

1927.

XXXIV (2).

Tartu Ülikooli

juures oleva

**Loodusuurijate Seltsi Aruanded**

toimetanud

H. G. Perlitz.



Sitzungsberichte

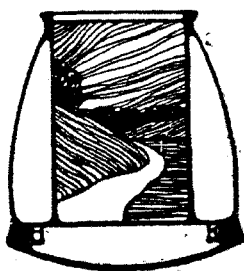
der

**Naturforscher-Gesellschaft**

bei der Universität Tartu

redigiert von

H. G. Perlitz.



Tartus — 1927.

Tartu Ülikooli juures oleva Loodusuurijate Seltsi kirjastus.

K. Mattiesen'i trükk, Tartus.

## S i s u.

---

### Teaduslik osa.

Edw. REINWALD: Zur Chiropterenfauna Estlands . . . . .	141	lk.
N. WEIDERPASS: Über die Aromatisierung des Brennschieferöls durch den Krackprozess . . . . .	143	
Th. NENJUKOW: Mitteilungen zur Flora Estlands, I. . . . .	154	
P. N. KOGERMAN: The Chemical Nature of Estonian Oil-Shale. The Origin of Oil-Shales . . . . .	166	

---

Loodusuurijate seltsi otsusel trükitud.  
Väljaantud 15. IX. 1927.

---

Autorid vastutavad teaduslike tööde sisu eest.

---

1927.

XXXIV (2).

Tartu Ülikooli

juures oleva

**Loodusuurijate Seltsi Aruanded**

toimetanud

H. G. Perlitz.



Sitzungsberichte

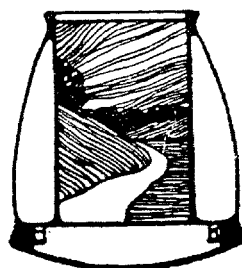
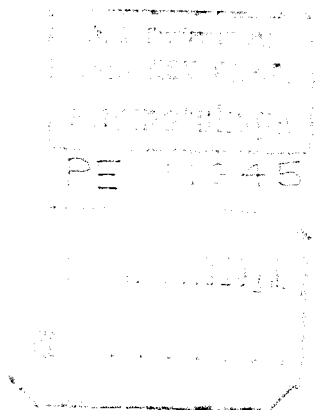
der

**Naturforscher-Gesellschaft**

bei der Universität Tartu

redigiert von

H. G. Perlitz.



Tartus — 1927.

Tartu Ülikooli juures oleva Loodusuurijate Seltsi kirjastus.

K. Mattiesen'i trükk, Tartus.



## Zur Chiropterenfauna Estlands.

Von Edw. Reinwaldt.

Mitgeteilt am 4. 2. 1926.

Estland müssen wir in Hinsicht seiner Fledermausfauna als ungenügend erforscht ansehen, wenn es auch nach Erscheinen von K. Grevé's „Säugetiere Kur-, Liv-, Estlands“ (1909) gelungen ist, unsere Kenntnisse in obiger Beziehung durch manche Daten zu bereichern.

Grevé konnte 1909 nur 6 Arten für das Gebiet des jetzigen Estländischen Staates als sicher nachgewiesen anführen, und zwar:

*Plecotus auritus* L.

*Nyctalus noctula* Schreb.

*Pipistrellus pipistrellus* Schreb.

*Epitesicus nilssonii* Keys.-Blas.

*Vespertilio murinus* L. (*Vesperus discolor* Keys.-Blas.)

*Myotis daubentonii* Kuhl.

Im Jahre 1912 bestimmte genannter Forscher<sup>1)</sup> eine von mir bei Haapsalu (Hapsal) gefangene Fledermaus als *Myotis dasycneme* Boie, welche für unser Gebiet somit eine bis dahin nicht festgestellte Art bildete.

Im Frühjahr 1925 erhielt ich eine Anzahl von Kleinsäugetieren zur Durchsicht, welche Herr W. Klawing im Gebiet der Wälder des nordwestlichen Peipusufers, etwa 65 Km. nördlich von Tartu (Dorpat) gesammelt hatte. Unter obigem Material fand ich ein Exemplar von *Myotis nattereri* Kuhl (21. 6. 1924).

Diese Art war, meines Wissens, bis hierzu für die ehemaligen Ostseeprovinzen nur aus Kurland bekannt. Sie ist aber u. a. nicht nur in Schweden, sondern auch in Finnland gefunden worden<sup>2)</sup>;

1) Korrespondenzbl. d. Nat.-Ver. zu Riga LV, p. 20.

2) Meddelanden af Soc. pro Fauna et Flora Fennica 43, p. 244.

was hier zur Vervollständigung der Angaben G. S. Miller's<sup>1)</sup> angeführt sei.

Unser Fundort befindet sich (beim Gute Kärü) am Rande grösserer Wald- und Moorkomplexe, welche sich von hier in nordöstlicher Richtung, zwischen Peipus und Finnischem Meerbusen, bis an den Narvafluss und weiter hinziehen und welche als Charaktertiere noch Bär, Luchs, Nörz, Elch und Flughörnchen aufweisen. Ein Auftreten von *M. nattereri*, welches den andernorts gemachten Erfahrungen entspricht. Das erwähnte Exemplar hatte sich in das Zimmer eines Wohnhauses verflogen, wo es auch gefangen wurde.

Mit *Myotis dasycneme* Boie und *M. nattereri* Kuhl zusammen beträgt die Zahl der für Estland festgestellten Chiropterenarten somit 8. Es ist wohl als sicher anzunehmen, dass sich diese Zahl noch vergrössern wird, denn *Myotis mystacinus* Kuhl, welche südlich und nördlich von Estland festgestellt worden ist, müsste sich auch hier finden lassen; so vielleicht auch noch einige der bis jetzt nur südlich von uns festgestellten Arten. Die bisherigen Daten sind fast ausnahmslos durch zufällige Funde begründet. Befriedigende Resultate könnten erst durch eine planmässig betriebene Erforschung erzielt werden.

---

1) G. S. Miller, Catalogue of the Mamm. of West. Europe, 1912.

# Über die Aromatisierung des Brennschieferöls durch den Krackprozess.

N. Weiderpass,

## Allgemeines.

Unter den Naturreichtümern Estlands steht der Brennschiefer wegen seiner bis dato noch nicht festgestellten Mengen, wie auch seines hohen wirtschaftlichen Wertes an erster Stelle. Der Brennschiefer ist bereits ein beachtenswerter Faktor im Wirtschaftsleben des gegenwärtigen Estlands, jedoch viel grösser wird seine Wirkung in der zukünftigen Entwicklung des gesamten Wirtschaftslebens sein. Wenn auch die nähere Untersuchung und die vorläufige praktische Verwertung des Brennschiefers erst in die Zeit des Weltkrieges fällt, hat er sich doch nicht allein als Ersatzstoff der Kriegszeit erwiesen, sondern ist in Anwendung geblieben auch in neuen, normalen wirtschaftlichen Verhältnissen, andere Stoffe aus verschiedenen Anwendungsgebieten mit Erfolg verdrängend und dabei als Grundlage zur Schaffung neuer Industriezweige dienend.

Vom Standpunkt der Mineralöl-Industrie betrachtet konkurriert das Brennschieferöl mit dem Erdöl und von der Rentabilität des ersteren sind die Marktpreise seiner wichtigeren Destillationsprodukte, sowie auch des Benzins und der Schmieröle, abhängig. Besonders gross ist in der Gegenwart die Nachfrage nach leichten Ölen oder Benzin. Davon enthält aber unser Rohöl in unverarbeitetem Zustande nur einige  $\frac{1}{10}\frac{1}{10}$ .

Es ist zu bemerken, dass das nach den gegenwärtigen Destillationsverfahren gewonnene Öl nur in geringem Masse Bestandteile enthält, die zur Hebung der einheimischen chemischen und pharmazeutisch-chemischen Industrie erforderlich wären. Wie bekannt, besteht der Urteer hauptsächlich aus Phenolen, neutralen Ölen und

aus schweren sauerstoffhaltigen Verbindungen. Diese Körper werden bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck mehr oder weniger zersetzt, so dass das gewonnene Destillat nur geringe Anteile der Primärstoffe des Teers enthält. In letzteren finden sich mannigfaltige Verbindungen, die sich von einander durch verschiedene Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in NaOH unterscheiden. Sie sind mehr oder weniger labil und gehen bei der Destillation nur teilweise über. Schwerere sauerstoffhaltige Verbindungen, welche Phenole ergeben, sind scheinbar Zwischenprodukte zwischen Phenolen und dem Ausgangsstoff und stellen leicht zerfallende Spaltprodukte des Bitumens dar.

Im allgemeinen ist zu bemerken, dass der Charakter der bei einer Destillation gewonnenen Produkte von verschiedenen Bedingungen abhängig ist: z. B. von der Apparatur, der Temperatur, vom modus operandi u. s. w.

Zur Verarbeitung des Rohöls sind mehrere Verfahren in Gebrauch, wobei dann auch die gewonnenen Resultate jedesmal verschieden sind. Jedoch sind die Resultate auch vom Charakter des Ausgangsmaterials abhängig.

Eines der wichtigsten Verfahren zur Aromatisierung des Öles ist der sog. „Krackprozess“, der insbesondere in der Ölindustrie der Vereinigten Staaten Nordamerikas verbreitet ist. Unter dem „Krackprozess“ versteht man den teilweisen Zerfall von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, in der Weise, dass bei der Wanderung der Wasserstoffatome, sowie infolge intramolekularer Umlagerung, Kohlenwasserstoffe mit tiefem Siedepunkt entstehen. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe wird hierbei ärmer an Wasserstoff, und infolge von Kondensationsreaktionen entstehen höher siedende Stoffe, so dass man neben Körpern mit tiefem Siedepunkt auch solche erhält, die höher als der Ausgangsstoff sieden. Manche Öle unterliegen leichter dem Krackprozess als andere, was jedesmal von ihren Bestandteilen abhängt: z. B. besitzen Olefine, wie auch Paraffine ein gleiches Molekulargewicht, und erstere zerfallen leichter als die letzteren. Naphtene sind gewöhnlich widerstandsfähiger als Paraffin-Kohlenwasserstoffe: n — Hexan ist z. B. weniger beständig gegen Hitze als Methyl-zyklo-Pentan. Die einfachen Kohlenwasserstoffe sind bei höherer Temperatur beständiger als die hochmolekularen. Von den Krackbedingungen hängt es ab, ob der Zerfall sich in den entstandenen Teilen der Kohlenwasserstoffe vollzieht, wobei mehr gasartige Stoffe neben weniger zersetzten



Kohlenwasserstoffen entstehen, oder aber im Kern der Moleküle — weniger Gas und mehr leichtsiedende Stoffe liefernd. Letztere entstehen bei Anwendung von Druck bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen (ca 420° C), jedoch nur bei dauerndem Erhitzen. Falls der Krackprozess sich unter gewöhnlichem Druck vollzieht, erhält man aus Paraffinen in grösseren Mengen Olefine (20—50 %), je nach der angewandten Temperatur. Der Zerfall leichtzersetzlicher Phenole vollzieht sich in zwei Richtungen: ein Teil wird polymerisiert und hinterlässt bei der Destillation einen Rückstand, während der andere Teil auf bisher noch unaufgeklärte Weise in leichtsiedende Stoffe übergeht. In ähnlicher Weise verändern sich beim Kracken auch einige andere Kohlenwasserstoffe.

Die Abtrennung der Methylgruppe aus Kresolen geschieht bei längerem Erhitzen bei hoher Temperatur. Auch bei längerem Stehen verändern sich die leichtzersetzlichen Phenole, indem sie einen in NaOH unlöslichen asphaltähnlichen Stoff liefern. Diese Stoffe sind entweder als Polymerisationskörper im Phenol gelöst, resp. suspendiert, oder sie scheiden sich beim Erwärmen des Phenols mit NaOH in festem Zustand aus. Die Abscheidung harzartiger Stoffe von den entstandenen Polymerisationsprodukten, deren Eigenschaften sich von denen der Phenole unterscheiden, ist zum Teil durch die Entstehung von Kondensationsprodukten beim Auflösen in NaOH erklärlich, da ein klares Phenolat beim Stehen trübe wird. Sie sind in NaOH unlöslich, in Benzin löslich.

Um aus unserem Brennschieferöl ausser den erwähnten Produkten für die chemische Industrie wertvolle Stoffe, wie Karbolsäure (die im Rohöl nicht vorhanden ist), Benzol, Toluol, Xylol u. s. w. zu gewinnen, unterzog ich das rohe Brennschieferöl einer Verarbeitung nach dem Krack-Verfahren.

