

FREIBERGER  
FORSCHUNGSHEFTE

**A 249**

**CHEMIE DER KOHLE**

JIŘÍ ROMOVÁČEK und JIŘÍ ŠIMÁNEK

**Untersuchungen an Kohlen  
des Reviers Ostrava-Karvinná  
über die Bedeutung  
von Menge und Eigenschaften der Kohlenextrakte  
für die Qualität der Steinkohle**

FFH  
A249  
b



AKADEMIE · VERLAG · BERLIN

1962



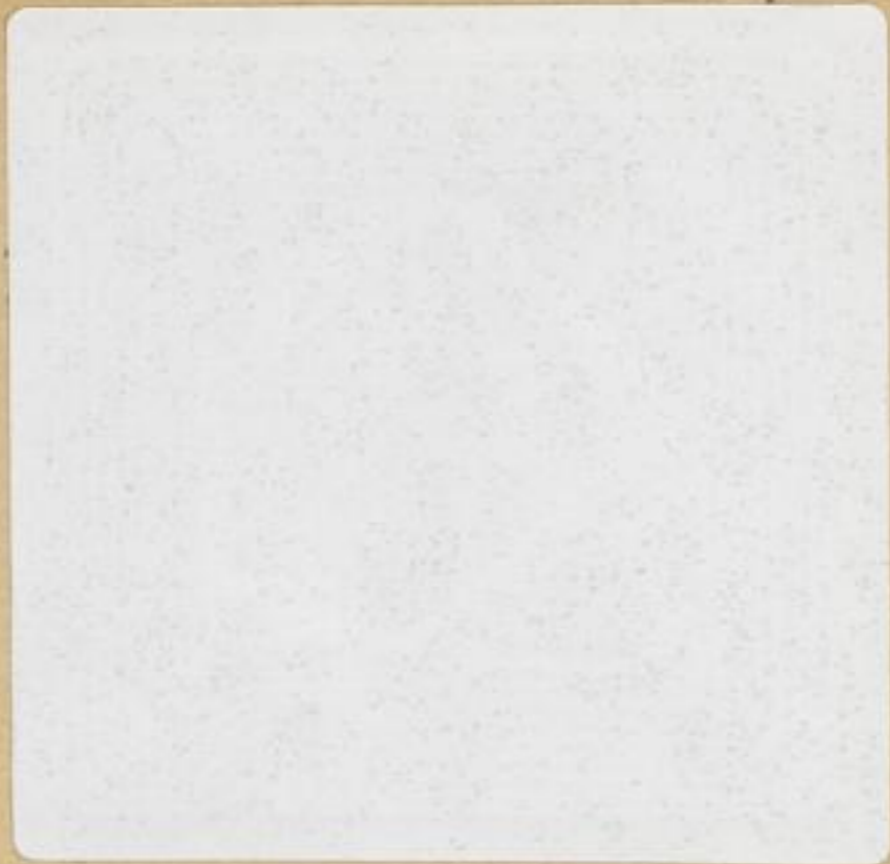
SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK  
FREIBERG



XVI 1142 b A

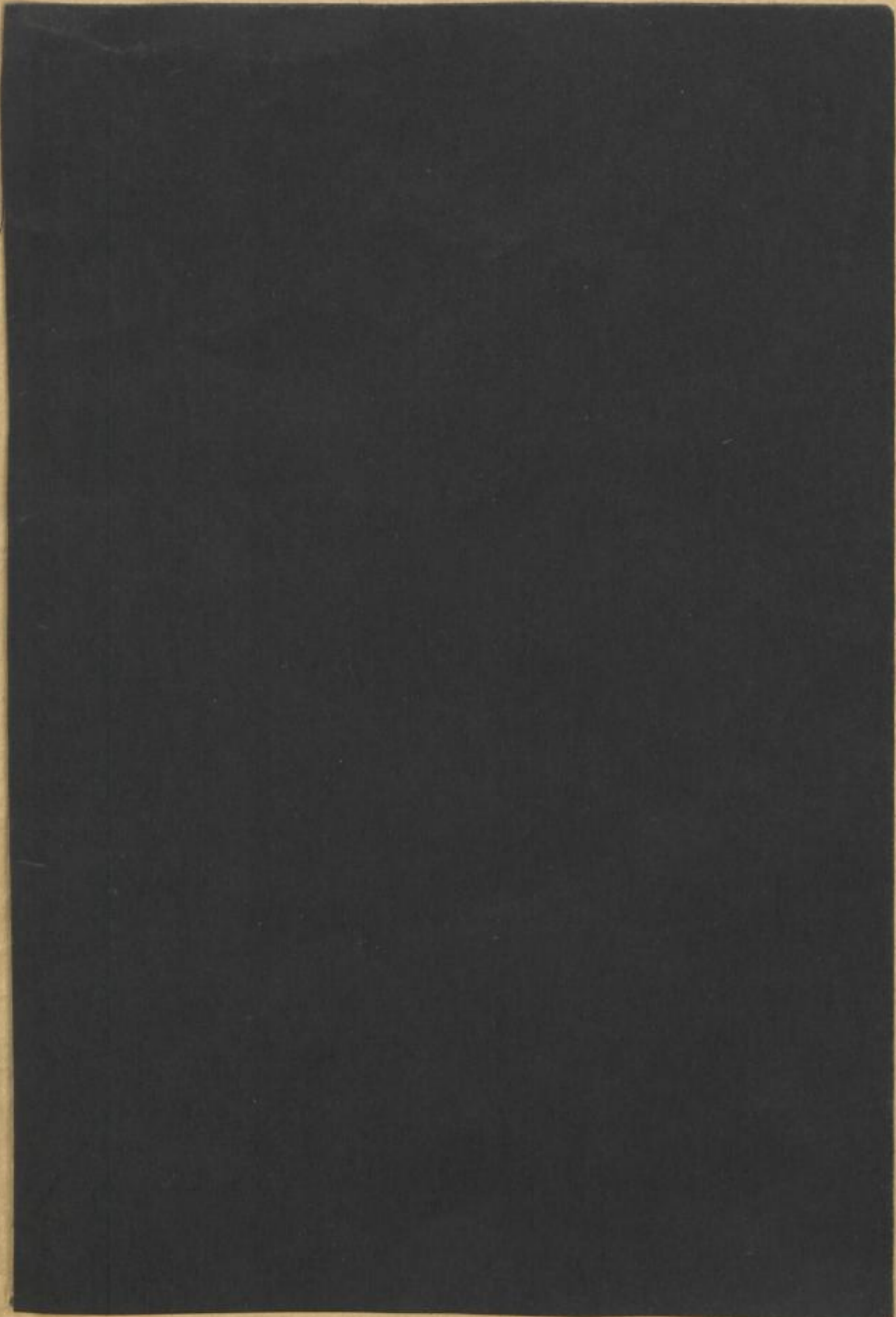


Bücherei  
• Bergakademie •  
Freiberg i. Sa.

TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XVI 1142 . A249B





FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 249



# FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 249

## CHEMIE DER KOHLE

### **Untersuchungen an Kohlen des Reviers Ostrava-Karvinná über die Bedeutung von Menge und Eigenschaften der Kohlenextrakte für die Qualität der Steinkohle**

Von

JIŘÍ ROMOVÁČEK und JIŘÍ ŠIMÁNEK



Akademie-Verlag · Berlin

Freib.-Forsch.-H.

A 249

S. 1—63

61 Bilder

26 Tab.

Berlin, März 1962



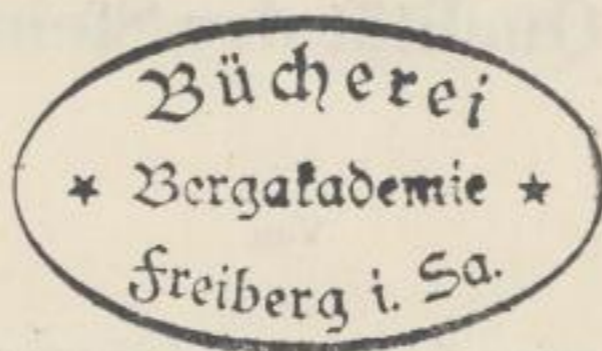
SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK  
FREIBERG



Mitteilung des Lehrstuhls für Koks- und Gaserzeugung  
der Hochschule für Chemische Technologie, Prag



M 1142 (A249)  
b

Das Manuskript wurde der Redaktion der Bergakademie am 25. 8. 1961 zum Druck übergeben

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. G. Hollweg — Chefredakteur: Dipl.-Ing. M. Wolf, Freiberg, Klubhaus der Bergakademie, Aug.-Bebel-Str. 5 (Fernruf 2497, Telex 0578535). — Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 8, Leipziger Str. 3—4 (Fernruf 220441, Telex 011773), Postscheckkonto 35021. — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Redaktion der Bergakademie oder dem Akademie-Verlag. — Preis dieses Heftes 8.— DM. Bestell-Nr. 2062/A 249. Vertrieb: In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in Westdeutschland durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart 8, Wilhelmstr. 4—6); im gesamten Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import GmbH, Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag. — Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“ Bad Langensalza. — Lizenz-Nr. 202 · 100/651/62. — Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten. ES: 20 M 4

(62. 891; 5.60 Rel.)



## INHALT

Einleitung . . . . .	7
Der Zusammenhang zwischen der Menge des Extraktes und den Verko- kungeigenschaften . . . . .	10
Der Einfluß des extrahierbaren Anteils unbehandelter Kohle auf die Dila- tation und den Blähgrad . . . . .	26
Beurteilung der Qualität der Extrakte . . . . .	27
Die Strukturanalyse . . . . .	27
Bestimmung des Molekulargewichtes . . . . .	33
Messung des spezifischen Gewichtes des Extraktes . . . . .	38
Die Brechungszahl . . . . .	39
Bestimmung saurer Sauerstoffgruppen . . . . .	40
Die thermogravimetrische Analyse . . . . .	50
Die Kohlenoxydation . . . . .	51
Das Erwärmen der Kohle in Wasserstoffatmosphäre unter Druck . . . . .	54
Die Bewertung des nicht extrahierbaren Restes . . . . .	56
Ergebnisse der Untersuchungen . . . . .	58
Literatur . . . . .	62



## Einleitung

Die Bildung des Kokes und die Aufgaben der Kohlenkomponenten bei der Verkokung sind Gegenstand verschiedener Theorien, welche das Ziel verfolgen, diesen Vorgang soweit kennen zu lernen, um ihn in weitem Umfang beeinflussen zu können.

Die ältesten Arbeiten über die Bildung des Kokes erklärten das Backvermögen durch direkte Wirkung der Aschebestandteile [1]. Der katalytische Einfluß der Asche wird auch in letzter Zeit von einigen Autoren hervorgehoben [2] [3] [4] [5].

Andere Arbeiten betrachten die Verkokung aus der Perspektive der petrographischen Zusammensetzung [6] bzw. der chemischen Kohlenstruktur. Sie befassen sich vor allem mit der Erklärung des Bitumeneinflusses auf die Verkokung. Da die Menge und der Charakter des isolierten Bitumens von dem angewandten Lösungsmittel abhängt [7 bis 24], wurden die durch verschiedene Lösungsmittel isolierten Extrakte als Anteil  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bezeichnet. Der Anteil  $\alpha$  ist sowohl in Chloroform als auch in Pyridin unlöslich. Der Anteil  $\beta$  ist in Pyridin löslich, dagegen nicht in Chloroform, und der Anteil  $\gamma$  ist sowohl in Pyridin als auch in Chloroform löslich. Es wurde aber später erkannt, daß die Unterscheidung in die Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  nicht genau ist, da die Anteile  $\alpha$  und  $\beta$  chemisch sehr ähnlich sind [25 bis 29]. Nur der Anteil  $\gamma$  unterscheidet sich von den ersten beiden Anteilen merklich und ist nach der allgemeinen Ansicht der Hauptträger des Backvermögens. Er wird weiter durch Lösungsmittel [29] in die Anteile  $\gamma_1$  (löslich in Petroleumäther — hauptsächlich Kohlenwasserstoffe),  $\gamma_2$  (löslich in Ethyläther-Resinole, Resine, Resene) und  $\gamma_3$ ,  $\gamma_4$  (unlöslich in Ethyläther — harzförmige Anteile) getrennt.

