

Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Schweizerischen Bitumina



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
genehmigte
Promotionsarbeit

Vorgelegt von
Otto Rebstein, Dipl. Ing.-Chemiker
aus **Winterthur-Toess**

Nr. 506

Referent: Herr Prof. Dr. P. Schläpfer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

1928

Druck von Carl Hanfen G. m. b. H., Berlin

Meinen lieben Eltern!

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1923 bis Dezember 1925 in den Laboratorien der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe E. T. H. ausgeführt. Vom April bis Juni 1927 führte ich die ergänzende Untersuchung durch.

Herrn Prof. Dr. P. Schläpfer, Direktor der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, danke ich herzlich für seine Anregungen und das Interesse, das er ihr entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	1
II. Übersicht über die schweizerischen Bitumenvorkommen	1
III. Über die Asphalte	2
a) die chemische Zusammensetzung der Asphalte	2
b) die Kohlenwasserstoffe	4
c) sauerstoffhaltige Verbindungen	5
d) schwefelhaltige Verbindungen	5
e) die physikalische und analytische Prüfung der Asphalte	6
IV. Besprechung der bisher ausgeführten chemischen Untersuchungen schweiz. bituminöser Gesteine	7
V. Eigene Untersuchungen über die schweiz. Bitumenvorkommen	10
A) Herkunft der Proben	10
B) Der Bitumengehalt der Proben	11
1. Die Probenahme	11
2. Erste Methode	11
3. Zweite Methode	11
4. Dritte Methode	11
5. Vierte Methode	11
6. Die Bitumenbestimmung nach Krettner	11
C) Die eingehende Untersuchung der Proben	14
a) Die chemische und physikalische Untersuchung der Proben	14
1. Das Aussehen	14
2. Die chemische Analyse der Mineralsubstanz	14
3. Die Bestimmung des Raumbgewichtes des Gesteins	15
4. Die Bestimmung des wahren spez. Gewichtes	15
5. Berechnung der Porosität	15
b) Vergleichende Untersuchung der extrahierten Bitumen	15
c) Die Verteilung des Bitumens im Gestein	20
D) Die Zerlegung des Asphaltens	23
a) durch partielle Lösung	23
b) die präparative Zerlegung	26
1. Die Extraktion mit Benzin	26
2. Die Extraktion mit Chloroform	26
3. Die Behandlung mit Fullererde	27
4. Die Wirkung der Fullererde	27
5. Die öligen Bestandteile	28
6. Die Weiterverarbeitung der Rohöle	30
a) die Fraktionierung des Öles Nr. 11	30
b) die Fraktionierung des Öles Nr. D	32
c) die Raffinierung des Öles Nr. 11	34
d) die Raffinierung des Öles Nr. D	34
7. Die Harze	34
8. Die Asphaltene	36
9. Zusammenfassung	36

	Seite
E) Die analytische Zerlegung	38
a) Die Analyse nach Marcusson	38
b) Eigene analytische Zerlegung des Asphalt	39
F) Die Destillation des Asphalt	45
VI. Vergleichung der erhaltenen Resultate mit anderen Arbeiten	46
a) Vergleich der Bitumen	46
b) Vergleich der aus Asphalt isolierten Rohöle	47
c) Vergleich der durch Raffination der Rohöle erhaltenen Kohlenwasserstoffe	48
VII. Untersuchung eines ausgeschwitzten, öligen Bitumens von Dardagny (Nant Punais)	48
a) Gang der Aufarbeitung	48
b) Analytische Zerlegung des Rohöles	48
c) Charakterisierung des Öles und seiner Bestandteile	49
d) Zusammenfassung	49
Zusammenfassung	49

Verzeichnis der Tabellen.

Seite

Tabelle 1: Zusammenstellung der Resultate von A. Hartmann, geotechn. Serie, Lieferung VI	9
Tabelle 2: Herkunft der Proben	10
Tabelle 3: Nähere Bezeichnungen über die Herkunft der Proben	12
Tabelle 4: Bitumengehalt der eingesandten Gesteinsproben	13
Tabelle 5: Physikalische und chemische Untersuchung der bituminösen Gesteine	17
Tabelle 6: Untersuchung der extrahierten Bitumen	19
Tabelle 7: Trennungsversuche des Asphaltens, Probe Nr. 4 mit verschiedenen Lösungsmitteln	24
Tabelle 8: Trennungsversuche des Travers-Asphaltens, Probe Nr. 4 mit verschiedenen Lösungsmitteln	25
Tabelle 9: Eigenschaften und Kennzahlen der Öle	29
Tabelle 10: Kennzahlen und Eigenschaften der Destillate von Öl Nr. 11	31
Tabelle 11: Kennzahlen und Eigenschaften der Destillate von Öl Nr. D	33
Tabelle 12: Eigenschaften und Kennzahlen der raffinierten Fraktion 80 ⁰ bis 150 ⁰ C von Öl Nr. 11	35
Tabelle 13: Eigenschaften und Kennzahlen der raffinierten Fraktion 85 ⁰ bis 150 ⁰ C von Öl Nr. D	35
Tabelle 14: Eigenschaften und Kennzahlen der Bestandteile des Travers-Asphaltens, Probe Nr. 11	37
Tabelle 15: Analysenergebnisse bei der Untersuchung versch. schweizerischer Asphaltens	40
Tabelle 16: Eigenschaften und Kennzahlen des flüssigen Bitumens von Dardagny und sei- ner Bestandteile	50

I. Einleitung.

Die schweizerischen Bitumenvorkommen, insbesondere die Asphaltlagerstätten im Val de Travers bilden seit langem Gegenstand eifriger geologischer Forschung. Besonders während des Krieges wurde das Interesse auch der petrolführenden Molasse der Schweiz erneut zugewendet. In der sechsten Lieferung der Beiträge zur Geologie der Schweiz, geotechnische Serie, berichtet Arnold Heim monographieartig über geologische Untersuchungen über die petrolführende Molasse der Schweiz. Adolf Hartmann hat diesen Untersuchungen eine Studie chemisch-physikalischer Natur über die bitumenführenden Gesteine und die Bitumen selbst angegliedert.

In der neunten Lieferung der gleichen Serie stellt Max Frey die Literatur über die Asphaltlagerstätten im schweizerischen Juragebirge, mit besonderer Berücksichtigung derjenigen im Val de Travers sorgfältig zusammen und beschreibt diese Vorkommen auf Grund eigener Beobachtungen eingehend. Er gibt auch Angaben über die lithologische und chemische Beschaffenheit des Asphaltkalkes und den Bergbau im Val de Travers.

Durchgeht man die mitgeteilten chemischen Untersuchungen sorgfältig, so erkennt man, daß die bisherigen Veröffentlichungen wohl mancherlei beachtenswerte Angaben enthalten; erschöpfende Kenntnisse über die Natur der verschiedenen Bitumina vermitteln sie aber nicht. Auch die neueste Arbeit von Prof. Dr. A. Hartmann enthält viele Lücken. Er destillierte die Asphaltkalke und Ölsande in einem eisernen Rohr bei ziemlich hoher Temperatur und untersuchte die Destillationsprodukte. Seine Untersuchungen geben also wohl wertvolle Aufschlüsse über das Verhalten der in der Schweiz vorkommenden bituminösen Gesteine bei der destruktiven Destillation, sie lassen aber keine Schlüsse zu über die Zusammensetzung des ursprünglichen Bitumens. Aus diesem Grunde

veranlaßte mich Herr Prof. Dr. Schläpfer einige Untersuchungen über Travers-Asphalt und Ölsande aus dem schweizerischen Mittelland durchzuführen, die zum Zwecke hatten, die Mängel der bisherigen chemischen Untersuchungen zu vermeiden und eine möglichst vollkommene Kenntnis über den Aufbau der Bitumina zu vermitteln. Wenn die mir zur Verfügung stehende Zeit auch nicht ausreichte, um das gestellte Problem restlos zu lösen, so bringen die durchgeführten Experimentaluntersuchungen doch größere Klarheit über den Aufbau der Bitumina, als es bisher der Fall war. Es konnte sich selbstverständlich nicht darum handeln, Bitumenproben aus sämtlichen Vorkommen zu untersuchen, ich beschränkte mich vielmehr darauf, einige charakteristische Vertreter möglichst eingehend zu studieren. Bei der Wahl des Materials waren die nachstehend ausgeführten Gesichtspunkte maßgebend:

1. Es sollte gezeigt werden, ob der chemische Aufbau der Bitumen einer bestimmten Lagerstätte gleichartig sei, oder sich ändere mit wechselnden Lagerungsverhältnissen.
2. Es sollte untersucht werden, ob der chemische Aufbau des Bitumens eines Gesteins bestimmten Alters mit der Lagerstätte wechsle.
3. Es war zu prüfen, ob Beziehungen zwischen der Natur des Bitumenträgers und des Bitumens selbst bestehen.

Es war in der Natur der Aufgabe begründet, daß bei den vorzunehmenden Untersuchungen die bis jetzt in Vorschlag gebrachten Verfahren für die präparative und analytische Asphaltuntersuchung kritisch zu durchgehen und soweit als möglich zu vervollkommen waren. Endlich konnten die Untersuchungsergebnisse neue Gesichtspunkte über die Bildung und den Aufbau von natürlich vorkommenden Asphalten liefern.

II. Übersicht über die schweizerischen Bitumenvorkommen.

Ich lasse nur einige Angaben über die schweizerischen Bitumenvorkommen folgen, da genaue Beschreibungen in den erwähnten Monographien und in der geologischen Fachliteratur zu finden sind.

Das Asphaltlager des Val de Travers ist ein typisches Muldenlager. Blumer¹

¹ Petroleum (1925), S. 465.

beschreibt die geologische Situation folgendermaßen:

„Der asphaltführende Urgonkalk wird hier in wenig geneigter Lagerung zunächst von nicht mächtigem Mergelkalk des Aptien, dann von ebensowenig mächtigen Sanden und Tonen des Albien überlagert; auf diese Kreideschichten legt sich die tertiäre Molasse, und zwar untere Molasse (Aquitain, Oligozän) mit Tonen, Sanden und Süßwasserkalken.“

Die bitumenführenden Schichten des Albien treten insbesondere deutlich bei Le Vanel, 5 km östlich von Presta, zutage. Es sind hier bitumenführende Grünsandsteine, welche sich auch bei stärkeren Imprägnationen stets vom Urgonkalk leicht unterscheiden lassen an ihrem größeren, körnigen Gefüge und an ihrer unregelmäßig verwitterten, bröckeligen Oberfläche.

Die Schichten des Aptien wurden hauptsächlich bei der „Mine Chambrier“ und bei der „Nouvelle Mine“ angeschürft. Die Imprägnationen sind lokal gering und zeigen sich in Form zerstreuter Flecken.

Besondere eingehende Kenntnisse über Vorkommen im Jura verdanken wir vorab A. Jaccard². Von Les Epouats schreibt er:

„Der Asphalt bildet eine Art Kalkbreccie, deren Zement Bitumen ist, und welche eine Spalte des untern oolithischen Kalkes ausfüllt. Diese vertikale Spalte, S.-N. streichend, entspricht genau einer Dislokationsachse, welche in allen Juraketten Süd-Nord von Pontarlier auftritt. Die Spalte erstreckt sich auf etwa 100 m, ihre Mächtigkeit ist an der Oberfläche zwei bis drei Meter, nimmt jedoch rasch gegen die Tiefe ab.“

Die petroliführende Molasse wurde sehr eingehend von Ar. Heim³ studiert. Diese Schichten sind besonders zwischen Orbe und Yverdon petroliführend, weshalb auch hier Bohrungen angesetzt wurden. Heim schreibt hierüber:

„Alle diese Fundstellen veranlaßten im Jahre 1912 zwei Bohrungen in der Gegend von Orbe, welche die ölführende Molasse bis auf die Kreide durchteuften. Die eine dieser Bohrungen in der Gegend von Chavornay erreichte 246 m Tiefe, die andere in der großen Orbeebene wurde 202 m tief. Abgesehen von einigen geringen Ölspuren im ersten der beiden Bohrlöcher bei 42 m Tiefe, blieb das Ergebnis der beiden Versuche negativ. In beiden Sanden stieß man bei 175 m (195?) auf Jurakalk. — Wo in dieser Region

am nahen Juraende der Urgonkalk unter der Molasse auftaucht, enthält er öfters Asphalt in Spalten.“

Als weiteres Ölzeichen in dieser Zone ist die seit 100 Jahren bekannte Gasquelle bei Cuarny zu nennen. Blumer beschreibt die Situation wie folgt:

„Das Gas entströmt auf dem Scheitel einer Antiklinale der „roten Molasse“, die von bituminösen Süßwasserkalken überlagert wird. Es ist leicht brennbar, enthält Spuren Schwefelwasserstoff und setzt leicht Schwefel ab. Es besteht aus 97,5 Proz. Methan und 2,5 Proz. Kohlensäure. — Bei Yverdon selbst befindet sich eine Schwefelquelle.“

Uns interessieren speziell die Vorkommen von Dardagny und Fulenbach.

Nordwestlich⁴ von Dardagny enthält die flachliegende Molasse des Aquitanien oder Burdigalien in der Schicht des „Rouvalaz“ mehrere bis 5 m dicke Bänke von feinkörnigem Sandstein, der bis 10 Proz. Bitumen enthält, so daß an verschiedenen Stellen Erdöl ausschwitzt. Im „Bois de Rouvalaz“ (Nant Punaïs), 1,5 km westlich von Dardagny, tritt mit 30° nach Südosten fallender Molasse Erdpech aus. Schardt⁵ berichtet, daß die im Mittel 18 m mächtige Bank in ihrer ganzen Mächtigkeit, wenn auch unregelmäßig, von Bitumen imprägniert zu sein scheint, und zwar so, daß einige Meter weit das Bitumen bei der Hitze herauschwitzt, jedoch wenige Zentimeter weiter vollständig fehlt. Fulenbach, ein Dorf, 1 km nördlich der Station Murgental an der Bahnlinie Olten-Bern, liegt inmitten einer Gegend, wo diese erdölführenden Molasseschichten zutage treten.

Südlich⁶ der Stadt Aarau fand man vor beinahe 100 Jahren im Gönhardt nach vergeblichem Suchen nach Wasser oberoligozäne (aquitane) Molassesandsteine mit Erdöl durchtränkt. Auch hier ist es wieder die Basis der tertiären Molassebildung, die Ölspuren enthält; sie besteht hier aus einer Wechsellagerung von Mergeln und weichen Sandsteinen.

In Einzelfragen verweise ich auf die Arbeiten von Ar. Heim⁷, Max Frey⁸ und C. Schmidt⁹.

III. Über die Asphalte.

Zum bessern Verständnis der folgenden präparativen und analytischen Untersuchungen gebe ich eine kurze Übersicht über die wichtigeren Arbeiten, welche die Erforschung und Untersuchung der Asphalte zum Ziele hatten.

a) Die chemische Zusammensetzung der Asphalte.

Die Versuche, die Zusammensetzung der Erdöl-asphalte zu ermitteln, reichen weit zurück. In den einschlägigen Werken¹⁰ ist die Literatur zusammengestellt. Ich führe hier lediglich diejenigen Arbeiten an, die neue Erkenntnisse über den chemischen Aufbau der Asphalte brachten.

² Bull. soc. scienc. nat. Neuchâtel (1890).

³ Beitr. zur Geologie der Schweiz. Geotechn. Serie VI (1919).

⁴ Petroleum (1917/18), S. 310.

⁵ Bull. soc. scienc. nat. Neuchâtel (1880).

⁶ Petroleum (1917/18), S. 310.

Es sei ferner betont, daß Angaben über die Elementarzusammensetzung der Asphalte wohl gewisse Anhaltspunkte zu ihrer Beurteilung liefern, sie reichen aber nicht aus, um Bestimmtes über die in den Asphalten enthaltenen Körperklassen aussagen zu können. Ebensowenig sind Untersuchungen über das Verhalten der Asphalte bei der destruktiven Destillation hierfür verwendbar. Schon aus diesem Grunde sind die bisher über die schweizerischen Asphalte durchgeführten und veröffentlichten Untersuchungen

⁷ Ar. Heim & A. Hartmann „Petroliführende Molasse“, Geotechn. Serie VI, Lieferung (1919).

⁸ M. Frey, „Asphaltlagerstätten im schweiz. Juragebirge“, Geotechn. Serie IX, Lieferung (1922).

⁹ Texte explicatif de la carte des gisements des matières premières minérales (1920).

¹⁰ Siehe z. B. Marcusson: „Natürliche und künstliche Asphalte“. Engler-Höfer: „Das Erdöl und seine Verwandten“. Köhler-Gräfe: „Die Technologie des Asphaltes“.

zur Erklärung ihres chemischen Aufbaues mit Vorsicht zu verwenden.

Boussignault¹¹ machte zuerst auf die nahen chemischen und genetischen Beziehungen zwischen Erdöl und Asphalt aufmerksam. Er zerlegte den Asphalt von Pechelbronn durch sukzessive Extraktion mit Benzin in einen flüssigen, petroleumartigen Anteil, den er Petrolén nannte und ihm die Formel $C_{10}H_{32}$ gab (seine Annahme, daß es sich um einen einheitlichen Kohlenwasserstoff handle, ist unrichtig), und einen festen, sauerstoffhaltigen Anteil, welchen er als Asphaltén bezeichnete und ihm die Formel $C_{20}H_{32}O_3$ zuschrieb. Boussignault nimmt zuerst an, daß sich diese sauerstoffhaltigen Asphalténe aus Erdöl durch Oxydationsvorgänge gebildet hätten.

Auch Kayser¹² arbeitete über Pechelbronner-Asphalt und wies darauf hin, daß Boussignault den Schwefelgehalt in den Asphalten ganz übersehen habe. Er nimmt an, daß der Pechelbronner-Asphalt als eine Lösung des geschwefelten Kohlenwasserstoffes $C_{25}H_{40}S_2$, dem er die Bezeichnung Asphaltén gibt, in einem flüssigen, schwefelfreien Kohlenwasserstoff, der im Gemisch den größeren Anteil ausmacht, zu bezeichnen sei. Dieser Forscher wies auch nach, daß im Trinidad-Asphalt schwefelhaltige Körper vorhanden sein müssen. Durch diese beiden Arbeiten wurde also gezeigt, daß bei der Asphaltbildung Sauerstoff- und Schwefelanlagerungen an Kohlenwasserstoffe stattgefunden haben mußten.

Der von Endemann¹³ gemachte Einwand, daß der Schwefel im Asphalt nicht in gebundener Form vorliege, sondern als bloße zufällige Verunreinigung aufzufassen sei, ist nicht zutreffend, wenn auch zugegeben werden muß, daß Schwefel in Erdöl und seinen Umwandlungsprodukten in elementarer Form nachgewiesen werden konnte. Alle Forschungen der neueren Zeit zeigten, daß gebundener Schwefel in den Asphalten eine wichtige Rolle spielen kann.

Grundlegende Beiträge zur Kenntnis der Asphalte lieferten dann Peckham und Richardson¹⁴. Sie verfolgten bei ihren Arbeiten über Asphalte vorwiegend praktische Zwecke, indem sie danach trachteten, die im Straßenbau vielfach verwendeten Asphalte ausreichend zu charakterisieren und zu klassifizieren.

Peckham behandelt die Asphalte mit den Lösungsmitteln Benzin und Tetrachlorkohlenstoff und erhält so drei verschieden lösliche Anteile, nämlich:

Maltene = benzinlösliche Anteile,
 Asphaltene = benzinunlösliche, aber in kaltem Tetrachlorkohlenstoff lösliche Anteile,
 Carbene = in beiden Lösungsmitteln unlösliche Anteile.

Richardson nahm noch eine weitgehendere Differenzierung vor, wie die folgende Übersicht zeigt:

¹¹ Ann. Chim. Phys. 43, 17, 73, 442.
¹² R. Kayser: „Untersuchungen über natürliche Asphalte mit Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften“, Nürnberg 1879.

¹³ Journ. Soc. Chem. Ind. 15, S. 222.
¹⁴ Peckham: „Solid Bitumens“, New York and Chicago, 1909. Richardson: „The modern Pavement“, New York 1908.

Petrolene = beim 7-stündigen Erhitzen des Asphaltes auf 180° C flüchtige Anteile,
 Maltene = nach dem Abtreiben der Petrolene in Benzin lösliche Anteile,
 Asphaltene = in Benzin unlösliche, in kaltem Tetrachlorkohlenstoff lösliche Anteile,
 Carbene = in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und in Benzin unlösliche, in Schwefelkohlenstoff aber lösliche Anteile,
 Nicht-Bitumen = in den genannten Lösungsmitteln unlösliche organische Substanzen.

Peckham war sich bewußt, daß durch diese Zerlegung keine chemisch reinen Körper isoliert werden können, er zeigte auch, daß die Zusammensetzung von Petrolén und Asphaltén je nach der Herkunft des Asphaltes ändern kann. Die fraktionierte Lösung gestattet wohl, die Asphalte bis zu einem gewissen Grade zu zerlegen; in den benzinlöslichen Anteilen reichern sich z. B. die unveränderten Öle an; eine scharfe Aufteilung in bestimmte Körperklassen findet bei dieser Arbeitsweise aber nicht statt. Dieser Untersuchungsgang hat darum vor allem technische Bedeutung, da er gestattet, die Asphalte hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für gewisse Verwendungszwecke zu beurteilen. Er reicht aber nicht aus, wenn man darauf ausgeht, die in den Asphalten enthaltenen verschiedenartigen Körperklassen möglichst quantitativ und unverändert zu erfassen. Dies haben auch meine eigenen Untersuchungen an den sich wenig oxydierten Asphalten schweizerischer Herkunft gezeigt.

Es ist das bleibende Verdienst Marcussons¹⁵, neue Wege gewiesen zu haben, um diesem Ziele möglichst nahe zu kommen. Er wählte für die präparative und analytische Zerlegung der Asphalte folgenden Arbeitsgang:

Das mit Benzol aus dem Gestein extrahierte Bitumen versetzte er mit 96 prozentigem Äthylalkohol. Die alkohollöslichen Anteile neutralisierte er und wusch hierauf die entstandenen Seifen mit Benzol aus. Durch Zerlegung der letzteren gewann er saure Körper, die er als Asphaltogensäuren bezeichnet. Die alkoholunlöslichen Anteile wurden mit dem Benzolauszug vereinigt und erneut mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte nach dem Versetzen mit Wasser unter geeigneten Versuchsbedingungen mit Benzol ein unverseifbarer Anteil herausgelöst werden. Nach genügender Einengung wurde dieser mit niedrig siedendem Benzin versetzt, zur Abscheidung sauerstoffhaltiger, als Asphaltene bezeichneter Körper. Die abfiltrierte Benzinlösung wurde hierauf mit Fullererde behandelt, um unveränderte, ölige Anteile von anderen, sauerstoffhaltigen, harzähnlichen Produkten zu trennen. Die Letzteren bezeichnet Marcusson als neutrale Erdölharze. Die Marcussonsche Trennung führt also zu folgenden Körpergruppen:

1. Freie Asphaltogensäuren,
2. Innere Anhydride der Asphaltogensäuren,

¹⁵ Z. angew. Chem. 346 (1916).

- 3. Asphaltene,
- 4. Neutrale Erdölharze,
- 5. Unveränderte, ölige Anteile (zur Hauptsache Kohlenwasserstoffe).

Dieser Arbeitsgang wurde von den amerikanischen Forschern Vernon, Seyer und Kriebel¹⁶ mit einigen prinzipiellen Abänderungen für ihre wertvollen Arbeiten über die Tar-sands von Nord-Alberta benutzt. Da sich bei der Verseifung Schwierigkeiten infolge Emulsionsbildungen zeigten, beschränkten sie sich auf eine Behandlung mit Benzin, wodurch die benzinunlöslichen Anteile (Asphaltene) von den benzinlöslichen Teilen getrennt wurden. Die Benzinlösung wurde durch Fullererde filtriert. Die Harzsubstanzen wurden so adsorbiert. Die im Benzin verbleibenden, öligen Anteile wurden nachher weitgehender charakterisiert. Durch Vorversuche hatten sie auch festgestellt, daß verseifbare Anteile im untersuchten Asphalt enthalten sind; sie kommen aber bei den eingehenderen Untersuchungen nach dem skizzierten Arbeitsgang nicht mehr auf diese Körper zurück.

Neuerdings vertritt Nellensteyn¹⁷ die Ansicht, daß in den Asphaltene elementarer Kohlenstoff enthalten sei. Die Asphaltene seien als Kohlenstoff, der organische Verbindungen adsorbiert enthalte, anzusprechen. Die Nicht-Asphaltene spielen nach Nellensteyn die Rolle von Schutzkolloiden. Er kommt zu dieser Ansicht auf Grund von Untersuchungen mit einem Borneo-Asphaltöl. Ich lasse es dahingestellt, ob seine Ansicht für alle Asphalte richtig ist. Sicher ist, daß die Asphaltene sich in der Wärme sehr leicht zersetzen. Andererseits aber kann angenommen werden, daß die untersuchten schweizerischen Asphalte sicher nur wenig elementaren Kohlenstoff enthalten.

Bei meinen eigenen Untersuchungen lehnte ich mich auch an den Arbeitsgang Marcussons an. Da sich aber bei der Verseifung ebenfalls sehr schwer trennbare Emulsionen bildeten, trennte ich die Asphaltene mit Benzin ab; hierauf behandelte ich die Benzinlösung durch Mischen mit Fullererde, um harzartige Körper zu adsorbieren. Die Benzinlösungen wurden eingengt und die so erhaltenen öligen Asphaltbestandteile näher charakterisiert. Die von mir durchgeführten Untersuchungen brachten verschiedene Erweiterungen der Kenntnisse über den Aufbau der Asphalte, wie später gezeigt wird. Es soll hier noch erwähnt werden, daß es auch bei Anwendung der Marcussonschen Methode nicht möglich war, sämtliche Säuren und Säureanhydride zu isolieren, denn sowohl die Asphaltene, wie auch die „neutralen“ Erdölharze enthielten noch sauer reagierende Körper, wie die Säurezahlen zeigten.

b) Kohlenwasserstoffe.

Bei der eingehenderen Untersuchung und Zerlegung der Asphalte handelt es sich vor allem darum, die unveränderten Kohlenwasserstoffe, und soweit es heute möglich ist, auch die sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen näher zu charakterisieren. Es mag daher eine kurze

¹⁶ Am. Soc. 1337 (1921).
¹⁷ C. (1924) I.

Übersicht über die bis jetzt vorliegenden Kenntnisse auf diesem Gebiete folgen.

Marcusson¹⁸ teilt die in den Erdölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe folgendermaßen ein:

I. Gesättigte Kohlenwasserstoffe

(schwer angreifbar durch chemische Agentien):

- a) aliphatische (Paraffine),
- b) zyklische (Naphtene, Polynaphtene, kondensierte Naphtene).

II. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

(leicht angreifbar durch chemische Agentien):

- a) aliphatische (Olefine, Polyolefine),
- b) zyklische:
 - 1. aromatische (Benzol - Naphtalinkohlenwasserstoffe usw.),
 - 2. alizyklische (Terpene, Polyterpene, Dihydro-Tetrahydroverbindungen usw.).

Zahlreiche Forscher haben sich mit den in Asphalt, hochsiedenden Ölen und Destillationsrückständen enthaltenen Kohlenwasserstoffen befaßt. Ich kann hier nur die wichtigsten Arbeiten, welche die Kenntnisse wirklich förderten, erwähnen.

Richardson und Wallace¹⁹ haben den naphthalösllichen Teil des Trinidad-Asphaltes größtenteils überdestilliert und den nicht mit Schwefelsäure reagierenden Teil dieses Destillates untersucht. So gelang es ihnen, den niedrigst siedenden Anteil der Maltene zu isolieren und zu charakterisieren. Er zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt bei 30 mm Hg.	165° C
Spez. Gewicht bei 25° C	0,8576
Brechungsindex $\left(\begin{smallmatrix} n \\ D \end{smallmatrix} \right)_{20}$	1,4650
Gehalt an Kohlenstoff	86,86%
„ „ Wasserstoff	13,34%
Formel	C ₁₃ H ₂₄

Richardson glaubt, daß es sich hier um ein dizyklisches Polymethylen handelt.

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung ist diejenige von Vernon, Seyer und Kriebel²⁰. Sie isolierten eine Menge Kohlenwasserstoffe von C₁₁H₂₂ bis C₂₅H₄₆ der Reihen C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}. Die theoretisch errechneten Werte stimmen mit den erhaltenen analytischen Zahlen sehr gut überein. Für die Reihe C_nH_{2n-2} bestehen nach ihren Äußerungen nur zwei Konstitutionsmöglichkeiten. Entweder sind zwei Phenylkerne durch ein Methyl oder Aethyl miteinander verbunden, oder dann sind diese Kohlenwasserstoffe zum gesättigten Naphtalintypus zu zählen.