## II. Experimenteller Teil.

Zum Kracken nahm ich rohes Brennschieferöl aus Kohtla und ein Destillat desselben (Siedepunkt 200—300° C). Die Dichte des rohen Öles betrug bei 15° C 0,9943, die des Destillats — 0,8945. Wie bemerkt, ist der Charakter der zu gewinnenden Produkte abhängig von der Temperatur des Krackens. Diesen Umstand in Betracht gezogen, wurde der Prozess einem zu diesem Zwecke konstruierten Apparate bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und zwar bei: 600, 700 u. 750° C in. Der Apparat

bestand aus einem verzinnnten Eisenrohr (Länge — 80 cm., Durchmesser 2 cm), welches an einem Ende mit dem Manometer, an dem anderen Ende mit der Vorlage und dem angeschlossenen kupfernen Kühler verbunden war. Der Kühler war seinerseits verbunden mit einer Vorlage für leichtes Öl, zwei Gaswaschflaschen, von denen eine mit Wasser beschickt war, die andere einen mit Glaskugeln versehenen Kolonnapparat darstellte. Darauf folgte eine mit aktiver Kohle beschickte Eisenkolonne (zur Absorption von Flüssigkeiten, die unter 70° C. sieden und schwer kondensier-

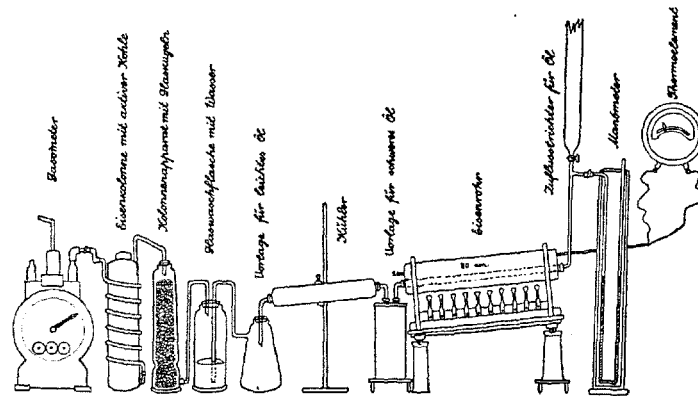


Fig. 1 — Apparat.

bar sind) und zum Schluss ein Gasometer. Die Temperaturmessungen geschahen mit Hilfe eines Thermoelements. Der Ölzufluss ins Crackrohr betrug 3 Tropfen pro Sekunde, was 250 g pro Stunde entspricht.

Die beim Crackprozess erhaltenen Resultate sind in folgenden Tabellen verzeichnet:

Tabelle I.  
Rohes Brennschieferöl.

Kracktemperatur	600° C	700° C	750° C
Das beim Crackproz. erhaltene Öl in % des Ausgangsöls . . . . .	92,5 %	84,65 %	74,10 %
Dichte des erhaltenen Öls bei 15° . . . . .	0,9993	1,0323	1,0504
Erhaltene Gasmenge aus je 100 g Öl . . . . .	2,50 l	8,75 l	15,86 l

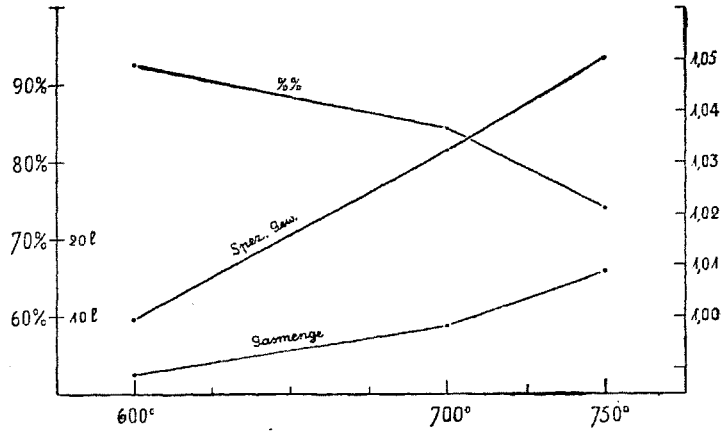


Fig. 2.

Tabelle II.

Destillat des Brennschieferöls (200—300° C).

Cracktemperatur	600° C	700° C	750° C
Das beim Crackproz. erhaltene Öl in % des Ausgangsöls . . . . .	89,40 %	66,10 %	61,50 %
Dichte des erhaltenen Öls bei 15° C . . . . .	0,9027	0,9449	0,9431
Erhaltene Gasmenge aus je 100 g Öl . . . . .	7,50 l	17,00 l	28,7 l

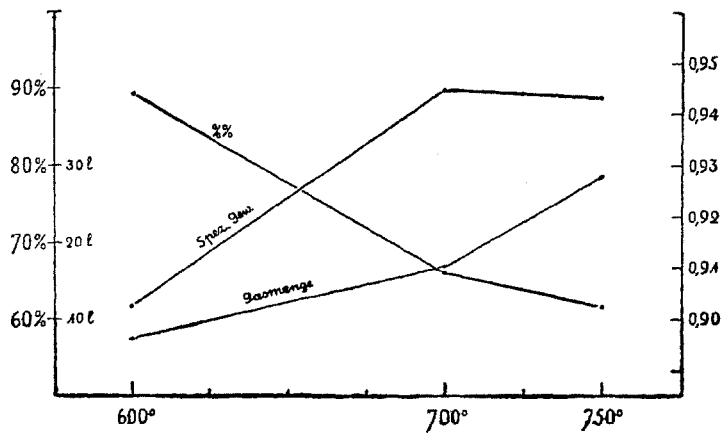


Fig. 3.

Das gekrackte Öl wurde anfangs bei 150° C unter gewöhnlichem Druck, über 150° C bei 18 mm Druck fraktioniert. In der

unten angegebenen Tabelle (III) finden sich Vergleichen für das zum Krackprozess angewendete Rohöl und das Destillat.

Tabelle III.

Fraktionierungs- Temperatur	Ausgangsol (roh)	Beim Krackprozess erhaltenes Öl		
		600° C	700° C	750° C
	Ölmenge %	Auf das Ausgangsmaterial berechnet		
Ö l m e n g e %				
0—95° C	0	2,27	6,25	8,48
95—120° C	0	1,75	2,78	6,75
120—170° C	0	4,25	7,69	14,96
170—230° C	2,36	2,75	4,75	8,87
230—270° C	8,25	10,46	13,75	18,86
270—330° C	18,20	16,87	15,25	14,25
Rückstand	67,19	58,65	45,53	26,45

Tabelle IV.

Fraktionierungs- Temperatur	Ausgangsol (Destil.)	Beim Krackprozess erhaltenes Öl		
		600° C	700° C	750° C
	Ölmenge %	Auf das Ausgangsmaterial berechnet		
Ö l m e n g e %				
0—95° C	0	6,36	8,27	11,25
95—120° C	0	3,25	5,70	8,31
120—170° C	0	10,75	15,39	19,52
170—230° C	15,60	6,75	9,54	11,61
230—270° C	54,90	12,55	20,57	24,60
270—330° C	24,50	13,67	15,25	16,91
Rückstand	0	44,28	19,36	10,23

Wie aus den Tabellen ersichtlich, enthält das dem Krackprozess unterworfenen Öl keine leichten Öle, die unter 200° C sieden.

Ferner wurden Versuche angestellt, ob aus dem gekrackten Öl Benzol, Toluol, Xylol, Karbolsäure, Naphtalin und Anthrazen zu gewinnen wären.

Eine etwaige Absonderung des Benzols aus Toluol und des Toluols aus Xylol bereitet keine Schwierigkeiten, denn hier beträgt die Differenz der Siedepunkte nahezu 30° C. Wenn man zur Fraktionierung der genannten Stoffe den Hempelschen Depleg-

mator verwendet, der mit einem Platinnetz versehen ist, ist es möglich durch drei aufeinander folgende Destillationen die oben genannten Stoffe in befriedigender Menge und Qualität zu isolieren. Jedoch befreit sie diese Operation nicht von den vorhandenen nichtaromatischen Verbindungen.

Dieses in Betracht gezogen, wurde zur Bestimmung der Menge der in Rede stehenden Stoffe folgende empirische Methode angewandt. Aus dem zu Beginn in Arbeit genommenen Öle wurde die Fraktion bis 170° C abdestilliert, das gewonnene Öl wurde redestilliert, indem man es in drei Fraktionen: 0° C—95° C, 95° C—120° C und 120° C—150° C aufteilte. Diese Fraktionen wurden nochmals fraktioniert und alsdann sammelte man die Fraktionen bei 95° C, 120° C und 150° C. Die Zahl 95 steht zwischen den Siedepunkten von Benzol und Toluol und 120° C zwischen Toluol und Xylol vom niedrigsten S. p. (138° C).

Für die Brauchbarkeit spricht folgender Versuch: destillierte man die bei 95° C gewonnene Fraktion aufs neue, so erhielt man wieder 95,2% innerhalb desselben Temp.-Intervalls.

Zur Bestimmung des Prozentgehalts dieser drei aromatischen Verbindungen in den Fraktionen mittels des spez. Gewichtes, ist die Kenntnis folgender drei Werte erforderlich:

- 1) Das spez. Gewicht der aromatischen Verbindung,
- 2) Das spez. Gew. der aliphatischen Verbindung,
- 3) Das spez. Gew. der Fraktion.

• Von Holde sind hierfür folgende Daten gegeben worden:

Kohlenwasserstoffe	Reinheit	D 15/15° C.
Benzol . . . . .	95 %	0,8330—0,8840
Toluol . . . . .	95 %	0,8700—0,8710
Xylol . . . . .	0 %—S. p. unter 136° C	0,8670—0,8690
	90 %—S. p. unter 140° C	

Die Zahlen für ein Gemisch mit unbekanntem Bestandteilen sind an der Hand einfacher laboratorischer Bestimmungen berechenbar. Jedoch ist es nicht leicht die Werte der unaromatischen Verbindungen zu ermitteln. Zu diesem Zweck genügt die Kenntnis des ungefähren sp. Gewichtes dieser Verbindungen. Auf Grund der aus verschiedenen Quellen stammenden allgemeinen Angaben ist anzunehmen, dass das mittlere sp. Gewicht der unaromatischen

Kohlenwasserstoffe bei der Benzolfraktion bei 0,720, der Toluolfraktion bei 0,730 und der Xylolfraktion bei 0,760 liegt.

Diese Zahlen sind sicherlich sehr nahe den wahren Werten, da ihre Anwendung Resultate ergibt, die ebenso gut sind, wie die aus den Analysen mit Hilfe chemischer Methoden berechneten.

Rittmann, Twomey und Egloff haben mit ihren Versuchen gezeigt, dass der Fehler bei Anwendung der beschriebenen Methode innerhalb 1—2,5 % schwankt.

Falls die Dichte der Benzolfraktion 0,8315, die des Benzols — 0,8840 und die der nichtaromatischen Verbindungen 0,720 beträgt, so erhalten wir auf Grund einfacher Berechnung 68 % in der Benzolfraktion oder auf das Ausgangsmaterial berechnet 5,6 %. Auf gleiche Weise geschah auch die %-Berechnung für Toluol und Xylol.

Dieser Berechnung folgte die Bestimmung der Benzolmenge mittels Nitrierung. Um die Benzolmenge zu bestimmen, sind die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu entfernen, zu welchem Zweck man 100 ccm der Fraktion von 95° in einen Scheidetrichter brachte und 100 ccm konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) zugeb. Während der Zugabe von Säure und der darauf folgenden 5 Minuten dauernden Schüttelung wurde das Gemisch in Eiswasser gekühlt. Die entstandene rotbraune Flüssigkeit wurde, nachdem sie sich geklärt hatte, abgesondert. Das übriggebliebene Öl wurde nach der Methode von *Lunge* nitriert.

Dazu brachte ich in einen 500 ccm fassenden Kolben 100 ccm des Öles und versah den Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler. (Als Rückflusskühler wurde ein Glasrohr gebraucht.) Zum Öl liess ich ein gutgekühltes Gemisch von 100,0 g Salpetersäure (D. 1,4) und 200,0 g konz. Schwefelsäure (D. 1,84) zutropfen, wobei der Kolben mit einer Kältemischung gekühlt wurde. Sobald die Flüssigkeit aufhörte sich zu erwärmen, wurde bei 60° C zwei Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Mischung wurde sie in einen Scheidetrichter gebracht, und nach Abscheidung beider Schichten die Säureschicht beseitigt. Der Säure wurde alsdann noch Wasser zugegeben und das abgeschiedene Öl zum Nitrobenzol gegossen.

Das auf diese Weise erhaltene Rohnitrobenzol wurde dreimal mit Wasser, dann einmal mit Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Darauf wurde bei 150° C destilliert und das gewonnene Destillat nochmals mittels

Salpetersäure und Schwefelsäuregemisch umgearbeitet. Jegliche in Säure unlöslich gebliebene Flüssigkeit war hierbei als nichtnitrierbarer Stoff anzusehen.