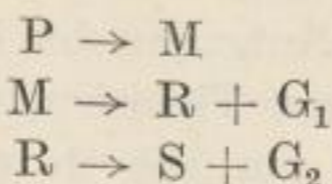
Außer der Menge und Qualität des Bitumens kommt wahrscheinlich auch die Qualität des nicht schmelzenden Anteils [30] zur Geltung. Es ist wahrscheinlich, daß er eine mizellare Struktur besitzt und das Bitumen in ihm chemisorptiv gebunden ist. Das Backvermögen hängt daher von der Größe der Mizellen und ihrer Reaktionsfähigkeit ab. Bei den gut backenden Kohlen sollen die Mizellen weit gelockert sein, damit das Bitumen sie gut durchdringen und die Kohle gut solvatieren kann. Man nimmt an, daß das Bitumen die mizellare Kohlenstruktur erst im Laufe der Erwärmung durchdringt.

Einige Autoren [31] [32] [33] sprechen dem Extrakt, der bei Temperaturen weit unter der Verkokungstemperatur gewonnen wurde, keine große Bedeutung zu. Die Hauptbedeutung soll ihrer Meinung nach der in Lösungsmitteln unlösliche Anteil haben.

Es existiert aber auch die Meinung, daß das Kohlenbitumen erst durch den Einfluß des Lösungsmittels entsteht, das die Kohlengrundmasse und ihre Eigenschaften ändert [34] [35].

Der Extraktion der Kohle im Zusammenhang mit dem plastischen Zustand wird immer mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Die Arbeiten stützen sich auf die Erkenntnis, daß die Menge des Extraktes nach der Vorerwärmung der Kohle steigt und ein Maximum bei der Temperatur, die dem plastischen Zustand entspricht, erreicht [36] [37] [38].

Auf Grund des Studiums der Verkokungskinetik [39][40] werden einige irreversible Reaktionen vorgeschlagen, die den Verkokungsvorgang charakterisieren.



P = Kohle (Naturpolymer),

M = Metaplast (labiles Zwischenprodukt),

R = Halbkoks,

S = Koks,

G<sub>1</sub> = Gas aus thermischer Spaltung des Metaplastes,

G<sub>2</sub> = Gas aus thermischer Spaltung des Kokes.

Wie bewiesen wurde, kann der Vorgang der oben angeführten Reaktionen durch Änderung der Reaktionsbedingungen, z. B. durch erhöhten Druck [41][42], beeinflußt werden.

Das Studium der Qualität des Extraktes geschieht in zwei Hauptrichtungen:

a) Man ist bestrebt aus dem Extrakt individuelle Verbindungen zu isolieren und ihre Eigenschaften während der Erwärmung zu verfolgen [43, 44]. Bei dieser Forschungsrichtung wird der Einfluß der Phenole auf den Verkokungsvorgang diskutiert. Während einige Autoren den Phenolen einen begünstigenden Einfluß auf die Backfähigkeit zuschreiben [45], wird von anderen [46] dieser Einfluß bestritten.

b) Man studiert das thermische Verhalten und die Eigenschaften verschiedener durch Synthese leicht zugänglicher chemischer Verbindungen und Polymere, die auf Grund physikalischer Messungen (z. B. Ultrarotspektren) ähnliche Eigenschaften wie die Kohlenkomponenten aufweisen. Als Modelstoffe wurden folgende Verbindungen angewandt:  $\beta$ ,  $\beta$ -Dinaphtylsulfon, 1,2-Naphtochinon, Sacharose und Gelatine [46], Polymere wie Polyäthylen, Polystyrol und Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Phenolen oder 2-Methylnaphtalin [47].

Außer den oben angeführten Faktoren, d. h. der Qualität und Menge des Bitumens und des nicht schmelzbaren Anteils, sind auch die Verkokungsbedingungen maßgebend. Zur Erlangung eines gut durchgeschmolzenen Rückstandes ist es notwendig, die Kohle entsprechend schnell zu erwärmen [48 bis 52] damit die Verschmelzung erreicht wird, ehe die teerartigen Bindemittel abdestilliert werden. Bei den konventionellen Methoden zur Bestimmung der Verkokungseigenschaften ist es deshalb notwendig, die vorgeschriebene Geschwindigkeit der Erwärmung einzuhalten.

Wenn sich die thermische Hauptspaltung vor dem Erreichen des plastischen Zustandes [53] abspielt, dann ist der Koks schlecht zusammengeschmolzen, im anderen Falle ist der Koks brüchig wegen starken Zusammenschrumpfens im plastischen Bereich. Der beste Koks entsteht, wenn die Entgasung im Laufe der Garungszeit gleichmäßig verläuft. Die Eigenschaft hängt mit der Bitumenqualität zusammen; das Bitumen soll in einem großen Temperaturintervall flüssig sein [54] [55].

Den Vorgang des Zusammenbackens der Kohle erklärt die Zementationstheorie [56][57][58] so, daß Kohlen mit breiter plastischer Zone eine homogene Dispersion bilden, in der die Konturen einzelner Körnchen verschwinden, während Kohlen mit schmaler plastischer Zone nur in ein plastisches Gel übergehen, so daß das Zusammenbacken in Form einer groben Suspension eintreten kann. Bei diesem Vorgang kommt hauptsächlich die Benetzungsfähigkeit nicht schmelzender Kohlenmasse zur Geltung [36].

Wir haben in dieser Arbeit das Ziel verfolgt, den Einfluß der kittenden Kohlenkomponente (Bitumen) zu überprüfen.

## Der Zusammenhang zwischen der Menge des Extraktes und den Verkokungseigenschaften

### Bestimmung der Menge der extrahierbaren Anteile

Die Menge der aus Kohle gewonnenen extrahierbaren Anteile hängt sowohl von dem Lösungsmittel als auch von den gewählten Bedingungen, z. B. der Körnung, dem Wasserinhalt des Lösungsmittels und vor allem der Temperatur und Geschwindigkeit der Vorwärmung [38] [59] [60] [61] ab.

Zur Feststellung der Menge des Extraktes der Probe, wurde sie in einem Ofen (Bild 1) vorgewärmt und nachher extrahiert. Die Vorwärmung wurde so durchgeführt, daß ein Stahlrohr mit der Probe in einen auf die gewünschte Temperatur elektrisch beheizten Stahlblock gesteckt und nach bestimmter Zeit unter kaltem Wasser abgeschreckt wurde.

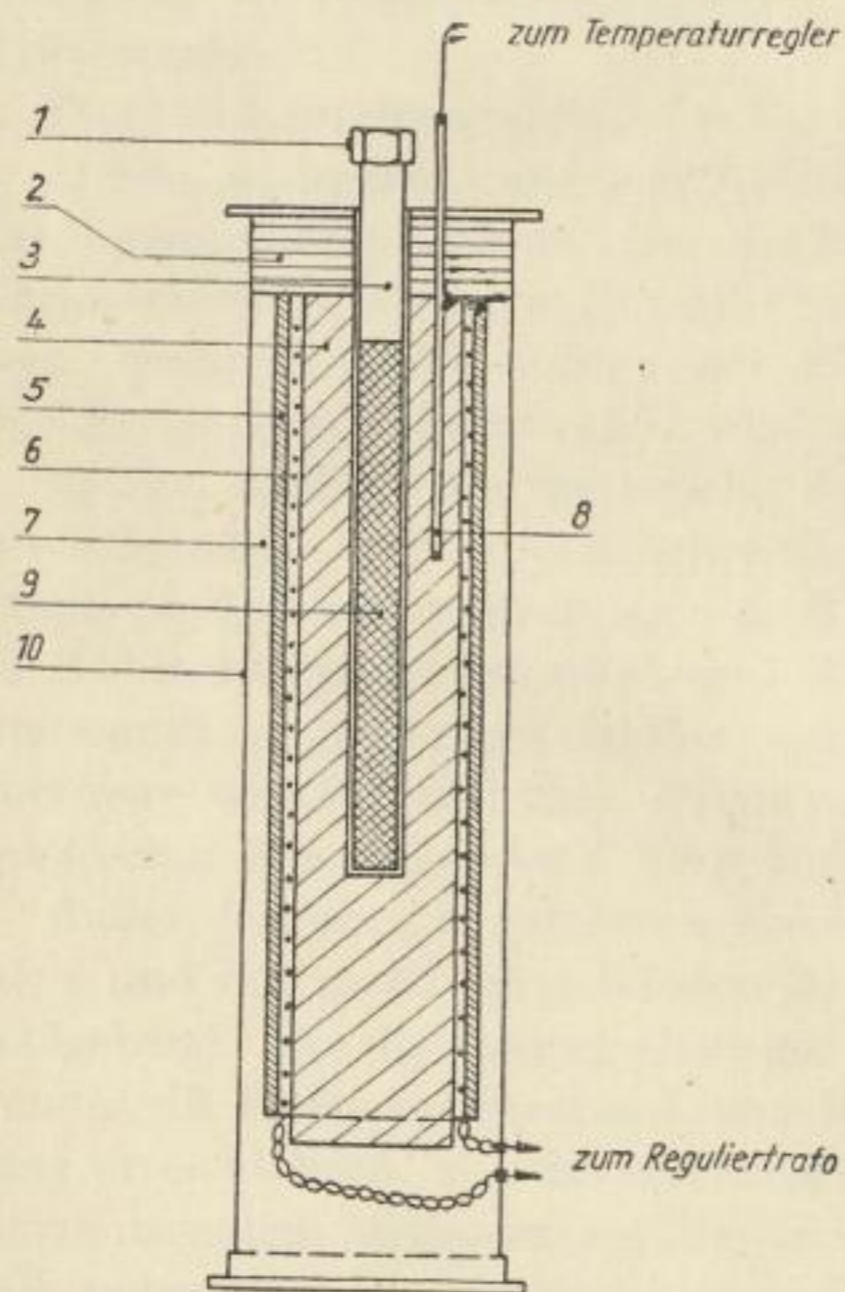


Bild 1. Ofen zur Vorbereitung vorgewärmter Proben. 1 — Schraubenschlüssel, 2 — Asbestisolation, 3 — Stahlrohr (Länge 300 mm), 4 — Stahlblock, 5 — Korundrohr, 6 — Heizdraht, 7 — Schlackenwatte, 8 — Thermoelement, 9 — Kohlschicht, 10 — Stahlmantel

### Versuchsdurchführung

50 g der Probe wurden auf eine Körnung von unter 0,2 mm aufbereitet und in das Rohr eingebracht. Die Temperatur des Stahlblocks wurde durch einen Temperaturregler auf dem Sollwert konstant gehalten. Die Zeit, die zur vollständigen Erwärmung der Probe notwendig ist, wird durch den Zeitpunkt gekennzeichnet, von dem an sich die Temperatur zwischen der Mitte der Kohlenprobe und dem Stahlblock nicht mehr ändert (Bild 2). Der stationäre Zustand ist durchschnittlich innerhalb 20 Minuten erreicht.

Die Zeit, die zur Erreichung der maximalen Ausbeute notwendig ist, wurde für ein Temperaturintervall von 100 bis 450 °C festgelegt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Probe der Fettkohle Bezruč herangezogen und Chloroform als Extraktionsmittel angewandt. Die Resultate der Messungen sind in dem Bild 3 angegeben. Man sieht, daß die Menge des Extraktes ca. 25 Minuten lang größer wird und

danach wieder abnimmt. Als optimale Zeit der Vorerwärmung wurde also die Dauer von 25 Minuten in allen Versuchen angewandt. Nach der Beendigung der Vorerwärmung wurde das Stahlrohr aus dem Stahlblock herausgezogen und sofort unter dem Wasserstrahl abgeschreckt. Die Probe wurde dann in der Porzellanschale fein zerrieben und im Soxletapparat mit dem gewählten Lösungsmittel solange extrahiert, bis die aus dem Extraktionsgefäß ausfließende Flüssigkeit nicht mehr gefärbt war. Die Lösung des Extraktes wurde durch Filtration von mitgerissenen festen Teilchen befreit, und das Chloroform wurde bis zum konstanten Gewicht im Vakuum abgedampft.

#### Die Wahl der verwendeten Kohlen

Die Proben wurden so gewählt, daß möglichst alle typischen Kohlen des Steinkohlenreviers Ostrava vertreten waren. In Tabelle 1 sind die Grundparameter dieser Proben angegeben. Die Menge des Extraktes wurde sowohl in der unbehandelten als auch in der vorgewärmten Probe festgestellt.

