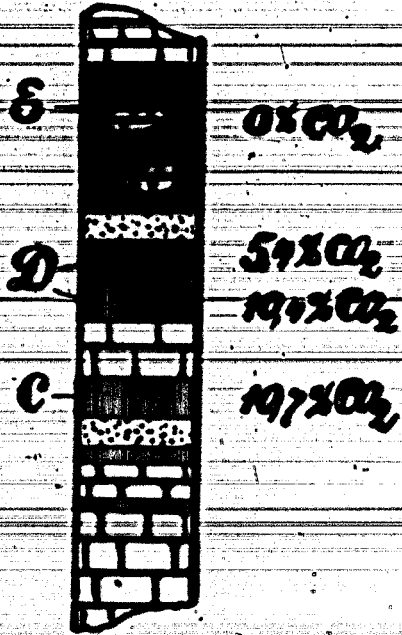


Abb. 11. Der CO_2 -Gehalt in den Schieferschichten von Wanamöis.

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

In einem „Doppelkalk“, der einer Auslaugung unterworfen gewesen war, hat man, z. B., folgenden verminderten Gehalt an kohlen-saurem Kalk gefunden:

CO ₂	35,5%	32,1%
CaCO ₃	80,6%	73,0%

Es wäre ein Irrtum anzunehmen, dass der geringere CO₂-Gehalt des Doppelkalkes durch eine Ungleichartigkeit des ursprünglichen Steines zu erklären sei; der Doppelkalk ist auf dem ganzen Gebiet des Schiefervorkommens vorhanden, er erstreckt sich Hunderte von Kilometern weit mit der gleichen Mächtigkeit und hat überall die Eigenschaft, sich zuerst genau in der Mitte zu spalten. Es müssen daher die Abweichungen in seiner Zusammensetzung nicht unterschiedlichen Ablagerungen, sondern äusseren Einflüssen zugeschrieben werden.

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

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

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

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

	Schicht E	Schicht B
	%	%
SiO ₂	30,8	28,8
Fe ₂ O ₃	5,5	7,2
Al ₂ O ₃	10,7	6,8
CaO	40,1	42,9
SO ₃	7,9	9,3
MgO	1,5	1,8
K ₂ O + Na ₂ O	3,7	3,6
	100,2	100,4

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

	Analyse der I ^a Sorte	Analyse der III. Sorte	
	%	%	
SiO ₂ {	in HCl löslich	18,0	17,7
	in HCl unlöslich	—	—
Summe der SiO ₂	38,5	50,7	
Fe ₂ O ₃	6,3	6,8	
Al ₂ O ₃	6,5	6,6	
CaO	39,6	28,7	
SO ₃	6,0	3,6	
MgO	1,1	1,0	
K ₂ O + Na ₂ O	2,1	2,8	
	100,1	100,2	

Die Anlagerung des CaCO₃ und die Anreicherung an unlöslicher SiO₂ tritt bei der III. Sorte deutlicher in Erscheinung.

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

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

Glühverlust	0%	0%	0%	0%
SiO ₂	47,8 „	44,1 „	44,6 „	47,7 „
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	18,2 „	15,3 „	16,9 „	17,0 „
CaO	27,9 „	33,8 „	32,2 „	31,9 „
MgO	1,3 „	1,2 „	1,7 „	1,5 „

Die Asche wurde durch Schmelzen mit KNaCO₃ abgeschlossen. Der Gehalt an SO₃ war für das Werk nicht von Bedeutung und daher nicht mit bestimmt worden.

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

Wir wollen noch bemerken, dass gegenwärtig beim Tiefbau die Zusammensetzung der feinen III. Sorte sich bedeutend verändert hat. Das ist nicht mehr der frühere weiche, lehmige Schiefer, der durch Verwitterung morsch und weich geworden, dann von den gröberen Stücken beim Brechen, Sieben und Verladen abgebröckelt war. Der feine Schiefer aus dem Tiefbau braucht überhaupt nicht verwittert zu sein, er ist ja bloß durch die Sprengung in kleine Stücke zersplitterter normaler Schiefer. Nur ein Teil von ihm verdankt seine Entstehung den alten Ursachen, da eine gewisse Verwitterung auch unter der Erde stattfindet, wenn die Deckschicht schwach oder zerklüftet ist. Dem veränderten Gewinnungsort entsprechend ist im feinen Schiefer aus dem Tiefbau der Gehalt an CO₂ gewachsen, einerseits der verminderten Auslaugung wegen, andererseits wegen der Beimengung kleiner Kalksteinsplitter, die beim Sprengen entstehen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Veraschungsanalyse der gefundenen Probe:

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

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

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

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

Auf Grund des Obenangeführten können wir folgenden wichtigen Grundsatz formulieren:

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

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



Abb. 12. Durch Oxydation bedingte Farbenveränderung des Schiefers.

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

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

gen dieses Gemisch in seine Teile zu zerlegen, wenn auch Ansätze dazu vorhanden sind. So weist Fokin¹⁾ darauf hin, dass es ihm durch Schlämmen gelungen sei, zwei Substanzen von verschiedener Zusammensetzung zu erhalten:

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

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

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

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

Die Isolierung der reinen organischen Substanz des Kukerits wurde von Fokin, Narbut²⁾ und Schneider durch Zersetzung des mineralischen Teils mit Hilfe von starken Säuren — HCl und H₂F₂ — bei gewöhnlicher T° und unter Erwärmung durchgeführt. Diese Methode hat einen grossen Nachteil: die starken Säuren wirken auf die organische Masse ein, was schon durch die Veränderung der Farbe zu erkennen ist, — die hellbraune Kakao-Farbe geht in eine dunkelbraune Schokoladenfarbe über. Hinsichtlich der Verminderung des Aschengehaltes sind die Resultate gut. Es wurde ein Aschengehalt von 1—3% erreicht. Durch eine geringe Veränderung dieser Methode gelangten wir bis zu einem Aschengehalt von 0,9%. Anstatt Salzsäure wandten wir eine 5%ige Salpetersäure an. Später verliessen wir die Methode der chemischen Eingriffe und

¹⁾ Гопсуд Купнас, 1913.