In Übereinstimmung damit steht auch, daß Krämer²¹, Mabery²² und Jones und Wooton²³ in verschiedenen Erdölen mit Sicherheit Naphtalin, Methyl- und Dimethylnaphtalin nachgewiesen haben.

Die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-4} wären nach Vernon trizyklische; die Glieder der Reihe C_nH_{2n} methylierte Naphtene. Die Kohlenwasserstoffe der Tar-sands von Nord-Alberta zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit solchen

¹⁸ Marcusson „Die natürlichen u. künstlichen Asphalte“, Seite 2. 2. Auflage. 1912.
¹⁹ C. 1, 687 (1898). 2, 714 (1901).
²⁰ Am. Soc. 1337 (1921).
²¹ B. 599 (1887).
²² Journ. Soc. Chem. Ind. 502 (1909).
²³ Journ. of the chem. soc. (London), 91, 1146 (1907).

von Mabery und seinen Mitarbeitern aus Texasöl²⁴ isolierten, währenddem die Kohlenwasserstoffe aus Grahamit und Gilsonit²⁵ ein beträchtlich niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen. Nach weiteren Veröffentlichungen von Mabery und seinen Mitarbeitern²⁶ wurden in den verschiedensten Erdölen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} , und C_nH_{2n-16} mit ganz anomalen Eigenschaften aufgefunden. Von ähnlichen Kohlenwasserstoffen berichten auch Markownikoff²⁷, Coates²⁸, Ross und Leather²⁹, Wagner³⁰ u. a. m.

c) Sauerstoffhaltige Verbindungen.

Sauerstoff ist in den Asphalten sowohl in Säuren, als auch Anhydriden und neutralen Bindungsformen enthalten. Unter den im Erdöl und seinen Verwandten vorkommenden Säuren sind die als Oxydationsprodukte der zyklischen Kohlenwasserstoffe anzusprechenden Naphtensäuren die wichtigsten. Entsprechende ausführliche Zusammenstellungen der bisherigen Untersuchungsergebnisse sind in den einschlägigen Werken von Gurwitsch³¹, Budowsky³² und Naphtali³³ enthalten.

In den Asphalten sind meines Wissens bis jetzt noch keine eigentlichen Naphtensäuren, wie sie in Erdölen enthalten sind, nachgewiesen worden. Für die gefundenen harzartigen Säuren und andere saure Oxydationsprodukte schlägt Charitschkoff³⁴ den Namen „Asphaltogensäuren“ oder „weil sie durch Oxydation je zweier Naphtenmoleküle gebildet sind, Polynaphtensäuren“ vor, und zwar handelt es sich nach seiner Ansicht um Dioxymonokarbonsäuren. Solche Säuren bilden naturgemäß leicht unter Abspaltung eines Moleküls Wasser innere Anhydride, Laktone. Marcusson³⁵ nimmt an, daß bei der Leichtigkeit, mit welcher die Säuren in Laktone übergehen, diejenigen verseifbaren Bestandteile, welche mit verdünntem Alkali in der Kälte nicht reagieren, in Form von Säureanhydriden bzw. Laktone vorhanden seien und nicht aus Estern bestehen.

In den neutralen sauerstoffhaltigen Körpern denkt sich Marcusson den Sauerstoff als in polyzyklischen Verbindungen in Form von Brückensauerstoff oder in Heteroringen enthalten. Über

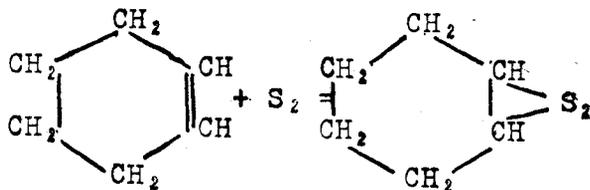
die Konstitution dieser Körper ist jedenfalls bis heute noch nichts Genaueres bekannt.

Im Travers-Asphalt fand ich neben benzinunlöslichen Säuren, freie Asphaltogensäuren mit einer Säurezahl von etwa 35 und anhydrierte Säuren mit einer Säurezahl von etwa 100. Ferner findet sich Sauerstoff in neutralen Bindungsformen in den neutralen Erdölharzen und den Asphaltenen.

d) Schwefelhaltige Verbindungen.

Mabery untersuchte die Schwefelverbindungen verschiedener Erdöle sehr eingehend und fand, daß der Schwefel sehr mannigfach und verschiedenartig darin gebunden sein kann. Aus einem Ohio-Rohöl konnten Mabery und Smith³⁶ eine ganze Reihe Alkylsulfide isolieren, währenddem Mabery und Quayle³⁷ die Schwefelkörper des Kanadarohöles als hydrierte Thiophene betrachten. In der Tat stimmen die Eigenschaften dieser Körper mit denjenigen der von Trümpler und Brauer³⁸ synthetisch dargestellten Thiophanen überein. Nach Scheibler³⁹ ist auch das Bitumen der Ichtyolrohöle den Asphalten zuzuzählen. Nach ihm ist der Schwefel ebenfalls als in Thiophenkörpern gebunden enthalten.

Marcusson⁴⁰ gibt nähere Erklärungen über die Art der Entstehung der schwefelhaltigen Körper. Er sieht in den Erdölharzen und Asphaltenen gesättigte polyzyklische Körper, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch „Brückensauerstoff“ und „Brückenschwefel“ in ringförmiger Bindung, Sulfiden oder Äthern enthalten. Schwefel und Sauerstoff vermögen sich gegenseitig zu ersetzen. Diese Körper können sowohl aus gesättigten als auch ungesättigten Verbindungen entstehen. Als Ausgangsmaterialien kommen zur Hauptsache Terpene und Naphtylene in Frage, da einfache Olefine im Erdöl nur selten zu finden sind. Nach der Autoxydationstheorie von Engler verläuft die Bildung wie folgt:

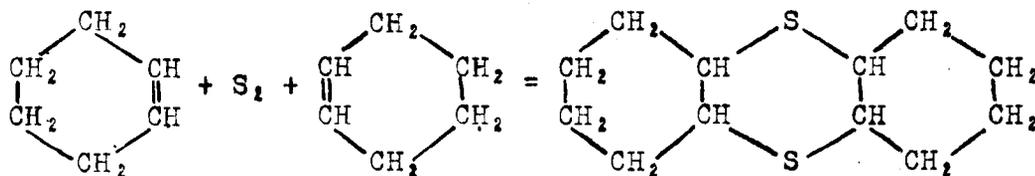


Die so zunächst entstehenden Disulfide oder Moloxyde gehen dann unter gleichzeitiger Bildung tiefer greifender Umwandlungsprodukte in die einfachen Sulfide oder Oxyde über.

Die Reaktion kann jedoch möglicherweise auch nach folgendem Reaktionsschema verlaufen:

²⁴ Am. Soc. 553 (1900).
²⁵ Am. Soc. 2015 (1917).
²⁶ Ch. Z. 352 (1891).
²⁷ Ch. Z. 729 (1908).
²⁸ Am. Soc. 384 (1906).
²⁹ C. 2, 1924 (1906).
³⁰ Eng. Ind. Chem. 135 (1924).
³¹ Gurwitsch: „Wissenschaftliche Grundlagen“. Berlin 1924.
³² Budowsky: „Die Naphtensäuren“. Berlin 1922.
³³ Naphtali: „Chemie, Technologie und Analyse der Naphtensäuren“. Stuttgart 1927.
³⁴ Ch. Z. 1165 (1909).
³⁵ Ch. Z. 813 (1914).

³⁶ Am. Soc. 263 (1891).
³⁷ Am. Soc. 404 (1906).
³⁸ B. 545 (1911).
³⁹ B. 1815 (1915), 2595 (1916).
⁴⁰ Z. angew. Ch. 346 (1916).



Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Naphtene und Polynaphtene reagieren mit Schwefel erst bei höheren Temperaturen, und zwar nach der Englerschen Theorie derart, daß sich unter Wasser- oder Schwefelwasserstoffabspaltung erst die ungesättigten Körper bilden, die ihrerseits nach obigen Gleichungen reagieren können.

Diese Ansicht wird auch dadurch gestützt, daß Ruzicka⁴¹ mit Schwefel an Terpenen unter Schwefelwasserstoffabspaltung Dehydrierungen durchführen konnte.

Heute kann eigentlich nur mit Sicherheit ausgesagt werden, daß in den Asphalten schwefelhaltige Verbindungen in mehr oder weniger großer Menge enthalten sind. Über ihre Konstitution ist nichts Genaues bekannt. Es handelt sich meistens um dunkle Körper von öligem bis fester Konsistenz mit charakteristischem Geruch.

e) Die physikalische und analytische Prüfung der Asphalte.

Für technische Zwecke ist die physikalische Prüfung der Asphalte wichtiger als die chemische, da bei der Anwendung der Asphalte als Baustoffe die physikalischen Eigenschaften die größere Rolle spielen. Bei diesen Prüfungen handelt es sich um die Ermittlung des spezifischen Gewichtes, der Elastizität und Duktilität, die Prüfung des Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen usw. Da diese Untersuchungen bei meiner Arbeit keine ausschlaggebende Rolle spielten, gehe ich nicht näher auf die gebräuchlichen physikalischen Prüfmethode ein.

Die chemisch-analytische Prüfung wird mehr zur Charakterisierung und Identifizierung gewisser Asphaltarten gebraucht. Sie hängt mit der präparativen Aufarbeitung der Asphalte ziemlich eng zusammen, weshalb ich mich bei meinen Untersuchungen auch eingehender mit ihr beschäftige. Der Vollständigkeit halber gebe ich deshalb einen kurzen Überblick über die bisher in Vorschlag gebrachten chemisch-analytischen Prüfmethode für Asphalte.

Die Analysenmethoden zu ihrer Charakterisierung sind sehr zahlreich. Man versuchte hauptsächlich Unterscheidungsmerkmale für natürliche und künstliche Asphalte zu finden, da in den asphaltverarbeitenden Industriezweigen die künstlichen Produkte weniger beliebt und deshalb auch niedriger im Preise waren. Auch heute haben diese Unterscheidungsmethode noch eine gewisse Bedeutung. Immerhin sind sie nicht mehr so wichtig, weil auch auf künstlichem Wege gute asphaltartige Produkte hergestellt werden können. Ich verweise auf die bei der Destillation von schwefelreichen mexikanischen Ölen erhaltenen Destillationsrückstände. Wichtiger ist vielleicht die Unterscheidung zwischen geblasenen und ungeblasenen Asphalten.

Eine von Lunge und Krepelka⁴² durchgeführte Untersuchung ergab, daß es unmöglich ist, Naturasphalte von Erdölpechen auf Grund der Jodzähl und anderer physikalischer Daten zu unterscheiden. Es wurden an einer großen Zahl natürlicher und künstlicher Bitumen das spezifische Gewicht, der Schmelzpunkt nach Krämer und Sarnow und das spezifische Gewicht von

Chloroformlösungen bestimmt. Gesetzmäßigkeiten zur Erkennung von Natur- und Kunstasphalt konnten gar keine herausgefunden werden.

Unsicher sind auch die Ergebnisse einer Methode nach Marcusson⁴³, nach welcher aus dem Paraffingehalt des Rückstandes, der nach einer Schwefelsäurebehandlung des Ausgangsmaterials hinterbleibt, auf die Natur des Produktes geschlossen wird. Er nimmt an, daß die nach der Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Öle aus den natürlichen Asphalten nur 1 %, meistens nur Zehntelprozent Paraffin enthalten und schließt daraus, daß es sich in Fällen, wo dieser Paraffingehalt höher ist (2 bis 13 %), um künstliche Asphalte handle.

Ebenfalls nicht absolut zuverlässig sind die Ergebnisse nach der Methode von Gräfe⁴⁴. Gräfe hat als Unterscheidungsmerkmal zwischen Natur- und Kunstasphalten das Verhalten derselben beim Erhitzen auf 200 bis 205° C während 5 Minuten vorgeschlagen. Bei Naturasphalten soll sich mehr Schwefelwasserstoff abspalten als bei Erdölpechen. Der abgespaltene Schwefelwasserstoff wird mittelst Bleiacetatpapier kolorimetrisch bestimmt. Naturasphalte geben nach Gräfe eine intensive Schwärzung, Erdölpeche höchstens einen leichten Anflug. Wenn auch diese Methode in vielen Fällen Anhaltspunkte liefert, so kommen auch Unstimmigkeiten vor. Ich führe zum Beweis die Resultate einiger Proben, die in der beschriebenen Art behandelt wurden, an:

Art des Bitumens	Schwefelwasserstoffreaktion
Asphalkalk vom Val	
de Travers	leichter Anflug
Asphalfels von Seyssel ..	geringe Spuren
Asphalfels von Limmer ..	leichter Anflug
Asphalfels von Vorwohle ..	intensive Schwärzung
Alphalfels von Ragusa ..	deutliche Schwärzung
Ölsand von Dardagny ..	Spuren
Bitumen aus Travers-	
Asphalt	deutliche Bräunung
Flüssiges Öl von	
Dardagny	deutliche Bräunung
Trinidad-Asphalt	intensive Schwärzung
Spramex (Destillationsrückstand von schwefelreichen Erdölen)	deutliche Schwärzung
Mexphalt (Destillationsrückstand von schwefelreichen Erdölen)	Spuren
Petrolasphalt	leichter Anflug
Gußasphalt vom Val de	
Travers	kein Anflug
Russisches Petrolpech ..	leichter Anflug
Steinkohlenteermittel-	
hartpech	deutliche Schwärzung
Braunkohlenteerpech	intensive Schwärzung

Eine Reihe anderer vorgeschlagener Methoden z. B. von Hutin (Löslichkeit in Bakelit-Alkohol) und Bratter⁴⁵ (Aussehen der Acetonlösungen und Diazobenzolreaktion) haben sich bis jetzt in der

⁴¹ Helv. 5, 586 (1922).
⁴² Ch. Z. 177 (1904).

⁴³ Ch. Z. 965 (1908).
⁴⁴ Z. angew. Ch. 1, 21 (1916).
⁴⁵ C. 4, 1156 (1921).

Praxis für die Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt nicht eingebürgert.

Desgleichen erweist sich die Sulfurierung nach Marcusson⁴⁶ als eine sehr unsichere Methode; müssen doch hier bei einer chemischen Reaktion von vornherein Korrekturen angebracht werden, um annehmbare Werte zu erhalten.

Alle diese Analysenmethoden beruhen ausnahmslos auf Erscheinungen, die nicht genügend erforscht und abgeklärt sind.

Neben der Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Asphalten hat die analytische Untersuchung die Zerlegung der Asphalte zum Ziel. Ich bezeichne sie als Trennungsanalysen. Sie lehnen sich eng an die unter IIIa beschriebenen Trennungsmethoden an.

Ich nenne zuerst die Analysenmethode von Richardson durch fraktionierte Lösung. Diese Methode gibt insofern zu Bedenken Anlaß, als bei gewissen Asphalten Veränderungen während der siebenstündigen Erhitzung auf 180° C eintreten können. Sie muß vor allem als konventionelle Methode zur Bestimmung der abdampfbaren Teile betrachtet werden, kommt aber nicht immer in Frage, um die einzelnen Bestandteile des Asphaltes in unveränderter Form zu bestimmen. Im übrigen verweise ich auf das früher Gesagte.

Zu den Fällungsmethoden, bei welchen man das Asphaltbitumen in einem Lösungsmittel löst und hierauf durch Zusatz eines Fällungsmittels infolge Verschiebung der Löslichkeitsverhältnisse gewisse Bestandteile ausfällt, gehören alle Asphaltbestimmungsmethoden in Mineralölen. Ich

⁴⁶ Mitteilungen d. kgl. Mat. Amtes. 419 (1914).

erwähne die Methode nach Holde⁴⁷ zur Bestimmung des Hart- und Weichasphaltes mit Normalbenzin und Äther-Alkohol, die Butanonmethode nach Schwarz⁴⁸ und neuerdings die Fällung der Asphalte mit Eisenchlorid in ätherischer Lösung nach Marcusson⁴⁹.

Diesen Methoden haften noch verschiedene Mängel an. Man geht immer darauf aus, die sauerstoff- und schwefelhaltigen Asphalte von den öligen Bestandteilen zu trennen. Es handelt sich aber nie um eine scharfe Abtrennung, was schon aus den verschiedenen Resultaten mit verschiedenen Fällungsmitteln hervorgeht. Ferner wird aber auch die Fällung mit einem bestimmten Lösungsmittel durch mancherlei Nebenumstände beeinflusst. Diese Methoden können nicht als analytische Verfahren zur eindeutigen Trennung verschiedener Körperklassen angesprochen werden. Welche Differenzen bei einer bestimmten Asphaltsorte eintreten können, zeigen die im experimentellen Teil aufgeführten diesbezüglichen Untersuchungen⁵⁰.

Die beste Analysenmethode zur wirklichen Trennung in Körperklassen ist heute noch die unter IIIa beschriebene von Marcusson, die allerdings noch eine Reihe von Fehlerquellen enthält und im analytischen Sinn nicht als ganz einwandfrei bezeichnet werden kann.

Auch meine eigenen Trennungsversuche ergaben bis jetzt noch keine befriedigenden Resultate.

⁴⁷ Holde: „Untersuchung der Mineralöle“. Berlin 1924.
⁴⁸ Ch. Z. 1417 (1911).
⁴⁹ Ch. Z. 190 (1927).

⁵⁰ Nach Nellensteyn (Privatmitteilung von Professor Schläpfer) spielen bei diesen Ausflockungen Grenzflächen-spannungsveränderungen eine bedeutende Rolle.

IV. Besprechung der bisher ausgeführten chemischen Untersuchungen schweizerischer bituminöser Gesteine.

Das Asphaltvorkommen im Val de Travers wurde im Jahre 1712 von Prof. Eirinis d'Eirini entdeckt. Er versuchte das Bitumen für medizinische Heilzwecke zu verwenden.

handlung mit konzentrierter Schwefelsäure fraktionierte Völkel das Raffinat, wobei er die in folgender Tabelle näher charakterisierten Destillate erhielt:

Fraktion	1	2	3	4	5	6	
Siedepunkt °C	90-120°C	120-150	150-180	180-200	200-220	220-250	
Spez. Gewicht	0,784	0,790	0,802	0,817	0,845	0,867	
Gehalt an	% C	87,56	87,56	87,31	87,34	87,48	87,40
	% H	12,34	12,50	12,59	12,69	12,60	12,40

Die erste rein chemische Untersuchung über den Travers-Asphalt wurde von Völkel⁵¹ 1853 ausgeführt. Er zerlegte das Bitumen durch destruktive Destillation in ein rohes Öl und einen Rückstand. Mit dem letzteren befaßte er sich nicht, dagegen wurde das Destillat, ein braun gefärbtes Öl, mit Kalilauge gewaschen und hernach mit Wasserdampf destilliert. Nach der Be-

Nach den Elementaranalysen⁵² zu schließen, muß entweder der im Bitumen enthaltene Schwefel während der Destillation und Raffination entfernt, oder dann vom Autor übersehen worden sein. Die niederen Siedepunkte und geringen spezifischen Gewichte sprechen ferner

⁵¹ A. 87, 139 (1853).

⁵² Es ist allerdings kaum anzunehmen, daß der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt trotz der Zunahme der Siedetemperatur sich nicht ändern.

dafür, daß während der Destillation starke Zersetzungen eingetreten sind.

Weitere Veröffentlichungen finden sich nicht mehr in der Literatur, bis Hartmann⁵³ das Thema wieder aufgriff und vom Gesichtspunkte aus behandelte, die Bitumen zur Versorgung unseres Landes mit Mineralölprodukten heranzuziehen.

Er destillierte die Bitumen ebenfalls bei hoher Temperatur. In übersichtlicher Weise sind in seiner Arbeit die erhaltenen Ausbeuten an Benzin, Leuchtöl und Schmieröl aus bituminösen Gesteinen der verschiedensten schweizerischen Herkunft zusammengestellt. Die Ausbeutezahlen zeigen jedoch deutlich, daß an eine technische Gewinnung von Mineralölprodukten mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht zu denken war. Hartmann beschreibt die von ihm für die Untersuchung gebrauchte Apparatur folgendermaßen:

Gestein eine stark geheizte Zone passieren mußten, da die Erhitzung vom Kühler aus erfolgte. Es entstanden dann verhältnismäßig viel leichtsiedende Anteile, die im Bitumen ursprünglich gar nicht vorhanden waren. Der Experimentator hatte auch keine Mittel in der Hand, die Destillationen so zu leiten, daß man wenigstens vergleichbare Resultate erhalten hätte.

Die Hartmann'schen Deutungen über die Zusammensetzung der schweizerischen Bitumen und die Vergleichung mit ausländischen Erdölen sind wissenschaftlich nicht einwandfrei. Auch die Annahme, daß die von ihm durchgeführte Operation als eine Destillation mit überhitztem Wasserdampf anzusprechen sei, ist nicht richtig.

Er führt folgende Tabelle über die Eigenschaften der aus verschiedenen Bitumensorten bei seiner Arbeitsweise gewonnenen rohen Destillate an:

Herkunft des Erdöeles	Spez. Gewicht	Benzin bis 150°	Leucht- oel 150 bis 300°	Schmier- oel über 300 °
La Plaine	0,9036	6,45%	26,05%	54,00 %
Dardagny	0,905	2,93%	20,32%	69,66 %
Fulenbach, Block	0,9213	6,60%	21,90%	53,2 %
Fulenbach, Steinbruch	0,9381	5,3 %	17,4 %	44,7 %
Travers-Asphalt	0,948	2,2 %	9,0 %	64,0 %

„Diese (die direkte Destillation) wurde in einem schmiedeeisernen Rohr von 1 m Länge und 3,3 cm lichter Weite, das 1 kg Ölsand zu fassen vermag, ausgeführt. Das eine Rohrende trug einen Schraubenverschluß mit einer 13 cm langen, 1,1 cm weiten Ansatzröhre, die durch einen Gummizapfen mit dem weiten Ende eines Liebig'schen Kühlers verbunden war. Durch den Kühlmantel floß stets kaltes Wasser und brachte alle der Röhre entweichenden Dämpfe zur Kondensation.

Das mit Sand beschickte Eisenrohr wurde in einem Verbrennungsofen, wie man ihn für die organische Elementaranalyse gebraucht, erhitzt. Zuerst wurden einige Brenner in der Nähe des Kühlers angezündet und dann langsam die Erhitzung über die ganze Röhre ausgedehnt und bis auf beginnende Rotglut gesteigert.“

Das Prinzip der Aufarbeitung der bituminösen Gesteine war also in dieser Arbeit dasselbe, wie es Vökel angewandt hatte.

Es ist nach dem bisher Gesagten ohne weiteres verständlich, daß durch die Hartmann'sche Arbeitsweise die Bitumen Zersetzungen erlitten. Wenn er aus den erhaltenen Zahlen auf die ursprüngliche Zusammensetzung der Bitumina schließt, so begeht er Fehler. Gerade bei der beschriebenen experimentellen Ausführung müssen starke Zersetzungen eintreten, weil die Destillate aus dem eingewogenen bituminösen

Aus dieser Tabelle kann der Sachverständige immerhin den Schluß ziehen, daß im Travers-Asphalt ein anderes Ausgangsmaterial vorhanden sein muß, als in den Ölsanden (kleinerer Gehalt an leichteren Anteilen).

Da die Monographie „Untersuchungen über die petrolführende Molasse der Schweiz“ von Arnold Heim und Adolf Hartmann im Buchhandel nicht mehr erhältlich ist, führe ich die von Hartmann erhaltenen Untersuchungsergebnisse in folgender Tabelle 1 an, trotzdem sie in wissenschaftlicher Beziehung keine weitgehenden Schlüsse über den Aufbau der untersuchten Bitumen zulassen. Sie enthält wenigstens einige Angaben über die zu erwartenden Ölausbeuten bei der destruktiven Destillation. Da die Siedeanalysen nicht jedesmal unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, können die Zahlen nur als Schätzungswerte angesehen werden.

Es sei endlich noch erwähnt, daß in den Archiven der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe noch unveröffentlichte Daten über Untersuchungen schweiz. bituminöser Gesteine liegen.

Die bekanntgewordenen Untersuchungen lieferten also keine Unterlagen, aus denen zuverlässige Schlüsse über den chemischen Aufbau der in den Kalken und Sanden vorkommenden Bitumina zuließen. Erst meine eigenen Untersuchungen vervollständigen diese Lücke wenigstens einigermaßen, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden.

⁵³ Beiträge zur Geologie der Schweiz. Geotechn. Serie 1919, VI. Lieferung.

Tabelle I

Zusammenstellung der Resultate von A. H a r t m a n n , Geotechn. Serie Lieferung VI.

H e r k u n f t d e r P r o b e	Gehalt an Bitumen %	Ausbeute an Rohöl %	Spez. Gewicht des Rohöles	Gehalt des Rohöls an		Elementaranalyse des Rohöles		
				Benzin	Schmieröl	C	H	andere Elemente
				150°C	150 bis 300°C	0		
Beste Probe vom Rouvalaz, erhoben von A. Heim	6,64	---	---	---	---	---	---	---
Sand v. Rouvalaz (Kt. Genf) " H. Morgentaler	3,84	2,872	0,905	2,93	20,32	69,66	87,16	12,23
Dardagny westlich vom Dorf.	3,39	---	---	---	---	---	---	---
Ufer des Allondon b. d. Mündung i. d. Rhone	1,80	---	---	---	---	---	---	---
Ufer des Allondon, nordöstlich Granges	2,30	---	---	---	---	---	---	---
Mittelprobe von La Plaine	2,42	---	---	---	---	---	---	---
La Plaine, beste Probe a. Nordufer der Rhone	1,80	1,51	0,9036	6,45	26,05	54,00	86,92	11,55
Fulenbach (Kt. Soloth.) unterer Teil in Schürfschacht 22	7,64	---	---	---	---	---	---	---
Fulenbach, Schacht 2 aus Klufwand	6,06	---	---	---	---	---	---	---
Fulenbach Schacht 22 oberer Teil	5,97	---	---	---	---	---	---	---
Fulenbach, beste Stelle aus Einzelblock (Haus)	5,35	1,83	0,9213	6,60	21,9	53,2	87,78	11,81
Fulenbach Oelsandstein beim H. A. Jäggi Aere-thänke	3,97	---	0,9232	Spuren	23	---	86,23	11,73
Gönhard, Aarau, Stück a. d. Naturhistorischen Museum	1,84	---	---	---	---	---	---	---
Gönhard, Aarau, Stollen d. jetzigen Wasserleitg.	1,11	---	---	---	---	---	---	---
Val de Travers	---	7	0,948	2,2	9,0	64,0	---	---

V. Eigene Untersuchung über die schweizerischen Bitumenvorkommen.

A. Herkunft der Proben.

Max Frey nahm anlässlich seiner Untersuchung über die Asphaltlagerstätten im schweizerischen Jura Gebirge an verschiedenen Orten der Asphaltmine bei Presta im Val de Travers und deren

engeren und weiteren Umgebung insgesamt 70 Proben des bitumenführenden Gesteins. Diese verwendete ich für meine Untersuchungen. Daneben standen mir von der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe gelieferte Proben der Ölsande von Dardagny und Fülenbach zur Verfügung.

Tabelle 2

H e r k u n f t d e r P r o b e n				
No	Alter	F u n d o r t		
I	Jura	alter verlassener Tagbau	Les Epoisats.	
25	U r g e n s i s c h e K a l k e	westlicher Teil	Simplon - Nord.	
11			Eboulement 1893 Mittelqualität	
4			Pil. 20, bon banc	
8			Pil. 69, crappe tendre	
65			Pil. 49 Süd-West	
5			Pil. 103 bon banc	
7			Pil 226 crappe dure	
A		K r e i d e	östlicher Teil	Bois de Croix Ost
B				Bois de Croix West
C		Al-bien	nicht näher bezeichnet	Le Vanel
D	Aquifere Molasse	Dardagny		
E	Tertiär	Fülenbach		

Es konnte sich natürlich nicht darum handeln, jede dieser 72 Proben vollständig aufzuarbeiten, sondern ich wählte nur wenige typische Vertreter zur eingehenderen Untersuchung des Bitumens aus. Diese Proben sind in Tabelle 2, nach dem geologischen Alter der Schichten geordnet zusammengestellt; zugleich ist noch der Fundort mitangegeben. Die Tabelle 3 enthält sodann eine genaue Beschreibung der verschiedenen Fundstellen mit den bezüglichen Literaturangaben. Die Numerierung stimmt genau mit derjenigen überein, welche Frey in seiner Arbeit benutzte.