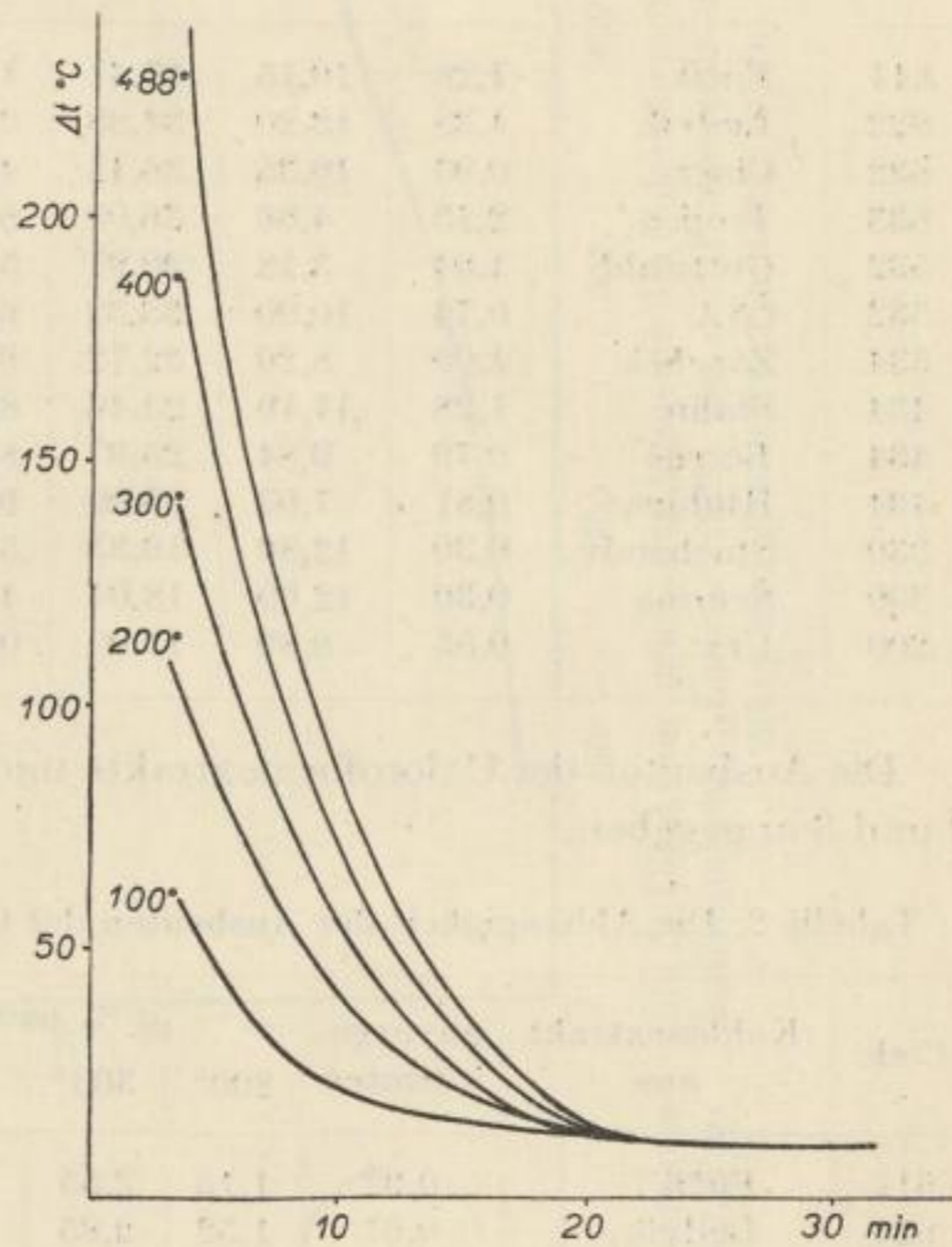


Bild 2. Der Unterschied der Temperatur Probe — Stahlblock in Abhängigkeit von der Vorwärmung bei verschiedener Temperatur

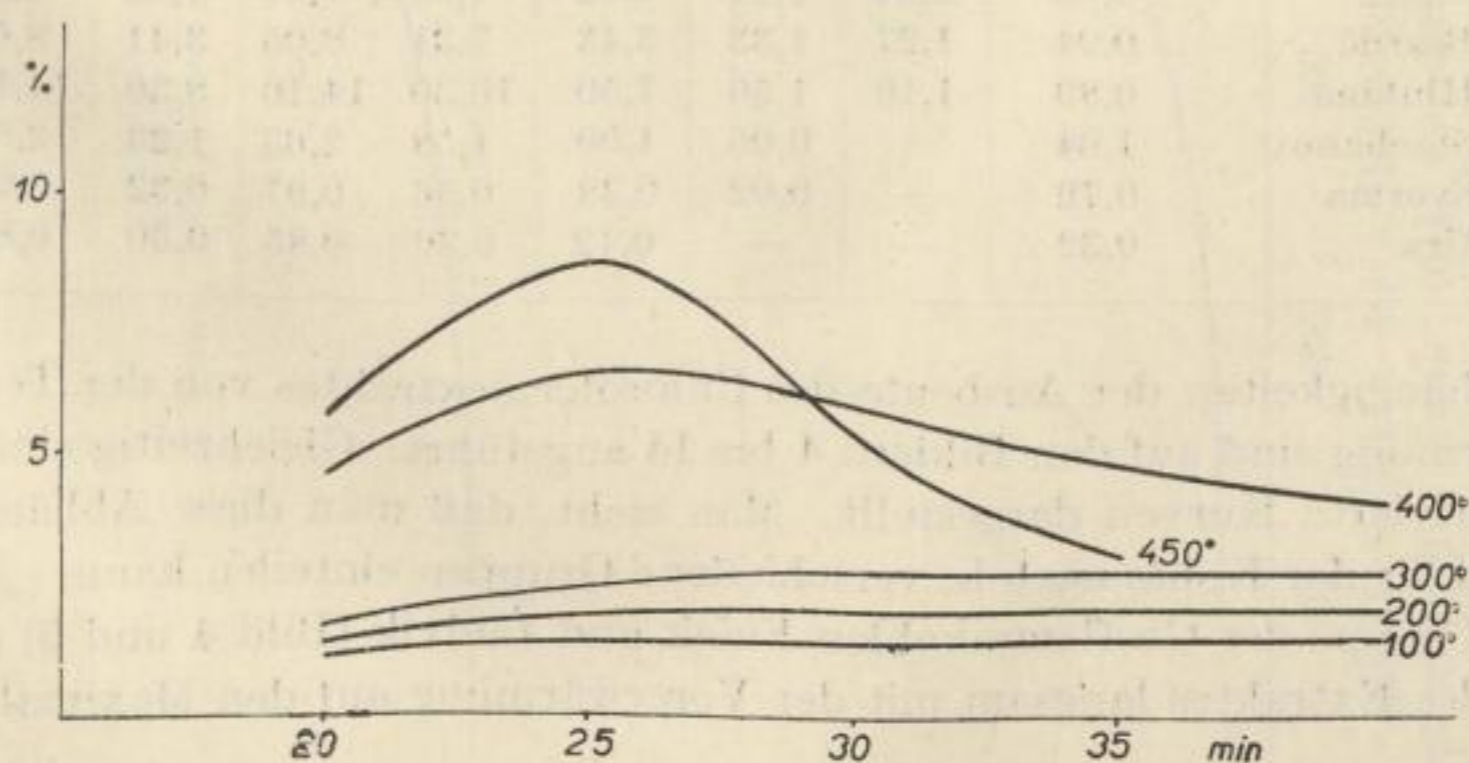


Bild 3. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes von der Zeit der Vorwärmung

Tabelle 1. Grundparameter der verwendeten Kohlen

Code	Kohle	$W^a$	$A^a$	$F.B._{waf}$	$B.I.$	$H_{0waf}$	Dilatometer		%	
							a	b	$C_{waf}$	$H_{waf}$
611	Fučík	1,26	10,15	37,41	1,5	8534	19	—19	82,85	5,71
622	Ludvík	1,38	12,20	34,88	2,5	8615	36	—32	82,30	5,62
632	Cingr	0,95	10,35	36,12	4,0	8368	25	—22	85,09	5,42
633	Trojice	2,13	4,66	36,09	6,0	8410	35	2	84,93	5,45
532	Gottwald	1,04	3,18	30,97	5,5	8568	33	—26	84,88	5,60
532	ČSA	0,74	10,00	33,32	6,5	8240	27	—1	83,18	5,44
534	Zárubek	1,09	8,20	32,72	6,0	8285	31	82	85,55	5,60
434	Stalin	1,28	11,10	23,46	8,5	8476	27	92	88,85	5,21
434	Bezruč	0,79	9,84	25,97	8,5	8700	27	79	88,84	5,15
434	Hlubina	0,81	7,03	25,90	9,0	8640	27	108	89,45	5,53
330	Stachanov	0,30	12,80	19,33	5,25	8554	0	0	89,60	4,84
330	Šverma	0,30	12,00	18,04	4,5	8705	0	0	89,84	4,65
200	Urx	0,55	8,89	13,00	0,5	8685	0	0	89,90	4,06

Die Ausbeuten der Chloroformextrakte und Pyridinextrakte sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2. Die Abhängigkeit der Ausbeuten der Chloroformextrakte von der Vorwärmung

Code	Kohlenextrakt aus	unvorge-wärmten	% nach Vorwärmung auf					Maximal-ausbeute % bei °C		
			200°	300°	400°	420°	450°		470°	
611	Fučík	0,92	1,15	2,55	3,78	4,71	5,15	4,20	5,15	450
622	Ludvík	0,67	1,52	2,85	3,96	4,30	4,15	3,00	4,30	420
632	Cingr	1,15	1,40	2,20	6,50	6,00	1,90	0,60	6,50	400
633	Trojice	1,19	1,70	2,40	6,80	8,50	5,60	3,20	8,50	420
532	Gottwald	1,22	1,72	2,21	7,01	7,43	5,82	3,10	7,43	420
532	ČSA	0,81	1,50	2,75	5,85	6,85	7,11	2,50	7,11	450
534	Zárubek	1,88	2,24	2,89	6,03	9,39	12,00	7,02	12,00	450
434	Stalin	0,85	1,04	1,24	4,82	7,36	7,91	7,00	7,91	450
434	Bezruč	0,94	1,27	1,33	3,43	7,31	8,05	3,41	8,05	450
434	Hlubina	0,89	1,10	1,50	7,50	10,30	14,10	8,30	14,10	450
330	Stachanov	1,64	—	0,06	1,00	1,58	2,63	1,23	2,63	450
330	Šverma	0,79	—	0,02	0,38	0,56	0,97	0,32	0,97	450
200	Urx	0,32	—	—	0,12	0,30	0,85	0,30	0,85	450

Die Abhängigkeiten der Ausbeute des Chloroformextraktes von der Temperatur der Vorwärmung sind auf den Bildern 4 bis 14 angeführt. Gleichzeitig sind auf den Bildern derivierte Kurven dargestellt. Man sieht, daß man diese Abhängigkeiten dem Charakter der Kohle nach in verschiedene Gruppen einteilen kann.

In der Gruppe der Gasflammkohlen Fučík und Ludvík (Bild 4 und 5) steigt die Ausbeute des Extraktes langsam mit der Vorerwärmung auf den Maximalwert von ca. 5%.

In der Gruppe der Gaskohlen Gottwald, ČSA, Cingr, Trojice (Bild 6 bis 9) erreicht man eine höhere Maximalausbeute (7—8%) als bei den Gasflammkohlen.