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

ersetzen sie durch die mechanische Trennung mit Hilfe von schweren Flüssigkeiten¹⁾).

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

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

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

¹⁾ K. Lutz, Brennstoff-Chemie, 1923.

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

Elementaranalysen der Brennschieferschichten.

Proben aus Kohtla-Järve.

Schicht	Unteres bituminöses Kalkstein		Oberes bituminöses Kalkstein		E		
	A	B	B/C	D	D/E	E	
	%	%	%	%	%	%	
C	77.49	76.25	77.56	76.47	76.87	76.65	76.93
H	9.13	9.10	9.42	9.20	9.32	9.20	9.30
S	1.78	1.58	1.75	1.87	2.01	2.04	2.22
Cl	0.68	0.50	11.27	0.64	0.63	12.11	0.54
O + N	10.92	12.57		11.82	11.17		11.01
Aschengehalt in der angereicherten Probe	7.77	5.09	6.56	6.27	6.07	9.08	3.19
Aschengehalt im Brennschiefer							
CO ₂	11.7	8.9	37.0	10.7	11.5	36.2	5.7
Mineralasche	41.3	33.3	54.4	41.7	47.3	54.0	30.3
Gesamtasche	53.0	42.2	91.4	52.4	58.8	90.2	36.0

Proben aus Wanamöls:

Aus dem Bohrloch „Kokoloki“:

	D		E	
	%	%	B ¹⁾	E
	%	%	%	%
C	77.13	76.74	75.85	77.21
H	9.28	9.23	8.72	9.22
S	1.86	2.41	15.43	2.01
O + N	11.73	11.62		11.56
Aschengehalt in der angereicherten Probe	14.09	6.78	7.10	9.76
Aschengehalt im Brennschiefer: CO ₂	13.0	10.1	9.0	12.9
Mineralasche	46.1	32.2	37.0	40.1
Gesamtasche	59.1	42.3	46.0	53.0

Zu diesen Angaben sei noch folgendes bemerkt:

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

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

besserung der üblichen Analysemethoden abgaben. Es stellte sich heraus, dass in Proben, welche nach der kalten Behandlung mit HCl keine Kohlensäure hätten enthalten dürfen, bis zu 0,5% CO₂ enthalten war; weiter, dass der Rest im Verbrennungsschiffchen immer um etwa 1% grösser war, als der eigentliche Rückstand im Tiegel. Endlich bedurfte die veränderliche Hygrokapazität einer Korrektur. Nach Vornahme aller dieser Korrekturen näherten sich die einzelnen Werte der obenangeführten Tabelle noch mehr, und ergaben eine für den gesamten unverwitterten Schiefer gemeinsame Zusammensetzung.

Die mittlere Zusammensetzung des normalen reinen Kukersits ist die folgende:

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

Dieser Zusammensetzung entspricht ungefähr die empirische Formel (C₈H₁₀O) n. Hier wäre C = 76,4%, H = 9,10%; O = 14,4% — was der tatsächlichen Zusammensetzung sehr nahe kommen dürfte. Diese Formel ist natürlich nur ein Schema, denn der Kukersit ist ja kein chemisches Individuum, aber sie gibt uns ein Bild vom zahlenmässigen Verhältnis der Atome. Im schottischen Schiefer kann die Zusammensetzung der reinen organischen Substanz durch die empirische Formel (C₆H₁₀O)¹⁾ ausgedrückt werden. Das Verhältnis des Kohlenstoffes zum Wasserstoff ist im Kukersit 8,4 : 1, im schottischen Schiefer ist es 7 : 1, letzterer ist also reicher an Wasserstoff. Seiner Zusammensetzung nach passt der Kukersit gut in die Gruppe der paläozoischen Sapropelite, welche nach Engler²⁾ 75—83% C und 7,5—10% H enthalten. Auf Grund der früheren unvollkommenen Elementaranalysen wurde von L. Rüger angenommen, dass der Kukersit wegen seines geringen Kohlenstoffgehalts (70%) eine Ausnahme innerhalb der entsprechenden Gruppe bilde³⁾.

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

C...80,5% H...12—13% N...0,5—2% O...5—6% S...0,2—0,3%
C...73,0% H...10,62% O...16,3%

²⁾ Engler-Höfer. „Das Erdöl“ Bd. I.

³⁾ L. Rüger. „Die Ergebn. neuer Untera. u. d. estl. Kukersit“. Geol. Runda., XVII. 33.

Aus der obigen Tabelle ist zu ersehen, dass mit Ausnahme des Schwefels, bei dem die Schwankungen bis 0,6% betragen, die übrigen Elemente nur geringe Schwankungen aufweisen. Der Stickstoff wurde in einer Einzelprobe nach der von Klover und Mauch¹⁾ vorgeschlagenen Methode bestimmt, — es wurden 0,5% gefunden. Überraschend ist der hohe Chlorgehalt des Kukersits. Die Bestimmung des Chlors wurde im Verbrennungs-Ofen nach Dennstedt ausgeführt.

Der Heizwert und die Verbrennungswärme des reinen Kukersits.