B. Der Bitumengehalt der Proben.

Von allen eingesandten Proben wurde der Bitumengehalt durch Extraktion bestimmt und zugleich die verschiedenen Extraktionsmethoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

1. Die Probenahme.

Von den größeren Probestücken wurden kleinere Stücke abgeschlagen und zur Aufarbeitung verwendet. Die großen Klötze wurden zerschlagen, um auch vom Innern Stücke für eine gute Mischprobe zu erhalten. Diese größeren Durchschnittsproben wurden zunächst im Stahlmörser auf Haselnußgröße zerkleinert, dann davon ebenfalls im Stahlmörser eine Mischprobe gemahlen und diese durch ein Sieb mit 36 Maschen/cm² gesiebt. Vom Siebgut wurde der Bitumengehalt bestimmt.

2. Erste Methode.

10 g Gestein wurden in einem Schüttelzylinder von 250 ccm Inhalt mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und durch zeitweiliges Schütteln extrahiert.

Durch Stehenlassen über Nacht ließ man absetzen, pipettierte 100 ccm der überstehenden Asphaltlösung in einen tarierten Erlenmeyerkolben ab und verjagte den Schwefelkohlenstoff. Den Kolben mit dem Rückstand ließ man noch 30 Minuten auf dem Wasserbad stehen. Um die letzten Spuren des Schwefelkohlenstoffes abzutreiben, stellte man den Kolben 30 Minuten in den Trockenschrank von 105° C, ließ schließlich im Vakuumexikator erkalten und wog zurück.

Diese Methode liefert sehr schwankende Resultate, denn bei Anwendung von 10 g Gestein wird die Lösung so dunkel gefärbt, daß es unmöglich ist zu kontrollieren, ob eine klare Lösung vorliegt oder nicht.

3. Zweite Methode.

Die Ausführung war genau dieselbe, wie die vorhin beschriebene, nur derart abgeändert, daß statt 10 g nur 5 g Gestein verwendet wurden.

Je nach der Zeit des Absetzenlassens gibt auch diese Methode ungleichmäßige Werte, immerhin ist eine Kontrolle der Klarheit der Lösung, besonders wenn der Zylinder gegen eine starke Lichtquelle betrachtet wird, möglich.

4. Dritte Methode.

Diesmal erfolgte die Extraktion unter Verwendung von Schleicher- und Schüll-Extraktionshülsen im Soxhlet-Apparat. 5 g Asphaltkalk wurden mit Sand vermischt und mit Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Die Extraktionsmethode ist für die Bitumenbestimmung unbrauchbar, weil der feine Kalk durch die Hülse hindurchgeht und infolgedessen viel zu hohe Werte liefert.

Durch die Unstimmigkeiten der erhaltenen Bitumenwerte veranlaßt, wurde der Aschengehalt der Extrakte bestimmt und gefunden, daß alle Bitumina Asche enthielten.

Eine vergleichende Untersuchung ergab für die zweite und dritte Methode gleiche Resultate, wenn man die gefundene Asche als CaCO₃ berechnet vom Bitumengehalt abzog.

Auffallend ist, daß klare Lösungen selbst nach einigen Filtrationen aschenhaltiges Bitumen ergeben. Das läßt vermuten, daß ein Teil der Asche im Bitumen chemisch gebunden ist. Über diese Erscheinung wird später noch eingehender berichtet. Im ferneren zeigten noch einige Proben nach erschöpfter Extraktion mit Schwefelkohlenstoff dunkelbraungefärbten Kalk. Erhitzte man solche gefärbte Extraktionsrückstände im Glühröhr stark, so entwickelten sich Dämpfe, die sich zu bitumenartigen Substanzen kondensierten. Der Kalk konnte dann vollständig weiß gebrannt werden. Der Asphaltkalk enthält somit noch schwefelkohlenstoffunlösliche organische Substanz.

5. Vierte Methode.

Als beste Extraktionsmethode zur Bestimmung des Bitumengehaltes eines Asphaltgesteins erwies sich folgende:

5 g Asphaltkalk werden mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff im Schüttelzylinder durchgeschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Ohne die vollständige Klärung abzuwarten, werden hierauf 100 ccm der Lösung abpipettiert und das Lösungsmittel verjagt. Man stellt den Kolben 15 Minuten auf das Wasserbad, hierauf 10 Minuten bei 105° C in den Trockenschrank, läßt im Vakuumexikator erkalten und wägt.

Dann löst man das Bitumen wieder in wenig Schwefelkohlenstoff, spült es in einen Tiegel und glüht. Die Asche wird als CaCO₃ berechnet vom Bitumengehalt abgezogen. Man erhält so vergleichbare Werte.

Auf diesem Wege wurden die Bitumengehalte sämtlicher 72 Proben bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Diese Bitumengehalte der Travers-Asphalt-Proben sind in der Tafel II der Frey'schen Monographie als braunrotgedruckte Zahlen eingetragen, um den wechselnden Bitumengehalt des Travers-Asphalt-Gesteines an verschiedenen Stellen des Vorkommens übersichtlich darzustellen.

6. Bestimmung des Bitumengehaltes nach Krettner⁵⁴.

2 g gepulvertes, trockenes Asphaltmehl werden in einem 150-ccm-Erlenmeyerkolben allmählich mit 15 ccm Äthersalzsäure (in 3 bis 4 Portionen zugeben) versetzt und mit einem Glaspachtel während 10 Minuten durchgerührt. Dann gibt man noch 5 ccm Äther und 10—15 ccm Wasser zu und läßt stehen, bis die Zersetzung ganz beendet ist. Darnach wird in den schräggestellten Kolben heißes Wasser gespritzt, wobei der größte Teil des Äthers entweicht. Den Rest verdampft man durch Einstellen in heißes Wasser. Nach erfolgter Abkühlung wird die anorganische Lösung abfiltriert und das Bitumen, welches mit dem Glaspachtel an die Wandungen

⁵⁴ Ch. Z. 917 (1909).

No der Probe	Herkunft	Literatur	Nähere Beschreibung des Fundortes.	Nähere Bezeichnungen über die Herkunft der Proben
5	östl. Teil	M. Frey. Die Asphaltlager der schweizerischen Juragebirge. Beiträge zur Geologie der Schweiz. Serie Lit. IX. 1921.	Bitumengehalt 10.5 % 80 mm südlich Schachtmundloch Punkt 748. in unmittelbarer Nähe des Ortes befinden sich 2 Zeichen für starkes Ausströmen von Kohlensäure	
7			Bitumengehalt 7.6 % 170 mm östlich von Fundort No 5	
4			Bitumengehalt 8.6 % 135 mm südlich von Stollenmundloch Punkt 732, 11	
65			Bitumengehalt 8.3 % 33 mm südöstlich von Fundort No 4	
8			Bitumengehalt 7.4 % 62 mm südöstlich von Fundort No 4	
11			Bitumengehalt 9.2 % Im äussersten südwestlichen abgebeuten Stollen bei Punkt 727.66	
25			Bitumengehalt 7.2 % 132 mm nordöstlich Fundort No 11	
A	Bois de	Vergl. Tafel I, siehe S. 33		Die Fundorte dieser beiden Proben wurde in der Arbeit M. Frey nicht näher bezeichnet.
B	Bois de Ost			
C	Croix West			
I	Le Vanel im Val de Tray.	S. 33	Der genaue Fundort wurde von M. Frey nicht angegeben	Die allgemeine Situation der Lagerstätten gibt M. Frey an, den genaue Fundort nicht.
D	Les Epoisats		S. 35	
	1. Val d. Joux	A. Heim & A. Hartmann, Unter		
	Darcegnay bei Genf	suchungen ü.d. petrolführende Molasse S. 7 & 8		Die genaue Beschreibung der einzelnen Fundorte ist in der Monographie beschrieben. Eine nähere Angabe über die Herkunft der beiden Proben wurde mir aber nicht gemacht.
F.	Fulenbach Kt.			
	Solothurn			

Tabelle 3

Bitumengehalte der eingesandten Gesteinsproben								
No	Herkunft	Ge- halt	No	Herkunft	Ge- halt	No	Herkunft	Ge- halt
1	bon banc	9,9	31	P. 715,00Süd	6,4	44	Südgalerie	8,9
2	crappe dure	8,6	32	Vorsteril- zone Süd	4,2	56	Simplon West	5,1
3	crappe tendre	6,8	33	P. 712.38Süd	6,8	57	Süd Descendrie I	8,9
4	Pil.20 bon banc	8,6	34	P. 711,28 Süd	8,1	58	Süd Descendrie I Galerie	6,2
5	Pil.103 bon banc	10,5	35	Pil.10 West Central	9,2	59	Südgalerie	9,3
6	Pil.219 crap pe dure	8,9	36	P. 721.35 West Central	8,2	60	Pil.11 Süd-Ost	8,1
7	Pil.226 crap pe dure	7,7	37	Pil.25.00 West Central	8,6	61	Pil.117 Süd- West	6,7
8	Pil.69 crap- pe tendre	7,4	38	alte Gale- rie West- Central	10,2	62	Simplon-Cen- tral Dach	4,0
9	Pil.70 crap- pe tendre	9,3	39	P. 724.44 Süd-West	7,8	63	Simplon-Central Basis	5,4
10	N.22 West	8,3	40	Pil.101Süd- West	7,4	64	östl.P.711.28 Süd-Galerie	8,1
11	Eboul. 1893	9,2	41	Pil.101Süd- West	7,0	65	Pil.49 Süd- West	8,3
18	P. 722.00 Nord-Ost	8,8	42	Pil.100Süd- West	6,5	66	Mitte gros- banc	8,1
19	östl. Treuil Süd	7,0	43	Pil.100 Süd- West	7,4	67	Dach gros banc	5,9
20	Denendrie & Pumpe	7,5	45	Simplon Nord-West	7,7	68	petit banc	5,2
21	Pil. 116 Süd- West	5,8	46	Simplon Nord-West	5,0	I	Les Epoisats	7,5
22	Westende	7,2	47	Simplon Nord West tiefe Bank	9,6	II	St.Aubin As- phalte maigre	3,2
23	P. 20 West Central	6,6	48	Simplon östl. Galerie	8,9	A	Bois de Croix- Ost	10,0
24	Simplon-Mit- tel	7,2	49	Südwest Ga- lerie	6,6	B	Bois de Croix- West	10,7
25	Simplon-Nord	7,2	50	Simplon West	12,0	C	Albien-Vanel	8,3
26	Gal.Pumpenka- nal	7,3	51	Simplon West	10,3	F	Albien-Presta	5,3
27	Sturzzone Süd-Ost	8,8	52	Pil.121 West Central	10,8	G	Galerie essaie supérieur	8,0
28	Westende Kalkteil	9,2	53	Pil.41 West Central	8,1	H	Galerie Essaie inférieur	5,7
29	P. 729.31Sim- plon Ost	8,9	54	P. 735,82 un- terer Teil	9,4	D	Dardagny	3,5
30	Simplon Ost	8,4	55	P. 735.82 o- berer Teil	7,6	E	Fulenbach	3,0

Tabelle 4

des Kolbens gedrückt wird, mit Wasser gewaschen. Kolben, Filter und Glasstab werden während 45 Minuten bei 105° C getrocknet. Das Filter und der Glasstab werden mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen, diese Lösung zur Hauptmenge des Bitumens in den Kolben zurückgegeben und der ganze Inhalt in einen Tiegel gespült, welchen, nachdem der Schwefelkohlenstoff verjagt ist, man zurückwägt. Schließlich bestimmt man durch Veraschen und Glühen den Aschengehalt des Bitumens.

Die Zahlen, welche man auf diese Weise erhält, sind in folgender Tabelle zusammengestellt und mit denjenigen der vorigen Methode verglichen:

Methode	Krettner		Methode 4
	I	II	
Rohbitumen	9,57%	9,52 %	9,05 %
Asche	0,27 %	0,25 %	0,13 %
Reinbitumen	9,30 %	9,27 %	8,92 %

Daraus ersehen wir, daß diese Methode durchaus brauchbare Werte liefert.

C. Die eingehende Untersuchung der Proben.

Die von mir ausgeführte eingehende Untersuchung der Proben umfaßte eine physikalische und chemische Charakterisierung der Mineralsubstanz einerseits, und eine schonende chemische Zerlegung der organischen Substanz andererseits, wobei präparative und quantitativ analytische Gesichtspunkte maßgebend waren.

Die Verteilung des Bitumens ist z. T. recht unregelmäßig. Besonders im Innern der Stücke befinden sich nicht selten stärker imprägnierte Stellen. Die Bruchflächen sind gewöhnlich am Rande heller gefärbt als im Innern. Die folgende kleine Tabelle zeigt auch, daß der Bitumengehalt im Innern größer sein kann, als an den Rändern.

Ein Unterschied in der chemischen Beschaffenheit der Extrakte konnte dagegen nicht festgestellt werden.

2. Die chemische Analyse der Mineralsubstanz.

Das Ausgangsmaterial für die chemische Analyse der Mineralsubstanz wurde in der Art vorbereitet, daß eine Probe 12 Stunden lang

heiß mit Chloroform statt mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde. Ich ersetzte den Schwefelkohlenstoff durch das Chloroform, weil es sich mit diesem Lösungsmittel angenehmer arbeiten läßt, als mit dem äußerst feuergefährlichen Schwefelkohlenstoff. Versuche ergaben auch, daß mit beiden Lösungsmitteln die gleichen Extraktmengen erhalten werden.

Im gutgetrockneten Extraktionsrückstand bestimmte ich nach bekannten Methoden Kalziumoxyd, Eisen- und Aluminiumoxyd, Magnesium-

Pro - be No 7	Eigenschaft	Aussehen	Spez. Gewicht	Bitumengehalt
	Aeusserer Partien	hellgelbbraun, hart	2,29	7,8 %
	Innere Partien	dunkelbraun, weich	2,19	10,8 %

a) Die chemische und physikalische Untersuchung der Proben.

1. Das Aussehen:

Das Aussehen der untersuchten Gesteins- und Bitumenproben ist ein sehr verschiedenartiges. Die Farbe variiert zwischen einem hellen Gelbbraun und einem dunklen Schokoladebraun. Auch in bezug auf die Härte verhalten sich die größeren Handstücke verschieden; neben sehr harten Proben fand ich Stücke von fast erdigem Charakter, andere können wieder, infolge ihres hohen Bitumengehaltes, durch Verreiben nicht in Pulverform gebracht werden.

oxyd, Kieselsäure, Kohlensäure und Schwefelsäure. Alle untersuchten Proben enthielten noch mehr oder weniger organische Substanz, welche ich nach Richardson als „organisches Nichtbitumen“ bezeichnen will. Dieser Bestandteil mußte Hartmann bei seiner Arbeitsweise entgehen.

Die Resultate dieser Analysen waren folgende:

1. Die Mineralsubstanz der Asphaltkalke besteht aus fast reinem Kalziumkarbonat. Ferner sind geringe Beimengungen von Magnesiumkarbonat und Eisenaluminiumsilikaten, sowie auch Spuren von Sulfaten vorhanden.

2. Die Mineralsubstanz der Ölsande besteht aus einem Gemisch verschiedener Silikate (Glimmer, Feldspäte, Muskowit) und Quarz.

3. Die Bestimmung des Raumgewichtes des Gesteins.

Zur Bestimmung des Raumgewichtes des Gesteins wurde die Methode nach Seger angewandt. Das Prinzip der Methode besteht darin, die Poren einer abgewogenen Gesteinsprobe mit Wasser zu füllen, ihr Volumen zu messen und daraus das scheinbare spez. Gewicht zu berechnen.

Es ist:

a = gr. Trockengewicht Gestein,
v = ccm abgelesenes Volumen.

Dann ist:

$$\text{scheinbares spez. Gewicht } s = \frac{a}{v}$$

Zu meinen Bestimmungen wurde die in Fig. 1 abgebildete Apparatur benutzt. Die Arbeitsweise ist folgende:

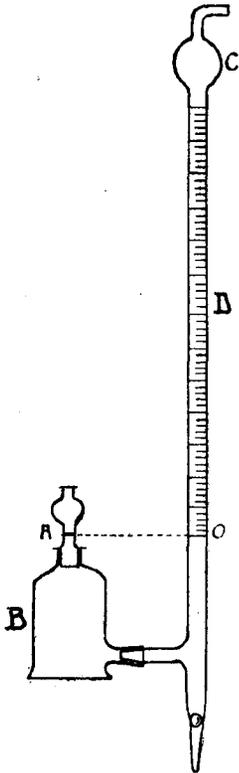


Fig. 1

Das Volumenmeter wird mit destilliertem Wasser gefüllt und die Menisken auf den Stand A—O gebracht. Hierauf saugt man das Wasser in die Kugel C, so, daß der Glasstopfen der Flasche B weggenommen und die nassen Gesteinsstücke hineingegeben werden können. Dadurch, daß die Letzteren vor der Bestimmung mit Wasser gesättigt wurden, ist eine vollkommene Benetzung gewährleistet. Als dann läßt man das Wasser wieder langsam in die Flasche B zurückfließen, bis die Marke A. erreicht ist. Das Volumen der Probe wird an der Bürette D abgelesen.

Die Benetzung der Stücke verursachte einige Schwierigkeiten. Von der auf eine Körnung 15/25 mm gebrachten luftgetrockneten Gesteinsprobe wurden ca. 35 gr. in einem 100 ccm Becherglas mit Wasser übergossen und im Exsikator unter Vakuum stehen gelassen. Das Gestein benetzte sich äußerst schwer, aber bei genügend langem Stehenlassen und öfterem Aufheben des Vakuums war die Benetzung eine vollständige. Nach 36-stündigem Stehen war diese in der Regel erreicht. Die abgetropften Gesteinsstücke wurden zur obigen Bestimmung verwendet.

4. Die Bestimmung des wahren spez. Gewichtes.

Eine Probe des Gesteins wurde in das Pyknometer eingewogen und hernach mit Schwefelkohlenstoff überschichtet. Das Bitumen wird herausgelöst, und das Gestein zerfällt größtenteils. Zur besseren Durchdringung des Gesteins mit dem Lösungsmittel wurde das Pyknometer einige Zeit unter Vakuum stehen gelassen. Das Pyknometer mit Gestein und Schwefelkohlenstoff wurde wieder gewogen; aus der Differenz ergab sich Gewicht und Volumen des Schwefelkohlenstoffes. Nun wurde das Pyknometer mit Wasser bei 15° C vollends bis zur Marke gefüllt und wieder gewogen. Aus diesen Daten läßt sich das wahre spezifische Gewicht errechnen.

5. Berechnung der Porosität.

Mit Hilfe der erwähnten Zahlen wird die Porosität (= Inhalt des Porenvolumens als % des Gesamtvolumens ausgedrückt) nach der Formel:

$$P = \frac{100(w - s)}{w}$$

berechnet, wobei

P = Porosität,

w = wahres spez. Gewicht,

s = scheinbares spez. Gewicht

bedeutet.

Bei der Porosität der bituminösen Gesteine kommt es sehr darauf an,

1. wie das Gestein selbst beschaffen ist, das heißt, ob es kristallin oder kompakt ist. Der Gehalt an Kalzitkristallen ist sehr wesentlich.
2. Wie das Bitumen mit dem Gestein verbunden ist, insbesondere wie stark das Gestein das Bitumen adsorbiert enthält. Ebenfalls ist anzunehmen, daß die Zusammensetzung des Bitumens (Mischungsverhältnis von Asphaltenen, Harz und Öl) eine gewisse Rolle spielt.

Gesetzmäßige Beziehungen zwischen noch unangefüllten Poren und Bitumengehalt der untersuchten Proben ergaben sich keine. In der Tabelle 5 sind die gefundenen Resultate der chemischen und physikalischen Untersuchung bituminöser Gesteine übersichtlich zusammengestellt.

b) Vergleichende Untersuchung der extrahierten Bitumina.

Da nicht alle extrahierten Bitumenproben chemisch und physikalisch vollständig untersucht werden konnten, bestimmte ich zu Vergleichungszwecken wenigstens einige charakteristische chemische und physikalische Konstanten, nämlich das spez. Gewicht, den Gehalt an Glührückstand, die Verbrennungswärme und

Photographische Aufnahmen eines Dünnschliffes der Gesteinsprobe Nr. 5 Pil. 103 bon banc aus der Mine bei Presta (80 mal).

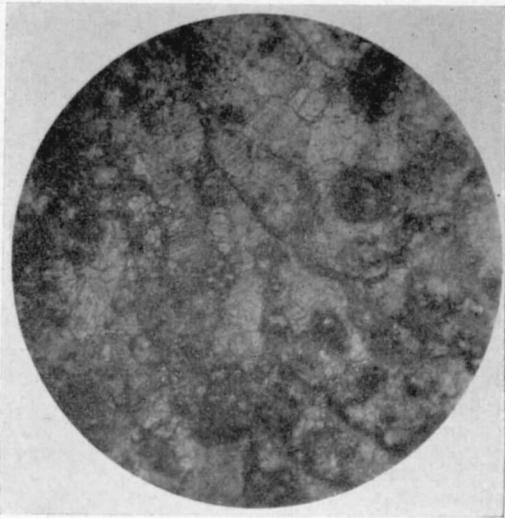


Fig. 2
Bitumenarme Partie
(Bitumen füllt die zwischen den Kalzitkristallen
sich hinziehenden Kanälchen aus).

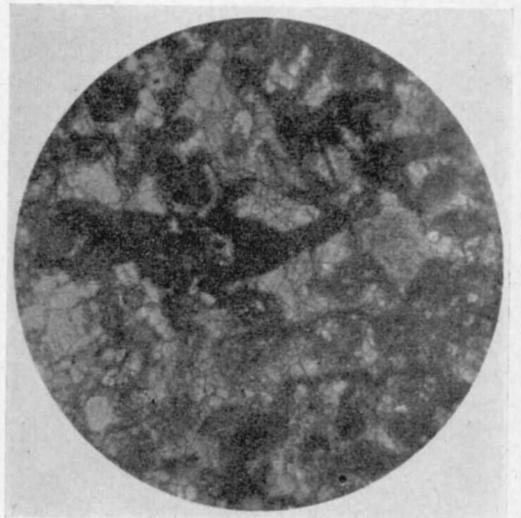


Fig. 2a
Bitumenreiche Partie (dunkle Stellen).

Photographische Aufnahme eines Dünnschliffes bei 80 maliger Vergrößerung.
Asphaltkalk Probe Nr. 7, crappe dure.

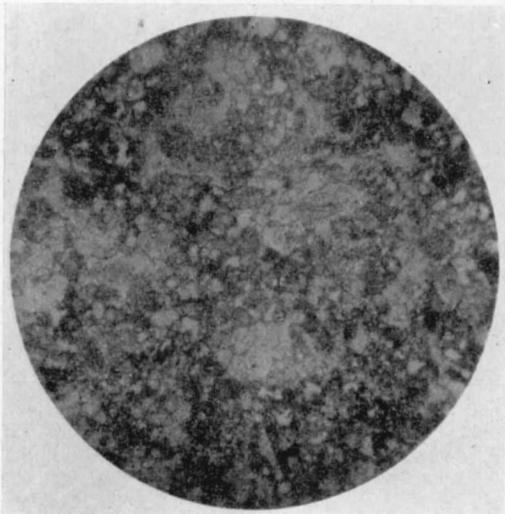


Fig. 3

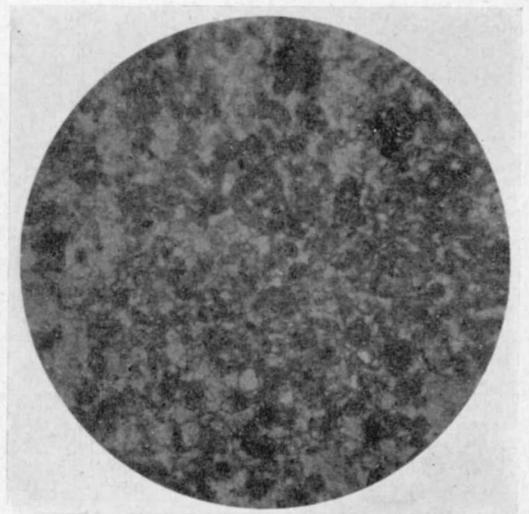


Fig. 3a

Tabelle 5

Physikalische und chemische Untersuchung der bituminösen Gesteine.

Nr. der Probe	Herkunft	Aussehen	Spez. Gewicht 'schein- bares	Porosität 'wahr- schein- bares	Aussehen des Extraktions- rückstandes	org. Stanz	Gehalten							S ₂ O ₃ %	Alkali %
							CaO %	MgO %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CO ₂ %	SiO ₂ %			
25	Simplon-Nord	dunkelbraune, zieml. weiche Stücke, unre- gelmäßige Imprägnation	2,08	2,49	16	weiss.	0,08	54,96	0,14	0,14	44,46	0,10	0,01	---	
11	Ebonl 1893 Mittelqualität	braune, zieml. weiche Stücke, unregelmäßige Imprägnationen	2,05	2,55	21	weiss	0,94	55,00	0,07	0,37	43,31	0,14	0,10	---	
4	Pil. 20 bon banc	schwarzbraune, harte kompakte Stücke	---	---	---	gelblich	0,46	54,95	0,06	0,58	43,71	0,09	0,10	---	
8	Pil. 69 craque tendre	schwarzbraune Stück- ke mit nestartigen Imprägnationen	2,21	2,55	17	weiss	0,21	55,25	0,05	0,38	43,61	0,04	0,18	---	
65	Pil. 49 Süd - West	schwarzbraune Stück- ke mit nestartigen Imprägnationen	2,02	2,49	19	weiss	0,53	54,95	Spuren	0,25	43,84	0,10	0,16	---	
5	Pil. 103 bon banc	schwarze, harte kom- pakte Stücke	2,08	2,48	19	weiss	1,09	54,98	0,15	0,23	42,85	0,32	0,12	---	
7	Pil. 226 craque dure	hellbraune, harte Stücke, gleichmässige Imprägnation	2,30	2,45	6	gelblich	0,66	54,66	0,09	0,38	43,45	0,01	0,35	---	
A	Bois-de-Croix Ost	schwarze, harte kom- pakte Stücke	2,07	2,61	17	gelblich	1,37	54,48	0,04	0,88	42,73	0,51	0,12	---	
B	Bois-de-Croix West	schwarze, harte kompakte Stücke	2,25	2,44	9	gelblich	0,78	53,60	0,24	1,58	43,37	0,10	0,37	---	
C	Vanel	hellbraune, erdige Stücke, mit unregel- mässigen Imprägnationen	2,20	2,63	22	gelblich	0,65	51,03	0,05	2,65	39,92	5,52	0,10	---	
I	Les Epiais	sehr unregelmässig Imprägnierte, harte kleinere Stücke	2,30	2,70	16	gelblich	0,91	53,80	0,54	1,03	43,25	0,73	0,06	---	
D	Dardagny	schokoladebraune, sandige, regelmässige Ter-Imprägnierte Knollen	2,11	2,52	16	dunkelbraun mit grünlichem chem Stich	1,60	5,64	4,36	14,95	5,37	58,90	0,02	8,81	
E	Fulenbach	braunes, unregelmässig Imprägniertes, sandiges, wenig festes Material	2,00	2,72	26	dunkelbraun, mit grünlichem chem Stich	1,84	7,33	2,29	14,59	7,17	59,93	0,08	5,75	

den Schwefelgehalt (die beiden letzten Bestimmungen wurden in der kalorimetrischen Bombe durchgeführt).

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Schon das Aussehen eines Bitumens ist sehr charakteristisch, nämlich, ein harter, spröder Extrakt enthält viel sauerstoffreiche Verbindungen (Asphaltene), während die weichen, plastischen Extrakte reich sind an Ölen und Harzen. Das spez. Gewicht sagt uns nicht sehr viel; es beträgt bei allen Proben ca. 1. Bedeutsamer ist hingegen die Verbrennungswärme. Diese Konstante wurde auch hier als analytische Vergleichszahl gewählt. Wir wissen, daß sie direkt abhängig ist von der elementaren Zusammensetzung einerseits, und der Konstitution andererseits. Die genaueren Gesetzmäßigkeiten dieser Zusammenhänge kennen wir aber noch nicht ausreichend. Trotzdem spricht diese Zahl doch deutlicher, als es etwa Elementaranalysen tun würden. Wir sehen, daß für die Bitumina der Proben Nr. 25 bis 5, A, B und I, praktisch gleiche Zusammensetzung angenommen werden darf, denn die Verbrennungswärmen betragen mehr als 10 000 WE. und kommen einander sehr nahe. Bei den Proben Nr. 65, A, B und I ist allerdings der höhere Aschengehalt mit zu berücksichtigen. Die niedrigeren Werte (unter 10 000 WE.) der Proben Nr. 7 und C sind auf den höheren Gehalt der Bitumen an Sauerstoff zurückzuführen, wie folgende Elementaranalysen zeigen:

Probe No		C	7	25	5
Ge - halt an	C	81,53 %	80,14 %	86,31%	85,98 %
	H	9,34 %	8,82 %	10,16 %	10,15 %
	S	1,03 %	0,82 %	1,02 %	1,08 %
	O	8,10 %	10,22 %	2,50 %	2,79 %

Wir sind also berechtigt für die Bitumen der Proben Nr. 25—I die gleiche Herkunft anzunehmen; weiter unten wird hierüber noch die Rede sein.