Als Ergebnis des Nitrierversuches wurden folgende Daten erhalten:

Prozentualer Benzolgehalt:			
Dichte der Fraktion	aus der Dichte berechnet	durch Nitrierung bestimmt	Differenz
0,8315	68	66,2	1,8

Die erhaltenen Zahlen sind Mittelwerte aus drei Bestimmungen.

Es ist ersichtlich, dass die bei der Nitrierung erhaltene Benzolmenge geringer ist als die aus der Dichte berechnete. Diesen Umstand bedingt die Tatsache, dass beim Waschen und Überführen unvermeidliche Verluste entstehen. Ein Benzolverlust ist ausserdem bei der Entfernung der Olefine durch Schwefelsäure möglich. Auch chemisch reines Benzol gibt 100 % der theoretischen Menge des Nitroproduktes. Dieses in Betracht ziehend, kann man die Dichtezahlen als richtig annehmen.

Zur Bestimmung der Menge des Phenols ( $C_6H_5OH$ ) wurde Benzoylchlorid angewandt, mit welchem Phenol eine Komplexverbindung — das Phenylbenzoat liefert, dessen Schmp. bei 68—69° C liegt und das in kaltem Alkohol unlöslich ist. Zwecks Gewinnung der erwähnten Verbindung wurde aus der Fraktion von 170—230° C die Fraktion von 175—185° C abgesondert. 50 ccm der erhaltenen Fraktion wurden mit 75 ccm Benzoylchlorid ( $C_6H_5COCl$ ) vermengt und eine halbe Stunde lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt. Der hierbei entstandene kristallinische Körper wurde abgesondert, mit kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet, gewogen und sein Schmelzpunkt bestimmt, der bei 68,2° C lag. Die Phenolmenge aus dem Gewicht auf Grund der Formel zu berechnen bietet keine weiteren Schwierigkeiten.

Aus der Fraktion von 185—220° C wurde das Naphtalin durch Ausfrieren abgesondert. Das gewonnene Produkt wurde aus warmem Alkohol umkristallisiert, sublimiert und gewogen.

Aus der Fraktion von 310—360° C liess sich auf gleichem Wege (Ausfrieren) das Anthrazen gewinnen. Die erhaltene Menge wurde ausgepresst, mit Petroläther zur Entfernung von Öl behandelt, sublimiert, aus heissem Alkohol umkristallisiert und gewogen.

Folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate:

Tabelle V.

Temperatur	600° C		700° C		750° C	
Benennung	Rohöl	Öldestillat	Rohöl	Destil.	Rohöl	Destil.
Auf das Ausgangsmaterial berechnet						
Benzol in % %	1,75	3,15	4,83	7,20	5,67	9,26
Toluol in % %	1,47	2,56	2,95	4,25	5,36	7,39
Xylol in % %	2,65	6,27	4,38	8,91	8,28	13,64
Phenol (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH) in % %	0	0,25	0,86	1,04	1,42	1,95
Naphtalin in % %	0	0	0,09	0,14	1,27	2,65
Anthrazen in % %	0	0	0	0	0,8	1,95

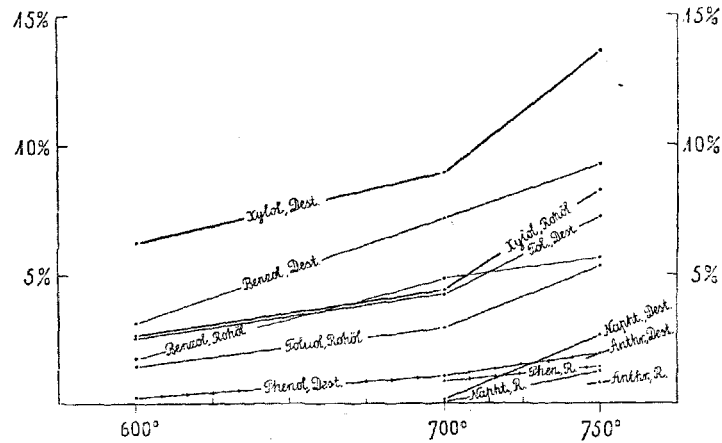


Fig. 4.

Egloff und Thomas J. Twomey krackten gewöhnliches und gekracktes Petroleum bei verschiedenen Temperaturen unter gewöhnlichem Druck und erhielten bei 700° C folgende Resultate:

Benennung	Gewöhnliches Erdöl	Gekracktes Erdöl
Benzol in % %	12,30	5,10
Toluol in % %	8,30	4,10
Xylol in % %	7,20	4,70
Naphtalin in % %	0	2,60
Anthrazen in % %	0	1,10



Ausserdem wurden die Zusammensetzung und die Wärmekapazität des sich beim Krackprozess bildenden Gases festgestellt, worüber die Daten in folgender Tabelle (VI) gegeben sind:

Tabelle VI.

CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
2,30 %	18,70 %	15,30 %	0,10 %	17,46 %	39,20 %	7,12 %
Wärmekapazität 10,400 Kal.						

Das Kracken des Öls ist ökonomisch rentabel, wenn dabei 30 % leichter Öle erhalten werden. Wie aus den erhaltenen Befunden hervorgeht, steigt die Ausbeute bei unserem Brennschieferöl über 30 %. Zweckmässiger ist es bei 750° C zu kracken und dazu ein Öldestillat zu verwenden, welches leichter zu kracken ist und weniger Koks (Kohle) hinterlässt. Bei 800° C ausgeführtem Krackprozess entstehen grosse Mengen von Gasen, infolgedessen erhält man weniger als die Hälfte (an Gewicht) des Ausgangsstoffes.

Dementsprechend vermindert sich auch die Menge des leichten Öles, wobei die Naphtalin- und Anthrazenmenge steigt (Anthrazen: 2,32 % und Naphtalin: 3,15 %). Am grössten ist die Fraktion bis 170° C bei 750° C gekrackten Öles (aus rohen Öl: 30,19 % und aus Öldestillat: 39,08 %).

Zum Schluss der Arbeit spricht der Autor Herrn Prof. P. Kogerman für das lebhafteste Interesse, das er für die Arbeit gezeigt hat, seinen herzlichsten Dank aus.

**Literatur.** 1. Ges. Abhandlg. z. Kenntn. d. Kohle 2 p. 272, (1918); 3 p. 139, (1919). 2. Ztschr. f. angew. Chem. 10 p. 619 (1897). 3. Strache-Lant, Kohlenchemie p. 401 (1924). 4. Holde-Mueller, Op. cit. p. 260. 5. Lunge, Coal Tar and Ammonium, 4 edit. vol. 11, p. 765, (1909). 6. Journ. Soc. Chem. Ind. p. 411, (1916). 7. Journ. Ind. Eng. Chem. 7 p. 945. (1915) 9 p. 40 (1917). 8. Chem. Zentralbl. 11 p. 866. (1919).

Universität Tartu.  
1927.

## Mitteilungen zur Flora Estlands. I.

Von Th. Nenjukow.

Während zufälliger Fahrten im Lande, kleinerer botanischer Exkursionen, sowie bei der Durchsicht von Herbarien ist es mir gelungen einige für Estland neue Arten und Formen zu finden und neue Daten über die Verbreitung in Estland schon bekannter Pflanzen zu sammeln. Im Laufe weiterer Bearbeitung des gegebenen Stoffes werde ich über alle interessanteren Erscheinungen der Flora Estlands berichten.

*Dryopteris dilatata* (Sm). Obgleich bis jetzt nur auf der Insel Abro gefunden, bildet diese Pflanze keine Seltenheit. Von mir gefunden auf der Insel Suur Pakrisaar und bei der Moorversuchsstation Tooma.

*Pinus silvestris* var. *inhumata* Litw. Diese originelle Form der Hochmoore ist unbedingt weit in Estland verbreitet. Der Stamm ist gleich von der Basis an geteilt in eine Menge dünner Äste und vollkommen eingebettet in einen Mooshümpel, aus welchem nur die Astenden mit verkürzten Nadeln und winzigen Zapfen hervorragen. Gefunden im Hochmoor — einem verwachsenen See im Südwesten von der Station Aruküla.

*Phalaris canariensis* L. Im Jahre 1923 auf dem Schutt-Ablagerungsplatz am Meeresufer in Kadriorg (Tallinn) ca 30 Exemplare gefunden. Im nächsten Jahre verschwunden.

*Alopecurus pratensis* L. Nach Ansicht von Prof. K. R. Kupffer kommt *A. pratensis* im Baltikum nirgends als ständige Pflanze vor. 1924 fand ich *A. pratensis* bestandbildend auf einer feuchten Wiese im Überschwemmungsgebiet bei der Mündung des Flusses Pljussa in die Narova. Unzweifelhaft geht hier ein Teil der westlichen Grenze des Verbreitungsgebiets dieser östlichen Art durch.

*Koeleria grandis* (Besser) K. Domin. Ziemlich reichlich gefunden auf einem trockenen Südabhang 10 km von Tallinn auf der Narvischen Chaussee vor der Brücke über den Piirita-Bach.

Alles bisher von verschiedenen Bearbeitern der Estländischen Flora unter *Koeleria cristata* Angeführte bezieht sich auf *K. grandis*, während *K. cristata* (besser *K. gracilis*) — eine Steppenform — in Estland nicht vorkommt.

*Poa turfosa* Litw. Diese eigenartige Art aus dem Cyklus der *Poa pratensis* — leicht erkennbar an ihrem zusammengedrückten Stengel und ihrer Ökologie — wächst auf Sumpfwiesen besonders an den Ufern verwachsener Seen. Gefunden auf einer Sumpfwiese am Ufer eines verwachsenden Sees bei der Moorversuchsstation Tooma. Erstmalig gefunden von J. Juhan in Kaljapulga bei Ahja im Jahre 1922.

*Glyceria lithuanica* (Gorsky) Lindm. (*G. remota* (Forselles)). 1926 gefunden von G. K. Avajew an schattigen feuchten Plätzen in der Nähe des Baches, welcher von Norden in den Fluss Mustjõgi mündet unweit des Weges nach Auwere in Wierland.

*Lolium remotum* Schrank. Ein ganz gewöhnliches spezifisches Unkraut des Flachses. Ich führe es nur deshalb an, um einen äusserst groben Fehler von Chrebtow zu korrigieren (Arbeiten des Bureau für angew. Bot. IV, Seite 596), welcher für den Wöruschen Kreis als hauptsächlichsten Flachsverunreiniger *Agropyrum repens* anführt, aber *Lolium* garnicht erwähnt.

*Hordeum jubatum* L. 1923 auf den Schuttablagerungsplätzen beim Meeresufer in Kadriorg (Tallinn) ca 200 Exemplare gefunden. Im nächsten Jahre verschwunden.

*Carex sylvatica* Hud. s. Im gemischten Walde (mit Espen) im Osten von der Station Jõgewa gefunden.

*Juncus ranarius* Song. et Perrier. Sie gibt den nackten Steinhalden und dem Sand am Ufer des Meeres auf der Halbinsel Harrilaid (Saaremaa) ein bemerkbar rotes Kolorit.

*Luzula nemorosa* (Poll) E. Mey. Gänzlich verwildert in grosser Anzahl in Kadriorg (Tallinn), besonders zwischen Schloss und Meer und zum Lasnamägi zu. Vereinzelt gefunden 1925 auf einer Gartengrasfläche in Marienberg bei Tallinn: 1924 im Garten des Gutes Aruküla bei der Station Aruküla. In Gärten und Parks kommt *L. nemorosa* auch weiter nach Osten zu in Zentral-Russland vor. Zweifellos eine Art, die seinerzeit mit den Samen des sogenannten „englischen Rasens“ importiert worden ist.

*Rumex obtusifolius* L. Gewöhnliche Form leicht feuchter, schattiger Stellen, welche in der Nähe von Behausungen leicht einen Ruderalcharakter annimmt. In Estland sowie in zen-

tralen und östlichen Teilen Russlands kommt nur Subsp. *silvester* (Fr) vor.

*Rumex domesticus* Hartm. Eine bei uns nicht seltene Form. Hat ausschliesslich Ruderal — keineswegs einen Segetalcharakter. Gefunden in Kuiksild bei Schloss Sangaste. Bestätigt von Prof. Murbeck.

*Rumex fennicus* Murb. In Estland zuerst gefunden 1924 auf der feuchten Wiese beim Einfluss der Pljussa in die Narova, nicht selten. 1925 von P. Thomson als nicht seltene Pflanze auf den Wiesen des Emajõgi-Tales bei Tartu gefunden.