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

Zwecks Anreicherung wurden die zerkleinerten Proben in einer Chlorkalkiumlösung mit dem spez. Gewicht 1,06—1,07 zentrifugiert. Darauf wurden sie mit einer 5%igen Salzsäurelösung behandelt und dann bis zum Verschwinden des Cl-Ions mit Wasser gewaschen. Der Rest an CO₂ wurde gewichtsanalytisch nach Finkener bestimmt. Die mineralische Asche wurde durch Verbrennen im Tiegel ermittelt. Das hygroskopische Wasser wurde durch Trocknen im Vakuum-Exsikkator bei 60° bestimmt. Um ein Zerstäuben der Probe während der Sauerstoffzuführung in die Bombe zu vermeiden, wurde das Pulver in einem Zellulosestückchen untergebracht, dessen Heizwert vorher ermittelt worden war. Weitere Einzelheiten über die Technik der Verbrennung und die Korrekturen finden sich im Kapitel über die Analyse.

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

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

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

¹⁾ H. Klover und K. Mauch. Über den estl. Kukersit, 1927.

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

Die Verbrennungswärme der Reinsubstanz.

Schichten aus der unter- irdischen Grube „Käva“	In der Trocken- substanz %	In d. ver- brannten Probe %	Verbren- nungswärme			Bemerkun- gen
			cal/g	von 1 g der Pro- be	von 1 g Rein- substanz	
A	H ₂ O 0,0	1,23				
	CO ₂ 11,7	0,37	8084	8898	8902	
	Min. Asche 41,3	7,77				
	53,0	9,37				
B	H ₂ O 0,0	0,31				Karbonate anstatt der 10% Salz- säure mit Essigsäure entfernt.
	CO ₂ 9,55	0,50	7746	8896	8901	
	Min. Asche 34,84	12,12				
	44,39	12,93				
D/E bituminöser Kalkstein	H ₂ O 0,0	1,20				
	CO ₂ 36,2	0,61	7944	8915	8921	
	Min. Asche 54,0	9,08				
	90,2	10,89				
E	H ₂ O 0,0	1,09				
	CO ₂ 5,7	0,52	8470	8897	8902	
	Min. Asche 30,3	3,19				
	36,0	4,80				
D aus Wana- möis	H ₂ O 0,0	1,35				
	CO ₂ 13,0	0,54	7468	8888	8897	
	Min. Asche 46,1	14,09				
	59,1	15,98				
Im Mittel			8899	8904		

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

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

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

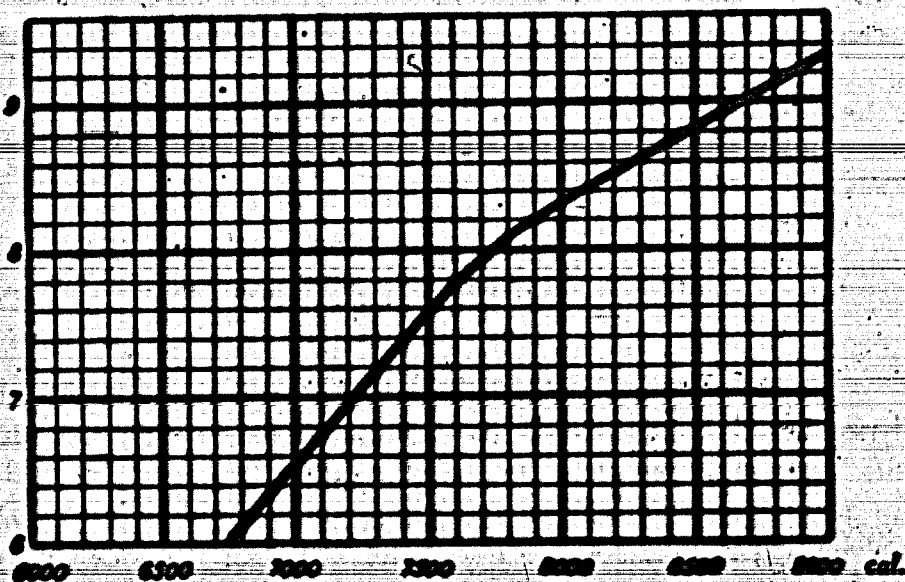


Abb. 13. Graphische Darstellung der Tabellenresultate zur Ermittlung des Wasserstoffgehaltes in verwittertem Kohlenit.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Vergleichen wir wieder die analytischen Resultate mit den errechneten:

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

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

$$C = 0,00452 Q + 36,4$$

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

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

$$C = 0,005 Q + 32,5$$

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

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

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

$$Q = 200 C - 6500$$

ausgedrückt wird.

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

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

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

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

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

CO ₂	0,24%	C	72,87%
Miner. Asche	0,56%	H	9,34%
H ₂ O	0,33%	(O + S + Cl + N)	18,79%
			100,00%
Die Verbrennungswärme der Probe			7246 cal/g
Die Verbrennungswärme der Reinsubstanz			8062 cal/g

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

Die beiden letzten Annahmen sind nicht richtig. Der Kukersit ist tatsächlich der oxydierenden Einwirkung der Luft gegenüber sehr widerstandsfähig. Verfasser hat eine Menge Proben von reinem Kukersit in den Händen gehabt und konnte erst nach mehreren Jahren eine geringe Veränderung ihres Farbtones feststellen. Ein schnelles Nachdunkeln hat er nur bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure beobachtet. Um ein objektives Urteil über die Geschwindigkeit der Verwitterung unter Bedingungen, wie sie im Laboratorium herrschen, zu gewinnen, wurden Verbrennungen der Substanz in Zeitintervallen von drei Jahren ausgeführt. Dabei erwies sich, dass die Verbrennungswärme der Reinsubstanz von 8918 cal/g auf 8659 gesunken war, was einem Oxydationsgrad von 2,9% entspricht. In einer anderen Probe verminderte sich die Verbrennungswärme von 8682 auf 8595 cal, oder um rund 1% im Laufe eines Jahres¹⁾.

¹⁾ K. Lutz, „Zur Frage der Beständigkeit des Kukersits.“ Chem. Zeit. 1932, 721.

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

Die künstliche Oxydation bei erhöhter Temperatur.