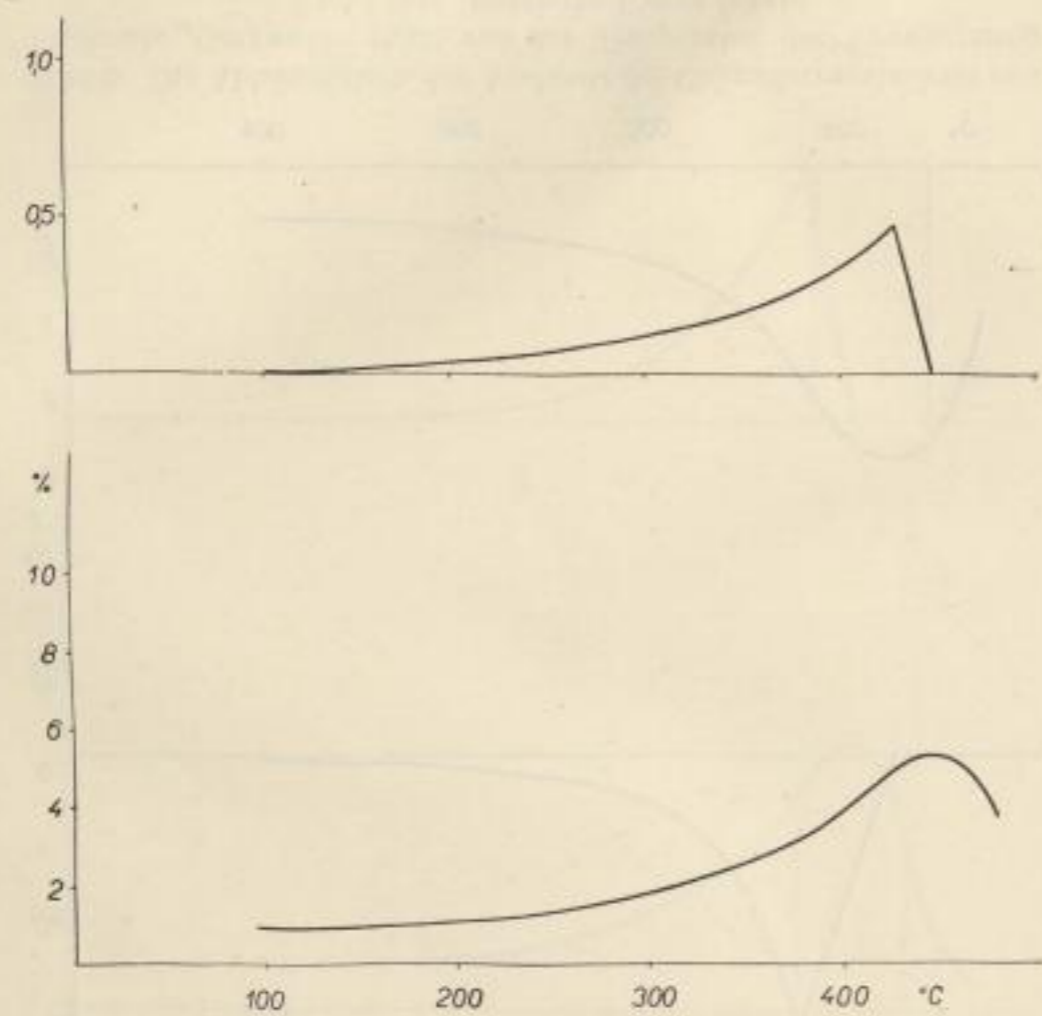


Bild 4. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Gasflammkohle „Fučik“ (611) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

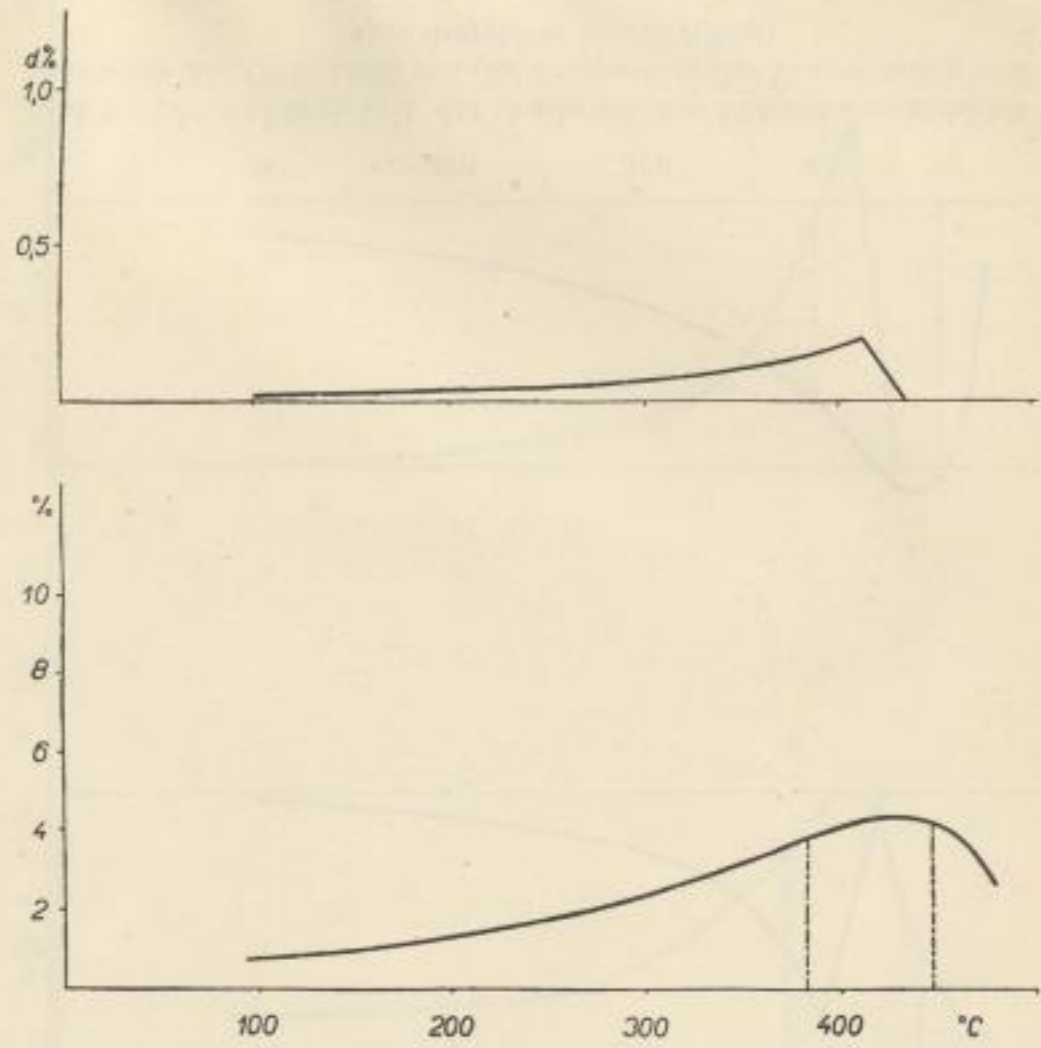


Bild 5. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Gasflammkohle „Ludvík“ (622) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

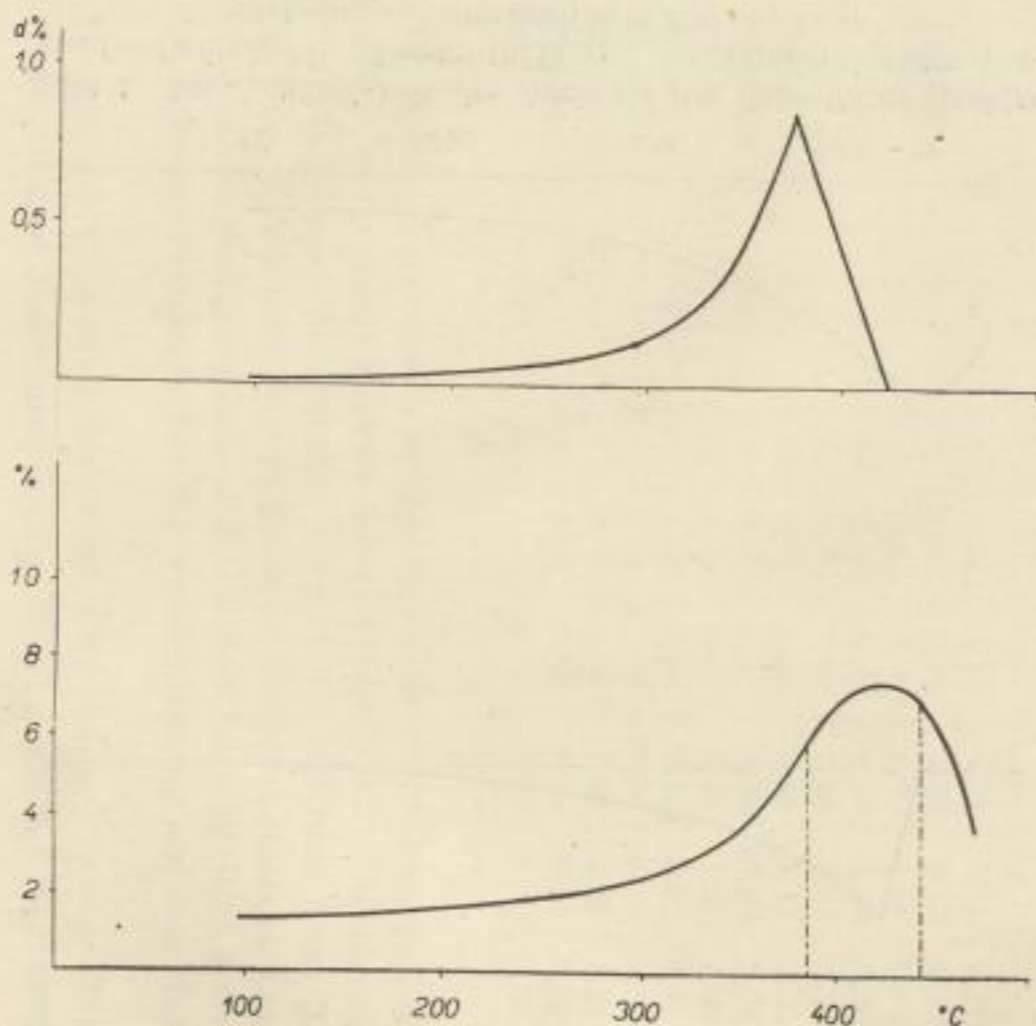


Bild 6. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Gaskohle „Gottwald“ (532) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

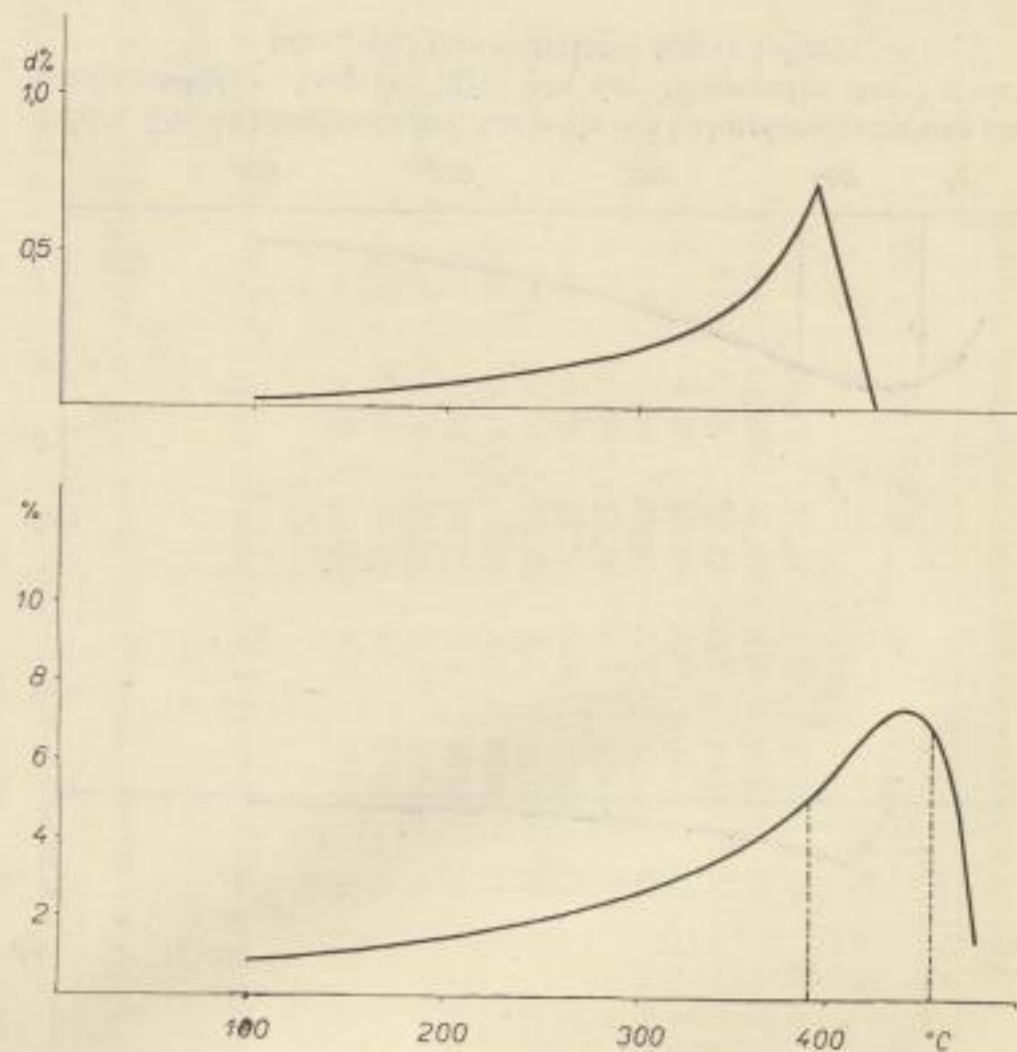


Bild 7. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Gaskohle „ČSA“ (532) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