Im Osten (Russland) erscheint die Pflanze (= *R. crispus* L. var. *ecallosus* Korsch) als Charakteristikum von überschwemmten Wiesen. Die westliche Grenze ist unbekannt. Die Pflanze könnte leicht an der Weichsel gefunden werden. Sehr charakteristisch durch seine schmalen, leicht welligen Wurzelblätter, die beim Trocknen einem zusammengedrehten Draht ähneln.

*Rumex thyrsiflorus* Fingerh. Vielleicht wäre es besser diese Art *R. haplorrhizus* Czern. apud Turcz. zu nennen, beschrieben nach Exemplaren aus dem Orel'schen und Moskauer Gouvernement, denn Tschernjajeff gibt die beste Beschreibung. Von *R. acetosa*, welche auf feuchten Wiesen wächst und im Juni blüht, unterscheidet sie sich, abgesehen von der Form der Blätter, noch durch ihren xerophilen Charakter, sowie durch Blühen in der zweiten Hälfte Juli und August. Bei *R. acetosa* ist die Wurzel faserig, aber bei *R. thyrsiflorus* mehr oder weniger dick, der Wurzelhals ist vielköpfig. Gefunden am Wege zwischen den Gütern Felk und Schloss Sangaste.

*Polygonum linicola* Sutulov. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden die europäischen Botaniker von ihrem Konservatismus abstehen und dem Beispiele von A. Gray und den Amerikanern, welche diese Art in eine Reihe Abarten teilen, folgen müssen. In diesem Fall müsste man *Polygonum linicola* benennen *Persicaria linicola* (Sutulov) Nenzukow comb. nov. Spezielles Unkraut des Langfaser-Flachses. Die südliche und westliche Grenze der zusammenhängenden Ausbreitung geht von der Düna-Mündung stromaufwärts bis Witebsk, weiter auf Smolensk, Moskau, Wladimir, Nishnij-Nowgorod und Wjatka. Ausserhalb dieser Grenze kommt das Unkraut sporadisch, wahrscheinlich zufällig mit Flachssamen verschleppt vor. Daher die Funde einzelner Exemplare zwischen Flachssamen aus dem Sltzker Kreise des Minskischen Gouv., dem Su-

raschen Kreise des Tschernigowschen Gouv. und dem Turiner Kreise des Tobolskischen Gouvernements. Bisher bekannt in Estland, in den Gouvernements Pleskau, Witebsk, Mogilew, Moskau, Smolensk, Jaroslaw, Kostroma, Wladimir; Nischnij-Nowgorod nördl. Teil und Wjatka westl. Teil. Bis 1914 mit *Polygonum lapathifolium* verwechselt. Im Jahre 1914 veröffentlichte A. N. S u t u l o w die Beschreibung und eine Zeichnung der *P. linicola* in der seltenen und schwer erhältlichen russischen Ausgabe der „Nachrichten der Samen-Kontrollstation der Moskauer Landwirtschaftlichen Gesellschaft“, Ausgabe 2.

Führe hierbei die volle Original-Diagnose an:

De specie Polygoni nova linicola auctore A. Sutulov.

Species Polygoni singularis linicola in linetis Rossiae Septentrio-occidentali et Mediae frequens, ab auctore nuperrime detecta est qua ab omnibus auctoribus usque ad hanc diem cum Polygono lapathifolio confusa, attamen ab eo pluribus notis in cultura constantibus haud aegre differt. Stirps pallide-viridis, gracilis, annua. Caulis herbaceus, simplex vel vix ramosus, internodia elongata, folia angusto-lanceolata inferiora subtus incano-tomentosa, superiora subtus glanduloso-punctata. Pedicella fructuum exarticulata, quam in *P. lapathifolio* longiora. Fructus ex perigonio paulo excedentes, nec eo inclusi, persistentes. Perigonium fructus nervibus vix prominulis. Spica superiora lateralis ab axillari remota, pedunculo nullo sessilis pauciflora, folio suo fulcrante abortivo vel deminuto. Internodium supremum vix glanduloso pubescens. Fructus quam in *P. lapathifolio* (1,20—3,08 mgr.) major (2,80—4,40 mgr.). Radix tenuis, perpendicularis, axillaris, fibrosa.

Im russischen Text führt A. N. Sutulow noch ein sehr wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen *P. lapathifolium* und *P. linicola* an, nämlich das Hypokotyl — und Cotyledonen sind beim ersterem blutig-rot und beim zweiten blass-gelb. Es kommen auch Zwischenformen vor, aller Wahrscheinlichkeit nach Hybridenursprungs zwischen *P. lapathifolium* und *P. linicola*. Solche Formen, ähnlich *P. lapathifolium*, zeichnen sich dadurch aus, dass, obgleich die Gliederung existiert, sie ihre Bestimmung nicht erfüllt und das Abbrechen der Frucht, wie bei *P. linicola*, in unregelmässiger Linie unterhalb der Gliederung stattfindet. Beim Keimen der Samen dieser Zwischenform, ausgesucht aus Flachssamen, d. h. nicht reiner Linie, wird die Erscheinung der Mendelierung in der Färbung des Hypokotyls und der Cotyledonen beobachtet, welcher Umstand für den Hybrid-Ursprung dieser Zwischenformen spricht, die A. N. S u t u l o w *P. sublinicola* Sut. benennt.

Diese Form ist im Jahre 1921. beschrieben und auch abgebildet von Dr. B. H. Danser in "Recueil Trav. Botan. Néerland." XVIII livr. 2 p. 125—212 unter dem Namen *Polygonum leptocladum*, wobei Dr. Danser irrtümlicher Weise vermutete, dass diese Pflanze in Amerika einheimisch ist. Den Prioritäts-Regeln zufolge müsste der Name *P. leptocladum* dem Namen *P. linicola* Sutulov weichen.

*Chenopodium album* L. Nach Professor J. Murr kamen unter dem von mir ihm zugesandten Material dieser polymorphen, komplizierten Art (Gesamtart) vor: subsp. *lanceolatiforme* J. Murr, Susp. *viride* (L), subsp. *album* (L), subsp. *viridescens* St. Am. und verschiedene Zwischenarten. Subsp. *lanceolatiforme* kommt in grossen Mengen in Brotgetreide vor, während in Gemüsegärten, bei Häusern und auf Kartoffelfeldern andere Unterarten vorkommen.

*Chenopodium leptophyllum* Nutt. 1922 ist auf dem Schutt-ablagerungsplatze am Meeresufer bei Kadriorg (Tallinn) ein Exemplar dieser aus Nord-Amerika hierher verschleppten Pflanze gefunden worden. Später nicht mehr gefunden.

*Chenopodium bonus Henricus* L. 1923 ist auf dem Schutt-ablagerungsplatz am Meeresufer bei Kadriorg (Tallinn) ein (1) zufällig hierher verwehtes Exemplar gefunden. Später nicht mehr gefunden.

*Axyris amaranthoides* L. 1923 ist auf dem Schutt-ablagerungsplatz am Meeresufer bei Kadriorg ein (1) zufällig aus Sibirien oder Ostrussland verschlepptes Exemplar gefunden.

*Amaranthus retroflexus* L. 1923 ist ein (1) verkümmertes Exemplar gefunden worden auf dem Schutt-ablagerungsplatz am Meeresufer bei Kadriorg und einige Exemplare beim Eisenbahnspeicher der Station Petseri. 1924 sind 3 Exemplare auf dem aufgeschütteten Ufer des Kalaturg in Tallinn gefunden worden. Trägt überall in Estland den Charakter einer zufälligen, seltenen, aber fortwährend hineinkommenden Ruderalpflanze. Kommt in Estland nirgends, als Segetalpflanze vor.

*Silene dichotoma* Ehrh. Einige Exemplare zwischen *Trifolium pratense*-Saaten in Kuremõis beim Wirtsjärv im Jahre 1922. Offenbar mit dem Saatgut hierher verirrt, hält sich hartnäckig schon über fünf Jahre. In Anbetracht dessen, dass bei der Kleeernte viele Samen nicht ganz reif waren, kann man annehmen, dass dieses schädliche Unkraut auf natürliche Weise aus dem Saatgut verschwindet.

*Vaccaria parviflora* Moench. 1922 ist ein Exemplar auf dem Schuttablagerungsplatz am Meeresufer bei Kadriorg gefunden worden. Zufällig, aber nicht selten mit Samen aus Südrussland hierher verschleppt.

*Ranunculus lanuginosus* L. Die Westeuropäische Form geht nicht weiter nach Osten wie Estland und Gouv. Smolensk. Alle Hinweise dieser Art östlich dieser Linie gehören vorzugsweise zu *R. propinquus* C. A. Mey. Einziger Fundort in Estland 1 km südöstlich vom Gute Toila, wo zuerst am 30. VI. 25 von G. Avajew gefunden und einige Tage später von P. Thomson.

*Papaver Argemone* L. Nicht selten in Saaten bei der Landwirtschaftlichen Schule Kõljala auf der Insel Saaremaa (1923).

*Lepidium virginicum* L. Ein Exemplar auf dem sandigen Schuttplatz im Hafen von Tallinn im Jahre 1922. Später nicht gefunden.

*Sinapis arvensis* L. Zusammen mit der typischen Form und den sehr gewöhnlichen var. *orientalis* (L) Koch et Ziz. und var. *media* Alcoque. Man muss die Aufmerksamkeit auf die seltene und eigenartige Form lenken, vielleicht sogar eine Unterart *Schkuhriana* (Reichenb.) Hagenbach; zwischen Flachs-saaten bei Sangaste gefunden.

*Brassica juncea* (L) Czern. Erstmals 1920 in einer geringen Anzahl von Exemplaren gefunden auf dem Schuttablagerungsplatz am Meeresufer bei Kadriorg (Tallinn). 1923 merkwürdig schnell verbreitet und im Massen gefunden auf den Schuttufern des Meeres auf der ganzen Strecke von Kadriorg bis zum Minenhafen. Dank dem ungünstigen Sommer 1923, im Jahre 1924 fast gänzlich verschwunden. 1926 wieder gefunden am Meeresufer bei Kadriorg, in mehreren, vielleicht von neuem hierher verwehten, Exemplaren. Verspricht ein ebenso gewöhnliches Unkraut auf Schutthaufen des Meeresstrandes zu werden wie *Sisymbrium sinapistrum* Cr.

*Raphanus raphanistrum* L var. *arvensis* Reihb. Diese bei uns seltene Form ist im Felde mit eingeführter Saatwicke bei der landwirtschaftlichen Schule Kõljala (Saaremaa) gefunden worden.

*Draba nemorosa* L. Eine Form, die in ganz Estland im Frühling auf Feldern, Wegen, trockenen unfruchtbaren Stellen mit spärlicher Vegetation gewöhnlich ist. Teilt sich in 2 Nebenformen var. *hebecarpa* Lindbl. und var. *leiocarpa* Lindbl. (*D. lutea* Gilib.). Es verdient vermerkt zu werden, dass in Nordestland, wie es scheint, ausschliesslich var. *hebecarpa* vorkommt. Exemplare dieser Variation

sind von mir in Paldiski und in der Umgegend von Tallinn (Koppel, Seewald, Lasnamägi) gesammelt worden. Exemplare aus Püssi, gesammelt von M. Wassiljew und von Meinshausen aus Narva gehören ebenfalls hierher.

Var. *leiocarpa* ist in Südestland allgemein, in Nordestland bisher nicht bemerkt. In Mittlerrussland kommt nach Daten von W. Zinger var. *hebecarpa* nur in den südlichen Schwarzerde-Gouvernements mit Steppenvegetation vor. Interessant ist es zu vermerken, dass die Stellen, wo in Nord-Estland das Silur an die Oberfläche tritt, eine ganze Reihe von Steppenpflanzen beherbergen.

Nach N. A. Busch kommt in Sibirien var. *leiocarpa* bedeutend häufiger als var. *hebecarpa* vor, während im Kaukasus beide Variationen gleichmässig verbreitet sind. Es wäre notwendig weitere Untersuchungen über das Vorkommen beider Variationen sowohl in Estland, als auch in anderen Ländern anzustellen.

*Alyssum calycinum* L. Kann gegenwärtig als ebensolcher Vollbürger der Estnischen Flora gelten, wie *Matricaria discoidea* DC. In den letzten 40 Jahren weit verbreitet in ganz Nord-West-Estland, besonders längs der Eisenbahnlinie Tallinn — Haapsalu und Tallinn — Paldiski. Gefunden von A. Üksip in Paldiski, von mir bei Riisipere und Nõmme in grossen Mengen längs dem Eisenbahndamm, benachbarten Brach- und besäten Feldern auf Steintrümmer- und Sandboden. In der Eigenschaft einer gewöhnlichen Segetalpflanze schon längst beobachtet in der Umgegend des Pastorats Hageri von P. Thomson.