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

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

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

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

Die ungefähre Verminderung des Wasserstoffgehaltes betrug etwa 0,003% pro Stunde, die der Ölausbeute 0,08%.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass eine 1-Stündige Erwärmung bei 105° keine wesentlichen Veränderungen hervorruft.

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

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

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

Fr. Fischer¹⁾ gibt einen Vergleich der Ölausbeute aus Braunkohle von Schwandorf und Kain:

Ölausbeute: aus — frischer Kohle — nach 14 Tagen — nach d. Trocknen bei 105° an der Luft

		%	%	%
Kohle	Schwandorf	16	13	6,5
"	Kain	15	11	8,5

Strache — Lant (Chemie der Kohle) führt für Steinkohle folgendes an: Eine Kohle verlor nach 9monatl. Aufbewahren in einer mit Luft gefüllten Flasche 0,8—1,4% ihrer Verbrennungswärme. Eine Gaskohle verminderte nach 1½jährigem Aufbewahren ihre Verbrennungswärme von 6003 auf 6081 cal, d. h. um 7,8%. Nach K. Peters (Zeit. f. ang. Chemie 1933, 498) zeigte eine Fettkohle nach dem Erwärmen bei 110° an der Luft in 6 Wochen eine Gewichtszunahme von 7% und eine Heizwertverminderung bis zu 21%.

Die Gewichtsveränderung des Schiefers beim Trocknen hat Kogerman²⁾ systematisch untersucht. Wir bringen hier nach Kogerman eine graphische Darstellung der Gewichtsveränderung beim Erwärmen an der Luft und im Kohlensäurestrom. Aus der graphischen Darstellung Abb. 14 ist zu ersehen, dass die Gewichtsverluste an der Luft und im inerten Gase bis 105° fast gleich gross sind. Grössere Gewichtsverluste traten erst bei Temperaturen über 150° ein. Die Schlussfolgerung von Kogerman, dass die Verluste unterhalb 150° an der Luft durch Gasaustritt entstünden, scheint uns nicht ganz richtig zu sein. Die aufgezzeichneten Kurven zeigen vielmehr den Gang der Verdunstung des hygroskopischen Wassers, das in jedem lufttrocknen Schie-

¹⁾ Gesammelte Abhandlungen, Bd. A

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

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

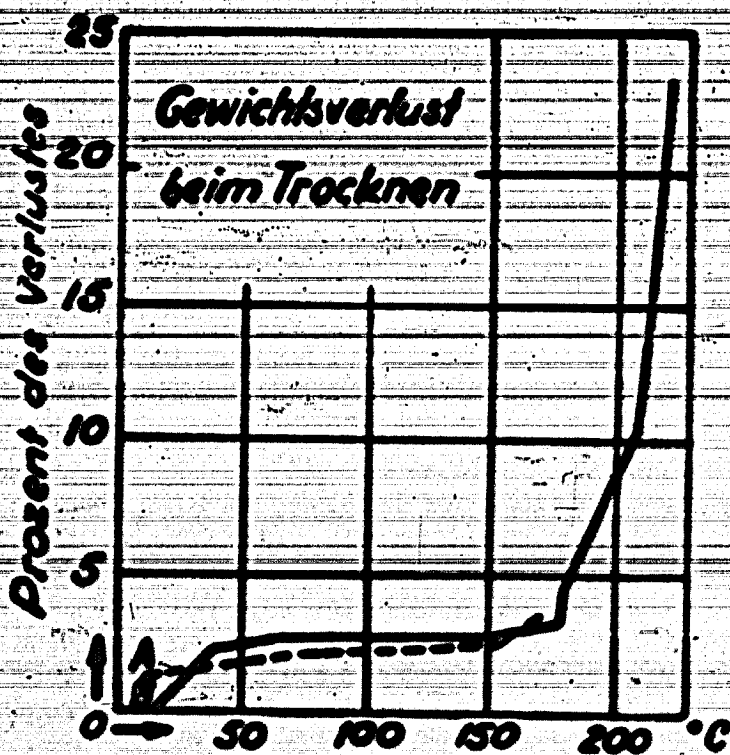


Abb. 14. Gewichtsveränderung des Schiefers beim Trocknen:
A — im Kohlensäurestrom; B — an der Luft.

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

Da das Vorhandensein von in der Wärme Wasser abspaltenden Silikaten zu Fehlresultaten führen könnte, wurde ein Oxydationsversuch mit angereichertem Material ausgeführt. In einem U-Rohr waren 3,8324 g Substanz untergebracht und im Laufe von 246 Stunden wurden bei 100°C in langsamem Strome 27,6 Liter Sauerstoff durchgeleitet. Der Gewichtszuwachs betrug 0,1584 g, das sind 4,65%. Ausgetreten waren 0,7203 g Kohlensäure, die 3,58% vom Gewicht des Schieferkohlenstoffs enthielt, und 0,7203 g Wasser mit einer Wasserstoffmenge, die

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

	vor der Oxydierung	nach der Oxydierung
	%	%
C	75,85	65,71
H	9,16	6,01
(O + S + Cl + N)	14,99	28,28
Asche	9,08	8,57
C : H = 8,32		

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

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

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

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

Die Ölausbeute.

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

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

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

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

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

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

Bohrlöcher von Isak und Tudulinn.

Schieferanalyse:	Schichten:		
	I—V.	VIII	Nr. 1
	%	%	%
CO ₂ auf Trockensubstanz bezogen	23,9	25,9	12,8
Minerallische Asche „ „	55,8	55,9	52,0
Organische Substanz	20,4	18,2	35,2
Schwefelanalyse:			
Öl	11,5	9,9	20,8
Wasser	1,9	1,5	2,7
Koks	82,0	83,2	70,5
Gas + Verlust	4,6	3,4	6,0
Spez. Gewicht des Öles	0,892	0,893	0,913
Von der organ. Substanz hat sich verwandelt in:			
Wasser	9,3	8,1	7,7
Öl	55,3	54,3	50,3
Koks	11,9	18,9	16,1
Gas + Verlust	22,5	18,7	17,0

Die in diesen Bohrlöchern beobachtete verminderte Olausbeute findet unserer Meinung nach ihre Erklärung in der starken Einwirkung des in reichlicher Menge vorhandenen kohlen-sauren Kalkes der Mineralsubstanz auf die Säuren und die Phenole des Oles.