Im Gegensatz dazu stehen die Bitumina der Proben Nr. D und E. Bei wesentlich geringerem Schwefelgehalt zeigten sie eine Verbrennungswärme von 10'481 WE. bzw. 10'243 WE. Schon hieraus ergab sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Imprägnationen der Kalke und der Sande. Aus der Tabelle 6 ist ferner ersichtlich, daß alle untersuchten Bitumen einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Glührückstand ergaben, eine Tatsache, auf die ich speziell hinweisen möchte. Es gelang mir nämlich nie, trotz Anwendung der verschiedensten Methoden, ein vollständig aschenfreies Bitumen zu erhalten. Stehenlassen, Umlösen, langsame Filtration durch viele Schichten Papier, wiederholtes langanhaltendes Zentrifugieren in Benzol- und Chloro-

formlösung, langes Schütteln mit Salzsäure, alle diese Operationen nützten nichts. Das Bitumen blieb aschenhaltig. Ein Beispiel beleuchtet das oben Gesagte.

Das Bitumen der Probe Nr. 5 hatte einen Aschengehalt von 0,50 % und eine Säurezahl von 5,46. Die Probe wurde in Benzol gelöst, zentrifugiert und zwei Tage lang stehen gelassen, mit dem Resultat, daß weder eine Spur eines Bodensatzes, noch eine Trübung beobachtet werden konnte. Daraufhin wurde die Lösung (75 ccm) 24 Stunden lang mit 75 ccm Salzsäure (1:4) geschüttelt und säurefrei gewaschen. Die Säurezahl stieg nur auf 5,88. Eine Freilegung von Säuren hat somit praktisch nicht stattgefunden. Der Aschengehalt blieb auch unverändert. Das Bitumen wurde nun wieder in Benzol aufgenommen und 15 Minuten zentrifugiert. Dieselbe Operation wiederholte ich, diesmal jedoch in Chloroformlösung. Schließlich sollte noch versucht werden, ob eine Filtration durch viele Schichten Papier zum Ziele führe. Dazu verwendete ich einen Apparat, wie er in Figur 4 dargestellt ist. Mit dem Trichter A ist durch eine ziemlich weite Glasröhre mit Hahn B der Glaszylinder C verbunden. Der geschlossene sackartige Teil C besitzt an den Stellen D und E zwei ca. 2 mm große Löcher. Um diesen Zylinder C wurden nun ca. 20 Lagen nasser Filtrierpapierstreifen gewickelt, so daß die Löcher D und E verdeckt wurden. Es ist zu

beachten, daß zwischen den Schichten keine Hohlräume, Luftblasen, liegen. Durch Zusammenbinden mit dünnem Bindfaden wurde oben und unten ein dichter Verschuß erhalten. Nach gutem Trocknen wird das Filter durch A eingefüllt. Die Filtration ist eine sehr langsame. Am Ende dieser Operation wurde der Aschengehalt der filtrierten Probe wieder bestimmt. Er war unverändert.

Weiterhin interessierte uns zu erfahren, wie diese Aschen zusammengesetzt seien, weshalb ich folgende Analysen durchführte:

Angewandte Substanz	. 0,0061 gr.	0,0114 gr.
Gefunden wurden:		
Schwefelsäureanhydrid	. 0,0034 gr.	0,0054 gr.
Eisen- + Aluminiumoxyd	. 0,0010 gr.	0,0015 gr.
Kalziumoxyd 0,0018 gr.	0,0033 gr.
Kieselsäure 0,0005 gr.	0,0003 gr.
Summa:	0,0067 gr.	0,0105 gr.

Untersuchung der extrahierten Bitumina.

Pro- be No	Herkunft		Gehalt	Aussehen des Bitumens	Spez. Gew. des Bitu- mens	Ver- bren- nungs- wärme Cal.	Gehalt	Gehalt	Aussehen der Asche
			an Bi- tumen %				an Schwe- fel %	an Asche %	
25	Simplon- nord	Ur-	7,40	rotbraun, weich, plastisch.	0,99	10069	1,02	0,37	gelblich
11	Eboul.1893 Mittelqua- lität	go-	8,92	weich, rotbraun, plastisch.	1,02	10085	1,09	0,23	gräulich.
4	Pil.20. bon banc	ni-	8,53	weich, rotbraun, plastisch.	---	10085	1,06	0,50	gelblich
8	Pil.69. Crappe tendre.	sche	7,03	rotbraun, weich, plastisch.	1,00	10006	1,13	0,38	rötlichgelb.
65	Pil.49. Süd-West		8,67	rotbraun, weich, plastisch.	0,95	9938	1,10	0,50	gelblich.
5	Pil.103. bon banc	Kal-	9,82	rotbraun, weich, plastisch.	1,03	10105	1,08	0,35	rötlichgelb.
7	Pil.226. Crappe dure		9,10	rotbraun, hart, spröde	1,04	9375	0,82	2,74	gelblich.
A	Bois-de- Croix Ost	ke.	10,52	rotbraun, weich, faden- ziehend.	1,05	9686	1,00	1,59	braunrot.
B	Bois-de- Croix West		10,92	rotbraun, weich, fa- denziehend.	1,04	9998	1,16	0,56	rötlich.
C	Vanel	Al- bien	8,20	rotbraun, hart, spröde.	1,01	9413	1,03	1,49	rötlich.
I	Les Epoisats	Ju- ra	5,00	rotbraun, weich, fa- denziehend	1,04	9895	0,81	1,06	rötlich
D	Dardagny	Ter- tiä-	1,60	schwarze, zähflüssige Salbe.	1,03	10481	0,42		
E	Fulenbach	re San- de	1,84	schwarze, zähflüssige Salbe.	1,07	10243	0,51		

Tabelle 6

Ich führe diese Analysen absichtlich in dieser Form an, denn bei Prozentzahlen würde sich ein weniger klares Bild ergeben.

Das Auffallendste an diesen Analysen ist, daß neben sehr wenig sauren, viel basische Anteile

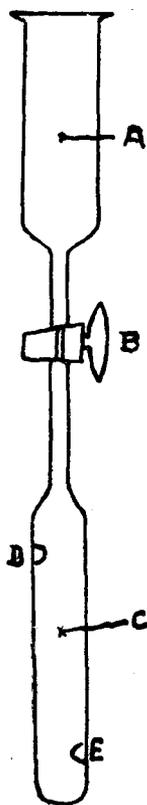


Fig. 4

vorhanden sind. Der große Gehalt an Schwefelsäureanhydrid rührt zweifellos davon her, daß beim Veraschen der Schwefel des Asphaltens nicht entweicht, sondern durch die basischen Oxyde gebunden wird. Somit bestehen die Aschen zum größten Teil aus Metalloxyden. Des äußerst geringen Gehaltes an Kieselsäure wegen, kann nicht angenommen werden, daß die Asche aus Silikaten bestehe. Karbonate wären durch die Salzsäure zersetzt worden. Außerdem ist nur schwerlich anzunehmen, daß Eisen- oder Kalziumkarbonat solche beständige kolloidale Lösungen zu bilden vermögen. Wir dürfen also mit Sicherheit annehmen, daß diese Asche in irgend einer Art an Bitumenbestandteile gebunden ist.

Die naheliegendste Erklärung hierfür, daß die im Asphalt enthaltenen Säuren durch Kalk oder basische Eisen- und Aluminiumverbindungen neutralisiert wurden, genügt nicht vollständig. Denn, wenn normale Kalksalze (Seifen) vorlägen, so würde die Säure bei der Behandlung mit Salzsäure freigelegt. Diese Mineralsubstanz enthaltenden Körper lösen sich sehr gut in

Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Benzin und Wasser.

Peckham⁵⁵ gibt von einer Asphaltseife die folgende Analyse an:

Gehalt an Kohlenstoff	83,02 %
Gehalt an Wasserstoff	7,48 %
Gehalt an Schwefel	6,00 %
Gehalt an Eisen	3,49 %

Nach dieser Analyse zu schließen, fehlte in der von Peckham untersuchten „Seife“ der Sauerstoff vollständig; ich lasse die Frage offen, ob diese den Tatsachen entspricht.

Ferner haben Le Be⁵⁶ im Bitumen von Lobmann Silizium, und Watt⁵⁷ im syrischen Asphalt Eisen gefunden.

Die vorstehenden Ergebnisse finden auch in neueren Arbeiten ihre Bestätigung. R. E. Kirk und L. H. Ryerson⁵⁸ studierten den Einfluß von Kupfersulfat auf gewisse Trinidad-Asphaltsorten. Nach der Behandlung konnten sie eine große Steigerung des Dispersionsgrades in Schwefelkohlenstoff und gleichzeitiges Ansteigen der Abzieldauer beobachten. Diese Eigenschaften hängen stark von der Natur des Asphaltens ab. Marcusson⁵⁹ ging noch weiter und gab eine Arbeitsmethode zur Bestimmung des Hartasphaltgehaltes in Mineralölen an, indem er mittels Eisenchlorid in ätherischer Lösung gewisse Asphaltstoffe fällt. Es bilden sich nach ihm Eisenchloridasphalt-doppelverbindungen, welche in Äther unlöslich, in Chloroform dagegen löslich sind. Mittels Salzsäure können sie zersetzt werden.

Wir sehen, daß Bitumen und mineralische Substanzen in verschiedenen Arten unter sich verbunden sein können. Es sind die folgenden Möglichkeiten vorhanden:

1. Bildung von Salzen zwischen Asphaltogen-säuren und basischen Gesteinsbestandteilen.
2. Bildung von Doppelverbindungen, welche mit Salzsäure zersetzbar sind. Sie lösen sich in Chloroform, sind unlöslich in Äther.
3. Bildung von Doppelverbindungen, welche mit Salzsäure nicht zersetzbar sind. Sie lösen sich in Chloroform, sind unlöslich in Benzin und Äther.

Da ferner in den benzinlöslichen Bestandteilen keine Asche gefunden wurde, in den benzinunlöslichen aber bis 5 %, müssen wir annehmen, daß insbesondere die sauerstoffreichen Asphaltene zur Bildung solcher Doppelverbindungen neigen. In Übereinstimmung damit fand ich auch, daß asphaltenreiche Bitumina viel Asche enthalten.

c) Die Verteilung des Bitumens im Gestein.

Es bleibt nun noch ein Wort zu sagen über die Art, in welcher das Bitumen und Gestein unter sich verbunden sind. Früher war die allgemeine Ansicht die, daß die Gesteinsschichten

⁵⁵ Journ. Soc. Chem. Ind. 12 (1897).
⁵⁶ Bull. Soc. Chim. 50, 359.
⁵⁷ Swoboda: „Der Asphalt und seine Verwendung“, Hamburg und Leipzig, 1904.
⁵⁸ Journ. Soc. Chem. Ind. 621 (1925)
⁵⁹ Ch. Z. 190 (1927)

nachträglich von bituminösen Substanzen durchdrungen worden seien. Manche Forscher sind aber von dieser zu allgemein gehaltenen Vorstellung auf Grund sorgfältiger Beobachtungen in der Natur abgekommen und vertreten die Ansicht, daß man sehr oft eine Bildung des Bitumens im Gestein selbst annehmen müsse.

Schon Jaccard⁶⁰ berichtet, daß er in den Steinbrüchen von Furcil bei Noiraigue in den Höhlungen von großen Ammoniten Erdpech vorfand. Die gleiche Beobachtung machte ferner Arnold Heim⁶¹ anlässlich seiner „kurzen Studie“ im Asphaltgebiet des Département Gard in Südfrankreich, nämlich, daß das Innere versteinelter Mollusken von Asphalt erfüllt sei. Arnold Heim⁶² konstatierte fernerhin auch, daß z. B. bei dem Vorkommen von Dardagny tonige Trennungsschichten zwischen ölhaltigen und ölfreien Stellen vollständig fehlen, so daß hier wenigstens von einer Ölwanderung, oder was dasselbe ist, einer sekundären Imprägnation, nicht die Rede sein kann. Scharf⁶³ erwähnt ebenfalls die sehr ungleichmäßige Verteilung des Bitumens im Ölsand von Dardagny. Einige Meter weit schwitzt das Bitumen in der Hitze aus, wenige Zentimeter davon weg fehlt es vollständig.

Die Frage der Bildung der Bitumen und der Erdöle bildet heute noch ein vielumstrittenes Problem, an dessen Lösung sowohl die Geologen, als auch die Chemiker zu arbeiten haben. Die verschiedenen Ansichten gehen hauptsächlich in dem Punkte stark auseinander, ob die Lagerung eine primäre oder sekundäre sei. Darüber möchte ich kurz folgendes sagen:

Die Annahme, daß sowohl die Erdöle, als auch die Bitumen aus organischen Substanzen entstanden sind, kann heute wohl als sicher bezeichnet werden. Damit sich nun aber solche organische Reste absetzen können, ist es notwendig, daß in den Gewässern kein bodenständiges Leben vorhanden ist, weil der organische Schlamm sonst von den höheren Tieren abgebaut worden und infolgedessen als Kohlensäure in die Atmosphäre gelangt wäre. Die Organismen setzen sich in diesem Falle mit mineralischen Stoffen zu Boden und bilden Sedimente, deren charakteristisches Merkmal eine mikroskopisch feine schiefrige Struktur ist. Die organische Substanz dieser Gesteine kann aber mit keinem Lösungsmittel herausgelöst werden. Man nennt diese Gebilde die bituminösen Schiefer. Die daraus durch Destillation gewonnenen Schieferöle sind die Zersetzungsprodukte der organischen Substanz.

Später bilden sich infolge Durchlüftung in den Gewässern die Kalkschichten, in welche nun die vorher erwähnte organische Substanz gelangen kann. Die Kalkbildung vereint mit einer Sedimentierung von organischer Substanz ist jedenfalls nicht denkbar. Weiterhin müssen bei der Bitumenbildung noch Verwerfungsvorgänge eine bedeutende Rolle gespielt haben, denn nach

allen geologischen Befunden besteht zwischen Bitumenvorkommen und Verwerfungszonen ein enger Zusammenhang^a. Über diese Veränderung der Lagerstätten in den Gesteinsschichten und über die Vorgänge, welche sich dabei abspielen, läßt sich jedoch gar nichts aussagen. Aber auf Grund sorgfältigster geologischer Studien muß notwendigerweise angenommen werden, daß sich ein solcher Prozeß irgendwie vollzogen hat.

Jetzt, nachdem die organische Substanz, welche aber noch nicht als Bitumen bezeichnet werden kann, in die porösen Kalkschichten gelangt ist, erfolgt die Bildung der asphaltischen Bitumen oder der Asphaltkalke. Bei diesen Umwandlungen spielt nun ohne Zweifel die Struktur des Kalkgesteines eine maßgebende Rolle. Darin mag auch der Grund dafür liegen, daß die Asphaltkalke der verschiedenen Vorkommen so grundverschiedene Eigenschaften besitzen. Ob aus den organischen Resten in der Natur Asphalte oder Erdöle entstehen, hängt wahrscheinlich von geologischen Zufälligkeiten ab, nämlich, ob die Bildung in seichten oder tiefen Gewässern erfolgt ist. Diese Vermutung wurde denn auch schon 1868 von Knab^a ausgesprochen. Die Resultate der geologischen Untersuchungen mancher Erdöl- und Bitumenbohrungen bestätigen diese Annahme denn auch voll und ganz.

Kommen wir nun zum Schluß auf die Eingangs gestellte Frage zurück, so läßt sie sich mit großer Sicherheit dahin beantworten, daß die Lagerung von Bitumen und Erdöl für den Geologen eine sekundäre, für den Chemiker aber eine primäre ist.^b

Diese Beobachtungen lehren, daß die Art der Imprägnation nicht mit einer ausschließlich mechanischen Mischung verglichen werden kann. Wir haben es hier wahrscheinlich mit Adsorptionserscheinungen zu tun. Die Extraktionsrückstände der Asphaltkalke und der Ölsande erweisen sich denn auch wirklich als Adsorber, wie folgender Versuch beweist:

Ein mit Sauerstoff oxydiertes Naphtenbasisöl wurde durch Filtration von seinem Schlamm befreit. Je 5 gr. des klaren Filtrates wurden während 4 Stunden in einem Porzellantiegel bei Zimmertemperatur mit je etwa 10 gr.

Extraktionsrückstand von Travers-Asphalt,

Extraktionsrückstand von Dardagny-Sand, und Fullererde

verrührt. Dann wurde der Tiegel mit Benzin auf einen kleinen Nutschentrichter sauber ausgespült, die sandigen Rückstände zwecks Auflockerung mit der gleichen Menge geglähten Seesandes vermengt, in eine Extraktionshülse gebracht und zur Befreiung von den öligen Teilen während 12 Stunden mit Benzin extrahiert. Die irreversibel adsorbierten Körper, die öllöslichen Oxydationsprodukte des Öles, wurden durch

⁶⁰ Bull. Soc. science nat. Neuchâtel 17 (1890).

⁶¹ Separatum der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft (1923).

⁶² Petroleum 129 (1926).

⁶³ Bull. Soc. science nat. Neuchâtel (1880).

^a Mündliche Mitteilung von Herrn Prof. Salfeld in Göttingen über die Resultate seiner seismischen Bodenuntersuchungen.

^b Nach Ansicht des Referenten sind diese Darlegungen nicht zwingend genug für die in vorliegendem Absatz niedergelegte Anschauung.

^a Theorie der Entstehung des Asphaltes im Val de Travers.

eine 12stündige Extraktion mit Chloroform gewonnen. Die Resultate des Versuches sind folgende:

Ich fand, daß aus der Farbe der bitumenhaltigen Gesteine nicht auf ihren Bitumengehalt geschlossen werden kann, ferner, daß insbe-

Art des Adsorbers	Extraktionsrückstände		Fullererde
	Asphalt	Oelsand	
Material	Kalk	Silikate + Kalk	Aluminiumsilikate
Adsorbierte Mengen	0,25 %	0,69 %	1,36 %

Da sowohl im Asphalt, als auch in dem Bitumen der Sande adsorbierbare Anteile enthalten sind, müssen wir annehmen, daß Bitumenbestandteile z. T. vom Gestein adsorbiert sind. In diesem Zusammenhange möchte ich noch auf eine Veröffentlichung Rakusins⁶⁴ aufmerksam machen.

Ausgehend von der Theorie, daß jeder kolloide (amorphe, poröse) Stoff, unabhängig von seiner chemischen Zusammensetzung für Adsorptions- und Raffinationszwecke geeignet ist, eine Theorie, zu deren Unterstützung ein ausführliches Beobachtungsmaterial vorliegt, kam er zur Anschauung, daß an den Nebengesteinen von Erdöllagerstätten irreversible Adsorptionsvorgänge stattfinden müssen. Diese Annahme wurde vollkommen bestätigt, indem die Nebengesteine, die nach ihrem Äußeren völlig ölfrei zu sein schienen, einen Bitumengehalt von 7 bis 25 % aufwiesen und diesen Bitumengehalt an die üblichen Lösungsmittel selbst bei mehrstündigem Erwärmen in der Druckflasche nicht abgaben. Außerdem hinterlassen die Nebengesteine beim Ausglühen einen Rückstand, der sich als vortrefflicher Adsorber erweist. Dagegen handelt es sich nach Rakusin bei den Asphaltensanden größtenteils nicht um Bitumenadsorbate, da die Sande ihren Bitumengehalt an Lösungsmittel abgeben. Im Anschluß an diese Studie führte ich obigen Versuch durch und fand, daß sowohl die Extraktionsrückstände des Travers - Asphaltkalkes, als auch der Ölsande von Dardagny saure organische Verbindungen zu adsorbieren vermögen. Rakusin fand also, daß Gesteine Bitumen in der Weise adsorbieren können, daß sie ganz unlöslich werden. Solche unlösliche organische Substanz fand ich auch im Travers-Asphalt und in den Ölsanden. Ich nannte sie „organisches Nichtbitumen“. Später wurden bei den quantitativ analytischen Arbeiten ähnliche Erscheinungen angetroffen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch die Asphaltensande, trotzdem sie ihr Bitumen an Lösungsmittel abgeben, als Bitumenadsorbate zu betrachten sind. Rakusin erwähnt auch, daß es sich bei den von ihm untersuchten Proben nur „größtenteils nicht um Bitumenadsorbate handelte.“

⁶⁴ Petroleum 1695 (1924)

sondere asphaltenreiche Bitumen in hellgelblich-braunen harten Gesteinen und weiche asphaltenärmere Asphalte in dunklen, weichen, klebrigen Gesteinsstücken enthalten sind. Die Adsorptionsvorgänge können als Gleichgewichtszustände zwischen den leicht- und schweradsorbierbaren Körpern aufgefaßt, welche bei der selektiven Lösung mit Benzin gestört werden, indem erst die schweradsorbierbaren Teile (Öle und Harze) in Lösung gehen, währenddem die höhermolekularen Asphalte zurückbleiben. Die Benzinextrakte erwiesen sich auch immer als aschenfrei, währenddem die Asphalte bis 5 % Asche enthielten. Gleichzeitig ist auch die Art der Imprägnation und das Gesteinsgefüge maßgebend. In einzelnen Proben waren makroskopische Kalzitkristalle sichtbar, während andere nur aus kompaktem Kalk bestanden. Daß Kristalle enthaltende Gesteine eine weniger ausgeprägte Adsorptionsfähigkeit besitzen, dürfte leicht einzusehen sein.

Einen weiteren Beweis, daß eine ausschließlich mechanische Mischung in den Asphaltkalken nicht vorliegt, liefert uns auch die Technik. Die zahlreichen, schon lange zurückreichenden Versuche und Vorschläge von Wissenschaft und Praxis zur synthetischen Gewinnung des Asphaltkalkgesteins bewegten sich durchweg nach der Richtung, daß geschmolzenes Bitumen mit fein vermahlenem Kalkstein in irgend einer Form vermennt wurde. Ich erwähne hier die Arbeiten von E. Dietrich⁶⁵, Bresson⁶⁶, C. Brasche und R. Mietgau⁶⁷, sowie diejenige von Spatz und Quistrop⁶⁸. Aber alle diese Versuche haben zu keinem Erfolg geführt. Das Endprodukt war immer Asphaltmastix. Unter dem Begriff Asphaltmastix verstehen wir eine Mischung von Bitumen und mineralischen Bestandteilen, welche beim Erwärmen schmilzt⁶⁹. Dasselbe Resultat erhielt auch ich bei folgender Versuchsanordnung:

⁶⁵ D. R. P. 28 620.

⁶⁶ B. 442 (1872)

⁶⁷ Ch. Z. (1883) D. R. P. 20 885.

⁶⁸ D. R. P. 104 194.

⁶⁹ Es sei ausdrücklich bemerkt, daß das synthetische Stampfasphaltpulver nicht identisch ist mit dem Naturasphaltkalk.

30 gr. feinpulverisierter Travers-Asphaltekalk wurden während 12 Stunden mit Chloroform extrahiert. Der vom Lösungsmittel befreite Extrakt wurde nun nachträglich wieder mit dem Extraktionsrückstand zusammengebracht und bei etwa 50° C sehr gut vermischt. Die durchaus homogene Mischung war aber ganz anders beschaffen als das Ausgangsmaterial und änderte sich auch bei langem Stehen nicht. Die klebrige, knetbare Masse wurde beim Erwärmen flüssig; es war Asphaltmastix.

Erst Zimmer⁷⁰ kam auf den Gedanken das Verhalten des Asphaltekalksteines auf eine chemische Bindungsart des Bitumens mit dem Kalk zurückzuführen. Nach seinem Verfahren werden die Ausgangsmaterialien mit Kalk gemischt und erst im Verlauf des Prozesses entsteht das Bitumen. Es soll so in der Tat ein Produkt erhalten werden, das sich beim Straßenbau dem Stampfasphalt (natürlicher Asphaltekalkstein) durchaus ebenbürtig verhält.

Diese Ausführungen stützen also meine Annahme, daß das Bitumen und das Gestein in irgend einer Art mit einander verbunden sind. Die Feststellungen sprechen auch sehr dafür, daß das Bitumen in den von mir untersuchten bituminösen Gesteinen nicht eingewandert, sondern an Ort und Stelle entstanden ist. Immerhin möchte ich diese Streitfrage auf Grund rein chemischer Überlegungen nicht endgültig beantworten.

D. Die Zerlegung des Asphalttes.

a) Durch partielle Lösung.

Die Zerlegung von Asphaltten durch partielle Lösung in Hauptgruppen wurde erstmals von Boussignault ausgeführt. Auf dem gleichen Prinzip beruhen auch die Arbeiten Kaysers, Peckhams und Richardsons, und heute noch erfolgt die Bestimmung von Asphaltten in Mineralölen durch Ausfällen mit Benzin und Äther-Alkohol.

Da auch in dieser Arbeit in ähnlicher Art vorgegangen wird, interessierte es das Verhalten des Travers-Asphalttes gegenüber einigen Lösungsmitteln kennen zu lernen. Als solche wählte ich:

1. Normalbenzin,
2. Alkohol, 96 %ig,
3. Äther,
4. Äther-Alkohol 2 : 1,
5. Aceton,
6. Butanon,
7. Essigester.

Da die Trennung der Bitumenbestandteile durch ein Fällungsmittel in benzoliger Lösung erfolgte, wurde der lösende Einfluß des Benzols durch einen großen Überschuß des Fällungsmittels zurückgedrängt. Die Versuchsausführung war die folgende:

Ich stellte eine Vorratslösung von Asphalt, Probe Nr. 4, in Benzol so her, daß 25 ccm der Lösung 10 gr. Bitumen enthielten (also 100 gr. Asphalt in 250 ccm Benzol gelöst wurden). Die Fällungsmittel wurden in folgenden Mengen zu gesetzt:

1. Normalbenzin	200 ccm
2. Alkohol	150 ccm
3. Äther	150 ccm
4. Äther-Alkohol 2 : 1	150 ccm
5. Aceton	150 ccm
6. Butanon	150 ccm
7. Essigester	150 ccm

Diese abgemessenen Mengen der Lösungsmittel befanden sich in 500-ccm-Erlenmeyerkolben und in feinem Strahl ließ ich die abgemessene Menge obiger Vorratslösung aus einer Pipette zufließen.

Die Kolben wurden mit Korkstopfen verschlossen und ins Dunkle gestellt. Das Verhalten des Asphalttes gegen verschiedene Fällungsmittel ist sehr charakteristisch. Die Beobachtungen und Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 7 und 8 zusammengestellt. Nach 24stündigem Stehen wurden die Lösungen filtriert. Da die schmierigen Fällungen Papierfilter rasch verstopfen, verwendete ich Sandfilter. Die mit dem entsprechenden Lösungsmittel dreimal gewaschenen Filter wurden getrocknet und hernach der Rückstand mit Chloroform herausgelöst. Das Chloroform wurde verjagt und die getrockneten, unlöslichen Bestandteile gewogen. Von den Filtraten wurde das Lösungsmittel ebenfalls abgedampft und die verbleibenden löslichen Bestandteile gewogen.

Zur Kontrolle ließ ich die Filtrate (ohne die Waschflüssigkeit) noch weitere 48 Stunden im Dunkeln stehen. Bei keiner der 7 Proben trat eine weitere Abscheidung unlöslicher Körper ein. Zur Fällung genügte also 24 Stunden.

Die Resultate der Versuchsreihe zeigen, daß alle angewandten Lösungsmittel eine mehr oder weniger große Menge des Asphalttes lösen. Diese Art der Trennung eignet sich aber umso weniger für unsern Zweck, als wir über die komplizierten gegenseitigen Beeinflussungen, die sich bei solchen Lösungsvorgängen abspielen, nicht viel wissen⁷¹. Eine bekannte Erscheinung ist es, daß zwei ineinander ganz unlösliche Stoffe sich glatt lösen können, sobald Spuren einer dritten Substanz anwesend sind. Aus Tabelle 8 ersehen wir, daß Äther und Benzin besonders die harten, Alkohol und Aceton dagegen die weichen Asphaltbestandteile ausfällen. Im alkoholischen Auszug befinden sich hauptsächlich die Säuren. Aceton vermag eine größere Menge der Harze zu lösen. Marcusson bezeichnet zwar die Erdölharze als selbst in siedendem Aceton unlöslich. Die von mir gemachte, abweichende Beobachtung mag aber davon herühren, daß die Löslichkeit der Erdölharze bei meiner Versuchsanordnung gefördert wurde. Vollständig säurefreie Fällungen wurden nicht erhalten.