*Conringia orientalis* (L) Andr. 1922 ist von mir ein Exemplar auf dem sandigen Schuttplatz im Hafen von Tallinn gefunden und im gleichen Jahr 3 Exemplare auf dem Schuttabladeplatze am Meeresufer bei Kadriorg. 1923 ebendasselbst noch ein Exemplar gefunden. Späterhin nicht beobachtet.

*Sedum spurium* MB. Viele sterile Exemplare gefunden von G. Avajew und mir auf den Steinen der zerstörten Orangerie des Herrn Glehn in Nõmme. Verbreitet sich anscheinend vegetativ und behauptet sich schon fast 10 Jahre seit der Zerstörung der Orangerie.

*Dasiphora fruticosa* (L) Raf. Nach der Arbeit von Dr. Rydberg halte ich es für kurzichtig an der Linnésche Auffassung über die Gattung *Potentilla* festzuhalten und glaube, dass es in diesem Falle notwendig ist den amerikanischen Botanikern zu folgen, welche die *Potentilla fruticosa* L. als Vertreter einer besonderen Gattung betrachten. Sie beginnt vorzukommen 15 km von Tallinn längs



der Chaussee nach Keila, der Paldiski-Chaussee 18 km von Paldiski, und der Haapsalu-Chaussee 29 km von Tallinn, längs der Eisenbahnlinie Keila — Haapsalu beim 2-ten und 5-ten km von Keila.

*Crataegus monogyna* Jacq. Das von mir vereinzelt auf einer Grasfläche der Insel Suur Pakri gefundene Exemplar gehört nach der Bestimmung von C. A. Lindmann zu einer von ihm beschriebenen Form *C. curvisepala* Lindm. Halte es für notwendig diese Bestimmung anzuführen, obgleich nicht verschwiegen werden kann, dass eine derartige Zersplitterung in einzelne Formen nicht immer produktiv ist. Zum Beweis dessen führe ich die genaueste Monographie der Gattung *Viola* von Wittrock an. Alle von ihm beschriebenen Formen und Arten sind nach den neuesten Untersuchungen nur verschiedene Produkte der Hybridation von *Viola arvensis* und *V. tricolor*.

*Medicago varia* Martyn. Dieser Hybrid ist von mir zwischen den Eltern auf der Grasfläche beim Denkmal der „Russalka“ in Kadriorg gefunden worden.

*Melilotus wolgicus* Poir. (*M. ruthenicus* M. B.). Bemerkt im Jahre 1920 auf dem Schuttablageplatz am Meeresufer in Kadriorg in 2 Exemplaren welche 4 Jahre lang sich daselbst hielten. 1924 wurden sie nicht mehr bemerkt. Sie trugen auch reife Früchte. 1921 — ein Exemplar auf dem Hofe der Dampfmühle von Rottermann in Tallinn gefunden.

*Oxalis stricta* L. Im Jahre 1920 auf den Gemüsebeeten des Gutes Tori (Pern. Kreis) 10 Exemplare, zufällig hierher verweht, gefunden.

*Impatiens parviflora* DC. Schon längst, als gänzlich verwildert, in Tartu bekannt. Später in Pernau gefunden. 1919 von mir in grossen Mengen im „Dunkel Garten“ in Narva gefunden. 1925 in Narva-Jõesuu auf mehreren Stellen von A. Üksip gefunden. 1926 zum erstenmal in Tallinn in grossen Mengen bemerkt im schattigen Garten der Heilanstalt von Greifenhagen.

*Geranium silvaticum* L. var. *parviflorum* Knaf. Eine Pflanze dieser Varietät in einer Gruppe *G. silvaticum*-Exemplare gefunden am Rande des Laubwaldes in Kellamägi bei Kuressaare.

*Ostericum palustre* Ben. Auf dem kahlen Steingeröll des Ostufers des Wirtsjärvi bei Kuremõis.

*Calluna vulgaris* (L) Salisb. f. *albiflora* Micht. 1924 zu je 1 Exemplar beobachtet von G. Avaiew in Sagadi bei Wõsu und Vohnja bei Tapa. 1925 von demselben in grosser Menge beo-

bachtet in Roela bei Rakvere. 1926 beobachtete ich eine Gruppe von 6 Exemplaren im Hochmoor bei der Station Aegviidu. Im selben Jahr 1 Exemplar von G. Avajew bei Vigala gefunden.

*Primula elatior* Jacq. 1922 gefunden 20—30 verwilderte Exemplare auf einer feuchten schattigen Stelle im Park des Gutes Joa. *Cuscuta epilinum* Weihe. 1924 mit Samen von Steppenflachs in die Umgegend von Viljandi und Petseri verschleppt, Dank der im Sommer herrschenden guten Witterung gab die Pflanze völlig reife Früchte, verschwand aber im folgenden Jahr. Als schädliche Segetalpflanze hat sie nur südlich des 54. Breitengrades Bedeutung.

*Nepeta grandiflora* M. B. 1925 sind von mir ca 10 Exemplare im Graben einer dicht mit *Urtica dioica* bewachsenen schattigen Stelle bei der Einfahrt zum Gute Vääna gefunden worden. Diese Pflanze stammt aus dem Kaukasus und verwildert leicht.

*Brunella vulgaris* L. f. *albiflora* Tin. Eine Gruppe von 15—20 Exemplaren dieser Form ist von mir auf einem Felde (nach Klee) bei Vigala im Jahre 1925 gefunden worden.

*Thymus glaber* Mill. (= *Th. Chamaedrys* Fr.). Bisher nur im östlichen Teil Estlands bekannt. Eine kleine Gruppe gefunden von mir im Garten des Gutes Aruküla zusammen mit *Luzula nemorosa*, augenscheinlich mit den Samen hierher verschleppt und verwildert. Auf dem Gut Lohu (5 Werst von Kohila) hat P. Thomson ebenfalls diese Pflanze im Park beim Wohnhause gefunden, was ebenfalls vermuten lässt, dass es sich hier um ein Verschleppen handelt. Unter welchen Bedingungen diese Art in Ostestland vorkommt, ist unbekannt. Die Pflanze, die A. Üksip gefunden hat, stammt von einem Feldrain zwischen Smolka und Narova.

*Thymus serpyllum* L. var. *albiflora* (Chorosch) Syr. Ein Exemplar von mir gefunden oberhalb des Marienberges bei Tallinn.

*Mimulus Langsdorfii* Donn (= *M. guttatus* DC., *M. luteus* auct.). Zuerst im Jahre 1901 beim Gute Joa in 1 Exemplar von R. Leibert gefunden. 1921 haben P. Thomson und ich diese Pflanze reichlich und gänzlich verwildert auf den Sandufern der Mündung des Keila Flusses beim Gute Joa beobachtet.

*Melampyrum silvaticum* L. Alle Vertreter dieser Art aus Estland beziehen sich nach der Bestimmung von Beauvère zur var. *edentatum*.

*Alectorolophus apterus* (Fr.) O sten f. in „Oesterr. Botan. Zeitschrift“ (1904) p. 193.

Ein spezielles Unkraut des Winterroggens auf sandigem Boden. Entgegen der Meinung von Ostenfeld hat die Pflanze eine bedeutend grössere Verbreitung, als er annahm. Z. B. ist sie bis jetzt in den russischen Gouvernements Petersburg, Nowgorod, Witebsk, Minsk, Twer, Moskau, Nishnij Nowgorod, Kursk, Kiew und Orenburg gefunden worden. Ausserdem noch in Kurland und Polen (Pulawy). Prof. Dr. A. Thellung sagt in seiner Schrift „Kulturpflanzen-Eigenschaften bei Unkräutern“ (1925): „es wäre noch interessant nachzuforschen, ob vielleicht an diesen getreidebewohnenden Sippen die Früchte weniger leicht und weniger vollständig aufspringen, als an den wiesenbewohnenden Verwandten“. Diese Vermutung wird noch im Jahre 1913 glänzend bestätigt von Prof. N. Zinger in seiner Schrift: Die Unterarten *Alectorolophus major* Rchnb. auf den Kulturwiesen und Feldern und ihre Entstehung durch natürliche Auslese (russisch, in der Festschrift an Prof. N. Kusnezow. 1913 p. 179—190). 1914 ist diese Art ausgegeben im „Herbarium Flor. Rossic“. № 2532-a und versehen mit dem lateinischen Zusatz zu den Diagnosen von E. Fries und Ostenfeld, wo N. Zinger sagt: „ . . . haec subspecies segetalis capsulae maturae valvis parum divergentibus calyceque fructifero dorso non dehiscente et semina retinente ab omnibus formis pratensibus generis differt.“ In Estland findet man dieses Unkraut stellenweise, aber in grossen Mengen zwischen der Roggen Saat auf sandigem Boden. Chrebtow (Bulletins des Bureau für angew. Botanik V. 1, p. 288) führt unter dem Namen *A. major* in Roggenfeldern des Wöruschen Kreises unzweifelhaft *A. apterus* an. Auf den steinigen Feldern der Insel Ösel wächst diese Art reichlich zwischen Roggen, so z. B. bei Kihelkonna und Kuressaare.

*Alectorolophus stenophyllus* Schur. Gefunden von mir einige Exemplare Anfang August 1922 auf einer feuchten Stelle zwischen Gebüsch beim Kuiksild am Gute Sangaste. Stellt eine Herbstrasse von *A. minor* dar.

*Galium trifidum* L. Kommt nicht selten auf feuchten Stellen des östlichen Ufers des See beim Gut Vääna vor.

*Galium aparine* L. Unter diesem Namen verstehen die west-europäischen Floristen mehrere Arten, die freilich dem Habitus nach ähnlich sind, welche aber keine Übergänge zueinander aufweisen und welche keine Hybriden bilden, da es alles autogame Arten sind. Gewöhnlich werden andere Arten *Galium spurium* L. und *G. Vail-*

*lantii* Dr. dem *Galium Aparine* als Varietäten untergeordnet, wozu aber absolut keine Ursache vorliegt.

*Galium spurium* L. kommt in Estland nicht vor. Diese Pflanze erscheint als Spezialunkraut von Flachs (*planta linicola*), aber nicht des Langfaser-Flachses, sondern des Flachses des Übergangstypus (*Linum usitatissimum* L. var. *intermedia* Vavilov) und des Steppenflachses (*Linum usitatissimum* L. var. *crepitans* Bönningh). Die nördliche Verbreitungsgrenze geht ungefähr beim 54—55 Breitengrade. Nördlicher kommt sie nur zufällig mit Flachssamen verschleppt vor (z. B. bei Moskau). Ich sah Exemplare aus Polen (Pulawy, Bjelovesch), Bjeljew (Gouv. Tula), Spask (Gouv. Rjasan), Murom (Gouv. Vladimir), Serdobsk (Gouv. Saratow) und wahrscheinlich aus dem Gouvernement Tobolsk. Diese Form ist unzweifelhaft aus *G. Vaillantii* DC. entstanden, ähnlich wie *Lolium remotum* Schrank aus *Lolium temulentum*, *Polygonum linicola* Sutulow aus *Pol. tomentosum* Schrank und *Spergula marima* Weihe aus *Spergula vulgaris* Boennigh, als Resultat langwährender Mutanten-Auswahl in den Flachssaaten. Auf Wunsch könnte man diese zwei Arten gemeinsamer Herkunft als gleichartig unterordnen, aber nach den Regeln der Priorität müsste man in diesem Fall die ursprüngliche Art der entstandenen als später beschrieben, wobei die typische Form seltener und weniger alt wäre, als die untergeordnete. — *Galium spurium* L. Subsp. *typicum* (G. Beck) und *G. spurium* L. Subsp. *Vaillantii* (DC).

*G. Vaillantii* DC. Meiner Ansicht nach kann man unmöglich diese Art mit *Galium infestum* W. K. identifizieren. Zum letzteren Formenkreis gehören die xerophylen Formen Transkaukasiens, welche man mit unserem *G. Vaillantii* nicht identifizieren kann. *G. Vaillantii* DC. erscheint in Estland und weiter nach Osten als gewöhnliche Segetalpflanze.

*Galium aparine* L. Die „f. *typica*“ kommt in Estland bedeutend seltener als *G. Vaillantii* vor. In Estland zuerst genau von *G. Vaillantii* DC. unterschieden von Scotsberg und Vestergreen auf der Insel Ösel.

Grösser in allen ihren Teilen, kommt ausschliesslich in Gebüschen, an Waldrainen, bei Hecken, sowie in Zier- und Gemüsegärten vor. Nur einmal habe ich sie bei Tartu zusammen mit *G. Vaillantii* DC. aber bedeutend seltener in einem mit Flachs besäten Felde angetroffen. Gefunden von mir auf der Insel Ösel (Kasti) bei Tallinn (Kadriorg) und Marienberg in Gebüschen unter-

halb des Glintes, aus dem Gute Jõgeva (im Garten unter Johannisbeersträuchern), sah auch Exemplare in Narva-Jõesuu im Herbarium von A. Üksip.