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

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

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

Der Einfluss der Verwitterung auf die Olausbeute.

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

	Schicht E		
	Normaler Schiefer	Mässig verwitterter Schiefer	Stark verwitterter Schiefer
Schieferanalysen	%	%	%
CO ₂	10,1	11,4	0,7
Mineral. Asche	35,9	35,3	55,7
Organ. Substanz	54,1	53,3	43,6
Schwelanalysen:			
Öl	36,5	25,1	13,5
Wasser	2,8	7,1	8,6
Koks	53,2	60,0	70,7
Gas	7,5	7,9	10,4

Schicht E

Koksanalyse:	Schicht E		
	Normaler Schiefer	Mässig verwitterter Schiefer	Stark verwitterter Schiefer
CO ₂	18,9	18,5	1,1
Mineral. Asche	60,0	58,9	79,0
Organ. Substanz	14,5	22,6	19,9
Es hat sich verwandelt in:			
Öl	67,6	47,1	31,0
Wasser	5,2	13,6	12,4
Koks	14,2		32,4
Gas	13,9	14,6	23,9
Spez. Gewicht des Öles	0,93	0,92	0,92
Phenolgehalt	30,2	27,9	17,5
Ungesättigt im Öl	70,7	70,7	71,6

Das Sinken der Ölausbeute ging bei allen angeführten Schwelversuchen gesetzmässig vor sich: je verwitterter der Schiefer war, um so

geringer war auch die Ölausbeute, auf reinen Kukersit bezogen. Es erwies sich noch, dass das Sinken der Ölausbeute nicht nur mit der Abnahme des Wasserstoffgehalts Schritt hielt, sondern dieser sogar vorauseilte: die Ölausbeute fällt schneller, als der Wasserstoffgehalt.

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

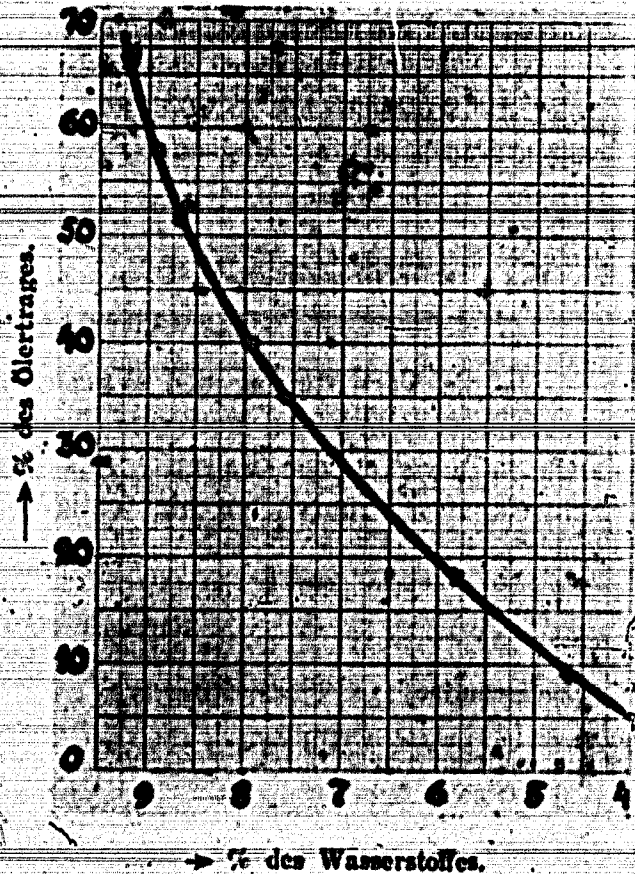


Abb. 15. Beziehung zwischen dem Öltrage und dem Wasserstoffgehalte in reinem Kukersit.

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

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

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

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

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

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

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

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

daraus berechnen wir

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

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

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

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

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

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

Auf analoge Weise, wie oben, erhalten wir:

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

und:

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

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

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

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

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

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

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

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

¹⁾ K. L u t a „Põlevkivi oksüdatsioon ja õlisanglas süttuvusast.“ Keemia Teated, 1933, 2.

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

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

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

Das spezifische Gewicht des Schiefers und die Ölausbeute.

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

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

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

Annähernd ist also die Ausbeute im Laboratorium

105—80 d.

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

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

gleich die Analyse eines Vakuum-Oles von Lindenbein gegenüberstellen:

Art der Destillation:	Spez. Gew. des Oles	C	H	N	Ascheante von der organ. Substanz	Verbrenn- ungswärme cal/g
Trockne	0,958	82,6	10,1	7,2	63 %	9451
In CO ₂ - Strom	0,963	81,9	10,2	7,9	66,9%	
Mit Dampf	0,978	81,6	10,1	8,3	74,5%	
Vakuum-Öl von Lindenbein		83,3	9,8	6,9		

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

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

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

	%
CO ₂ + H ₂ S	39,4
C ₂ H ₆	14,1
CO	10,5
H ₂	3,0
C ₂ H ₄ + CH ₄	33,0

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

Zusammensetzung des Gases:	Temperatur:			
	300°	600°	700°	800°
H ₂ S	—	2,1	2,2	—
CO ₂	22,5	19,5	15,6	7,6
C ₂ H ₆	28,2	24,5	22,0	20,2
CO	9,3	11,2	12,5	16,4
CH ₄	26,0	25,6	19,8	12,9
H ₂	4,5	10,5	22,9	23,0
N ₂	1,0	7,8	8,2	9,1

1) The Chemical Composition of the Estonian Ordovician Oil Bearing Mineral „Kaheralt“. 1922.