Bei diesen Resultaten ließ ich es bewenden und verzichtete auf eine weitere Ausdehnung der Versuche nach dieser Richtung hin; sie bringen jedoch eine Bestätigung, daß sie weder für analytische noch präparative Zwecke zur Ausfällung bestimmter Körper dienen können.

⁷⁰ Ch. Z. 253 (1920).

⁷¹ Siehe Fußnote 50.

Trennungsversuche des Travers-Asphaltes Probe No 4 mit verschiedenen Lösungsmitteln			
Lösungs- mittel	angewan- dte Men- ge	Aussehen der Fällung nach :	
		5 Minuten	24 Stunden
Nor- mal- ben- zin	200 ccm	Die Lösung ist ge- trübt; eine Ausschei- dung ist jedoch nicht zu bemerken.	Die braune, sandige Fäl- lung haftet fast nicht an den Kolbenwänden. Filtrat: dunkel, getrübt.
Alkohol 96 %ig	150 ccm	Der Niederschlag hat das Aussehen einer schwarzen Salbe.	Schmierige, schwarze Fällung, fest an den Kolbenwänden haftend. Filtrat: orangefarbig, opaleszierend.
Aether	150 ccm	Die Lösung ist getrübt, eine Abscheidung ist jedoch nicht zu beob- achten.	Der feine sandige Nie- derschlag haftet fest an den Kolbenwänden. Filtrat: dunkel, getrübt.
Aether- Alkohol 2 : 1	150 ccm	Der Asphalt hat das Aussehen einer mit sand- igen Teilen durch- gesetzten Salbe.	Der Niederschlag ist als Schmiere im Fällungsmit- tel mehr oder weniger fein verteilt. Filtrat: dunkel, undurch- sichtig.
Aceton	150 ccm	Der Niederschlag hat das Aussehen einer mit sandigen Teilen durchgesetzten Salbe.	Der Niederschlag haftet fest an den Kolbenwänden Filtrat : dunkelrot, klar.
Buta- non	150 ccm	Die zum grössten Teil schmierige Abschei- dung wird sofort ge- fällt.	Der Niederschlag hat das Aussehen einer Salbe, in welcher noch sandige Teile enthalten sind. Filtrat : dunkelrot, klar.
Essig- säure- aethyl- ester	150 ccm	Die Fällung tritt so- fort ein, wobei sich die unlöslichen Be- standteile sandig ab- scheiden.	Der Niederschlag haftet grössten Teils fest am Kolbenboden. Filtrat : dunkelrot, klar.
Die angewandte Menge Bitumen betrug bei jedem Versuch 10 gr in 25 ccm Benzol gelöst.			

Tabelle 7

Trennungsversuche des Travers-Asphaltes Probe No 4 mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Gehalt an		A u s s e h e n		Säurezahlen		der löslichen Teile
	unlöslichen Teilen %	löslichen Teilen %	unlösliche Bestandteile	lösliche Bestandteile	unlösliche Teile	lösliche Teile	
Normalbenzin	4,8	95,2	schwarze, glänzende, harte spröde Blättchen, schmelzen nicht bei 105°C	braunschwarze, fadenziehende Salbe, schmilzt bei 105°C	7,42	5,18	
Alkohol 96%ig	79,5	20,5	braunschwarze, fadenziehende Salbe, schmilzt bei 105°C	hellrotbraunes, dickflüssiges Öl.	2,94	15,54	
Aether rein	5,1	94,9	schwarze, glänzende, harte, spröde Blättchen, schmelzen nicht bei 105°C	braunschwarze, fadenziehende Salbe, schmilzt bei 105°C	8,40	4,90	
Aether-Alkohol 2 : 1	25,7	74,3	braunschwarze, fadenziehende Salbe, schmilzt bei 105°C	braunschwarze, fadenziehende Salbe, schmilzt bei 105°C	5,60	7,98	
Aceton rein	45,5	54,5	braunschwarze, fadenziehende Salbe, schmilzt bei 105°C	braunschwarze, sehr zähflüssige Salbe, wird leicht bei 105°C	2,80	7,70	
Butanon rein	19,8	80,2	braunschwarze, spröde, glänzende Masse, erweicht bei 105°C	braunschwarze, sehr zähflüssige Salbe, wird leicht bei 105°C	5,32	8,26	
Essigester rein	19,0	81,0	braunschwarze, glänzende, spröde Blättchen, schmilzt nicht bei 105°C	braunschwarze, sehr zähflüssige Salbe, wird leicht bei 105°C	5,60	6,58	

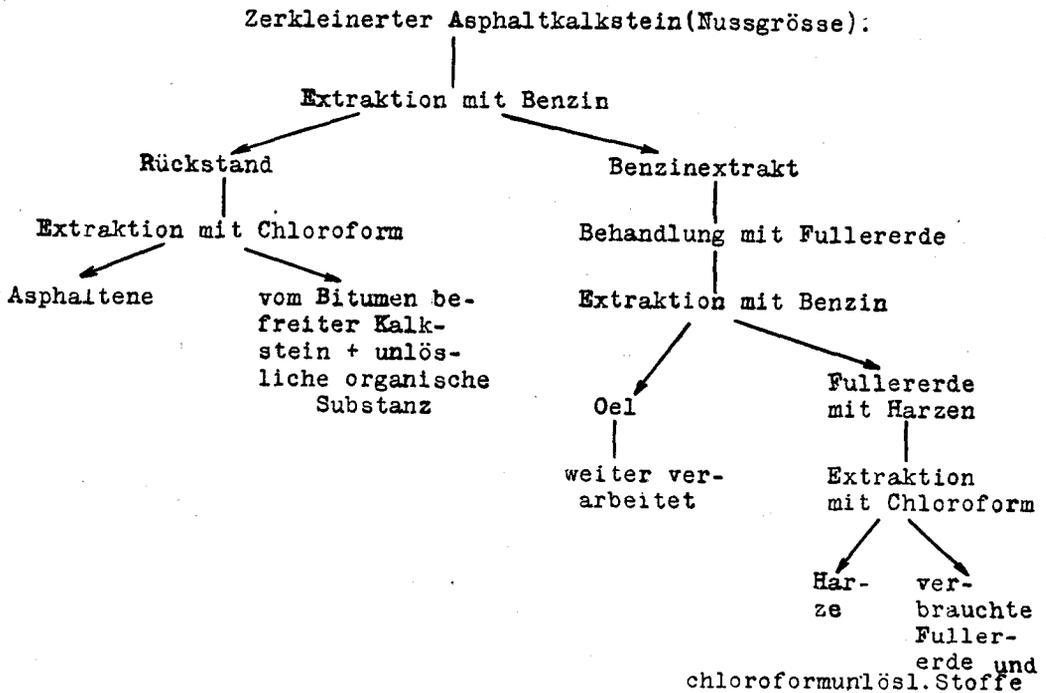
Tabelle 8

b) Die präparative Zerlegung.

Der Gang der angewandten präparativen Zerlegung beruht auf der von Marcusson ausgearbeiteten Analysemmethode für Asphalte. Da aber die Erfahrung lehrte, daß die Verseifung der Bitumina der Emulsionsbildungen wegen eine äußerst behinderliche Operation ist, wurde der folgende, einfachere Weg eingeschlagen: Das zerkleinerte Gestein wurde direkt mit kaltem Benzin extrahiert, der Benzinextrakt mit Fullererde in Öl und Harz zerlegt und schließlich aus dem Benzinextraktionsrückstand die Asphaltene mit Chloroform herausgelöst. Die folgende schematische Darstellung verdeutlicht das Arbeitsverfahren:

1. Die Extraktion mit Benzin.

Der auf eine Körnung 15/25 mm gebrachte Asphaltkalk oder Ölsand wurde in einen Perkulator eingefüllt und mit Benzin so lange extrahiert, bis unten nur noch eine schwachgelbe Lösung ausfloß. Das verwendete Benzin wurde unter Verwendung eines 60 cm hohen Raschig-Aufsatzes sorgfältig fraktioniert, und zwar fand nur die Fraktion bis 60° C für diese Extraktion Verwendung. Höher siedendes Benzin zu benutzen, oder die Extraktion zu weit zu treiben, ist für unsere Zwecke nicht dienlich, weil auf beide Arten nur eine Erhöhung des Harzgehaltes erzielt und dadurch die Behandlung des Benzin-



Die uns weiter interessierenden Bestandteile der Asphalte sind Asphaltene, Harze und Öle.

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß wir zwei Hauptgruppen unter den schweizerischen bituminösen Gesteinen unterscheiden können, nämlich:

1. Asphaltkalk (Jura, Kreide),
2. Ölsande (Tertiär).

Zur präparativen Aufarbeitung wurden die Proben:

- No 11 Eboul. 1893 Mittelqualität Mine bei Presta. Urgon.
- No 5 Pil. 103 bon banc Mine bei Presta Urgon.
- No C Le Vanel (Val de Travers) Albien.
- No D Dardagny (Kt. Genf) Tertiär.
- No E Füllenbach (Kt. Solothurn) Tertiär. verwendet.

Über den Arbeitsgang mache ich folgende Angaben:

extraktes mit Fullererde nur unnötig erschwert würde.

Eine Extraktion von 10 kg Gestein dauerte bei je ½stündigem Erneuern des Extraktionsmittels etwa 2 Tage. Der erhaltene Extrakt stellte eine rotbraune, klebrige Salbe dar.

2. Die Extraktion mit Chloroform.

Aus dem vorigen Extraktionsrückstand wurde wiederum im Perkulator mit Chloroform das zurückgebliebene Bitumen herausgelöst. Auf diese Art erhält man allerdings Produkte mit andern Kennzahlen als nach der Methode von Holde⁷². Insbesondere fällt auf, daß die Säurezahl der gewonnenen Asphaltene höher ist. Im Aussehen allerdings gleichen sie sich. Die Asphaltene sind harte, spröde, schwarze, glänzende Massen, welche sich leicht pulverisieren lassen.

⁷² Holde: „Untersuchung der Mineralöle“, Berlin, 1924.

3. Die Behandlung mit Fullererde.

Der Benzineextrakt wurde in der Hälfte seines Volumens, also in sehr wenig Benzin gelöst und mit so viel Fullererde geknetet, bis eine schwach feuchte, homogen gemischte, sandartige Masse entstand, welche so während 12 Stunden sich selbst überlassen wurde. Dann vermengte ich sie zur Auflockerung mit einem Viertel Seesand und extrahierte vorerst 12 Stunden lang mit Benzin. Das hier benützte Benzin hatte Siedegrenzen von 50 bis 70° C. Der trockene Extraktionsrückstand wurde nun noch während 12 Stunden mit Chloroform extrahiert. Den Benzineextrakt behandelte ich noch 2mal in genau gleicher Art mit Fullererde.

Zu allen großen Extraktionen verwendete ich den in Fig. 5 wiedergegebenen Apparat. Im Prinzip stellt er eine Abänderung desjenigen von

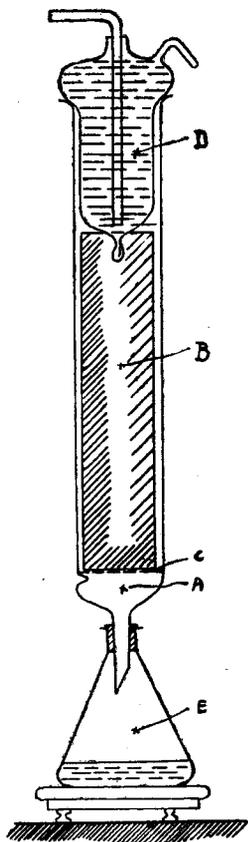


Fig. 5

Graefe dar. Einem gewöhnlichen Jenaer Erlenmeyer-Kolben E von 300 ccm Inhalt wird mittels eines gutschließenden Korkstopfens der Glaszylinder A aufgesetzt. Auf einem Eisendrahtnetz C steht die Extraktionshülse B. Die Hülse wurden von mir selbst aufgerollt und mittels eines Kleisters verklebt. Sie hielten sich im Gebrauch sehr gut. Der Kühler D liegt nur lose, ohne weitere Dichtung auf dem Rande des Glaszylinders A auf. Die Erhitzung geschah sicher-

heitshalber mittels einer kleinen elektrischen Heizplatte.

Die auf diesem Wege erhaltenen Öle sind mäßig dünnflüssig, rot-grün fluoreszierend und besitzen einen eigenartigen, an Terpene erinnernden Geruch.

Die Harze sind rotbraune, klebrige, dünn-salbartige Körper.

4. Die Wirkung der Fullererde.

Die Wirkung der Fullererde beruht auf der Adsorption und wurde besonders in den letzten Jahren von vielen Forschern besonders eingehend studiert. Die theoretischen Grundlagen stammen hauptsächlich von Gibbs, Freundlich⁷³ und Ostwald⁷⁴. Hier interessiert uns jedoch nur die Wirkung der Fullererde auf Erdölprodukte.

Die Wirkung von Fullererde verschiedener Herkunft ist nicht gleich. Zu meinen Versuchen verwendete ich eine Art Floridin, welche uns von der Firma Jules Kuhn A.-G. in Zürich in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Die Art, das Adsorptionsmittel anzuwenden, ist sowohl in der Wissenschaft, als auch in der Technik verschieden, und zwar sind folgende 3 Möglichkeiten vorhanden:

1. Mischen des Adsorbers mit der Lösung,
2. Filtration der Lösung durch den Adsorber,
3. Überschichten des Adsorbers mit der Lösung.

Theoretisch ist es für das Endresultat einerlei, nach welcher Methode gearbeitet wird, praktisch ergeben sich aber doch Unterschiede. Beim Mischen tritt zwischen schwer und leicht adsorbierbaren Körpern ein Gleichgewichtszustand ein, so daß bei mehrmaliger Behandlung ein ziemlich einheitlich raffiniertes Produkt resultiert⁷⁵. Die Beobachtung Rakusins⁷⁶, daß die Resultate, die nach dem Misch- und Überlagerungsverfahren praktisch dieselben sind, konnte ich durch eigene Versuche bestätigen.

Bei der Filtrationsmethode tritt besonders die fraktionierende Wirkung der Fullererde in Erscheinung. Erstmals beobachtete dies Day an einem pensylvanischen Rohöl. Daraufhin prüften Engler und Albrecht⁷⁷ dieses „Daysche Phänomen“ nach und fanden, daß bei einer Filtration von pensylvanischem Rohöl vom spez. Gewicht 0,7929 durch Floridin die spez. Gewichte von 10 Fraktionen des aufeinander folgenden Filtrates von 0,7812 bis 0,8032 stiegen und in der Folge wieder auf 0,7962 sanken. Während des ganzen Prozesses verdrängen die leicht adsorbierbaren Stoffe die schwer adsorbierbaren; es besteht aber immer ein Gleichgewicht zwischen den beiden. Da nun aber die Ersteren spezifisch schwerer sind, treten die Schwankungen im spez. Gewicht auf. In derselben Richtung bewegen sich auch die Versuche Herr's⁷⁸.

Daß auch bei Mischverfahren wirklich solche Gleichgewichtszustände sich einstellen, zeigte ich damit, daß ich aus 3 mit Benzin extrahierten Fullererden für sich allein mit Chloroform die

⁷³ Z. phys. Ch. 57. 385.

⁷⁴ Wolfig. Ostwald: „Grundrisse der Kolloidchemie“.

⁷⁵ Über diese Beobachtungen siehe Seite 44.

⁷⁶ Petroleum 1698 (1924).

⁷⁷ Z. angew. Chem. (1901).

Harze auszog. Das Aussehen der ersten Fraktion war fast wie dasjenige der Asphaltene, die dritte gleich einem dicken Öl. Auch die Kennzahlen waren sehr verschieden. Hierüber wird später noch berichtet. Es handelte sich hier eigentlich um eine unterbrochene Filtration.

Die Wirkung der Fullererde, gleichgültig wie sie angewendet wird, ist im allgemeinen derart, daß vorzugsweise sauerstoffhaltige, hochmolekulare und ungesättigte Körper irreversibel adsorbiert werden. Gleichfalls lassen sich bestimmte Schwefelverbindungen auf diesem Wege entfernen. Beispielsweise fand Gurwitsch⁷⁹ in einem mexikanischen Öl eine Abnahme des Schwefels von 2,15 % auf 0,15 %, aber nicht tiefer. Am wenigsten gut werden die Grenzkohlenwasserstoffe und Naphtene adsorbiert. Diesen Trennungsmöglichkeiten gehen aber noch andere Vorgänge parallel. Durch die Fullererde können nämlich Polymerisationen, ja rein chemische Veränderungen bedingt sein. So berichtet S. Venable⁸⁰, daß er mittelst Fullererde Pinen unter ganz gewaltiger Temperatursteigerung (bis zur Siedehitze) in Camphen übergeführt habe. Gurwitsch⁸¹ beobachtete bei Amylen eine weitgehende Polymerisation zu Di- und Triamylen und noch höheren Polymeren. Ein solches Vermögen, chemische Prozesse auszulösen, soll nach Gurwitsch nur das natürliche Floridin besitzen, währenddem den künstlichen Bleicherden ein solches Verhalten nicht zukomme.

Nach all dem Gesagten ist es klar, daß es auch nicht ganz richtig ist, wenn wir sagen, die Harze seien unveränderte Asphaltbestandteile. Daß nämlich auch solche Umwandlungserscheinungen bei der Fullererdebehandlung der Asphalte mitspielen, zeigen die Resultate späterer Versuche.

Von den durch die beschriebene Trennung erhaltenen Endprodukten Öl, Harz und Asphaltene, wurden die Öle aus den Bitumen der Gesteine Nr. 11 (Travers-Asphalt) und Nr. D (Ölsand von Dardagny) eingehender untersucht; von den übrigen dagegen nur einige charakteristische Kennzahlen bestimmt. Dadurch war es möglich, die genau untersuchten Öle unter sich in Beziehung zu bringen. Die Harze aus dem Bitumen Nr. 11 wurden ebenfalls eingehender untersucht, währenddem es mir an Zeit mangelte, die Harze der übrigen Proben mit in die Untersuchung einzubeziehen. Die Asphaltene wurden nicht zerlegt. Über die quantitativen Verhältnisse geben die später folgenden analytischen Daten Auskunft.

5. Die öligen Bestandteile.

Alle erhaltenen Öle sind ziemlich dickflüssig. Sie zeigten eine starke rot-grüne Fluoreszenz, entfärbten Bromwasser und reduzierten ammoniakalische Silbernitratlösung nicht.

In der Tabelle 9 sind die Ergebnisse der chemischen und physikalischen Untersuchung der isolierten und unraffinierten Öle Nr. 5, 11, C, D und E übersichtlich zusammengestellt.

⁷⁸ Petroleum 4 1286 (1908/9).

⁷⁹ Gurwitsch: „Wissenschaftliche Grundlagen“, 341.

⁸⁰ Am. Soc. 728 (1923).

⁸¹ Gurwitsch: „Wissenschaftliche Grundlagen“, 342.

Über die Bestimmungsmethoden erwähne ich folgendes:

Spez. Gewicht: Das spez. Gewicht wurde mit dem Pyknometer bei 15° C bestimmt.

Verhalten in der Kälte: Das Verhalten in der Kälte wurde genau in der Art geprüft, wie sie in den „Richtlinien“ festgelegt ist.

Viskosität: Zur Bestimmung der Viskosität benutzte ich ein nach dem Englerapparat geeichtes Viskosimeter von 20 ccm Inhalt. Seine Bauart ist gleich derjenigen des Englerviskosimeters.

Säurezahl: Die Säurezahl wurde durch Titration von 10 gr. Öl in alkoholischer Lösung mit N/10 alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Alkaliblauf als Indikator bestimmt.

Jodzahl: Die Bestimmung erfolgte nach Wijs.

Brechungsindex: Die Brechungsindizes wurden mit einem Abelschen Refraktometer bei 20° C bestimmt.

Molekulargewicht: Die Molekulargewichte wurden nach der Gefrierpunktmethode bestimmt.

Diese rohen Öle können noch Spuren Benzin enthalten. Es stammt von der Gewinnung her. Das Lösungsmittel wurde mittels durchleiten von Stickstoff in der Wärme bestmöglichst entfernt.

Das Öl Nr. 5 hat die Eigenschaften eines mäßig dickflüssigen, kältebeständigen, schweren Mineralöles, das geringe Mengen saure Körper und Verbindungen mit ungesättigtem Charakter enthält. Die Zusammensetzung, das Verhalten bei tiefen Temperaturen und der hohe Brechungsindex charakterisieren es als Naphtenbasisöl.

Das Öl Nr. 11 ist etwas leichter, trotzdem aber kohlenstoff- und sauerstoffreicher und wasserstoffärmer; im übrigen zeigt es aber ähnliche Eigenschaften wie Öl Nr. 5 und kann ebenfalls als Naphtenbasisöl angesprochen werden. Der Sauerstoff ist nicht in Form von Säuren oder verseifbaren Anhydriden (die Verseifungszahl war 0), sondern in anderen Bindungen vorhanden.

Betrachtet man die Untersuchungsergebnisse des Öles Nr. C, so fällt seine geringe Kältebeständigkeit, seine hohe Viskosität, die relativ hohe Säurezahl und die geringe Jodzahl auf. Ferner ist das Öl wasserstoffreicher als z. B. Öl Nr. 5, das ein ähnliches spez. Gewicht aufwies. Eine kleinere Probe des Öles Nr. C, welches nach dreimaliger Behandlung des Benzinextraktes mit Fullererde erhalten wurde, prüfte ich auf das spez. Gewicht, den Stockpunkt, die Viskosität, die Säure- und Jodzahl, sowie den Brechungsindex. Wie die folgende kleine Zusammenstellung zeigt, waren die erhaltenen Ergebnisse ganz andere als beim Öl Nr. C der Tabelle, das nach viermaliger Fullererdebehandlung des Benzinextraktes isoliert wurde. Das spez. Gewicht ist wesentlich angestiegen, die Kältebeständigkeit kleiner geworden, die Viskosität bei 20 und 50° C enorm angewachsen, ebenso die Säurezahl und der Brechungsindex gestiegen.

Eigenschaften und Kennzahlen der Oele.

Herkunft der Probe	K r e i d e			T e r t i ä r		
	Urgon		Albien	Aquitane	Molasse	
	Aus der Mine b. Presta		Le Vanel	Dardagny	Fulenbach	
Art d. Gesteins	A s p h a l t k a l k			O e l s a n d		
Probe No	5	11	C *	D	E	
Aussehen des Oeles :	rotgrün, fluoreszierend, klar, mässig dickflüssig	rotgrün fluoreszierend, getrübt, mässig dünnflüssig	rotgrün fluoreszierend, klar, ziemlich dickflüssig	gelbrotgrün fluoreszierend, getrübt, mässig dickflüssig.	gelbrotgrün fluoreszierend, wenig getrübt dickflüssig	
Geruch :	terpenartig	terpenartig.	terpenartig	wie Mineraloel	wie Mineraloel	
Spez. Gewicht b. 15 °C	0,940	0,925	0,935	0,904	0,911	
Verhalten in der Kälte	Stockpunkt	-22°C bis -23 °C	-29°C bis -30 °C	-12°C bis -13 °C	+ 2°C bis - 0°C	-11°C bis - 12°C
	Aussehen	klar, dünn- salbartig	klar, dünn- salbartig	klar, dünne salbartig	stark ge- trübt, dünn- salbartig	getrübt, dünn- salbartig
Viskosi- tät nach Engler	20°C	29,8	12,8	40,8	35,2	49,4
	50°C	6,3	2,2	8,9	7,5	8,4
	90°C	2,0	1,3	2,8	2,2	2,4
Säurezahl	0,13	0,03	0,65	0,06	0,06	
Jodzahl	33,1	30,0	22,7	26,1	23,7	
Brechungs- index	1,5225	1,5220	1,5132	1,5019	1,5035	
Reaktion nach Morawsky	schwach schmutzig- grün	schmutzig- grün	schwache an Erdoelharze erinnernde Reaktion	ganz schwach gelblich	ganz schwach grünlich	
Element- tar- ana- lyse.	C %	86,09	86,49	85,40	85,28	87,03
	H %	12,00	11,39	12,50	12,80	12,33
	S %	0,64	0,48	0,29	0,24	0,24
	O %	1,27	1,64	1,81	1,68	0,30
Verbrennungs- wärme :	Cal	10'600	10'606	10'655	10'813	10'780
Charakter	Naphten- oele	Naphten- oele	Naphtenoel mit Paraf- finoel	Paraffin- oel	Paraffin- oel mit Naphtenoel	

*Dieses Oel wurde nach 4-maliger, die andern nach 3-maliger Behandlung des Benzinextraktes mit Fullererde gewonnen.

Tabelle 9

Fullererde- behandlung	spez. Gew.	Stockpunkt	Aus- sehen	Viskosität			Säu- re- zahl	Jod- zahl	Bre- chungs- in- dex
				20	50 °C	90			
dreimal	0,907	-38bis-40°C	klar	7,5	2,5	1,5	0,17	21,1	1,5084
viermal	0,935	-11bis-12°C	klar	40,8	8,9	2,8	0,65	22,7	1,5132

Da noch keine quantitativen Ausbeutebestimmungen bei der Fullererdebehandlung vorgenommen wurden, enthalte ich mich eines abschließenden Urteils über diese merkwürdige Veränderung. Es macht aber den Eindruck, als ob durch die vermehrte Fullererdebehandlung des Benzinextraktes das Öl reicher an Paraffinkohlenwasserstoffen geworden wäre (hoher Wasserstoffgehalt, geringe Kältebeständigkeit, steiler Verlauf der Viskositätskurve), und vielleicht auch Oxydationen eingetreten sind. Endlich kann es sich auch um Polymerisationserscheinungen handeln. Dafür sprechen die bedeutende Zunahme des spez. Gewichtes, der Viskosität und des Brechungsindex. Von ähnlichen Erscheinungen berichtet z. B. Gurwitsch. Es würde also auf eine selektive Herauslösung von gewissen Kohlenwasserstoffen durch die Fullererde und gleichzeitige Polymerisationserscheinungen hinauslaufen. Weitere Untersuchungen sollen diese Beobachtung abklären.

Die Öle D und E unterscheiden sich deutlich von den Ölen 5 und 11, die durch gleichartige Fullererdebehandlung der Benzinextrakte gewonnen wurden. Das Öl Nr. D besitzt einen sehr hohen Stockpunkt, eine steile Viskositätskurve, hohen Wasserstoffgehalt und hohe Verbrennungswärme, geringes spez. Gewicht und einen geringen Brechungsindex. Es verhält sich wie ein Paraffinbasisöl, das noch sauerstoffhaltige und ungesättigte Verbindungen und wohl auch noch Naphtenkohlenwasserstoffe enthält. Das Öl Nr. E muß seinem ganzen Verhalten nach mehr naphtenartige Körper enthalten wie Nr. D, ist aber immerhin als Paraffinbasisöl anzusprechen.

6. Die Weiterverarbeitung der Rohöle.

Für die weitere Aufarbeitung wählte ich die beiden bestgekennzeichneten Öle Nr. 11 und Nr. D. Das Prinzip der weiteren Aufarbeitung dieser rohen Öle war chemische Reaktionen, Polymerisationen, Zersetzungen usw. zu vermeiden. Versuche, die Öle mit den verschiedensten Lösungsmitteln (Essigsäureanhydrid, Methylalkohol, Aceton, Essigester, Eisessig) zu reinigen, resp. zu zerlegen, schlugen alle fehl. Es blieb nichts anderes übrig, als die öligen Bestandteile im Hochvakuum zu destillieren. Durch die Kapillare wurde Stickstoff geleitet. Von den erhaltenen Destillaten interessierten mich wiederum nur die ersten Fraktionen, welche dann weiter zerlegt wurden. Nach einer vorausgegangenen Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure wurden die Raffinate nochmals fraktioniert.

a) Die Fraktionierung des Öles Nr. 11:

Die Destillation geschah unter einem Druck von 0,4 mm Hg. und war sehr gut auszuführen. Der erste Tropfen fiel bei 80° C vom Kühlerende ab. Bis 230° C verläuft die Destillation sehr regelmäßig, dann aber beginnt die Zersetzung, weshalb die Erhitzung nicht weiter getrieben wurde. Der Verlauf dieser Destillation ist am

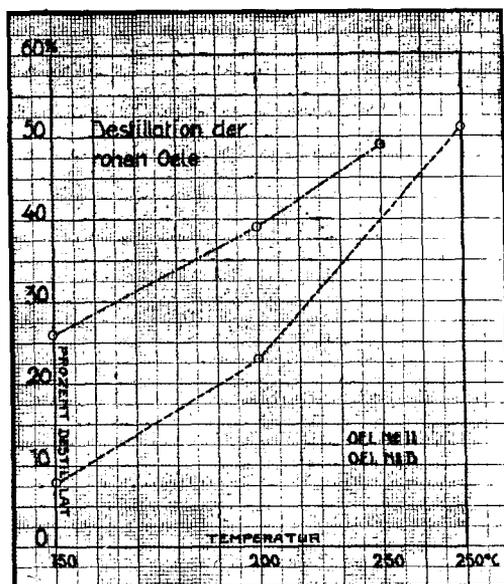


Fig. 6

besten aus der Siedekurve (Fig. 6) zu ersehen. Sie stellt das Bild einer ziemlich gleichmäßig verlaufenden Destillation dar. Die Eigenschaften und Kennzahlen der Fraktionen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Bemerkenswert ist, den Verlauf der Säurezahlen zu verfolgen. Wir sehen, daß die in dem Öl enthaltenen Säuren ziemlich leichtflüchtig sind, denn der Rückstand erweist sich als neutral. Im logischen Zusammenhang damit wechselt auch der Sauerstoffgehalt sehr stark. Während die erste Fraktion als Verunreinigung nur geschwefelte Kohlenwasserstoffe enthält, reichern sich in der zweiten und dritten auch noch die Säuren an. Die durchschnittlichen Molekulargewichte der zweiten resp. dritten Fraktion betragen 314 resp. 350. Diese Körper sind schon ziemlich hochmolekular.