Führe hier einen Schlüssel zur Bestimmung der Arten der Gruppe *G. aparine* an, welche gewöhnlich von den westeuropäischen Floristen nicht genügend unterschieden werden:

1) Kronblätter, 1,5 mm gross, gelblich weiss. Die Pflanze ist kräftig, an Sträuchern kletternd.

Die Früchte sind grösser und mit hakigen Borsten bedeckt

*G. aparine* L.

+ Kronblätter, 0,75 mm gross, gelblich grün. Die Pflanze und ihre Früchte sind nicht so gross. Findet sich inmitten von Saaten. . . . . 2

2) Die Früchte sind glatt, bis zur Reife bleiben sie intakt. Spezielles Unkraut des Flachses. . . . . *G. spurium* L.

+ Die Früchte hakig-borstig, leicht abfallend *G. Vaillantii* DC.

*Lonicera coerulea* L. var. *altaica* Sweet.

Die in Estland vorkommende Pflanze gehört zur obengenannten Form nach der Bestimmung von Dr. Rehder.

*Carduus crispus* L. f. *albiflora*. 1 Exemplar gefunden bei Jõgeva.

# The Chemical Nature of Estonian Oil-Shale.

## The Origin of Oil-Shales.

P. N. Kogerman.

---

### Introduction.

The increasing demand for liquid fuels and the fact that the supply of well petroleum is not inexhaustible have caused serious concern in the minds of chemists and technologists, interested in oil. With appreciation of these facts comes the demand that technologists open up new fields of petroleum or seek possible substitutes for petroleum products. The possible sources of substitutes (for petroleum oils) are: (i) vegetable oils; (ii) low temperature coal tars; (iii) synthetic fuels, like synthol<sup>1)</sup> etc. and (iv) oil-shales (with some other low grade fuels). Of the above mentioned sources the reserves of oil-shales stand out as most important<sup>2;3)</sup>. It is therefore natural, that the Oil-Shale Industry has made good progress in many countries and will be developed in the near future on much broader lines.

As a true oil-shale is practically insoluble in ordinary solvents<sup>4;5)</sup>, the only way to produce an oil from it is by thermal decomposition of the organic matter of the shale. The yield of oil and its character are of primary importance for the development of the Shale-oil Industry; the character of liquid distillates is not only dependent on the temperature and manner of distillation but to a great extent on the chemical nature of the kerogen of the shale.

The present researches have for object to investigate as far as possible the chemical nature of the Estonian Oil-Shale, known as "kukersite" \*), and the character of products obtained from it.

---

\*) By the name of a village "Kukruse", Viru district, Eesti.

The chemistry of oil-shales is a fairly new subject and it is sometimes wrongly regarded by chemists as a "more industrial" branch of chemistry, but the organic chemists familiar with the subject know that the chemistry of oil-shales, like the chemistry of coal or petroleum, is one of the most difficult chapters of organic chemistry and from a scientific point of view is as much industrial as the chemistry of proteins, fats, etc.

There are two ways of solving the problem of chemical constitution of an oil-shale: (i) direct analysis (supported if possible by synthesis) and (ii) indirect, by way of analogy *i. e.* taking into consideration the origin of the substance, the possible changes in the original substances etc.

In this case the second way is very unsafe and full of pitfalls, although it has been used with certain success in the case of coal<sup>6)</sup> and some oil-shales<sup>7)</sup>.

**The Oil-shale.** The Estonian Oil-shale is one of the oldest and richest oil-shales in the world. The oil-shale deposits occur in the Middle-Ordovician strata, the whole formation attaining a total average thickness of 2,2 meters, over an area of about 2,400 sq. kilometers<sup>8)</sup>.

The colour of kukersite varies from greenish-yellow to reddish-brown. The freshly mined material is hard, the weathered is soft and brittle.

The average proximate composition of kukersite is given in Table I below:

Table I.  
Proximate analysis of the oil-shale.

Kukersite	Water per cent.	Ash per cent	CO <sub>2</sub> per cent	Ash+CO <sub>2</sub> per cent	Organic matter per cent	Calorific value cals/kilogr.
Freshly mined	18.2	30.0	7.9	37.9	43.4	3000—3500
Air dry	1.5	36.1	9.5	45.6	52.9	4200—4500

The composition of the organic matter (kerogen) varies in the following limits: —

C = 71.1—72.4 per cent; H = 8.0—9.0 per cent; N = 0.2—0.5 per cent; S = 1.5—2.0 per cent and O<sub>2</sub> (by diff.) = 16.0—20.0 per cent; this nearly corresponds to an empirical formula (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>n</sub>.

The composition of kerogen of Scottish Shales corresponds to an empirical formula  $(C_6H_{10}O)_n$ <sup>9)</sup>, so that Estonian oil-shale contains less hydrogen (is less saturated) than Scottish. The same general formula (as kerogen of kukersite) have some derivatives of hydroaromatic compounds, resins, unsaturated aldehydes etc.

## PART I.

### Origin of oil-shales.

Some neglected factors: biological & limnogeological.

Up to recently the classification of oil-shales has received very little attention. The well-known classification of coals and the scheme of their formation outlined by H. Potonié<sup>10)</sup> includes also oil-shales, but the scheme is very theoretical and the author (H. P.) seems not to be familiar with the chemistry of oil-shales. His son, R. Potonié, in a recently issued book on the petrography of coal<sup>11)</sup>, devotes few lines only to oil-shales (p. 46): —

“Als Ölschiefer (Oil Shale) bezeichnen die Engländer gewisse, viel Öl liefernde Sapropelkohlen und -Schiefer“.

More attention is given by American geologists to the study of oil-shales.

R. D. George<sup>2)</sup> classifies oil-shale deposits as follows: —

1. Shales partially or completely saturated with oil from an outside source. Evaporation and other changes may have converted the oil into a bituminous or carbonaceous residue.
2. Lignitic or coaly shales.
3. Torbanites, including Boghead coal, kerosene shale, cannel coal.
4. True oil shales.

“From groupes 2, 3 and 4 oil or other bituminous matter is obtained in commercial quantity only by destructive distillation. They are largely or wholly pyrobituminous... In the fourth group are shales in which organic matter was intimately mingled with inorganic matter at the time of deposition and subsequently became altered (bituminized) in such a way as to yield petroleum by destructive distillation“.

“The general similarity of the geology of oil shales to that of coals suggests that the geological conditions and processes favorable for the making of the one were also those required for the making of the other. Both were formed in swamps, lagoons, deltas,



estuaries and lakes . . . A few coal and a few oil shale deposits were probably formed largely or wholly under marine conditions“.

“It would seem probable that both plant and animal remains may contribute to bituminous matter, but the weight of evidence favors plant remains as the important source of the hydrocarbons“.

Professor David <sup>2; 12)</sup> in discussing the kerosene shales of New South Wales says: “Examined under the microscope by transmitted light, the small spherical resinous-like bodies of which the shale is chiefly composed are seen to possess a decided organic structure. At all events, in the present state of our knowledge, it may be asserted that kerosene shale was probably formed in lakes, and that it was formed from minute plant bodies, probably either sporangia or algae“.

Further, J. W. Dawson, White, Davis and some others assume that oil-shales were deposited in lakes or lagoons, and the impalpable mud was mixed with a large quantity of vegetable and partly of animal matter.

Generally speaking, all these views are similar to the view of H. Potonié on the origin of coals and oil-shales.

A diametrically opposite view is taken by E. H. Cunningham-Craig, which will be referred to below in connection with the origin of kukersite.

As regards the origin of kukersite two widely different theories have been advanced so far.

One was put forward by palaeobotanist M. Zalessky <sup>13)</sup>, who examined microscopically a large number of sections of kukersite. He found that the pure organic substance consists of an accumulation of a colonial cyanophycean alga, very similar to the present form of *Gloeocapsa*. He recognised the colonies as small yellow particles of homogeneous substance. Amongst some extremely altered colonies were found other colonies of an alga the cells of which are observable as nearly spherical brown corpuscles.

Zalessky called the alga “*Gloeocapsamorpha prisca*“, to indicate its morphological resemblance to *Gloeocapsa* and the mineral (according to Potonié’s classification) “*saprocoll of silurian age*“.

The observations of Zalessky have been recently repeated by three investigators independantly: H. A. R. Lindenbein, H. Winkler <sup>14)</sup> and H. Bekker <sup>8)</sup>. H. A. R. Lindenbein <sup>15)</sup> says: “Chimiquement la kukersite est donc à placer dans la classe des sapropèles. Géologiquement elle a aussi droit à cette désignation,

étant une accumulation d'algues, mais d'origine pélagochtone et non pas, comme la plupart des sapropèles, déposé dans une eau chargée de produits humiques". Although on the same page he states: "Si l'on considère les différents caractères de la kukersite, il est difficile de placer ce sédiment dans l'une des classes de Potonié" \*).

The same author after a careful examination of thin sections of kukersite came to the conclusion that the *Gloeocapsamorpha prisca* Zalessky, does not belong to the genera of *Gloeocapsa*. He says<sup>16)</sup> . . . "l'algue en question *Gloeocapsamorpha prisca* Zalessky ne peut être homologuée ni aux *Gloeocapsa* ni aux *Batryococcus*. Nous nous sommes demandé au cours de ces recherches, si ces corpuscules cérébriformes ne seraient pas uniquement des corpuscules organiques secrétés par des organismes d'animaux et dont matière colloïdale serait divisée irrégulièrement à la façon d'un savon ou d'une grossière émulsion, mélange d'eau et d'un substratum visqueux qui lui donne l'apparence réticulaire". Nevertheless the author rejects this possibility on the basis of some regularities found in the form or structure of these corpuscles and finally, after consulting the botanist, Prof. Chodat, puts forward a view, that in this case we have to deal with a new form of alga, which he called the *Protophycéae* "pour indiquer et l'ancienneté et le rapport qui peut exister entre les Cyanophycées d'une part et les Rhodophycées d'autre part".

E. H. Cunningham-Craig, who visited Estonia in 1921, does not depart from his general "adsorption theory" also in this case. In his paper<sup>17)</sup> (read before the Institution of Petroleum Technologists in London), he says, "we may dismiss von Winkler's theory, as we have so often to do with German theories, as an ingenious explanation that has little or no relation to the facts of the case . . . In fact, if we consider all possible modes of origin for the so called kerogen we find that no other material but inspissated petroleum adsorbed by colloidal inorganic matter can give, even theoretically, the yield of oil that a rich oilshale gives under distillation".

Cunningham-Craig's theory was criticized some years ago by late Dr. H. Bekker<sup>18)</sup>, who wrote as follows:

"Supposing that the oilshale was formed by impregnation, we must have a deposit (usually clay) which could be impregnated.

---

\*) Italics are ours.

The only material in the kukersite which possibly could inspissate petroleum is  $SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, K_2O$  — derived from Felspar rocks. But the percentage of these particles in the kukersite is very unimportant. The  $CaO$  in the kukersite beds is mainly due to the calcareous skeletons of different fossils; studying thin sections of these, we see that only the cavities and hollows are filled with kukersite; the calcareous layers and tissues of the fossils are unable to inspissate oil. The % of the clayey material is nearly the same in the "Building limestone" VIII and kukersite bed V. This bed (V), 0.5—0.7 m. thick, contains clayey material 12.70%. The imagination must work greatly to thicken a thin clay deposit of a few centim. to the thickness of 0.7 m. by impregnation of petroleum.

"These chemical considerations make us still believe that the kukersite is mainly an algal deposit, as have shown by the microscopical studies of Fokin, Zalesky, Bekker, Lindenbein".

The quotations given above show the wide divergence in the opinions of different observers regarding the origin of oil-shales.

The divergence in opinion may be due largely to the method of investigation used by geologists, *i. e.* the microscopic examination of thin sections. Practically all that is recognised under a microscope is the shape and colour of particles; the few reagents employed in microchemical analysis cannot reveal the mystery of the internal structure or composition of these particles. Therefore, what appears to one investigator to be an alga, to another is only a globule of petroleum or resin\*)

On the basis of his chemical examinations described further below, supported [by geological and limnological evidence the (present) author is also inclined to believe, that the kukersite is a marine deposit. Now, what was really deposited and under what conditions?

If the development of deposits in early geological periods has proceeded on parallel lines to the formation of recent deposits (and so far we have no evidence for accepting a contrary view), we have to consider first of all the biological and biochemical factors in a lake or lagoon, leading to a mud formation or deposition.

**The organisms.** In the above given quotations "the weight of evidence favors plant remains as the important source of the

---

\*) A. J. Franks and B. D. Goodier<sup>7)</sup> have arrived at the same conclusion; they say: "Microscopic investigations have shed almost no light on our problem (origin of oil shales P. K.), which is a very complicated one".

hydrocarbons". The rôle of algae (micro-algae) in formation of kukersite and other oil-shales seems to be very widely recognized<sup>19</sup>).