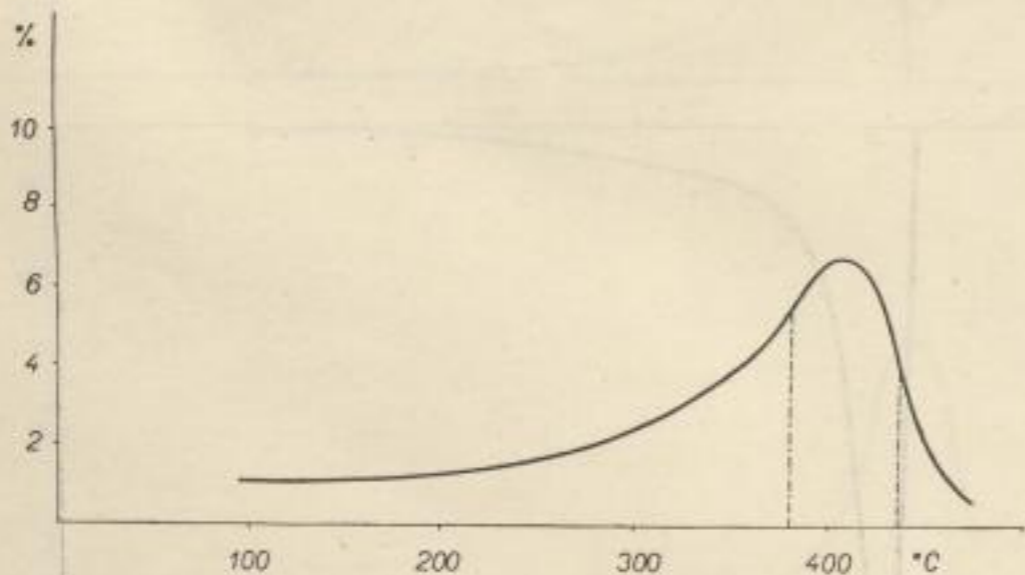


Bild 8. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Gaskohle „Cingr“ (632) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

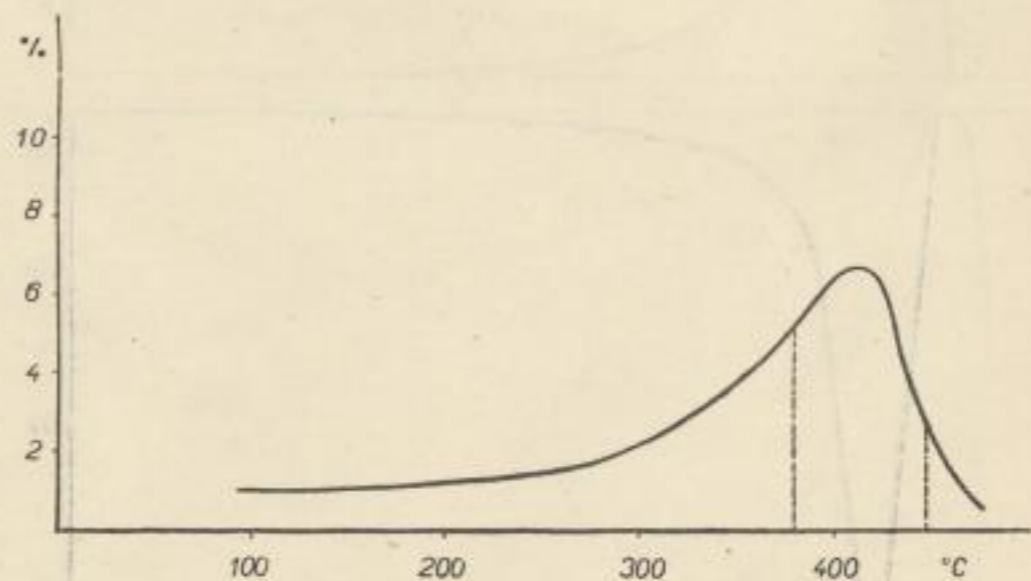
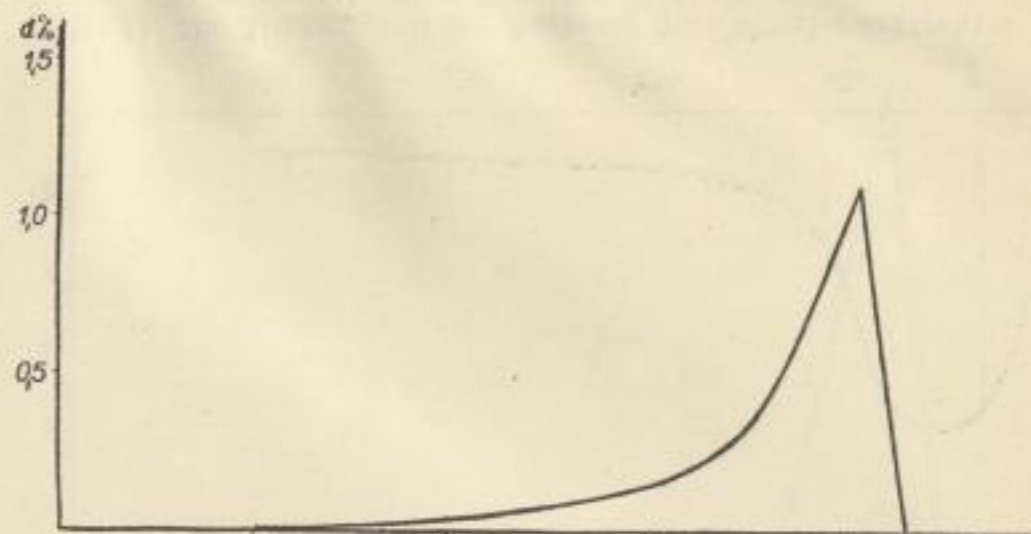


Bild 9. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Gaskohle „Trojice“ (633) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

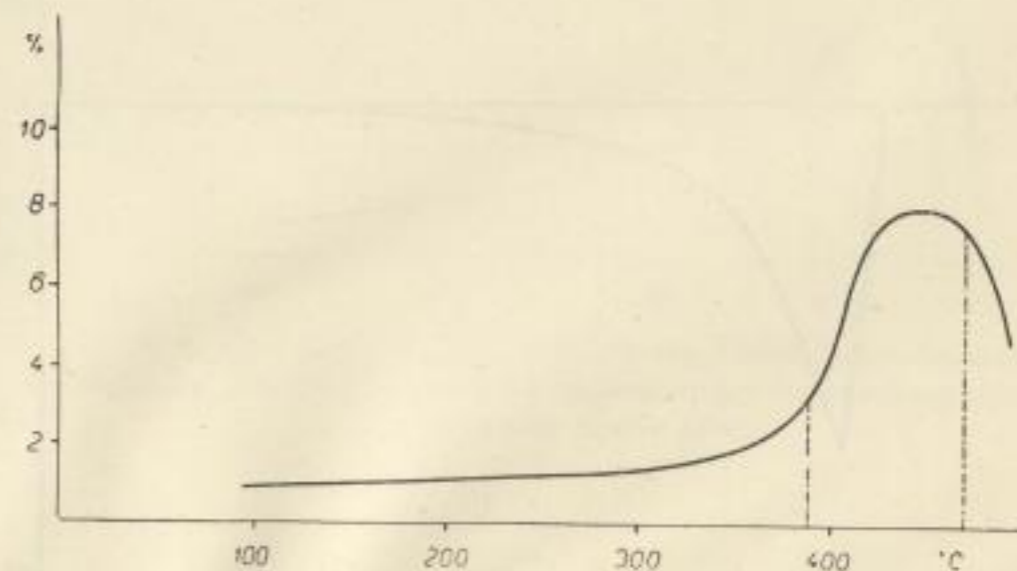
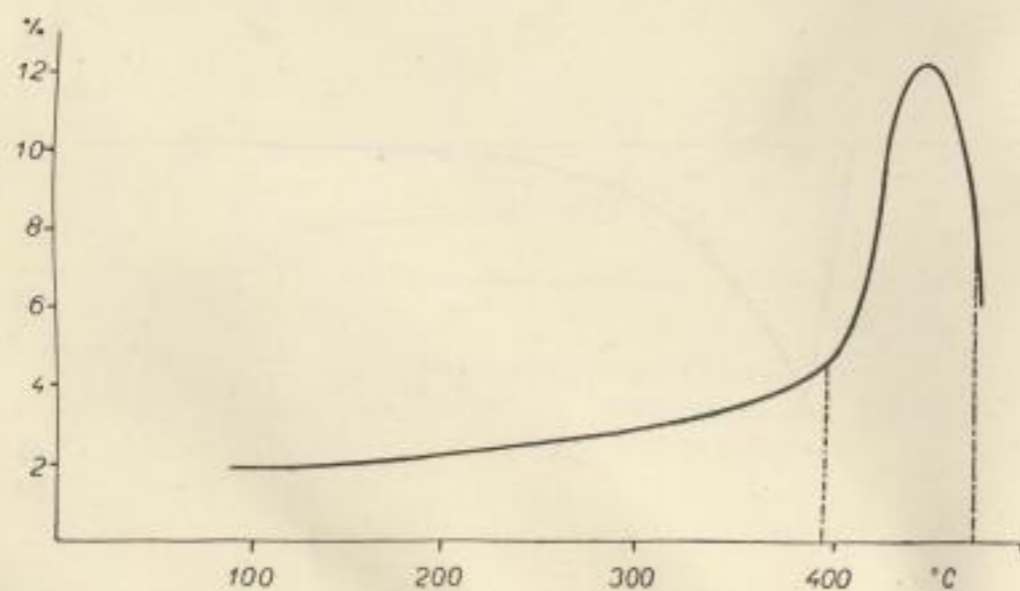
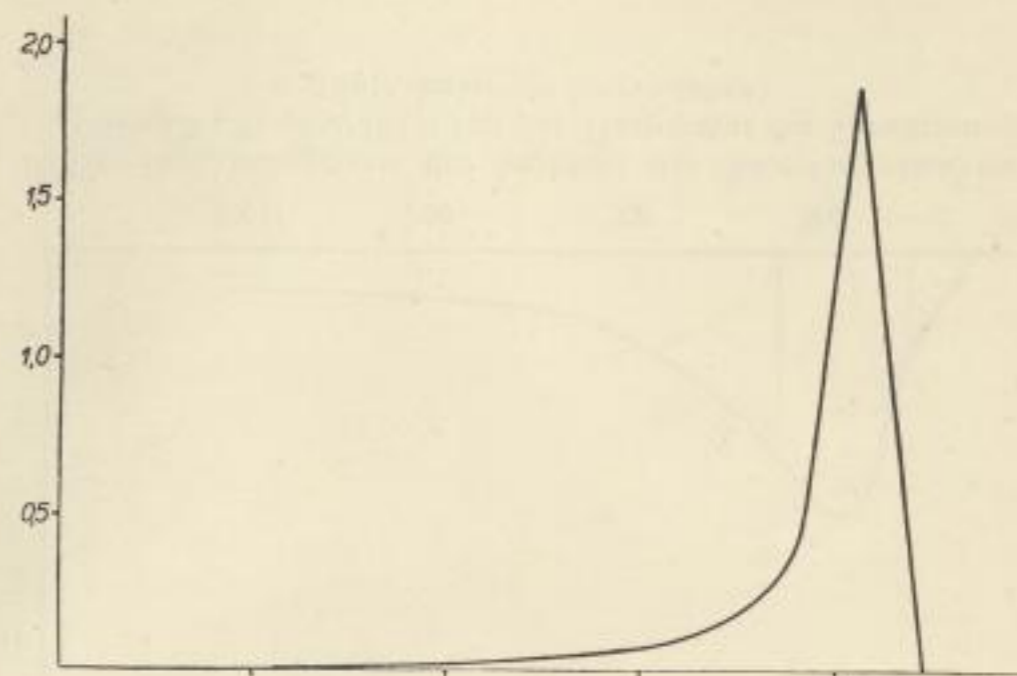
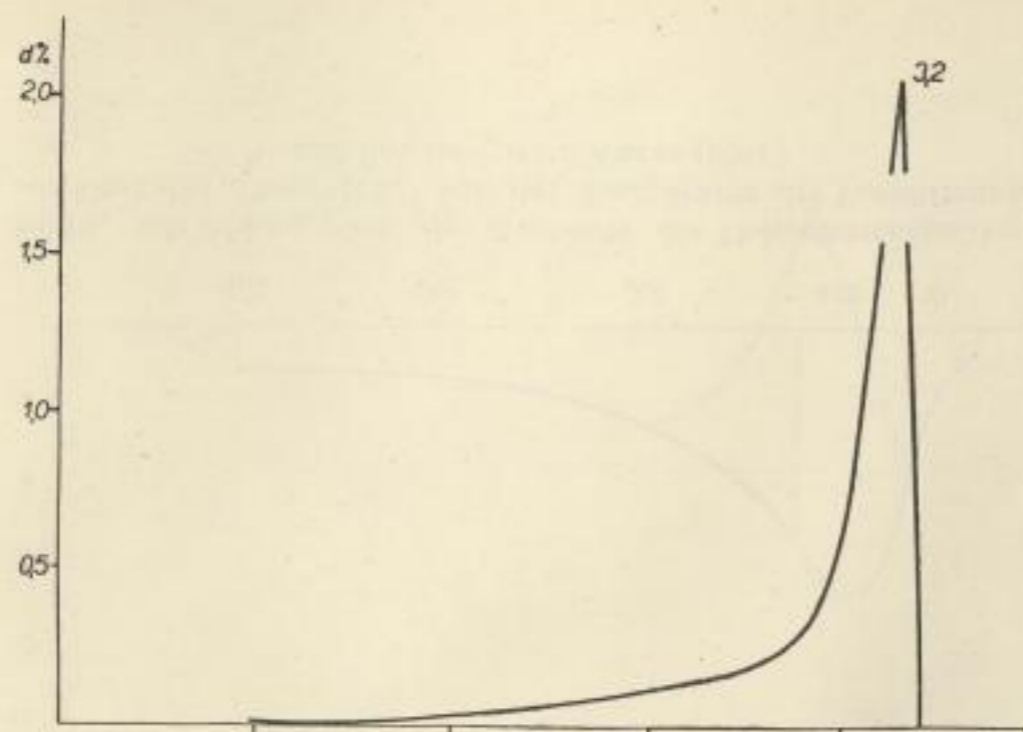