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

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

Versuchs- temperatur	Gasmenge in Litern pro 1 kg Schiefer	Zusammensetzung in Vol. %					
		H_2S	CO_2	C_2H_6	CO	H_2	CH_4
250°	0,42	0	80,5	0	0	22,0	0
300°	0,88	3,6	65,5	0	5,0	8,7	10,8
350°	4,73	15,0	55,4	0	10,2	5,2	13,2
400°	9,40	38,3	21,8	6,7	20,3	10,1	17,1
450°	23,00	20,4	19,8	7,0	13,4	18,0	19,0
500°	39,00	14,2	17,8	10,0	5,7	22,0	35,0
550°	46,00	13,8	15,1	9,8	7,1	19,5	37,3
600°	48,00	12,2	14,7	8,5	8,5	13,8	43,9

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

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

Bei der Verschwelung von Braunkohle fand Trutnowsky¹⁾ im Gase:

	bei 321°	351°	430°
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	74,6 Vol. %	57,2 Vol. %	37,9 Vol. %

¹⁾ Trutnowsky, Schmelgas, 1927.

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

	%
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	38,6
C_2H_m	5,4
O_2	2,0
CO	7,8
H_2	5,8
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	25,9
N_2	14,5

Dieses Gas ist dem Kokersit-Schwelgas sehr ähnlich.

Die Destillation des Schiefers unter Druck.

Eine Destillation des Schiefers unter Druck hat Popham¹⁾ ausgeführt.

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

Angewandte Schiefermenge	100 g	200 g	300 g	400 g
Erhitzungsdauer	3 Std.	3 Std.	3 Std.	3 Std. 20 Min.
Endtemperatur	420° C	418° C	422° C	418° C
Druck in Atm/cm ²	13,5	35	40	46
Extrahiertes Öl	17 cm ³	22 cm ³	16 cm ³	146 cm ³
Flüchtiges im Rückstande	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden

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

Wir kennen noch einen Versuch mit Braunkohle, der von R. Walter²⁾ ausgeführt wurde. Er erhielt:

ohne Druck		unter Druck	
Teer	41,2	Öl	23,3
Spez. Gewicht desselben	0,930	Spez. Gewicht desselben	0,828
Koks	33,4	Koks	46,8
Destillationswasser	12,1	Destillationswasser	29,1
Gas und Verlust	13,3	Gas und Verlust	13,3

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

²⁾ R. Walter. „Ulgewinnung durch Druckverschwelung von Braunkohle.“ Z. f. ang. Chemie, 1930.

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

Die Verteilung des Schwefels in den Destillationsprodukten.

Diese Frage hat Wittlich¹⁾ bearbeitet. Untersucht wurde ein Schiefer aus der Schicht B mit einem Schwefelgehalt von 2,07%. Er wurde in der Aluminiumretorte von Fischer mit und ohne Dampfzusatz verschwelt. Die Ausbeuten waren folgende

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

Der Schwefel verteilte sich wie folgt:

	gelangte bei der Destillation ohne Dampf	mit Dampf
Ins Öl	18,6%	17,6%
In den Koks	44,4%	44,7%
Ins Gas	37,0%	37,7%

Über die Verteilung des Schwefels bei der Destillation von Steinkohle bringen Forster und Geisler eine ausführliche Untersuchung in der Zeitschrift für angew. Chem. 1922, 193—198. Über die Verteilung des Schwefels bei der Destillation von Braunkohle siehe H. Trutnovsky, Braunkohle, 1922, 509. Über die Verteilung des Schwefels in amerikanischen Schiefen siehe E. Harding Zbl. 2739. I. 1929. Hier folgen einige Angaben aus der letztgenannten Arbeit:

Schiefer aus	Gesamtschwefel	Sulfid	Sulfat	organischer
	%	%	%	%
Sao Paulo	0,57	45,8	16,1	38,1
Elko, Nevada	4,9	72,6	8,3	19,2

Die Verteilung des Schwefels im Schiefer der UdSSR gibt Prof. W. Tschelinszoff an (in der Sammlung „Горные камни и их роль в промышленности“, Москва, 1932).

¹⁾ M. Wittlich. Einiges über den Schwefel im destillierten Ölschiefer und dessen Verschmelzungsprodukten. 1928.

Die für die Verschmelzung des Schiefers nötige Wärme.

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

Feuchtigkeit	12
CO ₂ und mineral. Asche	44
Organisches	44

100

Die zur Verschmelzung nötige Wärme wird auf folgende Weise berechnet:

1. Die Erwärmung bis 100° von

12 kg Wasser von 0—100°	1200 cal
88 „ Schiefer (Spez. Wärme 0,26)	2288 „

2. Die Verdampfung des Wassers (12×537)

6444 „

3. Die Erhitzung von 88 kg Schiefer von

100—500°	9152 „
----------	--------

Im ganzen sind für 100 kg Schiefer nötig . . . 19 084 cal

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

Die Wärmeverhältnisse während des Schwelprozesses haben Kogerman und Kopvillem¹⁾ mit Hilfe eines Differenzial-Thermoelements qualitativ untersucht. Das folgende Diagramm gibt hierüber Aufschluss:

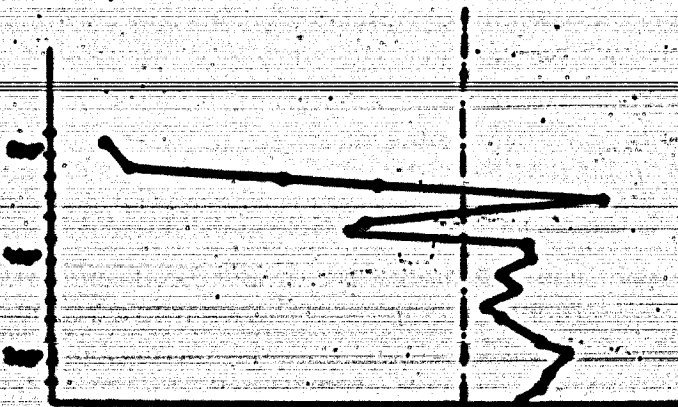


Abb. 16. Diagramm, welches die Wärmeverhältnisse während des Schwelprozesses voranschaulicht.