It is worthy of mention here, that kukersite represents an extreme case of mud deposition, where (according to Lindenbein): "il n'y a de plus aucune trace de spores ou de végétaux terrestres: ces derniers apparaissent d'ailleurs seulement au Devonien inférieur"; so that the presence of remains of any land vegetation is very doubtful in such an old dépôt<sup>20:21</sup>).

At present very little is known of the chemical composition of these algae. Czapek in his well-known book "Biochemie der Pflanzen"<sup>22</sup>) (p. 640) states "the presence of cellulose in Cyanophycan algae is quite uncertain". Lemain assumes, that the jelly of *Gloeocapsa* consists of pectinic bodies. Anyhow the presence of lignin, which is usually regarded as a source of phenols in shale oils and coal tars<sup>23</sup>) seems to be out of the question in kukersite. Probably some resinic bodies, might be in this case the source of phenols, found to a considerable amount in kukersite oil<sup>24</sup>).

Very valuable information regarding the chemical composition of plankton was published recently by E. A. Birge and C. Juday in the Wisconsin Geological and Natural History Survey<sup>25</sup>). The following quotations give an idea of the proximate composition of plankton in Lake Monona.

"The mean quantity of (dry) organic matter in the total plankton of Lake Monona is 3,163 milligrams per cubic meter of water, of which 9.21 per cent consists of nitrogen (57.56 per cent of crude protein), 5.36 per cent of ether extract, 4.74 per cent of pentosans, and 4.35 per cent of crude fiber. The crude protein and three non-nitrogenous substances that were determined make up 72.01 per cent of organic matter while the remainder consists of undetermined nitrogen free extract". Chemical analyses of various organisms are also given (chapter VIII), but in this case we need only refer to the analyses of Myxophyceae or blue-green algae (*Microcystis*, *Anabaena*, *Coelosphaerium*, *Aphanizomenon* and *Lyngbya*). The following table shows the results of chemical analyses of more typical samples (compiled on the basis of table 49, p. 215).

The percentage of nitrogen (and correspondingly amount of crude protein) is very high and does not differ much from the average percentage of nitrogen in the total plankton. The percentage of ether extract (fat-content) is somewhat lower than in the average sample of total plankton and much lower than the corres-

Table II.

Lake.	Organism.	Ash	Ash free substance (% of dry weight).					
		% of dry weight	Nitrogen	Crude Protein	Ether Extract	Pentose	Crude Fiber	Nitrogen free extract
Monona	Microcystis	4.31	9.68	60.55	2.79	5.19	0.27	36.39
Mendota	Anabaena	7.17	8.91	55.68	1.20	5.18	0.68	42.44
Mendota	Aphanizomenon	7.51	10.05	62.83	4.02	2.20	0.57	32.58
Monona	Lyngbya	5.67	9.73	60.81	2.50	5.56	3.63	33.06
—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mendota	Diaptomus & Cyclops	5.58	10.45	65.31	18.72	—	5.91	10.06

ponding figures obtained from the analyses of plankton animals (see Diaptomus & Cyclops in the table). The percentage of crude fiber is very low too. The composition of nitrogen free extract was not determined, but the extract supposed to contain carbohydrates (other than pentosans).

The above given figures show the proximate composition of the raw material, from which the oil yielding deposits are supposed to be formed.

#### Biochemical changes of raw material in "pre-deposition" period.

The recent limnological and limnogeological investigations state, that the plankton organisms, especially algae, are extensively consumed as food by various organisms. The calculations of E. A. Birge and C. Juday illustrate the magnitude of such consumption\*): "Disregarding temperature and assuming that one cubic centimeter of water weighs one gram, the above organisms (*i. e.* *Asplanchna*, *Cyclops*, *Diaptomus* and adult *Daphnia hyalina*) would have to filter about 600.000 times their own dry weight of water in order to secure their own weight of dry organic matter in the form of nannoplankton. These animals may also feed upon some of the organisms in the net plankton and thereby reduce the above quantities of water proportionately".

And further . . . "Part of the plankton sinks to the bottom of the lake and this constitutes a source of food for the insect larvae,

\*) loc. cit p. 155.

mollusks and worms which dwell upon the bottom; this material is especially important for the bottom dwellers which are found in the deeper portions of the lake“.

The analyses of bottom sediments, carried out in Finland and Russia, confirm the observations of the above mentioned American limnologists. According to Tribom<sup>26)</sup> the mud of lakes in Finland (in pelagic part, not in litoral or sublitoral) contains 5 per cent of undigested vegetable remains, 5 per cent of animal remains, 15 per cent of inorganic matter and 75 per cent of excrements. A large percentage of excrements is found also in bottom sediments of Russian lakes<sup>27)</sup>. The mud of Mid-Russian lakes contains as an average: C — 50 to 60 per cent, H — 7 to 9 per cent, ratio of C to H equals 8 to 5.5. This ratio is not far removed from the C/H ratio of kukersite.

In any case as limnologists state, the greater portion of the organic matter of the plankton organisms is already decomposed (digested) before sinking to the bottom of lakes or gulfs. In the sediments we shall find therefore mainly indigestible organic compounds, *i. e.* partly “crude fiber“, waxes and resins with of course some inorganic matter.

But the “crude fiber“ or (at least) the cellulose when subjected to the action of anaerobic bacteria on the bottom of a gulf or lake is slowly decomposed. As a result of such decomposition the fatty acids are formed, according to Omelianski, up to 50% in weight with butyric acid as the main constituent<sup>28)</sup>. In the highly reducing medium, existing on the bottom of a quiet lagoon or in deeper parts of a sea charged with basic calcium compounds (this is the case of kukersite formation) some of the acids might probably be reduced to aldehydes and form aldehyde resins the greater portion of course forming calcium (or magnesium) salts. The soluble salts might disappear, but a part might be retained by protective colloids or adsorption.

Even the waxes and gums could be decomposed by diastases formed in the digestive canal of animals. The main results obtained recently by Voskressensky<sup>29)</sup> are summarised as follows:

1. “Que le gomme peut être dédoublée par plusieurs diastases dont quelques-unes se trouvent dans le tube digestif des animaux;
2. “Que ce dédoublement est assez faible;
3. “Que les animaux peuvent supporter sans grand inconvénient

pour la santé la nourriture demi-gommeuse, mais ne peuvent pas vivre exclusivement de gomme“.

The substances most resistant to putrefaction and decomposition are the resins<sup>30</sup>).

#### The Nature of bottom sediments.

These theoretical considerations help to form an hypothesis regarding the nature of raw materials, which later formed the kerogen of kukersite. The main points are as follows:

1) The original organic matter of microscopic algae and other plankton organisms seems to be highly altered. The chief constituents of these organisms, the proteins, have totally disappeared, the percentage of N<sub>2</sub> in kukersite being practically nil (0.2%).

2) In the formation of kukersite have participated compounds, which are the most resistant to decomposition (“digested”) *i. e.* waxes and resins, with decomposition products of proteins and cellulose on the one side, and putrefaction products of undigested organisms on the other, but the first group of substances seems to predominate; the mineral or part of its organic matter might be regarded from genetic points of view as a coprogenous substance. The so called “alguae”, as recognised under the microscope at present might well be “synthetic” formations as has been shown by Stach<sup>31</sup>) in many cases (“pollen-like bodies in coal formed from bitumen and lime”).

3) The nature of the kerogen of kukersite should be therefore resinous or “gummified“.

In this case probably the aldehyde group and unsaturated linkings (more than one in a molecule) might be regarded as “resinophoric groups“<sup>32</sup>).

To prove this hypothesis some experiments were carried out which are described in the “Experimental Part“.

## PART II.

### Experimental.

#### Bromination and chlorination of kukersite,

A. Procedure. Samples of dried oil-shale from different seams were finely ground and sieved through 1 cm<sup>2</sup>/5000 mesh-sieve. As a typical case, the shale from seam V is here referred to. The shale powder was suspended in pure CCl<sub>4</sub> and a known amount of Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> was then added:

1 g. of shale powder was put into a 120 cc. glass bottle with a glass stopper, then 100 cc. of bromine solution in  $\text{CCl}_4$  was added. A blanc experiment was carried out every time. The suspensions of kukersite in  $\text{CCl}_4$  were shaken for 24 (resp. 36, 48 and 60 hrs.) in a shaking apparatus. Half an hour before the titration the shaking was stopped. From the clear solution three samples were taken for titration.

[ $T_J = 0.014668$  and  $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.018623$ . Weight of  $\text{Br}_2$  in 100 cc. — ca. 1.62 g.]

Table III shows the results of bromination: —

Table III.  
Bromination of kukersite.

Hours	Weight of shale taken	Weight of $\text{Br}_2$ in 100cc of Soln.	Weight of $\text{Br}_2$ absorbed	Average % % of weight of $\text{Br}_2$ absorbed calcul. on dry kukersite.	Average % % of Bromine absorbed calc. on pure kerogen.
24	1.0112 (1.0090)	1.1359	0.4933	48.65	—
36	1.0081 (1.0005)	1.0868	0.5396	53.35	—
48	0.9995 (1.0141)	1.0716	0.5510	54.96	106.3
60	1.0102 (1.0401)	1.0613	0.5604	55.34	107.0

For control the bromination tests were repeated with the shale ash; the amount of bromine absorbed by inorganic substance was 0.37% only.

Chlorination. For chlorination about 10 g. of pulverized kukersite was suspended in pure  $\text{CCl}_4$  (250 cc). The chlorine was bubbled through the suspension at the rate of 110—120 bubbles per. min. Duration of chlorination was 24—36 hours. The results of chlorination are given below (Table IV): —

The chlorinated pulverized kukersite was dried in a partial vacuo (under 40 mm) at 70° C. On drying, a portion of halogenated shale seemed to be volatile and only, after about 80 hrs. of drying was a constant weight obtained. The sulphuric acid in the dissicator had turned brown.

Extraction of halogenated kukersite with absolute alcohol.

The samples of kukersite after chlorination and bromination were extracted with absolute alcohol. Untreated shale powder



Table IV.  
Chlorination of kukersite.

Hours	Duration of drying of chlorinated shale in hrs.	Weight of kukersite g.	Weight of chlorinated kukersite g.	Average % of increase in weight of kukersite on chlorination	
				calc. on dry shale	calc. on kerogen.
24	84	10.0145	12.1228	21.28	—
36	84	10.0061	12.1840	21.56	41.7%
36	12	10.0061	12.4842	24.27	46.9%

yields about 0.31 per cent of extract on extraction with absolute alcohol or 0.60% calculated on pure kerogen. Halogenated shale powder shows a marked solubility in absolute alcohol.

The shale powder was extracted for 36 hrs. in a Soxhlet apparatus (as in previous experiment with untreated shale); 10 g. being taken, 350 g. of alcohol was used. The colour of the alcohol syphoned in the beginning was yellow; but it turned dark-brown after 36 hrs. of extraction.

The extracted shale was dried under 40 mm pressure at 70° C till constant weight was obtained, (usually 8—12 hrs.). The colour of the extracted chlorinated shale was yellow. The yield of extract reached up to 26.84% of the weight of dry shale.

The amount of Cl<sub>2</sub> was determined in chlorinated shale and in the residue after extraction. The Schiff's method<sup>33)</sup> was applied to the determination of chlorine.

The results were as follows: —

Average % of chlorine in chlorinated shale	} 17.69;	Average % of chlorine in the residue	} 10.55

The analysis shows that a greater portion of chlorine remained in the residue.

In preliminary experiments trials were made to separate the extract from alcohol by diluting the latter with water: a brown precipitate was found, which on standing settled at the bottom of the flask, but partly remained in colloidal state in the solution. It was very difficult to separate the precipitate from the solution by filtration, and decantation only was applicable. The precipitation

with water was not complete, therefore the alcohol was removed from the extract by evaporation (under 40 mm, at 70°C). After evaporation a syrupy orange-yellow substance was obtained, which on drying turned to a dark-brown, and finally to a greenish solid, resinous body.

Further efforts to identify the extract have been unsuccessful so far, but research in this field is still in progress.

From above given data one might draw the conclusion, that the action of bromine is more effective, than that of chlorine, but considering the differences in the methods and the mol. weights, it follows that the halogenation proceeds nearly equally in both cases.

According to the researches of McKee\*) a sample of Colorado shale yielded 6.23 per cent of extract (from the chlorinated shale) with absolute alcohol. Shale from Jone, California, yielded in the same conditions 41.3% of extract, after being chlorinated (the untreated shale yielded 6.9% of extract).

In addition to absolute alcohol other organic solvents were applied, namely  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  and turpentine; all these liquids proved to be good solvents for chlorinated shale, especially turpentine.