Bild 10. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Gaskohle „Zárubek“ (534) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

Bild 11. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Fettkohle „Stalin“ (434) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

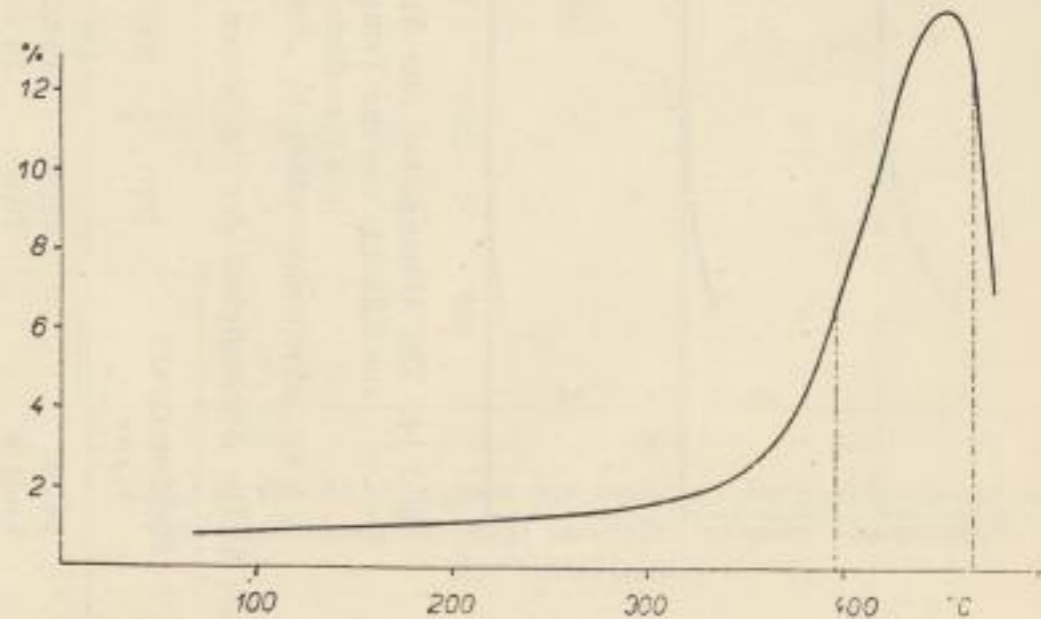
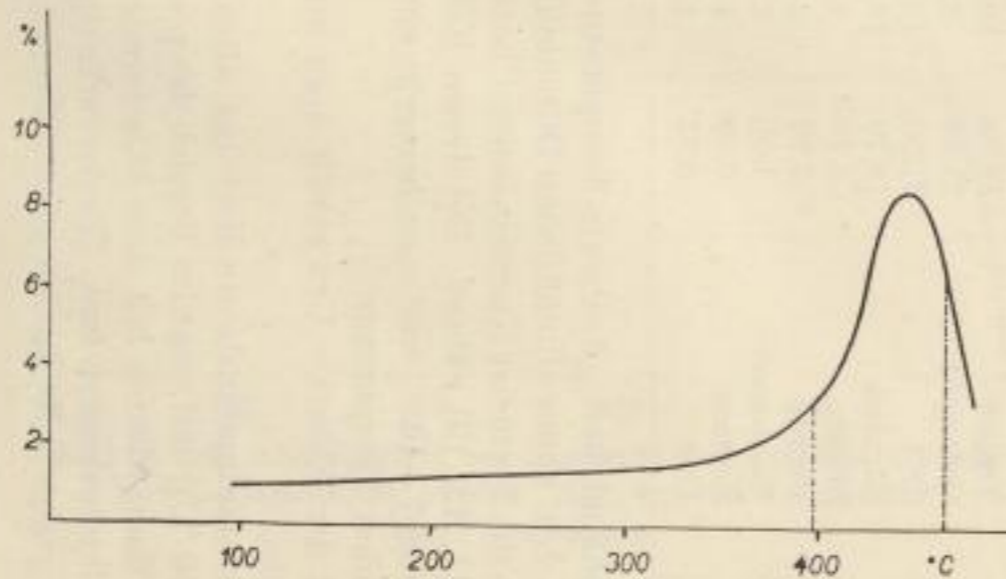
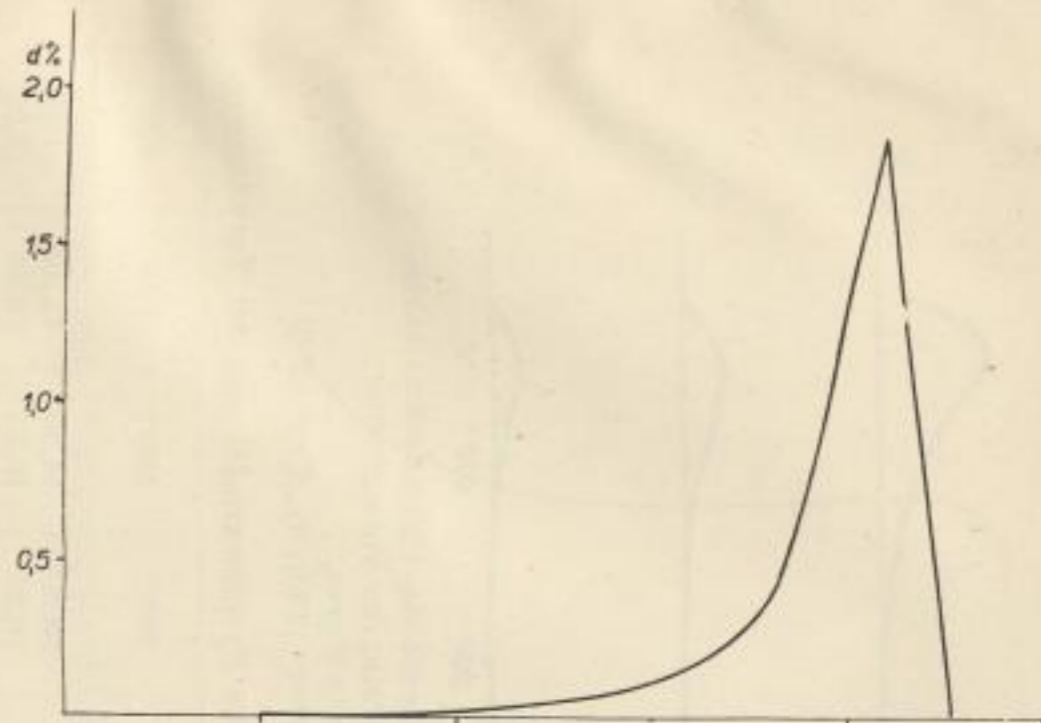
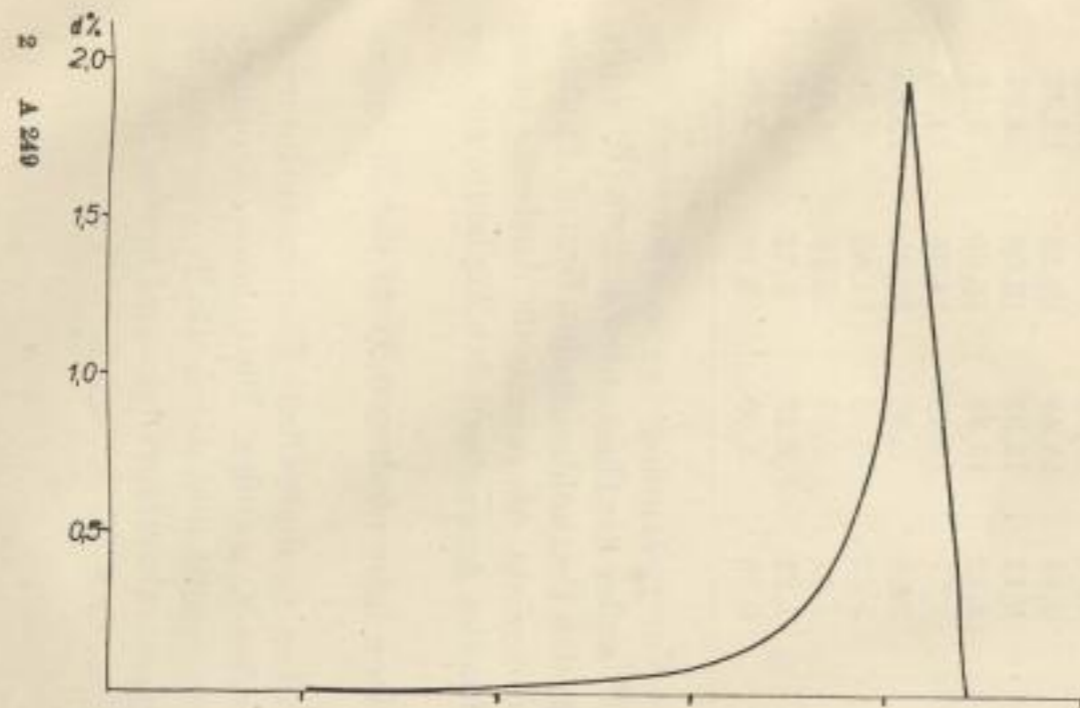


Bild 12. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Fettkohle Bezruč (434) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

Bild 13. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Fettkohle Hlubina (434) von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve (oben)