Im Rückstand finden wir sowohl Sauerstoff, als auch Schwefel. Wir müssen wegen seiner

Kennzahlen und Eigenschaften der Destillate					
No der Probe		No 11 Asphaltkalk aus der Mine bei Presta			
Fraktion		1	2	3	Rückstand
Destillat		80 bis 150°	150 bis 200°	200 bis 230°	über 230°
Ausbeute		16 %	13 %	10 %	51 %
Spez. Gewicht bei 15 °C		0,910	0,943	0,956	---
Aussehen :		gelb, klar, leichtflüssig.	gelbbraun, klar, dickflüssig.	rötlich-gelb, klar, dickflüssig	dunkelbraune fadenziehende, klebrige Salbe.
Verhalten in der Kälte:	Stockpunkt	- 50°C	- 22 °C	- 4 °C	bleibt beim Abkühlen
	Aussehen:	sehr dickflüssig, getrübt.	dünnsalbartig, opaleszierend.	dünnsalbartig, klar.	klar
Säurezahl		0,00	0,20	0,17	0,00
Jodzahl		23,2	34,3	41,9	46,0
Brechungsindex		1,4921	1,5162	1,5278	---
Elementaranalyse.	C	87,72 %	86,48 %	87,89 %	87,32 %
	H	12,13 %	10,32 %	9,85 %	11,28 %
	S	0,15 %	0,39 %	0,48 %	0,68 %
	O	0,15 %	2,90 %	1,78 %	0,72 %
Verbrennungswärme		10802 Cal	10635 Cal	10592 Cal	10489 Cal
10 % des Destillates		stillates	wurden bei	-50°C auf-	gefangen.

Tabelle 10

neutralen Reaktion annehmen, daß die beiden Elemente nach Marcusson als „Brückenschwefel“ oder „Brückensauerstoff“ gebunden sind. Hier finden wir nun aber auch die neutralen Erdölarze, denn es sind dies sauerstoff- und schwefelhaltige, neutral reagierende Produkte. Die von Marcusson so bezeichneten Körper reagieren sauer. Aus dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffgehalt des Rückstandes dürfen wir auf die Abwesenheit von Paraffinen schließen. Wie ein späterer Versuch auch zeigt, lassen sich keine festen Körper durch Abkühlung daraus abscheiden. Wichtig ist ferner, daß der Rückstand die höchste Jodzahl besitzt. Die Zunahme an ungesättigten Verbindungen erfolgt aber höchstwahrscheinlich durch Wegoxydation von Wasserstoff. Auf diese Erscheinung wird nochmals zurückgekommen.

Sicherheitshalber wurde wie üblich nach der Vorlage noch ein auf -50°C gekühltes Gefäß eingeschaltet und ganz merkwürdigerweise hier ca. 10 % des Destillates aufgefunden. Diese Anteile erweckten natürlich ganz besonderes Interesse, da sie doch leichtflüchtig sein mußten. Aus diesem Destillat (das größtenteils aus Benzin, welches von der Gewinnung herkommen könnte, bestand)⁸² schieden sich bei ca. -4°C weiße Kristalle ab. Ich vermutete die Anwesenheit von Benzol, welche Vermutung auch durch die Nitrierung bestätigt wurde. Der Geruch des Nitrobenzoles war sehr deutlich. Man könnte nun aber annehmen, daß das Benzol im Verlauf der Aufarbeitung in das Öl gekommen ist. Dem muß ich aber folgendes entgegenhalten: Für alle Operationen bei der Gewinnung der Öle wurde nur Lösungsbenzin mit einem maximalen Siedepunkt von 70°C gebraucht. Außerdem verwendete ich zur Gewinnung der Öle Nr. 11 und Nr. D genau dasselbe Benzin. Da nun aber bei der Aufarbeitung von Nr. D keine Spur Benzol bemerkt wurde, wären wir zu der sehr unwahrscheinlichen Annahme gezwungen, daß sich das Benzol im Öl Nr. 11 angereichert hätte. Das Öl Nr. 11 enthält geringe Mengen Benzol. Im übrigen ist bekannt, daß besonders asphaltähnliche Rohöle (Borneoöle, Ohioöle) mehr oder weniger Benzol und dessen Homologen enthalten können. Ferner ergeben Versuche Charitschkoffs, daß das Benzol bei der Luftoxydation sich als äußerst beständig erweist.

Die nähere Untersuchung der leichtflüchtigen Anteile des Bitumens des Traversasphaltes ergab folgende Werte:

Spez. Gewicht 0,743

Brechungsindex $n_{\frac{D}{20}}$. . . 1,4142

Säurezahl 0,06

Beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure bleiben dieselben farblos, die Säure dagegen wird rotbraun gefärbt. Sodann wurde eine kleine Probe destilliert. Ca. 90 Vol. % gingen zwischen 80 und 125°C über.

Es ist sehr auffallend, daß die Siedegrenzen bei diesem relativ hohen spez. Gewicht so niedrig sind. Auch der Brechungsindex ist hoch. Wir dürfen allerdings nicht vergessen, daß der

⁸² Wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, war dies nicht der Fall.

Einfluß des Benzols sich in diesen Werten geltend macht. Insbesondere erfährt das spez. Gewicht eine starke Erhöhung, währenddem die Siedegrenzen heruntergedrückt werden. Ich führe als Vergleichszahlen das spez. Gewicht, die Siedepunkte und Brechungsindizes einiger Paraffine und Naphtene an:

Pentane	0,621	31 bis 36°	1,3581
Hexane	0,660	49 „ 64°	1,3780
		bis $6,70$	
Heptane	0,689	87 „ 90°	—
	„	0,730	
Oktane	0,699	109 „ 126°	1,4007
	„	0,702	
Methylpenta-			
methylen	0,749	70 „ 71°	1,4104
Zyklohexan	0,769	80 „ 82°	1,4281

Weil nun aber zur Aufarbeitung nur sehr sorgfältig fraktioniertes Benzin mit einem maximalen Siedepunkt von 70°C verwendet wurde, und weder in bezug auf das spez. Gewicht noch die Siedegrenzen mit den Eigenschaften dieser Fraktion in Beziehung gebracht werden kann, müssen wir annehmen, daß außer Benzol noch andere leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe im Bitumen des Travers-Asphaltes enthalten sind. Das Destillat reagiert ferner wohl sehr schwach, aber doch deutlich sauer; es müssen also noch sehr leichtflüchtige Säuren vorhanden sein. Das spez. Gewicht des Destillates der gekennzeichneten leichten Fraktion betrug 0,741, der Brechungsindex 1,4110 und die Säurezahl 0,03. Der Destillationsrückstand war ein braunes Öl.

b) Die Fraktionierung des Öles Nr. D:

Die Durchführung der Destillation war genau dieselbe, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben und ist ebenfalls sehr gut durchzuführen. Der Siedeverlauf hingegen ist anders. Niedrig siedende Anteile sind nur wenig vorhanden, und die Zersetzung setzt erst bei 250°C ein. Auch hier treffen wir, wie aus Tabelle 11 ersichtlich ist, wenn auch weniger, flüchtige Säuren an, welche sich insbesondere in der zweiten Fraktion anreichern, währenddem der Rückstand sich auch hier als säurefrei erweist. Die durchschnittlichen Molekulargewichte der zweiten resp. der dritten Fraktion betragen 307 resp. 405. Auffallenderweise ist hier die Differenz dieser zwei Konstanten bedeutend größer als bei Öl Nr. 11. Es hängt dies aber wohl auch damit zusammen, daß in diesem Falle die Destillation bis 250°C bei 0,4 mm Hg. getrieben wurde.

Der Destillationsrückstand des Öles Nr. D unterscheidet sich sehr deutlich von demjenigen des Öles Nr. 11 im Aussehen und im chemischen Verhalten. Wurde der warme leicht bewegliche Rückstand abgekühlt, wird er natürlich dickflüssiger und scheidet dabei feste Kriställchen ab. Im Gegensatz zum vorigen ließen sich aus diesem dicken Öl steife, dicksalbartige Körper isolieren.

In einem Reagenzglas wurden ca. 5 gr. des Rückstandes in 20 ccm Äther gelöst und mit 10 ccm Alkohol versetzt. Die Lösung trübte sich stark, wurde nun in einer Kältemischung auf -50°C gekühlt und durch ein gekühltes Filter geleert. Die auf dem Filter zurückbleibenden Anteile wurden auf einer Tonplatte ge-

Kennzahlen und Eigenschaften der Destillate					
No der Probe		No D. Oelsand von Dardagny			
Fraktion		1	2	3	Rückstand
Destillat		85 bis 150°	150 bis 200°	200 bis 250°	über 250 °
Ausbeute		8 %	15 %	28 %	49 %
Aussehen :		schwach gelblich, klar, dünnflüssig	gelbrot , fluoreszierend, klar, ziemlich dünnflüssig	orange, leicht grün fluoreszierend, mässig dickflüssig	hellrotgelbes sehr dickflüssiges Oel.
Spez. Gewicht bei 15 °C		0,872	0,889	0,904	---
Verhalten in der Kälte	Stockpunkt	- 30 °	- 25 °	+ 6 °	trübt sich beim Abkühlen stark
	Aussehen	starke Kristallauscheidung.	dünnsalbartig getrübt	dünnsalbartig getrübt.	
Säurezahl		0,00	0,13	Spuren.	0,00
Jodzahl		22,3	29,8	30,9	41,1
Brechungsindex		1,4772	1,4889	1,4999	---
Elementaranalyse	C	86,74 %	85,95 %	87,32 %	87,05 %
	H	13,19 %	12,61 %	12,38 %	11,82 %
	S	0,07 %	0,13 %	0,22 %	0,23 %
	O	0,07 %	1,31 %	0,08 %	0,85 %
Verbrennungswärme		10903 Cal	10869 Cal	10823 Cal	10779 Cal
In der auf - 50 °C gekühlten Vorlage kondensierte sich nichts					

Tabelle 11

trocknet. Sie hatten ganz das Aussehen einer vaselinartigen Salbe.

Über die Jodzahl wäre dasselbe zu sagen wie vorher. Aus den Zahlen der Tabelle 11 (hoher Wasserstoffgehalt, hohe Verbrennungswärme, tiefer Brechungsindex) können wir entnehmen, daß das Öl Nr. D wirklich als Paraffinbasisöl angesprochen werden muß.

In der auf -50°C gekühlten Vorlage sammelten sich nur Spuren Benzin, wahrscheinlich von der Aufbereitung herrührend.

c) Die Raffinierung des Öles Nr. 11:

In der Weiteraufarbeitung beschränkte ich mich auf die erste Fraktion, und zwar wurde das Öl vor der Fraktionierung mit konz. Schwefelsäure gewaschen.

10 ccm Öl wurden in einer Schüttelbürette mit je 10 ccm konz. Schwefelsäure so lange gewaschen (5 mal), bis die Säure nur noch schwach gelb gefärbt war. Infolge der Anwesenheit zyklischer Kohlenwasserstoffe ist es nicht möglich, „zu Ende“ zu raffinieren (bis die Schwefelsäure farblos ist), weil diese langsam aber stetig angegriffen werden. Nach dem Abtrennen der Säure wurde eine Waschung mit Wasser, nachher eine solche mit Natronlauge (4fach normal) vorgenommen. Zum Schluß wurde

das Öl mit Wasser vollständig neutral gewaschen, getrocknet und destilliert. Der Waschverlust betrug 7%. Die Destillation ist gut auszuführen, der Siedeverlauf sei wiederum graphisch in Fig. 7 wiedergegeben. Wegen Mangel an Substanz konnte eine enge Fraktionierung nicht ausgeführt werden. Die Eigenschaften und Kennzahlen der Fraktionen sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. In den Reihen der Analysenwerte sehen wir (außer beim Wasserstoff) eine ziemlich große Zunahme der Zahlen von links nach rechts. Wir dürfen aber in diesen Fraktionen, wie aus der Siedekurve hervorgeht, noch keine einheitlichen Körper vermuten; es liegen immer noch Gemische vor. Versucht man aus den Elementaranalysen und den Molekulargewichten Formeln aufzustellen, so kommt man auf Formeltypen, die weder auf Paraffin- noch Naphtenkohlenwasserstoffe passen. Gewisse Ähnlichkeit scheinen sie mit den von Mabery und Markownikoff beschriebenen Typen C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ usw. zu haben, welche sie in nichtparaffinischen Ölen feststellten.

d) Die Raffination von Öl Nr. D:

Auch hier wurde die weitere Aufarbeitung auf die erste Fraktion beschränkt. Der Gang war genau derselbe, wie der oben beschriebene. Der Waschverlust betrug hier 2%. Der Siedeverlauf ist graphisch in Fig. 7 dargestellt. Die Eigenschaften und Kennzahlen sind in Tabelle 13 enthalten. Der Anstieg der Werte in den Analysenreihen ist im Gegensatz zu vorhin nicht so bedeutend. Der Kohlenstoffgehalt ist immer noch zu hoch, als daß man nur auf Paraffine schließen könnte. Daß aber in diesen Fraktionen mehr Paraffine enthalten sein müssen, geht aus dem bedeutend höheren Wasserstoffgehalt der Fraktionen bei ungefähr gleichem Molekulargewicht hervor. Es ist eine Bestätigung dafür, daß die Öle aus den Ölsanden bedeutend paraffinreicher sind, als die Öle aus den Asphaltkalken.

7. Die Harze.

Unter dem Ausdruck „Harze“ verstehen wir diejenigen Körper, welche von der Fullererde irreversibel adsorbiert werden. Daß es sich nicht um eine scharfe Abtrennung handeln kann, geht schon aus den auf Seite 30 beschriebenen Versuchen hervor.

Es sind rotbraune, klebrige, fadenziehende, dünnsalbartige Schmierer. Sie lösen sich leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; in Aceton dagegen sind sie selbst in der Hitze nur wenig löslich. Benzin vermag die von der Fullererde adsorbierten Harze nicht mehr zu lösen. Bei der angegebenen Art der Trennung sammeln sich die Säuren zur Hauptsache in diesen Substanzgemischen an; die Säurezahl betrug im Durchschnitt 15, die Jodzahl 35.

Die Harze sind leicht veränderlich, in dem Sinne, daß sie nach einigem Stehen an der Luft in Körper übergehen können, die den Asphaltenen außerordentlich ähnlich sind.

Die Zerlegung der Harze erfolgte durch Fullererde. Wir wissen, daß sich bei der Fullererdebehandlung Gleichgewichtszustände einstellen, so daß die schwer adsorbierbaren durch die leicht adsorbierbaren Bestandteile verdrängt

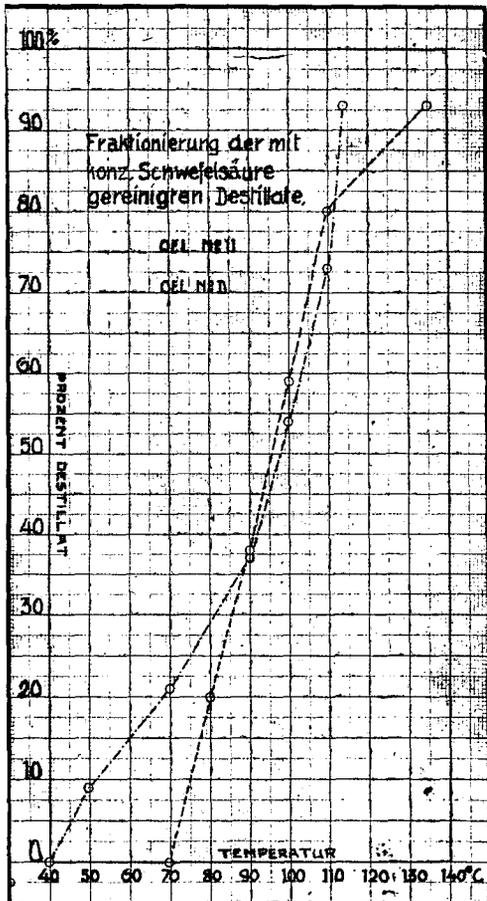


Fig. 7

O e l aus Traversasphalt

Tabelle 12

Eigenschaften und Kennzahlen der raffinierten Fraktion 80 bis 150°C von Oel No 11						
Fraktion °C	40bis 50	50bis70	70bis 90	90bis100	100b.110	110b.13,5
Ausbeute %	9	12	16	17	19	20
Aussehen :	farblos klar	farblos klar	farblos klar	farblos klar	farblos klar	farblos klar
Spez. Gewicht	0,897	0,900	0,904	0,909	0,912	0,921
Brechungsindex :	1,4736	1,4798	1,4860	1,4898	1,4939	1,4995
Elementar- ana- lyse	C %	86,34	86,50	87,47	88,31	88,53
	H %	13,66	13,34	12,59	11,67	11,39
Molekularge- wicht :	192	200	217	230	245	269

O e l aus Oelsand Dardagny .

Tabelle 13

Eigenschaften und Kennzahlen der raffinierten Fraktion 85 bis 150 °C von Oel No D .					
Fraktion °C	70 bis 80	80 bis 90	90bis 100	100bis110	110bis135
Ausbeute %	20	18	21	21	13
Aussehen :	farblos klar	farblos klar	farblos klar	farblos klar	farblos klar
Spez. Gewicht	0,869	0,874	0,875	0,877	0,880
Brechungsindex	1,4693	1,4735	1,4754	1,4770	1,4810
Elementar- ana- lyse.	C %	86,19	86,93	86,95	87,23
	H %	13,74	12,59	12,90	12,70
Molekulargewicht	212	225	237	279	285

werden. Ich extrahierte nun die drei von der Behandlung der Benzinextrakte herrührenden Portionen Fullererde für sich mit Chloroform und erhielt so drei Fraktionen Harze, die sich

äußerlich, wie chemisch sehr stark voneinander unterscheiden. Die Eigenschaften und Kennzahlen sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

Hauptfraktion	Harz I	Harz II	Harz III
Aussehen	schwarz, hart glänzend, spröde.	rotbraun, dünn-salbartig.	rotbraun, dick-flüssig.
Verhalten bei 105°C	blähen sich	werden fließbar	werden ziemlich dünnflüssig
Säurezahl	17,7	5,1	1,2
Jodzahl	43,3	33,9	25,7
Ge - halt an	C	82,12 %	86,40 %
	H	9,07 %	9,62 %
	S	1,77 %	0,95 %
	O	7,04 %	3,03 %
Verbrennungs- wärme	9515 WE.	9999 WE.	10'235 WE.

Es wird mit dieser Untersuchung bestätigt, daß die Fullererde erst saure, ungesättigte, schwefelhaltige Körper aufnimmt. Dann folgen in der Hauptsache sauerstoffreiche ungesättigte und zuletzt noch schwefelhaltige ungesättigte Körper. Interessant ist der Zusammenhang zwischen Säure- und Jodzahl und dem Sauerstoffgehalt. In allen drei Reihen zeigt sich ein rascher Anstieg von rechts nach links. Es zeigt sich auch hier wieder, daß der Sauerstoff nicht nur zur Säurebildung verbraucht wird.

8. Die Asphaltene.

Nach Marcusson vermögen sich die Asphaltene aus den Erdölharzen, sowohl durch weitere Einwirkung durch Sauerstoff oder Schwefel, wie auch durch intramolekulare Atomverschiebungen zu bilden. Auf die Entstehung durch die letztere Art weist der Umstand hin, daß die Umwandlung auch bei Luftabschluß vor sich gehen kann.

Über die Asphaltene des Travers-Asphaltes ist kurz folgendes zu berichten. Äußerlich stellen die Asphaltene eine harte, schwarze spröde Masse dar. Beim Verreiben in der Porzellanschale schlägt die Farbe in ein ziemlich helles Braun um. Sie schmelzen nicht beim Erwärmen, sondern blähen sich und hinterlassen einen schwer verbrennlichen Koks. Sie sind unlöslich in Benzin und Alkohol, wenig löslich in Äther und Aceton und völlig löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Asphaltene sind im Gegensatz zu den früher besprochenen Produkten stets aschenhaltig. Aschenfreie Asphaltene (wie sie in den Mineralölen vorkommen dürften) vermögen mit Schwermetallen unlösliche Verbindungen einzugehen, deren Natur noch geklärt werden muß. Die Kennzahlen von untersuchten Asphaltene sind:

Säurezahl 4,3
Jodzahl 42,9

Gehalt an Kohlenstoff 75,40 %
Gehalt an Wasserstoff 6,39 %
Gehalt an Schwefel 0,78 %
Gehalt an Sauerstoff 17,43 %
Verbrennungswärme 5224 WE

Der Sauerstoff ist hier also zum allergrößten Teil in andern Bindungsarten als Säuren enthalten. Die Asphaltene lassen sich in gewöhnlicher Art und Weise nicht verseifen.

Die Asphaltene stellen ein kompliziertes Gemisch von Kohlenwasserstoffen und deren Umsetzungsprodukten mit Schwefel und Sauerstoff dar, wobei die beiden Elemente zum kleinsten Teil als Säureradikale vorhanden sind.

9. Zusammenfassung.

Das Bitumen des Asphaltkalkes aus der Mine bei Presta im Val de Travers wurde auf dem von Marcusson angedeuteten Wege, allerdings mit einigen Abänderungen, in die drei großen Hauptgruppen:

1. ölige Bestandteile,
2. Harze,
3. Asphaltene

zerlegt. Die weitere eingehendere Aufarbeitung erfolgte insbesondere bei den Ölen.

Die Eigenschaften und Kennzahlen der gewonnenen Bestandteile sind übersichtlich in Tabelle 14 zusammengestellt. Daraus sehen wir:

1. Die Säuren (Asphaltogensäuren) sind auf alle Körpergruppen verteilt, reichern sich aber in den Harzen an.
2. Der Gehalt an ungesättigten Körpern nimmt mit dem Festerwerden der Stoffe zu.
3. Der Schwefelgehalt ist auf alle Körpergruppen verteilt.
4. Der Sauerstoffgehalt nimmt mit dem Festerwerden der Stoffe zu.
5. Es wurden die wirklichen neutralen Erdölharze aufgefunden.

Eigenschaften und Kennzahlen der Bestandteile des Travers-Asphaltes der Probe No 11

Bestandteile des Travers-Asphaltes	Vor der Fullererdebehandlung benzinlösliche Bestandteile			Destillate des Rohöles			
	von der Fullererde adsorbierbare Harze	Harze II	Harze III	Destillationsrückstand	Fraktion 200° bis 230°C	Fraktion 150 bis 200°C	Fraktion 80° bis 150°C
Asphaltene							
Aussehen :	schwarz, glänzend, hart, sprodo	rotbraun, dünn salbartig	rotbraun, sehr dickflüssig.	dunkelrot braune Klümpchen	rotl. gelblich, ziemlich dickflüssig	gelbbraun klar, mäßig dickflüssig	gelb, klar leichtflüssig
Säurezahl	4,3	17,7	5,1	1,2	0,17	0,20	0,00
Jodzähl	42,9	43,3	33,9	25,7	41,9	34,3	23,2
Elementaranzahl							
C %	75,4	82,12	86,4	85,97	87,32	86,48	87,87
H %	6,39	9,07	9,62	10,88	11,28	10,23	12,13
S %	0,78	1,77	0,95	1,26	0,68	0,39	0,16
O %	17,43	7,04	3,03	1,99	0,72	2,90	0,00
Verbrennungswärme Cal.	5224	9515	9999	10235	10989	10635	10802

Tabelle 14

Vergleichshalber wurde parallel noch das Öl aus dem Bitumen des Ölsandes von Dardagny aufgearbeitet. Beim Vergleich der Resultate der beiden aufgearbeiteten Rohöle ergibt sich unzweideutig, daß:

1. Die beiden Öle chemisch verschieden sind.
2. Das Öl aus dem Travers-Asphalt mehr leichtflüchtige Bestandteile enthält, wie das Öl aus dem Ölsand von Dardagny.
3. Das Öl aus dem Travers-Asphalt eher dem Naphtentypus, das Öl aus dem Ölsand von Dardagny eher dem Paraffintypus zuneigt.
4. In den Ölen nicht nur Kohlenwasserstoffe einer einzigen bekannten Reihe enthalten sind, sondern stets Gemische.

E. Die analytische Zerlegung.

Nach der präparativen Zerlegung des Travers-Asphaltes versuchte ich die angewandte Methode zu einer analytisch genaueren auszuarbeiten. Das Ziel wurde zwar nicht erreicht, aber es wurden bis jetzt nicht bekannte Beobachtungen gemacht.

a) Die Analyse nach Marcusson.

Diese Analyse wurde an einer Doppelprobe, Muster Nr. 5, gleichzeitig ausgeführt. 5,5 gr. Bitumen wurden in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt in 25 ccm Benzol gelöst, mit 200 ccm 96%igem neutralisierten Alkohol versetzt und 24 Stunden lang im Dunkeln stehengelassen. Daraufhin wurde die Lösung filtriert und dem Filtrat als Indikator etwas festes Phenolphthalein zugegeben. Ich titrierte mit n/10 Natronlauge bis die orangerote Eigenfarbe durch das Rot des Indikators deutlich überdeckt wurde. Der genaue Farbenumschlag ist nicht festzustellen.

Zu dieser ungefähren Neutralisation war der Verbrauch bei beiden Proben 6,00 ccm n/10 Natronlauge, woraus sich die ungefähre Säurezahl auf 19 berechnet. Früher wurde sie für die alkohollöslichen Bestandteile des Asphaltes zu 15,5 gefunden. Bei jener Titration konnte aber Alkaliblauf, das sich besser eignete, gebraucht werden. Die schwach alkalische alkoholische Lösung wurde mit 200 ccm Wasser versetzt, wobei eine weiße, kolloide Seifenemulsion sich bildete, welche in dieser Konzentration nicht mit Benzol zu extrahieren war. Deshalb verdünnte ich das Ganze auf 750 ccm mit Wasser. Bei dieser Konzentration war die Extraktion, wenn auch nur schlecht, doch durchzuführen und so lange fortzusetzen, bis das Benzol farblos erschien. Die alkoholische mit Benzol gewaschene Seifenlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die freien Säuren lösen sich im Äther vollständig. Nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und die Säuren gewogen. Ich erhielt so den Gehalt an freien Asphaltogensäuren.

I	II
0,3842 gr.	0,3906 gr.
7,0 %	7,1 %
Säurezahl 35,1	32,6

Aussehen: rotbraun, harzig. rotbraun, harzig.
Der benzolige Auszug wurde nun mit den alkohollöslichen Bestandteilen vereinigt, das Filter mit Benzol nachgewaschen und das Ganze

auf 25 ccm eingedampft. Diese konzentrierte Lösung wurde mit 25 ccm n/1 alkoholischer Kalilauge versetzt und zwei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Der Kolbeninhalt stößt sehr stark. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt. Es bilden sich wieder untrennbare Emulsionen, weshalb ich genau denselben Weg einschlug wie vorher beschrieben ist. Die jetzt mit Salzsäure in Freiheit gesetzten Säuren waren nur noch teilweise in Äther, vollständig aber in Benzol löslich. Ich erhielt so den Gehalt an verseifbaren Körpern:

I	II
0,0894 gr.	0,0738 gr.
1,6 %	1,3 %
Säurezahl 80,2!	125,2!

Aussehen: dunkelbraun, harzig, stark saurer Geruch.