¹⁾ И. Когерман. „Процесс прогрева сланцев при разных температурах.“ Обзор „Гор. Газет.“. 1932.

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

Die Reaktionswärme der ersten Umsetzung der organischen Masse des Ölschiefers in ein halbfestes lösliches Produkt hat *Ralf McKee* experimentell bestimmt²⁾. Er erhitzte den Schiefer elektrisch in einem geschlossenen Kalorimetersystem und bestimmte die Wärmedifferenz zwischen der zugeführten und der kalorimetrisch gewonnenen Wärmemenge. Für drei ganz verschiedene Schieferproben ergab sich fast die gleiche Reaktionswärme: von 421—484 cal pro 1 g gewonnenes Öl und Gas.

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

Das Trocknen des Schiefers.

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

¹⁾ „Die untere Entgasungswärme der Brennstoffe.“ Brennstoff-Chemie, 1922, 337.

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

³⁾ *F. Mahler*, *Etudes sur les combustibles*, 1925.

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

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

Der Stickstoffgehalt.

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

Der Chlorgehalt.

Über den Chlorgehalt in der Kohle und in Schiefen war, als wir im Jahre 1926 Untersuchungen in dieser Richtung anstellten, fast nichts bekannt. Eine gute Methode zur Zerlegung des Kukersits in seinen organischen und anorganischen Teil kannte man damals noch nicht; daher wurde die Arbeit mit dem Schiefer in seiner ursprünglichen Gestalt durchgeführt. Analysiert wurde Schiefer der einzelnen Schichten aus verwitterten und unverwitterten Fundstellen, wobei die Methode von Volhard zur Anwendung gelangte. Die Resultate waren folgende:

Schieferschicht:	A		B		C		D		E		F
	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw. vorw.	unverw.	
CO ₂	11,20	11,71	9,77	9,63	12,88	9,08	10,04	8,29	11,06	0,47	10,77
Min. Asche	41,29	43,01	41,20	36,03	46,04	43,82	43,73	37,23	34,49	32,85	45,05
Organisch	17,41	40,28	49,08	54,34	41,08	47,20	45,23	37,49	52,85	66,05	44,18
Chlor im Schiefer.	0,25	0,20	0,44	0,63	0,19	0,26	0,16	0,24	0,42	0,41	0,27

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

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

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

Chlorgehalt in %:

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

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

Die Einwirkung chemischer Reagenzien.

Salzsäure.

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

Salpetersäure.

Schwache Salpetersäure wirkt langsam ein. Die oxydierende Wirkung der Salpetersäure haben zum Teil Lindenbein¹⁾ und Kogerman²⁾ untersucht. Lindenbein hat Oxydationsprodukte von folgender Zusammensetzung erhalten:

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

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

²⁾ P. Kogerman. On the Chemistry of the Kuckersite.

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

Die Nitrierung des Kukersits nach P. Kogerman.

Zeit	Temperatur	Die mit Aceton erhaltene Extraktmenge		
		Gewicht des Schiefers vor d. Bearb.	nach d. Bearb.	berechnet auf den karbonatfreien Schiefer %
2 Stunden	16–20° C	9,88	10,130	2,33
4 "	11	9,689	9,957	3,50
6 "	11	10,040	10,461	4,27
8 "	11	10,024	10,427	4,84
4 "	50	10,000	10,000	8,77
1 "	100	10,000	8,168	18,04
1 "	100	10,000	6,792	44,28

Ätzalkalien.

Natronlauge wirkt bei gewöhnlicher T° auf den Kukersit fast gar nicht ein. K l e v e r und M a u c h gelang es nur Spuren von Huminsäuren zu extrahieren. Bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck wird die Reaktion viel energischer. F o k i n ist es gelungen 10% lösliche Stoffe zu erhalten. Verfasser bemerkte beim Erhitzen des Kukersits im Autoklav bei einem Druck von 5–10 Atm. eine plötzliche Veränderung der Schieferkonsistenz: es entstand eine dunkle, breiartige Masse, die Alkohol stark färbte.

Schwefel.

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

Chlor und Brom.

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

lungsweise des Chlors ist von Kogerman genauer untersucht worden. Die angereicherten Proben zeigten nach der Einwirkung von Chlor, dass dieses sowohl substituiert als auch angelagert wird. Es folgt die Tabelle von Kogerman¹⁾:

Die Chlorierung des Kukersits

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

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

C	H	Cl
48—50,5%	5,4—5,9%	31,8—36,6%

Bromwasser wird vom Kukersit sofort entfärbt (Lindenbein). Die aufgenommene Brommenge hat Kogerman²⁾ bestimmt. Sie betrug:

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

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

¹⁾ On the Chemistry of the Kukersite.

²⁾ Ebenda.

Die Einwirkung chemischer Agentien auf den reinen Kokersit.