Bestimmung der Menge der extrahierbaren Anteile

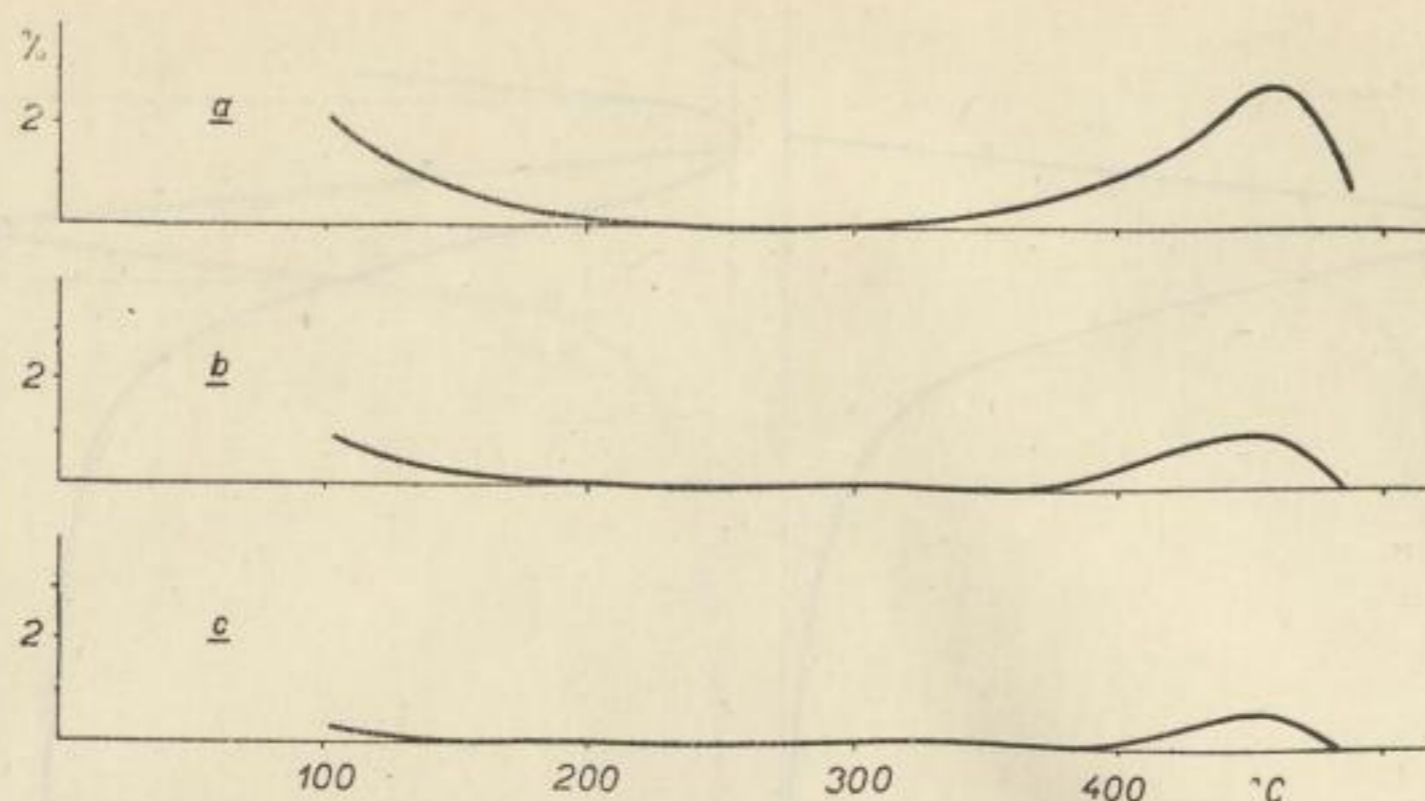


Bild 14. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes aus Eßkohle von der Temperatur der Vorwärmung und ihre derivierte Kurve.

a) „Stachonow“ (330); b) „Šverma“ (330); c) „Urx“ (200)

Tabelle 3. Die Abhängigkeit der Ausbeuten der Pyridinextrakte von der Vorwärmung

Code	Kohlenextrakt aus	100°	200°	300°	400°	450°	500°
611	Fučík	17,60	15,65	18,20	14,50	12,10	1,46
622	Ludvík	20,90	16,95	16,25	16,35	16,45	3,92
632	Cingr	20,20	13,24	8,61	10,78	15,62	13,12
633	Trojice	14,00	10,02	9,43	15,48	15,25	12,36
532	Gottwald	27,50	8,24	9,13	12,35	13,00	4,97
532	ČSA	21,50	16,20	12,12	14,35	16,65	6,18
534	Zárubek	16,70	18,35	15,77	12,40	14,95	14,20
434	Stalin	4,10	2,54	2,58	5,58	16,25	13,85
434	Bezruč	2,90	2,22	5,62	16,50	14,65	6,71
330	Stachanov	1,56	1,99	1,47	2,87	5,16	4,33
330	Šverma	0,59	1,85	1,23	2,42	5,32	4,41
200	Urx	0,32	1,28	0,76	2,00	3,48	3,48

Die Abhängigkeit „Ausbeute-Temperatur der Vorerwärmung“ weist aber einen ähnlichen, d. h. einen allmählichen Durchlauf auf, außer der Gaskohle Zárubek (Bild 10), wo sich die Form der Kurve in ihrem Charakter den Fettkohlen Stalin, Bezruč, Hlubina (Bild 11, 12, 13) nähert. Bei diesen Kohlen erreicht die maximale Ausbeute einen Wert von 7—10%, und man bemerkt ein schnelles Anwachsen der Ausbeute mit der steigenden Temperatur.

Bei der Eßkohle Urx erhält man nur einen sehr niedrigen Wert der Maximalausbeute.

Die Maximalausbeute liegt bei allen Proben in demselben Temperaturintervall (um 450 °C), und zwar im Bereich des plastischen Zustandes. Die Grenzen der plastischen Zone wurden mit dem Dilatometer festgestellt und durch die Temperatur bei Erweichungsbeginn bzw. Wiederverfestigung charakterisiert (sie sind in den Bildern durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.)

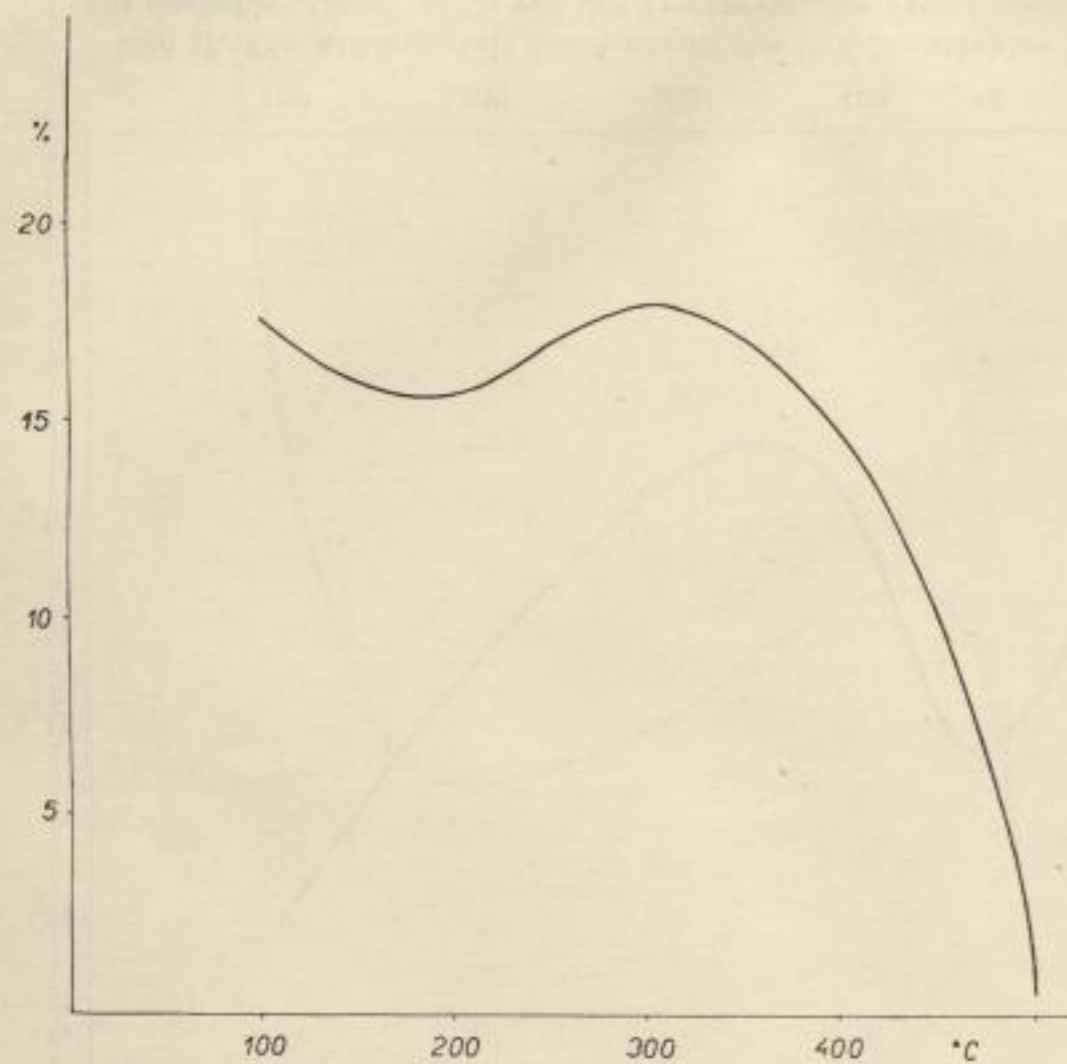


Bild 15. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Gasflammkohle „Fučík“ (611) von der Temperatur der Vorwärmung

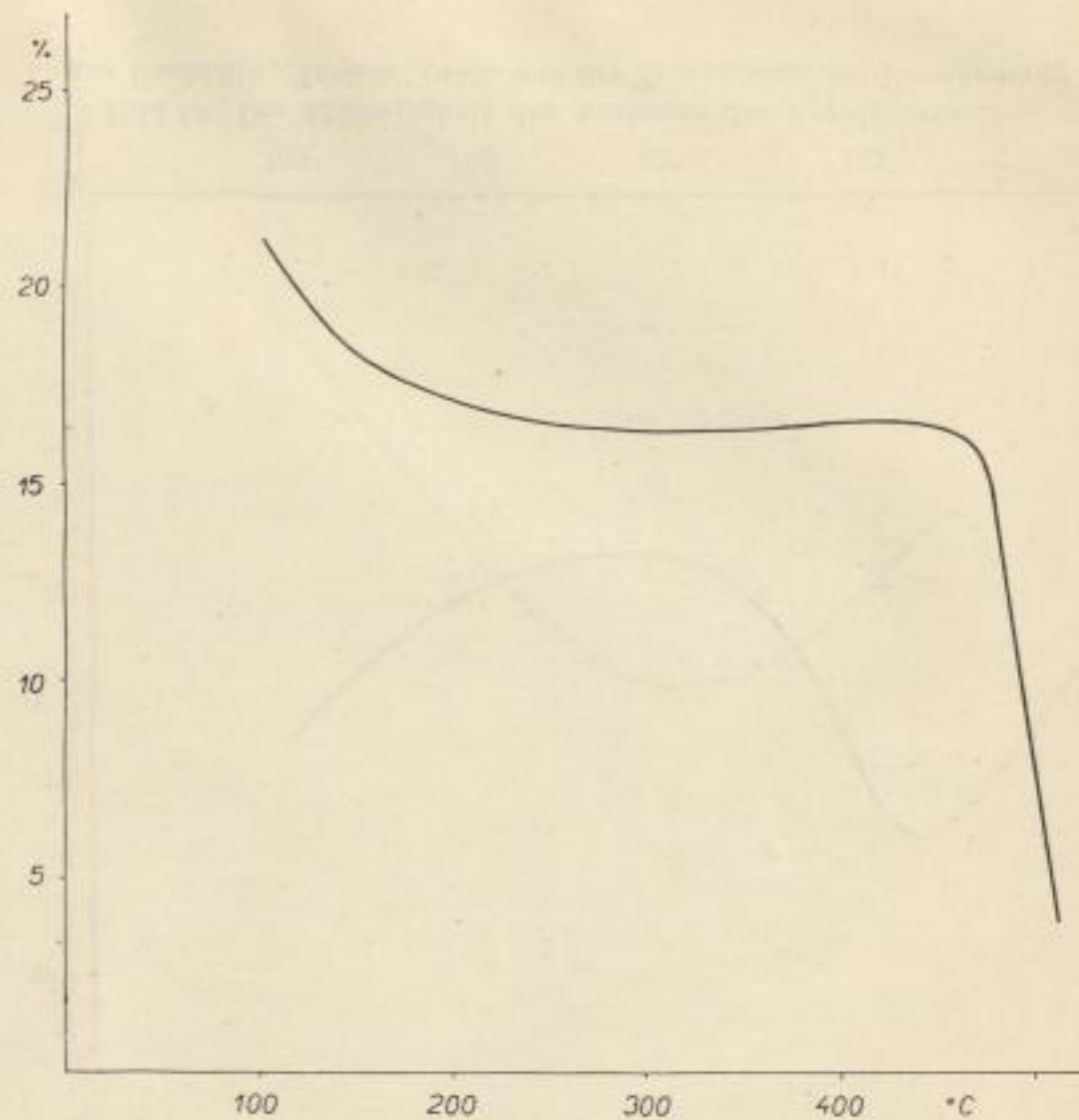


Bild 16. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Gasflammkohle (622) „Ludvík“ von der Temperatur der Vorwärmung