Der benzolige Auszug wurde abermals auf 25 ccm konzentriert, mit 200 ccm Benzin (bis 50° C siedend) versetzt und 24 Stunden im Dunkeln stehengelassen. Die ausgefällten Asphaltene wurden abfiltriert, dreimal mit Benzin gewaschen, dann mit Chloroform in einen tarierten Kolben gespült, das Lösungsmittel verdampft, der Kolben getrocknet und gewogen. Ich erhielt so den Gehalt an Asphaltene:

I	II
0,7039 gr.	0,7061 gr.
12,8 %	12,9 %
Säurezahl 2,14	2,13

Aussehen: schwarz, hart, spröde.

Auf dem mit Chloroform gewaschenen Filter befand sich jetzt noch die Asche des Asphaltes (mineralische Verunreinigungen). Das Filter wurde getrocknet und zurückgewogen. Ich erhielt so den Gehalt an Asche:

I	II
0,0604 gr.	0,1710 gr.
1,0 %	3,1 %

Aussehen: weißes, feines Pulver.

Das Filtrat wurde abermals auf 25 ccm konzentriert und mit 20 gr. Fullererde behandelt. Marcusson schreibt vor, daß die Erde sich in einer papierenen Extraktionshülse befinden und durch diese hindurch die Lösung filtriert werden soll. Da aber der größte Teil der Lösung bei dieser Versuchsanordnung durch das Papier aufgesogen und nach außen fließt, also der Wirkung der Fullererde entzogen wird, führte ich diese Operation folgendermaßen aus:

Der Extraktionsapparat ist im Prinzip derselbe, wie er für die großen Extraktionen angewendet wurde, nur daß der Flüssigkeitsbehälter und das Rohr aneinandergeschmolzen sind. Fig. 8 zeigt den verwendeten Apparat. Solche Apparate waren seit längerer Zeit schon am hiesigen Institut im Gebrauch und erwiesen sich als vorzüglich. An Stelle der Papierhülse wählte ich nun einen Glaszylinder, dessen untere verengte Öffnung mit etwas Watte verschlossen war. Dieses Gefäß enthielt die Fullererde. Durch diese Anordnung war eine viel wirksamere Filtration gewährleistet. Die Lösung wurde nun zweimal durch je 20 gr. Fullererde filtriert und die Letztere im gleichen Apparat erst mit Benzin (bis 50° C siedend), dann mit Chloroform je 12 Stunden lang extrahiert. Ich erhielt so den Gehalt an öligen Bestandteilen:

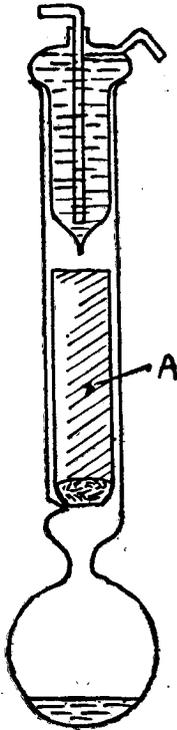


Fig. 8

	I	II
	2,6338 gr.	2,3375 gr.
	47,8 %!	42,5 %!
Säurezahl	0,35	0,40
Aussehen:	rot-grün, fluoreszierend, ziemlich dickflüssig, klar, ausgesprochener Terpengeruch.	

Ferner erhielt ich den Gehalt an Harzen:

	I	II
	1,6542 gr.	1,8252 gr.
	30,1 %!	33,2 %!
Säurezahl	7,05	8,46
Aussehen:	rotbraune, harzige Salbe.	

Marcusson nennt diese Körper die „neutralen Erdölharze“. Wie wir aber gesehen haben, müssen wir die neutralen Erdölharze als von der Fullererde reversibel adsorbierbare Körper annehmen.

Die Zusammenstellung der Analyse ist die folgende:

Gehalt an:	I	II
freien Asphaltogensäuren . . .	7,0 %	7,1 %
verseifbaren Bestandteilen . . .	1,6 %	1,3 %
Asphaltenen	12,8 %	12,9 %
Harzen	30,1 %	33,2 %
öligen Anteilen	47,8 %	42,5 %
Asche	1,0 %	3,1 %
	100,3 %	100,1 %

Als Ergebnisse seien folgende Punkte bemerkt:

1. Die Genauigkeit ist keine genügende.
2. Die „neutralen Erdölharze“ sind nicht neutral, sondern reagieren sauer.
3. Verluste, welche durch die Wirkung der Fullererde entstehen, treten innerhalb dieses Analysenganges nicht auf.
4. Der Untersuchungsgang ist langwierig und die Operationen schlecht auszuführen (Seifenlösungen!).

b) Eigene analytische Zerlegung des Asphaltes.

Meine Absicht war, auf Grund der Marcusson'schen Arbeit den Asphalt so zu analysieren, daß:

1. das Bitumen nicht erst mit Chloroform als Ganzes extrahiert werden muß, und
2. die Unannehmlichkeiten, welche durch das Emulsionsvermögen der Seifen bedingt sind,

beseitigt werden. Ich verfuhr folgendermaßen:

25 gr. zerkleinertes Gestein wurden während 12 Stunden mit Benzin (Siedepunkt bis 60° C) und daraufhin 12 Stunden lang mit Chloroform extrahiert. Den Benzinextrakt vermischte ich mit der 30fachen Menge Fullererde und 20 gr. Seesand, ließ diese Mischung 24 Stunden stehen und gewann durch abermalige 12stündige Extraktion mit Benzin die öligen Bestandteile und durch eine 12stündige Extraktion mit Chloroform die Harze.

Bei einer Überprüfung dieser Methode auf ihre Genauigkeit ergab sich, daß die Resultate ungenügend übereinstimmten, und daß sich ein unregelmäßiger Verlust einstellte, derart, daß die Summe von Asphaltenen, öligen Bestandteilen und Harzen nicht 100 % betrug. Die Zahlen, welche auf diesem Wege erhalten wurden, sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Der weitere Weg war somit gegeben. Es galt die Ursache zu diesen Erscheinungen zu suchen.

Die erste Vermutung war, daß die allfällige ungleichmäßige Verteilung des Bitumens im Gestein ungünstig wirke. Ein Vergleich der erhaltenen Benzinextrakte aus verschiedenen gekörntem Asphaltkalk ergab, daß auch bei der feinsten Körnung die Differenzen bestehen blieben. Die Resultate der Versuche waren die folgenden:

Extraktionsversuche mit verschiedenen Körnungen .						
Körnung	3mal durch 3 mm Sieb gesiebt		3mal durch 1 mm Sieb gesiebt.		3mal durch Sieb mit 870 Maschen pro cm ² gesiebt	
	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich
I	51,2 %	48,8 %	48,5 %	51,5 %	51,8 %	48,2 %
II	48,8 %	51,2 %	47,6 %	52,4 %	53,9 %	46,1 %

Analysenergebnisse bei der Untersuchung verschiedener
schweiz. Asphalte

No der 'Probe	Herkunft der Probe	'No der' 'Be- 'stim- 'mung	G e h a l t a n			
			Oel %	Harz %	'Asphalte- nen %	'nicht extrahier- bare Teile %
25	'Aus der Mine 'bei Presta 'Simplon-Nord Urgon	I.	62,3	23,8	13,7	0,2
		II.	57,2	22,9	18,5	1,4
65	'Aus der Mine 'bei Presta 'Pil 49 Süd- 'West Urgon	I.	51,8	16,4	26,5	5,3
		II.	49,7	13,3	27,6	9,4
7	'Aus der Mine 'bei Presta 'Pil. 226. crappe 'dure Urgon	I.	36,7	14,0	49,2	1,3
		II.	35,7	13,6	49,4	1,9
B	'Bois de Croix 'West Val de 'Travers Urgon	I.	58,0	11,5	28,6	1,9
		II.	50,1	9,5	31,4	9,0
C	'Le Vanel 'Val de Travers Albien	I.	33,4	11,7	51,5	3,4
		II.	30,9	12,2	52,4	4,5
I	'Les Epoisats 'Val de Joux Jura	I.	45,7	15,5	25,2	19,7
		II.	45,0	14,4	21,5	19,1
D	'Dardagny Oel- 'sand. Aquiteme Molasse	I.	82,8	8,9	8,2	0,1
		II.	82,0	8,1	9,2	0,7
E	'Fulenbach 'Oelsand Aqu- 'tème Molasse	I.	72,6	8,4	19,0	0,8
		II.	75,0	6,5	18,5	0,0

Tabelle 15

Die Korngröße unterhalb einer bestimmten Grenze (3 mm) hat bei einer guten Durchschnittsprobe keinen Einfluß auf die Genauigkeit.

Eine zweite Fehlerquelle konnte darin liegen, daß das Benzin sich nicht zu solchen Extraktionen eignet, weil es immerhin ein kompliziertes Gemisch von Körpern mit ungleichen

Siedepunkten darstellt. Deshalb ersetzte ich das Benzin durch Äther. Von früheren Versuchen wissen wir, daß sich der Äther in bezug auf das Lösungsvermögen dem Benzin am meisten nähert. Das verwendete Material wurde vor der Extraktion mit Äther dreimal durch das Sieb mit 870 Maschen pro cm² gesiebt. Ich erhielt folgende Resultate:

Extraktionsversuche mit Aether und Benzin.				
Lösungsmittel	Benzin		Aether	
Bestandteil	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich
I	51,8 %	48,2 %	82,5 %	17,5 %
II	53,9 %	46,1 %	85,1 %	14,9 %

Wird also der chemisch einheitliche Stoff Äther verwendet, so zeigen sich bei der Extraktion des Asphaltkalkes ebenfalls die Differenzen. Gestützt auf diesen Versuch fand das Benzin auch fernerhin als Extraktionsmittel Verwendung.

Um den Verlauf der Extraktion zu studieren, bestimmte ich den Benzinextrakt nach 2, 4, 6 und 12 Stunden. Die Resultate waren die folgenden:

Die Zahlen zeigen, daß die Extraktion bei dieser Versuchsanordnung lange nicht vollständig und auch ungenau ist.

Die Schlüsse, die wir aus diesen Versuchsergebnissen ziehen können, sind:

1. Daß die Korngröße des Gesteins (unter 3 mm) keine Rolle spielt.

Versuche mit verschiedener Extraktionsdauer.									
Dauer	2 Stunden		4 Stunden		6 Stunden		12 Stunden		
Bestandteil	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	
I %	50,1	49,9	49,0	49,7	51,9	52,9	51,8	53,9	
II %	50,5	49,5	51,0	50,3	48,1	47,1	48,2	46,2	

Man sieht somit, daß die Extraktion nach 2 Stunden praktisch beendet, die Genauigkeit und Sicherheit aber nicht allzu groß ist.

Gestützt auf die Beobachtung, daß im Laufe der Extraktion sich im Kolben ein Bodensatz und an der Außenseite der Hülse eine mehr oder weniger dicke Kruste bildete, änderte ich die Extraktion in der Art ab, daß ich den Asphaltkalk (ca. 25 gr.) mit Benzin (100 ccm) in einer

2. Daß infolge Anwesenheit benzinschwerlöslicher Anteile, man durch die Extraktionsmethoden keine genaue Trennung erzielen kann.

3. Daß auch bei chemisch einheitlichen Körpern, wie z. B. Äther, die Resultate der Extraktion nicht genauer sind.

Es wurde weiter gefunden, daß mit Zunahme des Gehaltes an Asphaltene die Säurezahl der Asphaltene auch größere Werte annimmt.

Säurezahlen der Asphaltene			
Gehalt an Asphaltene	48,8 %	49,9 %	51,0 %
Säurezahl der Asphaltene	4,31	12,12	14,73

Glasstöpselflasche schüttelte. Ich verhinderte so, daß benzinschwerlösliche Körper in Lösung gingen. Die Resultate sind folgende:

Aus diesen Ausführungen geht deutlich hervor, daß für analytische Zwecke die Fällung der Asphaltene mit einem Fällungsmittel

Extraktionsversuche durch Schütteln.									
Dauer	2 Stunden		4 Stunden		6 Stunden		12 Stunden		
Bestandteil	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	
I %	32,6	67,4	30,3	69,7	31,6	68,4	32,3	67,7	
II %	30,0	70,0	31,0	69,0	34,7	65,3	32,7	67,3	

(Normalbenzin) immer noch die beste Methode ist.

Die folgenden Versuche dienten dazu, die Wirkung der Fullererde auf den Benzinextrakt der Asphalte zu studieren. Die Wirkungen der Fullererde wurden bereits an anderer Stelle besprochen.

Zunächst bestimmte ich den Einfluß der Menge der Fullererde auf den Benzinextrakt.

Etwa 1 gr. Benzinextrakt wurde mit je 10 gr., 20 gr. und 30 gr. Fullererde in einem Becherglas vermisch. Als Lösungsmittel dienten 25 ccm Benzin. Zur Auflockerung des Extraktionsgutes gab ich nachträglich je die gleiche Menge Seesand zu. Nach 24stündigem Stehen leerte ich die Erde in eine Extraktionshülse, spülte den

1. Der in Benzin gelöste Extrakt wurde mit Fullererde gemischt und 12 Stunden stehengelassen.

2. Der in Benzin gelöste Extrakt wurde mit Fullererde gemischt und 24 Stunden stehengelassen.

3. Der in der 3fachen Menge Benzin gelöste Extrakt wurde in einem Becherglas mit Fullererde verrührt. Das Ganze wurde nur einmal gut durchgerührt und 24 Stunden stehengelassen. Die Fullererde setzt sich zu Boden und wird von der Benzinlösung überschichtet.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Anwendungsart der Fullererde (Mischen oder Über-

Verschiedenheit der Anwendungsart der Fullererde			
Anwendungsart	Mischen		Ueberschichten und 24 Stunden stehen lassen
	12 Stunden stehen	24 Stunden stehen	
Gehalt an Oel	64,9 %	61,1 %	57,7 %
Gehalt an Harz	25,6 %	23,6 %	31,4 %
Gehalt an nicht extrahierbaren Anteilen	9,5 %	15,3 %	10,9 %

Becher mit Benzin aus und filtrierte dieses ebenfalls durch die Hülse. Alsdann folgten die Extraktionen mit Benzin und Chloroform. Die Resultate waren die folgenden:

schichten) keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate ausübt. Ebenso spielt die Konzentration der Lösung des Extraktes im Benzin keine wichtige Rolle.

Einfluss verschiedener Mengen Fullererde auf den Benzinextrakt.			
Gewicht der Fullererde ist gleich n x Gewicht des Benzinextraktes	n = 10	n = 20	n = 30
Gehalt an Oel	75,9 %	57,6 %	60,4 %
Gehalt an Harz	17,4 %	31,4 %	23,4 %
Gehalt an Nichtextrahierbarem	6,7 %	11,0 %	16,2 %

Wir sehen somit, daß es nicht gleichgültig ist, wieviel Fullererde angewandt wird und die Angabe Marcussons („ist das Öl nicht hell, wird es nochmals durch Fullererde filtriert“) ungenau ist. In unserem Falle genügte anscheinend die etwa 20fache Menge, welche Zahl aber nicht als Norm gelten soll, sondern mit der Natur des Asphaltens sich ändern kann. Man sieht auch, daß, wenn nicht genug Fullererde vorhanden ist, nicht alle Harze entfernt werden, während bei einem Überschuß ein größerer Teil der Benzinextrakte in unlösliche Formen übergeführt wird.

Weiter untersuchte ich, wie groß der Einfluß der Anwendungsart der Fullererde auf die Genauigkeit der Bestimmung sei. Es wurden deshalb drei Versuche angesetzt, und zwar:

Diese Beobachtung steht auch in vollem Einklang mit den Angaben Rakusins⁸³, wonach diese beiden Anwendungsmethoden im Gegensatz zur Filtration die gleichen Ergebnisse liefern.

Eine ähnliche Bestimmung mit der Filtrationsmethode ließ ich weg. Ein Vorversuch zeigte nämlich, daß, wie zu erwarten, im Filtrat nur Benzin vorhanden war. Würde nachher wieder mit Benzin ausgewaschen, hätte man überhaupt keine Kontrolle über den Vorgang. Extrahierte man aber die Erde im Extraktionsapparat erschöpfend, wäre der Versuch derselbe wie beim Mischen. Die Filtration eignet sich gut für flüssige Öle, nicht aber für Lösungen, mit denen hier gearbeitet werden muß.

⁸³ Petroleum 1761 (1924).

Folgender Versuch zeigt nun aber, daß, trotz Anwendung der günstigsten Bedingungen, die sich aus den bisherigen Versuchen ergeben, bei Doppelbestimmungen die Differenzen immer noch zu groß sind.

1 gr. Benzinextrakt wird in 25 ccm Benzin (Siedepunkt bis 60° C) gelöst, mit 20 gr. Fullererde und 20 gr. Seesand gut gemischt und 12, resp. 24 Stunden stehengelassen. Der durchtränkte Sand wird in eine Hülse gebracht, das Glas mit Benzin ausgespült und dieses durch die Hülse filtriert. Durch Extraktion mit Benzin während 12 Stunden erhält man die öligen Bestandteile, währenddem die Harze durch eine 12stündige Extraktion mit Chloroform herausgelöst werden. Die Ergebnisse waren die folgenden:

ölen in derselben Art und Weise saure, oxydierte Produkte von unveränderten öligen Bestandteilen mit großer Genauigkeit quantitativ trennen konnte. Außer Fettsäuren, welche sich bei der Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen bildeten, wurden alle andern sauren Harze (Schlamm, wie er es nennt), entstanden durch Oxydation aus zyklischen Kohlenwasserstoffen, mittels Fullererde in benzinunlösliche aber chloroformlösliche Stoffe übergeführt. Irgendwelche Verluste fand er nicht. Daraufhin prüfte ich nach, ob in meinem Falle etwa die Konzentration des Verhältnisses Harz zu Öl ungünstig wirke. Deshalb verdünnte ich den Benzinextrakt mit einem Öl, welches nachweisbar keine von der Fullererde irreversibel adsorbierbare Bestandteile enthielt, wodurch natür-

Doppelbestimmungen.				
Versuchs-anordnung	Mischen mit 20 gr. Full- lererde; i. 25ccm Benzin gelöst 12 Stunden stehen .		Mischen mit 20 gr. Full- erde; i. 25 ccm Benzin gelöst 24 Stunden stehen.	
	I	II	I	II
Gehalt an : Oel	69,0 %	64,9 %	60,4 %	50,7 %
Gehalt an : Harz	24,2 %	25,6 %	23,4 %	21,6 %
Gehalt an: nicht extra- hrierbaren An- teilen	6,8 %	9,5 %	16,2 %	27,7 %

Genau gleich wie diese eine Probe, verhielten sich alle andern untersuchten Asphaltkalle und Ölsande. Die Resultate in der Tabelle 15 zeigen, daß die Differenzen und die Mengen der nicht mehr mit Chloroform extrahierbaren Anteile unter sich gar keine Beziehungen aufweisen. Trotz des gleichen Analysenganges stellen sie ziemlich wechselnde Zahlen dar.

Es war nun umso interessanter, nachzuforschen, weshalb bei diesem Analysengang stets ein Teil der irreversibel adsorbierten Stoffe chloroformunlöslich wurde, weil zu gleicher Zeit

lich der Harzgehalt zurückgedrängt wurde. Als Öl kam nur ein Paraffinum liquidum in Frage. Die Versuchs-anordnung war die folgende:

0,5 gr. Benzinextrakt wurden in 20 gr. Paraffinum liquidum gelöst, 5 gr. dieser Lösung wurden in einem Berliner Porzellantiegel mit etwa 10 gr. Fullererde vermischt und 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde der Inhalt des Tiegels mit Benzin vollständig auf einen kleinen Nutschentrichter gespült und die Erde trocken gesaugt. Zwecks Auflockerung wurde noch die gleiche Menge Seesand zuge-

Versuch	Gehalt an Harz	
	I	II
Paraffinoel + Harz	16,4 %	12,2 %
Paraffinoel	0,0 %	0,0 %

R. Schläpfer⁸⁴, anlässlich seiner Studie über Oxydationserscheinungen bei Transformatoren-

misch, die Erde in eine Extraktionshülse gebracht und hierauf 12 Stunden lang mit Benzin extrahiert. Nachher wurden durch eine gleichlange Extraktion mit Chloroform die Harze

⁸⁴ Prom. Arbeit Zürich E. T. H. 1925.

herausgelöst. Die filtrierte Chloroformlösung wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand eine Stunde bei 105° C getrocknet und dann gewogen. Zur Kontrolle wurde genau derselbe Gang mit dem Paraffinum liquidum allein gleichzeitig ausgeführt. Die Resultate sind in vorstehender Tabelle zusammengefaßt.

Die Ausbeute an Öl konnte natürlich nicht bestimmt werden, weil die Trennung des Paraffinöles von den öligen Bestandteilen des Asphaltes unmöglich ist. Deshalb kann auch nichts darüber gesagt werden, ob bei diesem Versuche ebenfalls chloroformunlösliche Stoffe gebildet wurden. Immerhin zeigt dieser Versuch sehr deutlich, daß auch die hohe Konzentration Harz zu Öl nicht die Ursache dieser Unregelmäßigkeiten sein kann. Wir müssen also annehmen, daß die Oxydationsprodukte der künstlich oxy-

Vorgänge, verursacht durch die äußerst große Oberfläche der Fullererde, in chloroformunlösliche Stoffe verwandelt, welche mit neutralen Lösungsmitteln nicht mehr extrahiert werden können. Mit Pyridin hingegen ist es möglich, daß diese Säuren unter Salzbildung reagieren. Diese Salze lösen sich in Pyridin. Deshalb konstatierte ich die auffallend große Zunahme. Ob diese Einflüsse auf Oxydationen oder Polymerisationen beruhen, wurde weiter nicht untersucht; diese Frage bleibt deshalb offen.

Auf Grund der Beobachtungen untersuchte ich noch, wie die Verluste mit den Säurezahlen der Harze in Zusammenhang stehen. Ich fand, daß einer größeren Säurezahl der Harze ein kleinerer Gehalt an chloroformunlöslichen Bestandteilen entspricht. Dies zeigt folgende Zusammenstellung:

Gehalt an chloroformunlöslichen Anteilen %	0,0	0,2	1,9	3,4	4,5	5,5	7,9	9,4	13,3	16,8	17,6
Säurezahl der Harze	52,7	23,5	20,0	20,0	20,0	19,0	13,6	13,1	11,5	9,5	9,5

dierten Öle anderer Natur sind, als die Oxydationsprodukte (Harze) der natürlichen Asphalte.

Es mußte nun auffallen, daß nach dem Analysengang nach Marcusson bei der Zusammenstellung die Analysen auf 100 % stimmten; chloroformunlösliche Stoffe wurden also nicht gebildet. Weil aber bei der vorigen Analyse die isolierbaren Säuren beseitigt wurden, hier aber nicht, so muß notwendigerweise angenommen werden, daß gerade diese Säuren durch die Behandlung mit Fullererde in die chloroformunlöslichen Stoffe übergeführt werden können. Ferner durfte angenommen werden, daß sie durch diese Veränderung den sauren Charakter nicht verloren haben.

Deshalb versuchte ich die mit Chloroform erschöpfend extrahierte Fullererde mit Pyridin, einer starken Base mit zugleich großem Lösungsvermögen, noch auszuziehen. In der Tat fand ich, daß sich mit Pyridin noch weitere irreversibel adsorbierte Stoffe aus der Fullererde herauslösen lassen. Der Extrakt stellte eine dunkelbraun-schwarze, undurchsichtige Lösung dar. Nach dem Abtreiben des Pyridins hinterblieb ein harziger, schwarzer, etwas spröder Rückstand, der sich bei Temperaturen unter 100° C zu zersetzen begann. Selbst unter Zuhilfenahme des Vakuums gelang es nicht, das Pyridin vollständig abzutreiben, weshalb über den Geruch des Rückstandes nichts ausgesagt werden kann. Das Gewicht des Extraktes betrug ein Vielfaches des vorher festgestellten Mankos. Durch Versetzen dieser harzigen Masse mit Salzsäure wurden harzige, saure Produkte erhalten.

Die Erklärung dieser Vorgänge ist meines Erachtens die folgende: Ein Teil der adsorbierten sauren Produkte wurde durch irgendwelche

Diese Zahlenreihe bestätigt unsere Annahme, daß die Verluste durch Veränderung der Säuren bedingt sind, denn wäre dies nicht der Fall, so müßten die Säurezahlen der Harze gleich sein.

Erstmals machten Holde⁸⁵ und Richardson⁸⁶, ungefähr gleichzeitig unabhängig voneinander, auf die eben besprochene Erscheinung aufmerksam. Holde fand anlässlich einer Untersuchung der verharzten Produkte in Mineralölen, daß bei der Behandlung von Mineralölen mit Tierkohle die Summe der reversibel und irreversibel adsorbierbaren Bestandteile nach ihrer Trennung kleiner war als vorher. Die fehlenden Beträge stiegen dabei bis auf 17,9 %. Holde äußerte sich nicht bestimmt über diese Erscheinung, bemerkte nur, daß diese Differenzen durch experimentelle Fehler in Form mechanischer Verluste entstanden sein könnten.

Richardson beobachtete, daß anorganische Pulver, besonders Fullererden, in Mischung mit benzol- oder chloroformlöslichem Asphalt die schweren Teile des Letzteren bis zu Mengen von 8 % derartig adsorbieren, daß sie mit Benzol oder Chloroform nicht mehr zu extrahieren, darin also unlöslich geworden sind. Über die Eigenschaften dieser Stoffe sagte auch Richardson nichts aus.

Meine Beobachtungen stimmen somit mit den Ausführungen von Holde und Richardson völlig überein.

Die besprochenen Stoffe, welche anfänglich benzinlöslich sind, mit Fullererde aber selbst in Chloroform unlösliche Körper übergeführt werden, scheinen in den natürlichen und künstlichen

⁸⁵ Petroleum 1081 (1906/7).

⁸⁶ Proceedings of the American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa. Vol. VI (1906).

Asphalten allgemein enthalten zu sein. So ergab z. B. ein Spramex (Destillationsrückstand von asphaltischem Erdöl) bei einer analytischen Zerlegung folgende Resultate:

	I	II
Gehalt an Öl	65,1 %	69,5 %
Gehalt an Harz	4,5 %	4,0 %
Gehalt an chloroformunlöslichen Teilen	30,4 %	26,5 %
Dabei waren die Säurezahlen:		
des Öles	0,87	1,98
der Harze	23,64	50,05

Auch hier wird die Beobachtung wiederum bestätigt, daß einem kleineren Gehalt an nicht mehr extrahierbaren Anteilen eine höhere Säurezahl der Harze entspricht.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

Ca. 1 gr. Spramex wurde in 100 gr. Petroläther gelöst und mit 30 gr. Fullererde versetzt. Nach 24 stündigem Stehen und Zugabe von 100 gr. Seesand wurde das Öl in 12stündiger Extraktion mit Petroläther, die Harze in 12stündiger Extraktion mit Chloroform gewonnen. Weitere Daten für den untersuchten Spramex sind:

Spez. Gewicht bei 25° C	1,03
Schmelzpunkt nach Krämer & Sarnow	27° C
Gehalt an schwefelkohlenstoffunlöslichen Bestandteilen	0,28 %
„ „ Asche	0,20 %

Der Gehalt an solchen Stoffen ist in diesem Fall ein sehr hoher, was aber durchaus verständlich ist, weil wir in einem Destillationsrückstand natürlicherweise eine Anreicherung der Asphaltstoffe zu erwarten haben.

Aus diesen Untersuchungen, die alle zum Ziele hatten, die Ursachen zu den schlecht übereinstimmenden Analysenzahlen zu suchen, lassen sich die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Trennung der benzollöslichen und benzinunlöslichen Bestandteile durch Extraktion mit Benzin im Extraktionsapparat ist für genaue analytische Zwecke unbrauchbar. Dabei spielt die Korngröße des Gesteins unter 3 mm keine Rolle. Auch bei Anwendung von Äther, einem chemisch einheitlichen Stoff, als Extraktionsmittel, bleiben die Differenzen bestehen. Infolge Anwesenheit benzinschwerlöslicher Stoffe ist keine quantitative Trennung möglich.

2. Die Menge der angewendeten Fullererde ist nicht gleichgültig; ein zu wenig oder zu viel schadet⁸⁷.

3. Die Resultate sind dieselben, ob die Fullererde mit der Lösung gemischt oder nur mit dieser überschichtet wird.

4. Mit zunehmender Menge Fullererde und zunehmender Zeit des Mischens von Adsorber und Extrakt wächst der Gehalt an chloroformunlöslichen Bestandteilen.

5. Die Entstehung der Verluste beruht auf der Anwesenheit bestimmter sauer reagierender Stoffe, welche sich bei der Fullererdebehandlung verändern. Diese scheinen in den Asphalten allgemein vorhanden zu sein.