Substanz	Einwirkungsart	Verbrennungswärme cal/g	Oxydationsgrad in %
Normaler Schiefer der Schicht B		8900	0
„	10 % Essigsäure über dem Wasserbade, 5 Stunden bei 80—90°	8880	0,24
„	100 Stunden über dem Wasserbade bei 80—90°	8859	0,47
„	5 % HCl-Lösung, 2 Stunden über dem Wasserbade	8857	0,50
„	5 % HNO ₃ , 2 Stunden über dem Wasserbade	7617	13,3
Schicht D	28 Stunden in 10%iger HCl, Filtrieren und 2maliges Auskochen zu je 15 Min.	8464	4,90
Schicht G	1 Stunde in 10%iger HCl bei Zimmertemperatur, mit Wasser einige Minuten gekocht	8729	1,92
Schicht H	2,5 Stunden in 10%iger HCl bei Zimmertemperatur, ½ Stunde in Wasser bei 80—90°	8668	2,61
Schicht B	Die trockne Probe wurde 30 Minuten lang im Thermostat bei 120° gehalten.	8851	0,36

Das Verhalten des Schiefers Lösungsmitteln gegenüber.

Kogerman ¹⁾ hat folgende Resultate erhalten:

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

¹⁾ The Chemical Comp. of the Kokersite.

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



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

Die Einwirkung der Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur ist eine andere. Von 200° an beginnt die Asphaltbildung, die erste Stufe der Schieferkrackung; die Lösungsmittel extrahieren dann schon dieses sekundäre Produkt. So erhielt Schneider¹⁾ durch Extraktion bei 250° unter Druck 1% einer viskosen Masse. Klover und Mauch²⁾ extrahierten 12 Stundenlang bei $240\text{--}250^\circ$ und erhielten 1,86% Asphalt.

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

Kogerman³⁾ fand, dass der Schiefer bei $230\text{--}240^\circ \text{C}$ 4% Lösliches bildet, bei $260\text{--}280^\circ$ — 8%. Bei der zuletzt genannten Temperatur hatte aber schon eine Zersetzung der Substanz begonnen.

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

Es erweist sich, dass jedes Lösungsmittel besondere Verbindungen extrahiert. Interessant ist der Vergleich des Resultats unserer Analyse mit dem der ähnlichen Analyse von Schneider⁴⁾, das er von dem Teer-Anteil der Braunkohle erhalten hat: C... 78,4%; H... 10,5%; S... 1,3%; C : H = 7,45. Klover und Mauch extrahierten mit Natron-

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

²⁾ Über d. ostl. Ölschiefer „Kukersit“.

³⁾ On the Chemistry of Est. Oil Shale.

⁴⁾ W. Schneider. „Die Zerlegung der Braunkohle.“ Ges. Abh. Bd. 2.

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

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

Obgleich bei den Untersuchungen des Kukersits fast gar keine Säuren gefunden wurden, ist doch anzunehmen, dass Säuren, oder innere Anhydride derselben, im Kukersit vorhanden sein müssen, denn das bei der Verschwelung entstehende Gas ist reich an Kohlensäure. Letztere nimmt aber ihren Ursprung wahrscheinlich von der Zersetzung der Karboxylgruppen; als Beispiel kann die leichte Zersetzung der zweibasischen Säuren dienen. Auch Essigsäure verwandelt sich beim Erhitzen in Aceton und CO_2 . Die Kohlensäure wird aber nicht nur bei der Zersetzung von Verbindungen mit einer freien Karboxylgruppe ausgeschieden, sondern auch aus gebundenen Gruppen. So zerfällt 2 — Monoformin $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ beim Erhitzen auf



220—260° in $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

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

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

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

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

So müssen also im reinen Kukersit mindestens vorhanden sein:

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

Okkludierte Gase.

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

	%
CO ₂	0,5
CO	2,6
H ₂	0,0
C ₂ H ₆	0,0
CH ₄	1,1
O ₂	18,4
N ₂	77,4

¹⁾ H. Strache u. R. Harnoncourt, „Verf. Mitt. Gh. d. Carbonylzahl d. Kohlen.“ Brunst, Chem. 1924.

Die okkludierte Gasmenge hängt von der Lagerungsdauer des Schiefers ab. An der Luft gelegener Schiefer enthält bedeutend mehr Gas, doch durch zusätzliche Absorption aus der Luft. Aus den angeführten Zahlen ist zu ersehen, dass 1 kg Schiefer gegen 40 cm³ okkludiertes Gas enthält, davon gegen 96% Luft. Gewichtsmässig macht das okkludierte Gas nur 0,0035% des Schiefergewichts aus.

Die spezifische Wärme.

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

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

$$C = 1,8; \quad H = 2,3; \quad O = 4,0; \quad S = 5,4; \quad Cl = 5,1^1).$$

Die Berechnung ist folgende:

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

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

Der Zerfall des Kukersits in organischen Flüssigkeiten.

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

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie.

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

Literatur:

- K. Schamagin. Chem. Unters. des Brennschiefers. 1870.
- Л. Фокня. О строении и продуктах распада бит. горн. пород Эстонии. Горн. Журнал. 1913.
- P. Kogerman. The Chemical Composition of the Estonian M. Ordovician Oil-Bearing Mineral Kukersite 1922.
- „ The Chemical Nature of Estonian Oil-Shale. 1927.
- „ On the Chemistry of the Estonian Oil-Shale Kukersite. 1931.
- W. Schneider. Über die Teerergiebigkeit und das Bitumen eines estl. Ölschiefers-Ges. Abhandl. zur Kenntn. d. Kohle. Bd. 5.
- H. Gault. Etude préliminaire des schistes d'Esthonie. Bulletin du lab. du pétrole de l'univ. de Strasbourg, Mars, 1922.
- Н. Порсегов. Пробит. гор. сланца. 1920.
- M. Wittlich und S. Weshnjakow. Beitrag zur Kenntnis des estl. Ölschiefers, genannt Kukersit. 1922.
- C. Gäbert. Der estn. Ölschiefer (Kukersit). 1923.
- Г. Свѣднгов. Опр. массы гор. сланца. Химия тверд. тел. 1934, 1.