Fusion with KOH. The temperature of fusion has a great effect upon the decomposition of the kerogen of shale: at 230—240°C the shale yielded only about 3—4 per cent of water soluble extract, at 260—280°C over 8 per cent, but above this temperature the decomposition was very marked, and the eliminating gases had a strong smell of kerosine. The extract was partly neutralised with sulphuric acid and finally with hydrochloric acid to prevent the precipitation of calcium and barium sulphates: a blackish-brown precipitate was formed. The precipitate was washed with very dilute acid, with some water and dried, it formed about 6 per cent of the weight of dry shale. A qualitative analysis showed that the extract contained but little of „humic acids“, and more of aromatic and probably some fatty acids.

The acid filtrate which had still an orange colour was shaken with ether many times; after the evaporation of the ether an orange semi-solid mass of acids was obtained with a very distinct smell of butyric acid.

Fusion with sulphur. Samples of powdered shale were heated with sulphur in sealed tubes at 180—200°C for two hours;

---

\*) loc cit.

during the heating considerable pressure was developed and one tube „exploded“. On opening a strong smell of  $H_2S$  was noticed; the shale treated in this way was extracted with various solvents, toluene, benzene and pyridine, but the extracts contained mainly sulphur. The most interesting was the pyridine-extract, ruby-red in colour, on the evaporation of the pyridine a greenish white mass remained, which contained about 98 per cent of sulphur.

A portion of pyridine-extract was concentrated by evaporation in vacuo and extracted with alcohol. The alcohol extract also ruby-red left on evaporation a sticky reddish mass, about 1 per cent of the weight of the fused mass. When the alcohol extract was poured into water, gray globules of soft rubber (with a smell of freshly vulcanised rubber) were precipitated. In this short paper it is impossible to describe in detail the numerous experiments in which the methods of attacking the resins and rubber were applied to the study of the shale, they will form the subject of another paper.

Finally the behaviour of the kukersite on distillation should be mentioned here.

On broad lines the character of the distillates, obtained on distillation in vacuo (5—20 mm Hg) and ordinary pressure brings to the mind the products of thermal decomposition of rubber<sup>34</sup> and resins under the same conditions: *i. e.* the product of a vacuum-distillation is more viscous and heavier than the oil obtained on distillation under ordinary pressure; in the case of coal we observe the contrary<sup>35;36</sup>.

Lindenbein describes the vacuum oil of kukersite as a very viscous liquid, with a green fluorescence and characteristic smell of isoprene.

The water obtained on distillation of kukersite shows an acid reaction.

The kukersite oil, obtained on distillation in an internally heated retort (producer) at 500—600° C contains about 25—28 per cent of phenolic bodies, of which about 12 per cent are phenolic ethers (like quaiacol), about 3—4 per cent of saturated and nonsaturated (chiefly fatty) acids, and about 70 per cent of hydrocarbons. The light oil is rich in saturated hydrocarbons and hydroaromatic compounds, and the middle fractions contain in addition aldehydic and ketonic bodies.

### Summary and conclusions.

1. The empirical formula of the kerogen of kukersite,  $(C_6H_8O)_n$ , recalls the formulae of hydroaromatic compounds, of certain aldehyde resins and oxygen-containing cyclic-compounds.

2. The mineral is a colloid of „irreversible coagulum“ type.

3. In nearly all theories dealing with the origin of oil-shales the biochemical changes in raw material in the „pre-deposition“ period, based on the recent limnological investigations, are usually neglected.

4. The so-called „algae“ might be synthetic formations.

5. The investigation of chlorinated and brominated shale powder shows, that the portion soluble in organic solvents is mostly resinic in nature.

6. The fusions with KOH and sulphur (and the action of solvents) show that the kerogen of kukersite is very resistant to the action of reagents and seems to be highly polymerised.

7. On broad lines the character of distillates, obtained on thermal decomposition of the shale brings to mind the character of distillation products of resins and rubber.

8. The organic matter of kukersite might be regarded as a highly polymerised, „resinic body“, containing many double bonds; it is insoluble in all ordinary organic solvents and could be depolymerised by the action of halogens and heat only.

### Bibliography.

Publications referred to by Numbers in the Text.

1. F. Fischer, Die Umwandlung der Kohle in Öle, Berlin, 1924, p. 269 et seq.
2. R. H. McKee, Shale Oil, American Chemical Society Monograph, 1925, p. 14.
3. M. J. Gavin, Oil Shale, U. S. Bureau of Mines Bulletin № 210 (1924), p. 11 et seq.
4. D. R. Stewart, „Chemistry of the Oil Shales“. The Oil Shales of the Lothians, Part 3. Scotland Geol. Surv. Memo., 1912, p. 159.
5. P. N. Kogerman, „The Chemical Composition of the Estonian M.-Ordovician Oil-bearing Mineral „Kukersite“, Acta et Comment. Univers. Dorpat., A. III (1922) pp. 12—13.

6. E. Audibert et A. Raineau, „Les théories modernes sur la constitution chimique des Combustibles solides,“ *Chimie et Industrie*, Vol. 11, 1924, pp. 229—247 and 434—448.
7. A. F. Franks and B. D. Goodier, „Preliminary Study of the Organic Matter of Colorado Oil Shales, Quart. Colo. School of Mines, Vol. 17, No. 4 (1922).
8. H. Bekker, „The Kuckers stage of the Ordovician Rocks of NE Estonia“, *Acta et Comment. Univers. Dorpat.*, A II. (1921).
9. E. J. Mills, *Destructive distillation*, London, 1892, p. 50.
10. H. Potonié u. W. Gothan, *Die Entstehung der Steinkohle*, VIII. Auflage, Berlin, 1920.
11. R. Potonié, *Einführung in die allgemeine Kohlenpetrographie*, Berlin, 1924, p. 46.
12. David, *Linnean Soc. N. S. W. Proc.*, 1889, 4, pp. 483—500.
13. M. Zalesky, „Sur le sapropélite marin de l'âge silurien formé par une algue cyanophycée“, *Annuaire de la Soc. Paléontol. de Russie*, Tome I, pp. 25—42 (1917).
14. H. v. Winkler. *Über Umfang und Abbauwürdigkeit estländischer Bodenschätze*, *Mitteil. aus dem Geol. Inst. Univers. Greifswald*, III, 1920.
15. H. A. R. Lindenbein, *La Kuckersite*, *Archives des Sci. phys. et natur.*, Genève, 5-me Période, Vol. 3, 1921.
16. H. A. R. Lindenbein, *Les Protophyccées (Gleocapsamorpha prisca Zalesky) une flore marine du Silurien inférieur de la Baltique*, *Bull. Soc. Bot. Genève*, 1921 (6—7—8—9), p. 284 et seq.
17. E. H. Cunningham-Craig, *Kuckersite, the Oilshale of Esthonia*, *Journ. Inst. Petr. Technologists*, Vol. 8, No. 32 (1922) p. 349 et seq.
18. H. Bekker, *Stratigraphical and paleontological supplements on the Kukruse stage of the Ordovician rocks of Eesti*, *Acta et Comment. Univers. Dorpat.*, A VI, 1924, p. 15.
19. J. Pia, *Pflanzen als Gesteinbildner*, Berlin, 1926, p. 36 and others.
20. A. C. Seward, *The oldest land vegetation*, *Scientia*, 28, 1920.
21. G. Halle, *Lower Devonian plants from Röragen in Norway*, *Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Bd. 57, No. 1. Stockholm, 1916.
22. F. Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, Bd. 1, 1913.
23. F. Fischer und H. Schrader, *Entstehung und chemische Struktur der Kohle*, Essen, 1922.
24. P. N. Kogerman, *Researches on the chemistry of Estonian Shale-Oil. Part. I.*, *Journ. Soc. Chem. Industr.*, Vol. XLVI, No. 14, pp. 138--143.
25. E. A. Birge and C. Juday, *The Inland Lakes of Wisconsin*, *Wisconsin Geological and Nat. Hist. Survey, Bull. No. 64* (1922).
26. Gunnar Andersson, *Studier öfver Finlands Torfmossar och fossila kvartärflora*, *Bull. Comité. Géologique de Finlande*, No. 8 (1898), p. 25.
27. Н. К. Дексбах, *Дно Косинских озер, как среда и его обитатели*, *Труды Косинской биологической станции*, Вп. 3, Москва 1925, p. 8 and others. (H. K. Deksbach, *The bottom of Cossino-lakes*).
28. P. Karrer, *Einführung in die Chemie der Polymeren Kohlenhydrate*, Leipzig, 1922, p. 204.

29. A. Voskressensky, Contribution à l'Étude de la Digestion des Gommés par les Organismes et Ferments, *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*, II-e Serie, T. II, 1924, pp. 91—106.
30. A. Tschirch, *Die Harze und die Harzebehälter*, Leipzig, 1906, p. 3 and others.
31. E. Stach, Sporen und sporenähnliche Gebilde in der Kohle, *Gluckauf*, 1925, p. 1530.
32. T. H. Barry, A. A. Drummond and R. S. Morrell, *The Chemistry of Natural and Synthetic Resins*, London, 1926, p. 141 and others.
33. A. Classen, *Ausgewählte Methoden der Analytischen Chemie*, Bd. II, (1903), p. 763.
34. C. D. Harries, *Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten*, Berlin, 1919, p. 9—11.
35. A. Pictet, Recherches sur la houille, *An. chim.*, Sér. 9, t. 10, 1918 and Pictet et Bouvier, *Compt. rend.* 1913, 157, 1436.
36. Jones and Wheeler, *Journ. Chem. Soc.*, 1914, 105, p. 140 and Burgess and Wheeler, *Fuel*, Vol. V, No. 2, 1926.

**Loodusuurijate Seltsis kirjastatud ajakirjandusest  
on veel saadaval**

(vrkl. Loodusuurijate Seltsi aruanded XIV, 2) :

1) Seltsi aruanded :  
(Sitzungsberichte.)

× I (1853—1861)	XIII (1901—1903)	XXIII (1914)
× II (1861—1869)	XIV (1904—1905)	XXIV (1915)
× III (1869—1874)	XV (1906)	XXV (1916/17)
× IV (1875—1877)	XVI (1907)	XXVI (1918/19)
V (1878—1880)	XVII (1908)	XXVII (1920)
VI (1881—1883)	XVIII (1909)	XXVIII (1921)
VII (1884—1885)	XIX (1910)	XXIX (1922)
× VIII (1886—1888)	XX (1911)	XXX (1923)
× XI (1895—1897)	XXI (1912)	XXXI (1924)
XII (1898—1900)	XXII (1913)	XXXII (1925)

2) Kirjatööd :  
(Schriften.)

II—XXIII (1884—1916).

Letztes Heft :

| *Das Rhodoxanthin* von Theodor Lippmaa, Mag. bot. |

3) Eesti loodusteaduse arhiiv :  
(Archiv f. d. Naturkunde Estlands.)

1. seeria :

I (1854—57)
× II (1858—61)
× III (1862—64)

Last issue: Vol. X, pt. 1:  
*On the Devonian Rocks of  
the Irboska District* by  
Hendrik Bekker, (†) Ph.  
D., (London) Professor of  
Geology in the University  
of Tartu.

2. seeria :

I (1854—59)
II (1860)
III (1860)
IV (1861)
× VI (1862—64)
× VIII (1877—82)
× IX (1880—84)
X (1888—94)
XI (1895—96)
XII (1902—05)
XIII (1905)
XIV (1920—1922)

× saadaval ainult üksikud numbrid.

Ladu: Tartu (Eesti), Aia t. 46. Komisjonis J. G. Krüger'i raamatukaupluses, Tartus.

*Selle vihu hind ühes saatekuludega sisemaal on 75 EM. Nõudmisi juurelisatud maksutähega aadressitagu: Loodusuurijate Selts, Aia 48, Tartu.*

*The price of this issue is \$ 0.25. Applications should be accompanied by a remittance and addressed to: The Naturalists' Society, Aia 48, Tartu (Estonia).*

DE 3/2 342

Riigiregistratsioon  
672 (1927)

# Riigi Põlevkivitööstus

Tallinn, Valli tän. 4

Telefonid: 10-85 ja 11-62  
Telegrammid: „Peapõlevkivi“ Tallinn

**müüb**

põlevkivi

põlevkivi õlisid

pigi

gudrooni

— märgid „Estobituumen“ A, B, C & D —  
mitm. sulamispunktidega,

asfalt-mastiksi

märk „Estofalt“

katuselakki

asfalt-raualakki

ja

puumaterjalide immutusainet „fenolaati“

ja immutusõlisid A, B & C

kaitseks puu mädanemise vastu.

Lähemaid teateid annab Riigi Põlevkivitööstuse  
juhatus Tallinnas.

K. Mattiesen, Tartus.



1 0100 00102772 7