6. Die chloroformunlöslichen Bestandteile lassen sich mit Pyridin extrahieren, wobei ver-

mutlich Salzbildung eintritt und das entstandene Salz löslich ist.

F. Die Destillation des Asphaltes.

Es sollte nun noch versucht werden, wie sich das Bitumen des Traversasphaltes bei der Destillation im Hochvakuum verhält. Von einer Destillation bei Atmosphärendruck wurde abgesehen, weil die Versuche anderer Autoren, Völkel, Hartmann, Mabery u. a. m. schon hinlänglich bewiesen haben, daß beim bloßen Erhitzen von Asphaltbitumen sofortige Zersetzungen eintreten.

In ihrer Arbeit geben auch Vernon, Seyer und Krieble an, daß das Bitumen der Tarsands von Nord-Alberta im Hochvakuum schon unter 100° C Zersetzungen erleidet.

Die Ausführung des Versuches war die folgende:

Das Vakuum vor dem Erhitzen betrug 0,4 mm Hg. Der Verlauf der Destillation war der folgende:

- Anheizen: Das Bitumen bläht sich ziemlich stark auf und wird flüssig.
- bei 50° C: Es treten weiße Dämpfe auf, die sich nicht kondensieren.
- „ 113° C: Der erste Tropfen Öl fällt in die Vorlage.
- „ 150° C: Die Destillation ist im Gange, die Vorlage wird gewechselt.
- „ 180° C: Das übergehende Öl ist sehr viskos.
- „ 200° C: Das Destillat wird immer dickflüssiger, die Vorlage wird gewechselt, die Zersetzung nimmt zu.
- „ 240° C: Die Zersetzung ist sehr stark.
- „ 245° C: Die Zersetzung hat einen solchen Grad erreicht, daß das Vakuum auf 12 mm Hg. gefallen ist. Die Destillation wird abgebrochen.

Die ganze Destillation wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In der auf — 50° C gekühlten Vorlage sammelte sich über viel Wasser ein gelbes Öl an. Der Geruch deutete auf starke Zersetzung hin.

Der Rückstand war eine schmelzbare, harte, spröde Masse. Die Ausbeuten und Beschreibung der Destillate sind in der nachstehenden Tabelle enthalten. Da auf diesem Wege keinerlei uns dienliche Resultate erhalten wurden, indem die Zersetzung des Bitumens selbst bei Anwendung eines Vakuums von 0,4 mm Hg. sofort einsetzte, verfolgte ich die Versuche nach dieser Richtung hin nicht weiter. Ich ließ es bei dieser einen Destillation bewenden.

An dieser Stelle müssen noch die Fischer'schen Arbeiten⁸⁸ über die bituminösen Substanzen in Kohlen erwähnt werden. Schon früher fanden Pictet und seine Mitarbeiter⁸⁹ in der Kohle (Loire-Kohle) benzollösliche Kohlenwasserstoffe, welche vielfach identisch sind mit denen, die Mabery in Kanada-Rohoel gefunden hat. Fischer fand Beziehungen zwischen der Backfähigkeit einer Kohle und ihrem Gehalt an Bitumenbestandteilen, welche den Asphaltenen sehr ähnlich sind.

⁸⁷ Die richtige Menge kann nicht zum voraus festgelegt werden, sondern ändert sich mit der Art des zu untersuchenden Bitumens.

⁸⁸ Brennstoffchemie (1925).
⁸⁹ B. 2486 (1911).

Fraktion	Ausbeute	Aussehen
113 bis 150°C	2 %	hellgelb, klar, ziemlich leichtflüssig
150 bis 200 °C	4 %	gelb, klar, ziemlich leichtflüssig
200 bis 245 °C	12 %	rotbraun, klar, sehr dickflüssig.
Rückstand :	81 %	schwarz, hart, spröde, schmilzt bei 105 °C
Verlust :	1 %	---

VI. Vergleichung der erhaltenen Resultate mit andern Arbeiten

a) Vergleich der Bitumen.

Zum Vergleich des Asphaltbitumens des Asphaltkalkes vom Val de Travers mit andern natürlichen Asphalten ziehe ich hier die in der Literatur vorhandenen Analysenergebnisse nach der Methode Marcusson's hinzu. Sie sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

allerdings nicht vollständig gleichmäßig zusammengesetzt, wie aus den Tabellen 6 und 15 hervorgeht. Es kommen im Urgon vorwiegend ölreiche Bitumen, deren Verbrennungswärme 10 000 WE. übersteigt, vor, daneben finden sich stark anoxydierte asphaltreiche Bitumen. Es sei z. B. auf die Probe Nr. 7

Herkunft	freie Asphaltogen-säuren	innere Anhydride der Asphaltogen-säuren	Asphaltene	Erdoelharze	unveränderte ölige Anteile	Autor
Trinidad roh	6,4 %	3,9%	37,0 %	23,0%	31,0%	Marcusson
Bermudez raffin.	3,5 %	2,0%	35,3 %	14,4%	39,6%	Marcusson
Nord-Alberta Tar-sande	2,0 %		22,5 %	24,0%	51,5%*	Vernon, Seyer und Krieble
Val de Travers	7,1 %	1,3%	12,9 %	33,2%	42,2%	Rebstein

In dieser Zusammenstellung sind die in der Literatur mitgeteilten Werte mit der nach Marcusson durchgeführten Analyse der Travers-Asphaltkalkprobe Nr. 5 verglichen. Man sieht daraus, daß der Travers-Asphalt reich ist an sauren Anteilen und daneben viel unveränderte ölige Bestandteile und Erdölharze enthält. Sein Gehalt an Asphaltenen ist niedrig. Diese Zusammensetzung macht seinen niedrigen Tropfpunkt (nach Ubbelohde 28 bis 34° C, nach Krämer & Sarnow 5 bis 8° C) erklärlich. Allerdings mag auch der geringe Gehalt an Schwefel mit dazu beitragen. Über die Elementarzusammensetzung der verglichenen Bitumensorten gibt die folgende Zusammenstellung Aufschluß. Das Bitumen des Travers-Asphaltkalkes ist

(Crappe dure) verwiesen, die eine ähnliche Zusammensetzung aufweist, wie eine aus dem Albien bei Le Vanel stammende, stark anoxydierte Probe.

Auffallenderweise fehlt beim Texas- und Bermudez-Asphalt der Sauerstoff vollständig; beim Alberta-Asphalt ist der Sauerstoffgehalt gering. Dafür aber ist bei den Letzteren der Schwefelgehalt ziemlich hoch. Es entzieht sich meiner Kenntnis, ob die von Vernon, Seyer und Krieble angeführten Analysen vollständig zuverlässig sind. Auch der hohe Stickstoffgehalt scheint mir fraglich zu sein. Die Ansicht Marcusson's, daß Sauerstoff und Schwefel sich gegenseitig ersetzen können, wird durch diese Analysen stark gestützt.

* Der Gehalt an unveränderten öligen Bestandteilen wurde als Differenz von 100% angenommen.

Herkunft	% C	% H	% S	% O	% N	Autor
Trinidad, roh.	82,33	10,69	6,23	3,94	0,81	Vernon Seyer & Krieble.
Bermudez, raff.	82,88	10,79	5,87	0,00	0,75	
Nord-Alberta	84,49	11,23	2,73	1,51	0,04	
Texas	87,27	11,79	1,13	0,00	0,23	
Val de Travers Urgon	86,31	10,16	1,02	2,50	0,00	Rebstein.
Val de Travers Albien	81,53	9,34	1,03	8,10	0,00	

b) Vergleich der aus Asphalt isolierten Rohöle.

Beim Vergleich der Öle, die aus Asphalt gewonnen wurden, müssen wir uns auf die einzige diesbezgl. Literaturangabe von Vernon, Seyer und Krieble beschränken. Marcusson gibt nur einige wenige Daten an. Er sagt über die von ihm aus Trinidad-Rohasphalt und raffiniertem Bermudez-Asphalt isolierten Öle folgendes:

„Die aus den Asphalten absehbaren öligen Anteile zeigen völlig das Verhalten dickflüssiger, fluoreszierender Mineralöle und weisen wie diese eine merkliche optische Aktivität (Rechtsdrehung) auf. Ihr spez. Gewicht liegt

ralölen Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen.

Besonders charakteristisch für die öligen Bestandteile der Naturasphalte ist ihr geringer Gehalt an festem Paraffin (meistens unter 1%).

In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleichen die öligen Bestandteile der Naturasphalte vollkommen den dickflüssigen Mineralölen. Die Maltene Richardson's sind ein Gemisch von öligen Anteilen mit Erdölharzen.“

In der folgenden Tabelle gebe ich die von Vernon, Seyer und Krieble und mir gefundenen Analysenwerte der Rohöle aus den Tarsands von Nord-Alberta, dem Bitumen des Travers-

Herkunft	spez. Gew.	Viskosität ^{°E} °C	Brechungsindex.	Jodzahl	% C	% H	% O	% S	Autor
Nord-Alberta. Tarsands	0,927 20°C	20°C 25 °C	1,5000	2,1	85,76	12,19	0,18	1,87	Vernon Seyer & Krieble
Val de Travers Urgon	0,925 15°C	12,8 20°C	1,5220	30,0	86,49	11,39	1,64	0,48	Reb- stein
Val de Travers Albien	0,935 15°C	40,8 20°C	1,5132	22,7	85,40	12,50	1,81	0,29	
Dardagny Oelsand	0,904 15°C	35,2 20°C	1,5019	26,1	85,28	12,80	1,68	0,24	

unter 1. Sie bestehen in der Hauptsache aus einem Gemisch gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe, unter denen die Letzteren (Naphtene, Polynaphtene und Grenzkohlenwasserstoffe) stark überwiegen. Die Jodzahl liegt etwa in der gleichen Höhe wie bei dickflüssigen Mineralölen. So wurde die Jodzahl (Hübl-Waller) der öligen Bestandteile von Trinidadrohasphalt zu 16,6, von raffiniertem Bermudezasphalt zu 18,0 festgestellt. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe reagieren zum Teil mit Formaldehyd und Schwefelsäure unter Bildung wasserunlöslicher Formolite, was auf zyklischen Charakter hinweist. Neben Kohlenwasserstoffen finden sich ebenso wie in Mine-

Asphaltkalkes und dem Bitumen des Ölsandes von Dardagny wieder.

In den Ausführungen Kapitel VD. 4. haben wir gesehen, daß die Eigenschaften der Rohöle stark von der Art der Fullererdebehandlung des Benzinextraktes abhängen. Daran mag es auch liegen, daß die Jodzahl der Öle aus den Nord-Alberta Tarsands so niedrig ist. Die amerikanischen Autoren filtrierte nämlich die Benzinlösung durch die Fullererde, weshalb ein weitergehender raffiniertes, aber auch fraktioniertes Öl erhalten wurde. Es drückt sich dies insbesondere im niedrigen Brechungsindex und dem hohen Wasserstoffgehalt aus. Vielleicht mag auch die Verschiedenheit der

Fullererde eine Rolle gespielt haben. Der hohe Schwefelgehalt dieser Rohöle ist erklärlich durch den hohen Schwefelgehalt des Bitumens selbst.

Man ist berechtigt auf Grund der angegebenen Daten die Öle aus den Tarsands von Nord-Alberta und aus den Asphaltkalken des

und Krieble. Eine weitere Angabe ist diejenige von Richardson über den niedrigst siedenden Kohlenwasserstoff aus den Maltenen. Ich sehe davon ab, hier sämtliche bekanntgewordenen Daten aufzuführen, sondern ziehe nur die ungefähr einander entsprechenden Fraktionen zu Vergleichszwecken heran:

Herkunft	Trinidad	Nordalberta	Val de Travers	Dardagny
Autor	Richardson	Vernon, Seyer und Krieble	Rebstein	
Siedebeginn	165°C/30mm	133 bis 135° 1,5 mm	50 bis 70°C 0,4 mm	70 bis 80°C 0,4 mm
Spez. Gewicht	0,8576/25°C	0,8889/20°C	0,900/15°C	0,869 /15°C
Brech. Index	1,4650	1,4768	1,4798	1,4693
Gehalt an	% C	86,85	86,50	86,19
	% H	13,34	13,57	13,74
Formel	$C_{13}H_{24}$	$C_{18}H_{34}$	----	----

Val de Travers als Naphtenbasisöle zu bezeichnen.

c) Vergleich der durch Raffination der Rohöle erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Auch zu diesem Vergleich sind die in der Literatur angegebenen Daten recht spärlich. Die Hauptarbeit leisteten wieder Vernon, Seyer

Aus diesen Zahlen kann wenigstens geschlossen werden, daß die aus dem Trinidad-Asphalt und Nord-Alberta-Tarsands isolierten Kohlenwasserstoffe größere Ähnlichkeit mit den aus dem Traversasphaltekalk gewonnenen haben, als mit den Kohlenwasserstoffen aus dem Bitumen des Ölsandes von Dardagny. Letztere enthalten vornehmlich mehr Paraffine.

VII. Untersuchung eines ausgeschwitzten, öligen Bitumens von Dardagny (Nant Punais).

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit untersuchte ich noch eine Probe eines öligen Bitumens, welches im Ölsandvorkommen bei Dardagny ausschwitzt. Es konnte damit bis jetzt allerdings nur eine Zerlegung in große Hauptgruppen durchgeführt werden.

a) Gang der Aufarbeitung.

Der Weg der Aufarbeitung war nicht derselbe, wie er bei den andern Bitumen eingeschlagen wurde. Es ergab sich nämlich, daß das rohe Öl, zum Unterschied von den früher besprochenen Bitumen, sich im Hochvakuum gut destillieren ließ. Ich erhielt bis 250° C etwa 30 % eines dünnflüssigen, stark rot-grün fluoreszierenden Destillates. Über 250° C zu erhitzen war wegen der Zersetzungsgefahr nicht ratsam.

Bei einer Wasserdampfdestillation des rohen Öles erhielt ich 0,5 % eines übergelassenen Produktes. Das Öl enthielt also praktisch keine wasserdampflichen Anteile mehr.

Der Rückstand der Hochvakuumdestillation ließ sich weiter mit Fullererde in ein sehr dick-

flüssiges, stark rot-grün fluoreszierendes Öl und ein tiefschwarzes, klebriges Harz zerlegen. Ich erhielt auf diese Weise folgende Produkte:

1. ein im Hochvakuum (0,4 mm Hg) bis 250° C flüchtiges Öl,
2. ein von der Fullererde nicht adsorbierbares, nicht flüchtiges Öl,
3. von der Fullererde adsorbierbare, nicht flüchtige Harze.

b) Analytische Zerlegung des Rohöles.

Das Rohöl wurde noch nach dem von mir versuchten Analysengang quantitativ zerlegt.

1 gr. Öl wurde in 50 ccm Petroläther gelöst, mit 30 gr. Fullererde vermischt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach Zugabe von 120 gr. geglühtem Seesandes gewann ich durch eine 12stündige Extraktion mit Petroläther das Öl, hernach wurden die Harze mit Chloroform in ebenfalls 12 Stunden aus der Fullererde extrahiert. Die Resultate waren die folgenden:

Bestimmung	Bestandteile			Säurezahl	
	Oel	Harz	Chloroform-unlösliche Teile	Oel	Harz
I	80,2 %	13,6 %	6,2 %	0,67	29,9
II	80,2 %	13,9 %	5,9 %	0,57	31,0

Die Werte dieser Doppelbestimmungen stimmen sehr gut überein. Auch hier wird ein Teil des Öles durch die Fullererde in chloroformunlösliche Stoffe übergeführt.

Es scheinen dies Körper zu sein, die sowohl in natürlichen, wie auch künstlichen Asphalten ganz allgemein vorkommen.

c) Charakterisierung des Öles und seiner Bestandteile.

Die Eigenschaften und Kennzahlen des Öles und seiner Bestandteile sind in Tabelle 16 übersichtlich zusammengestellt. Das ursprüngliche Öl gleicht einem wenig kältebeständigen, sehr dickflüssigen Bitumen. Die Viskositätskurve verläuft ziemlich steil. Der Schwefelgehalt (0,44 %) ist gering, die Verbrennungswärme relativ hoch. Säurezahl und Jodzahl sind klein, der Brechungsindex hoch. Aus dem hohen Wasserstoffgehalt zu schließen, können wir das Öl dem Paraffinbasistypus zuteilen. Sein Aschengehalt ist sehr niedrig (0,01 %). Es ist dies eine bemerkenswerte Feststellung, denn zum Unterschied der früher untersuchten Bitumenproben, welche mehr oder weniger asphaltiert und charakteristischer Weise immer aschenhaltig waren, ist dieses Öl gar nicht oder nur sehr wenig asphaltiert (es löst sich in Benzin vollständig), aber praktisch auch aschenfrei.

Ich möchte hier auch die Vermutung aussprechen, daß bei der Asphaltbildung die Mineralsubstanz eine wichtige Rolle spielt, und daß die Oxydationen und Polymerisationen nicht ausschließlich von den Kohlenwasserstoffen auszugehen brauchen. Es ist sehr wohl möglich, daß asphaltartige Produkte direkt aus den sauerstoffhaltigen tierischen und pflanzlichen Substanzen entstehen. Man müßte dann den Begriff „Asphalt“ schärfer umschreiben. Man weiß ja schon längst, daß ein charakteristisches Merkmal der natürlichen eigentlichen Asphalte ihr Aschengehalt ist; in dieser Arbeit wurde auch genügend auf die Beziehungen zwischen Gestein und Bitumen hingewiesen.

Von diesem flüssigen Bitumen läßt sich im Hochvakuum bei 0,4 mm Hg. mit einer Ausbeute von 30 % ein bis 250° C unzersetzbar

flüchtiges Öl abdestillieren. Dieses Destillat fluoresziert sehr stark rot-grün, ist dünnflüssig und sehr kältebeständig. Die Viskositätskurve verläuft flach. Aus den Daten dieser vorläufigen Untersuchung läßt sich nun nicht eindeutig aussagen, ob das Öl dem Paraffin- oder Naphtenbasistypus zuzuzählen ist. Wir schließen jedoch aus dem niedrigen spez. Gewicht, dem niedrigen Brechungsindex und dem hohen Wasserstoffgehalt, daß das Öl eher als ein Paraffinbasisöl zu betrachten ist. Auch der Brechungsindex (1,4921) des mit Schwefelsäure gewaschenen Öles spricht sehr für diese Annahme. Die Paraffinausscheidung wurde beim Abkühlen des Öles wahrscheinlich durch harzartige Stoffe, welche als Schutzkolloide wirken, hintangehalten. Solche Erscheinungen sind längst bekannt.

Das aus dem Destillationsrückstand mit Fullererde gewonnene Öl hat wiederum Eigenschaften, aus denen man wohl mit größerer Sicherheit schließen kann, daß das Öl dem Paraffinbasisöltypus angehört. Insbesondere sprechen der immer noch hohe Wasserstoffgehalt und das immer noch geringe spez. Gewicht für diese Annahme. Die Säurezahl ist ziemlich hoch.

Die Harze, welche in diesem Öl enthalten sind, unterscheiden sich schon in ihrem Äußern von den früher besprochenen. Es sind schwarze, klebrige Schmierer, welche bei 105° C gut fließbar werden. Der Sauerstoffgehalt ist beträchtlich, die Säurezahl eher gering, dergleichen die Jodzahl.

d) Zusammenfassung.

Aus diesen wenigen Daten können wir immerhin sehen, daß dieses flüssige Bitumen weder dem Bitumen der Ölsande, noch demjenigen des Travers-Asphaltkalkes gleicht. Es enthält vielmehr leichtflüchtige Anteile, dagegen fehlen die Asphaltene vollständig. Der Charakter des Öles, ob Paraffin- oder Naphtenbasisöl, konnte dagegen noch nicht genau festgestellt werden. Immerhin deuten die Daten eher darauf hin, daß diesem Öl analog dem festen Bitumen des Ölsandes von Dardagny die Paraffinbasis zugrunde liegt.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen fasse ich folgendermaßen zusammen:

1. Die Versuche, das in Kalkgestein und tertiären Sanden vorhandene Bitumen möglichst

quantitativ in bestimmte Körperklassen zu zerlegen, führten zur Erkenntnis, daß man durch fraktionierte Fällung aus benzoliger Lösung unter Anwendung verschiedener Fällungsmittel keine scharfe Trennung in einheitliche Körper-

**Eigenschaften und Kennzahlen des flüssigen Bitumens von Dardagny
und seiner Bestandteile**

P r o b e		ursprüngliches Oel	Destillat 100 bis 220° 0,4 mm	von Fuller- erde nicht adsorbiertes Oel	von Fuller- erde adsor- bierte Harze
Aussehen :		ih dünner Schicht dun- kelrotbraun dickflüssig sehr übel- riechend.	rotgrün fluo- reszierend klar, dünnflüs- sig, unange- nehmer Geruch	rotgrün fluo- reszierend sehr dick- flüssig, klar angenehmer Geruch.	schwarze, kle- brige Schmie- re, welche bei 105° gut fliessbar wird.
Spez. Gewicht 15°C		0,954	0,907	0,941	---
Verhalten in der Kälte	Stock- punkt	ca. + 1°C	-43 bis -45°	ca. 0°	---
	Aussehen	so weit zu beurteilen, klar.	opaleszie- rend.	klar.	---
Visko- sität nach Eng- ler	20°	653(?)	6	---	---
	50°	80	2	56	---
	70°	22	---	32,9	---
	90°	8,7	1,3	8,7	---
Säurezahl		1,33	2,11	0,58	4,94
Jodzahl		9,8	10,0	17,6	24,0
Brechungsindex		1,6267	1,5015	1,5259	---
Gehalt an Asche		0,01 %	---	---	---
Ge - halt an :	C	86,98 %	86,89 %	87,47	82,24 %
	H	11,68 %	12,54 %	12,30 %	10,02 %
	S	0,44 %	0,22 %	0,50 %	0,67 %
	O	0,90 %	0,35 %	0,00 %	7,07 %
Verbrennungs- wärme		10442 WE.	10754 WE.	10671 WE.	9510 WE.
Ausbeuten :		100 %	ca. 30 %	ca. 50 %	ca. 20 %

Tabelle 16

gruppen erreichen kann. Normalbenzin und Äther fällen, wie auch andere Autoren gezeigt haben, hauptsächlich die harten, schwefel- und sauerstoffhaltigen Bestandteile (Asphaltene). Äther-Alkoholgemische, Aceton, Butanon und Essigester bewirken eine noch unschärfere Trennung. Es gelingt, eine bessere Zerlegung zu erzielen durch selektive Extraktion der bituminösen Gesteine mit Benzin und Chloroform und Behandlung des Benzinextraktes mit Fullererde. Man erhält so drei Hauptgruppen, nämlich Asphaltene, Harze und Öle. Die durchgeführten quantitativen Bestimmungen zeigten allerdings, daß die Trennung auch nicht scharf ist, denn die Ausbeuten an den genannten Bestandteilen wechseln bei gleicher Arbeitsweise. Weder die Korngröße des Gesteines (bis zu 3 mm) noch der Charakter des Extraktionsmittels (Benzin oder Äther) üben einen Einfluß auf die Ausbeuten aus. Dagegen spielt die Menge der angewandten Fullererde eine Rolle. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl in künstlichen als auch in natürlichen Asphaltstoffen enthalten sind, welche benzinlöslich sind, bei der Fullererdebehandlung aber sogar chloroformunlöslich werden. Die Säurezahl der Harze steht im Zusammenhang mit der Menge der unlöslich gewordenen Körper. Bilden sich viel unlösliche Körper, so ist die Säurezahl der Harze kleiner. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die Menge der irreversibel adsorbierbaren Bestandteile in einem gewissen Zusammenhang steht mit der Duktilität der asphaltartigen Bitumen. Geblasene Rückstände sind wenig duktil, sie enthalten wenig irreversibel adsorbierbare Substanzen im Gegensatz zu den untersuchten Asphaltbitumen.

Die durch die Fullererde zurückgehaltenen Körper sind pyridinlöslich. Es scheint, daß bei der Lösung Salze oder Doppelbindungen entstehen.

2. Bei der fraktionierten Destillation zersetzen sich die untersuchten asphaltartigen Bitumen im Hochvakuum schon unter 100° C. An der Zersetzung sind nicht die Öle, sondern die Asphaltene beteiligt. Die Destillation kann also nicht verwendet werden, wenn man die Asphaltene in ihre Bestandteile zerlegen will. Aus diesem Grunde sind die von Völkel und Hartmann durchgeführten Untersuchungen nicht brauchbar zur Beurteilung der chemischen Zusammensetzung der Bitumen.

3. Das Bitumen des Travers-Asphaltes enthält Öle, die vorwiegend aus zyklischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Es wurde auch nachgewiesen, daß noch relativ viel leichtflüchtige aromatische und zyklische Öle in diesem Bitumen enthalten sind.

Die Harze erwiesen sich als komplizierte, sauer reagierende Gemische von schwefel- und

sauerstoffhaltigen Körpern. Neben diesen Stoffen konnten von der Fullererde reversibel adsorbierbare, harzähnliche, sauerstoff- und schwefelhaltige Körper isoliert werden, die neutral reagierten. Sie fanden sich nur in den Destillationsrückständen der isolierten Rohöle.

Die Asphaltene zeigten ähnliche Eigenschaften, wie sie Richardson, Marcusson und andere Forscher für Asphaltene aus andern asphaltartigen Bitumen beschrieben haben.

Der Travers-Asphalt ist schwefelarm. Der Gehalt des Bitumens an Ölen, Harzen und Asphaltene wechselt stark.

4. Die in den tertiären Sanden von Dardagny und Fulenbach enthaltenen Bitumen waren frei von leichtflüchtigen Anteilen. Sie enthielten mehr Öle. Diese hatten paraffinischen Charakter. Die Destillationsrückstände der isolierten Rohöle waren vaseline- und nicht harzartig. Ein aus dem Ölsande von Dardagny bei Nant Punaus ausgeschwitztes Öl enthielt keine Asphaltene. Die gereinigten und näher untersuchten öartigen Anteile erwiesen sich als Paraffinbasisöle, die allerdings auch zyklische Kohlenwasserstoffe enthalten dürften.

5. Es wurde gezeigt, daß die in den Kalken enthaltenen Bitumen die gleichen Grundkörper enthalten. Der Gehalt an Ölen und Harzen kann aber wechseln, je nach dem Oxydationsgrade. Das gleiche gilt auch für die Bitumen der tertiären Gesteine. Sie bestehen aber aus andern Grundkörpern. Eine bestimmte Lagerstätte enthält also Bitumen von bestimmtem chemischem Aufbau. Der chemische Charakter des Bitumens eines Gesteines bestimmten Alters ändert sich nicht mit der Lagerstätte. Es gelang nicht, die in den Gesteinen enthaltenen Bitumen in aschenfreiem Zustande zu isolieren. Die genauere Untersuchung ergab, daß der Aschengehalt immer in den hochmolekularen Asphaltene vorhanden war. Die mit Benzin aus den Gesteinen selektiv herausgelösten Öle und Harze waren aschenfrei. Es ist als sicher anzunehmen, daß sich die Asche (es handelt sich immer um Kalzium, Eisen und Aluminium) in chemischer Bindung mit dem Bitumen vorfindet, deren Natur allerdings noch nicht genau geklärt ist. Es kann sich auch um Adsorptionserscheinungen handeln. Es ist anzunehmen, daß diese Erscheinung das physikalische Verhalten der Asphaltgesteine beim Erwärmen mitbeeinflusst.

6. Die Eigenschaften der aus schweizerischen Bitumen isolierten Rohöle und reinen Kohlenwasserstoffe wurden mit denjenigen aus ausländischen Asphaltene isolierten Ölen verglichen und festgestellt, daß sich Ähnlichkeiten zeigen. Allerdings ist das bis heute vorhandene Untersuchungsmaterial klein.

Lebenslauf.

Ich, Otto Rebstein, wurde am 20. Februar 1900 als Sohn des Anton Rebstein und der Berta, geb. Gut, in Zürich geboren. Meine Heimatgemeinde ist Winterthur-Toess. Ich besuchte die städt. Primar- und Sekundarschulen und hernach die kanton. Industrieschule in Zürich. Nach bestandener Maturität im Herbst 1918 trat ich an die E. T. H. über, die ich im Herbst 1922 mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers verließ. Dann war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter, nachher als Assistent an der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe tätig, wo ich nebst praktischen Arbeiten zur Hauptsache die vorliegende Promotionsarbeit auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Schläpfer, Direktor der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe, ausführte. Vom Januar 1926 bis April 1927 war ich als Chemiker bei der Schweiz. Sprengstoffabrik A.-G. in Dottikon (Aargau) in Stellung. Nachher führte ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe ergänzende Untersuchungen im Anschluß der vorliegenden Arbeit durch.