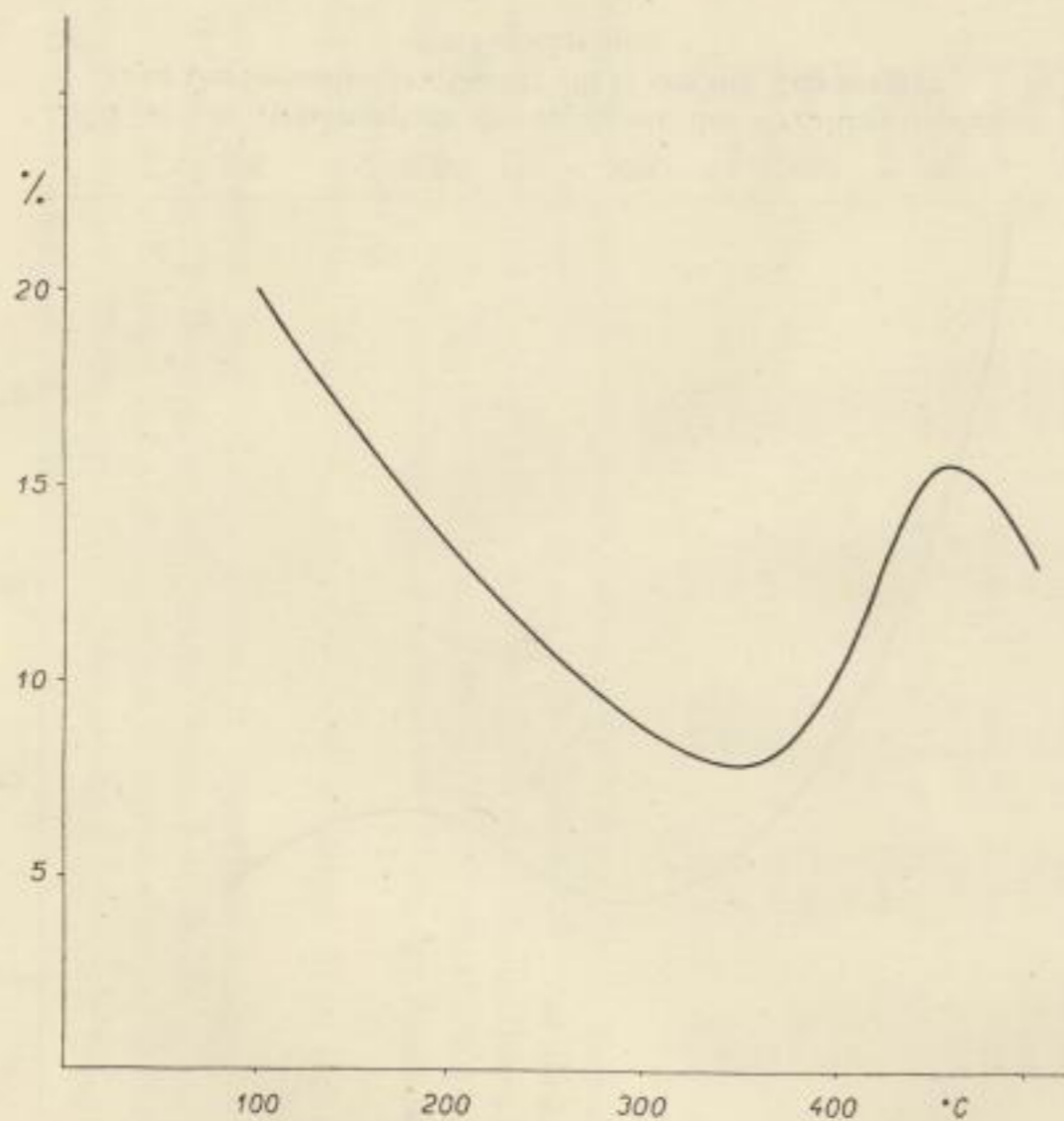


Bild 17. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Gaskohle „Cingr“ (632) von der Temperatur der Vorwärmung

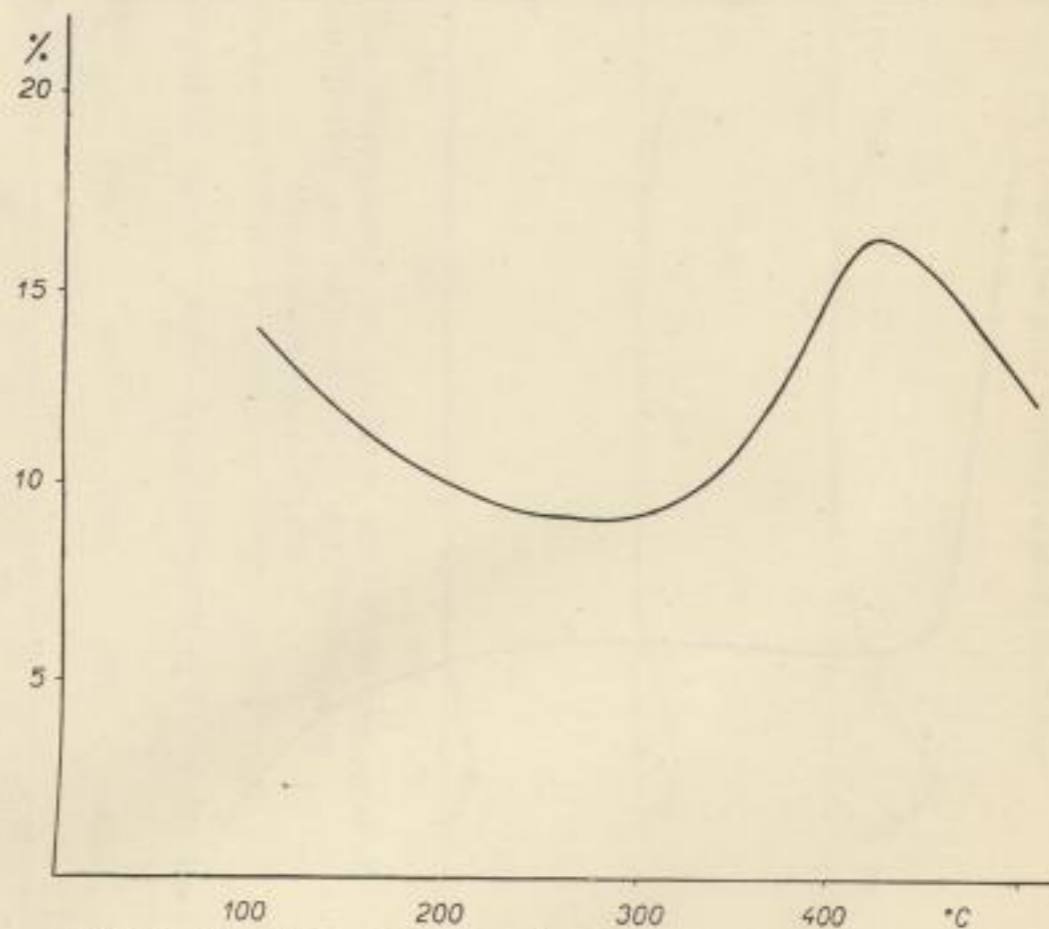


Bild 18. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Gaskohle „Trojice“ (633) von der Temperatur der Vorwärmung



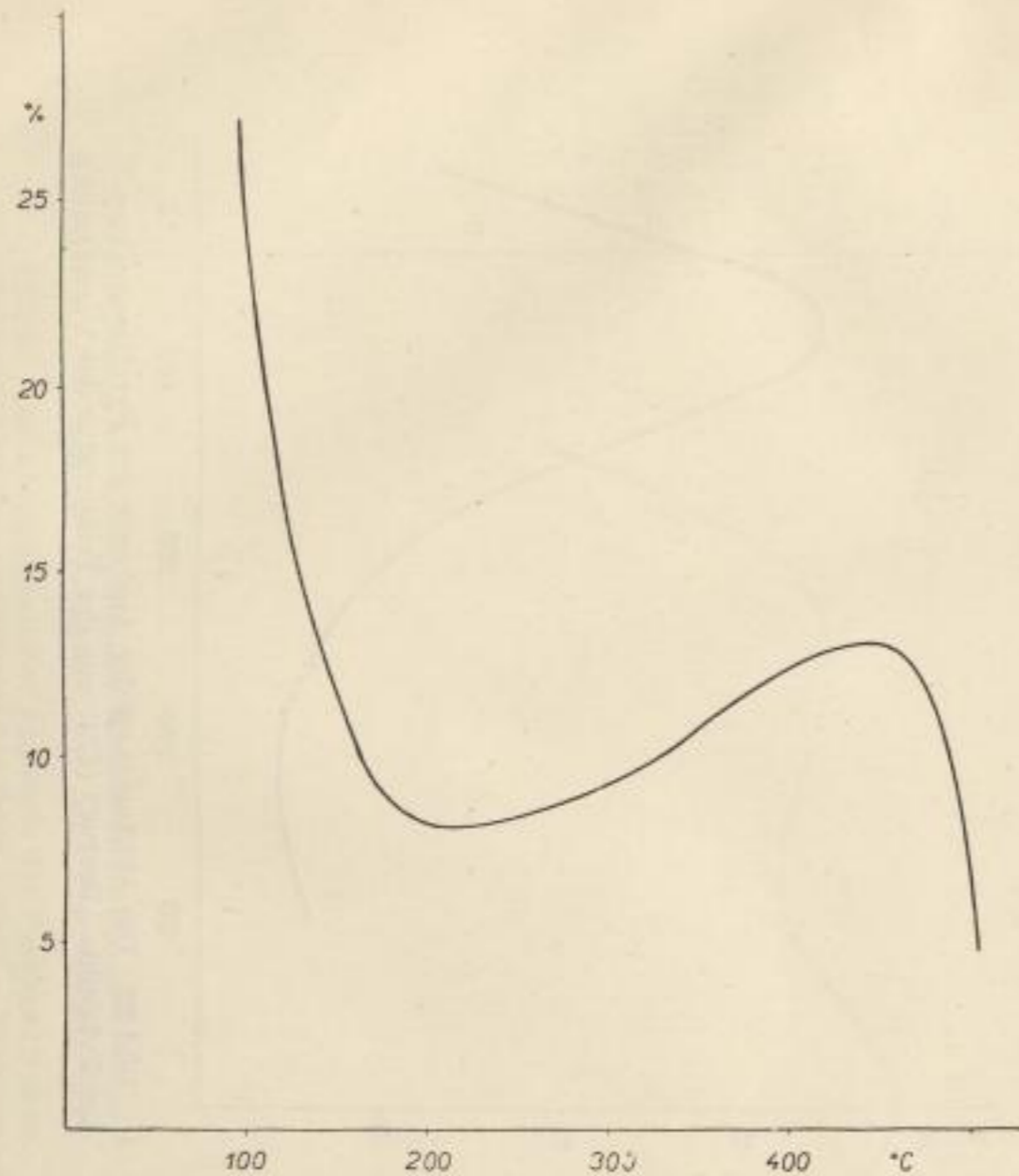


Bild 19. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Gaskohle „Gottwald“ (532) von der Temperatur der Vorwärmung

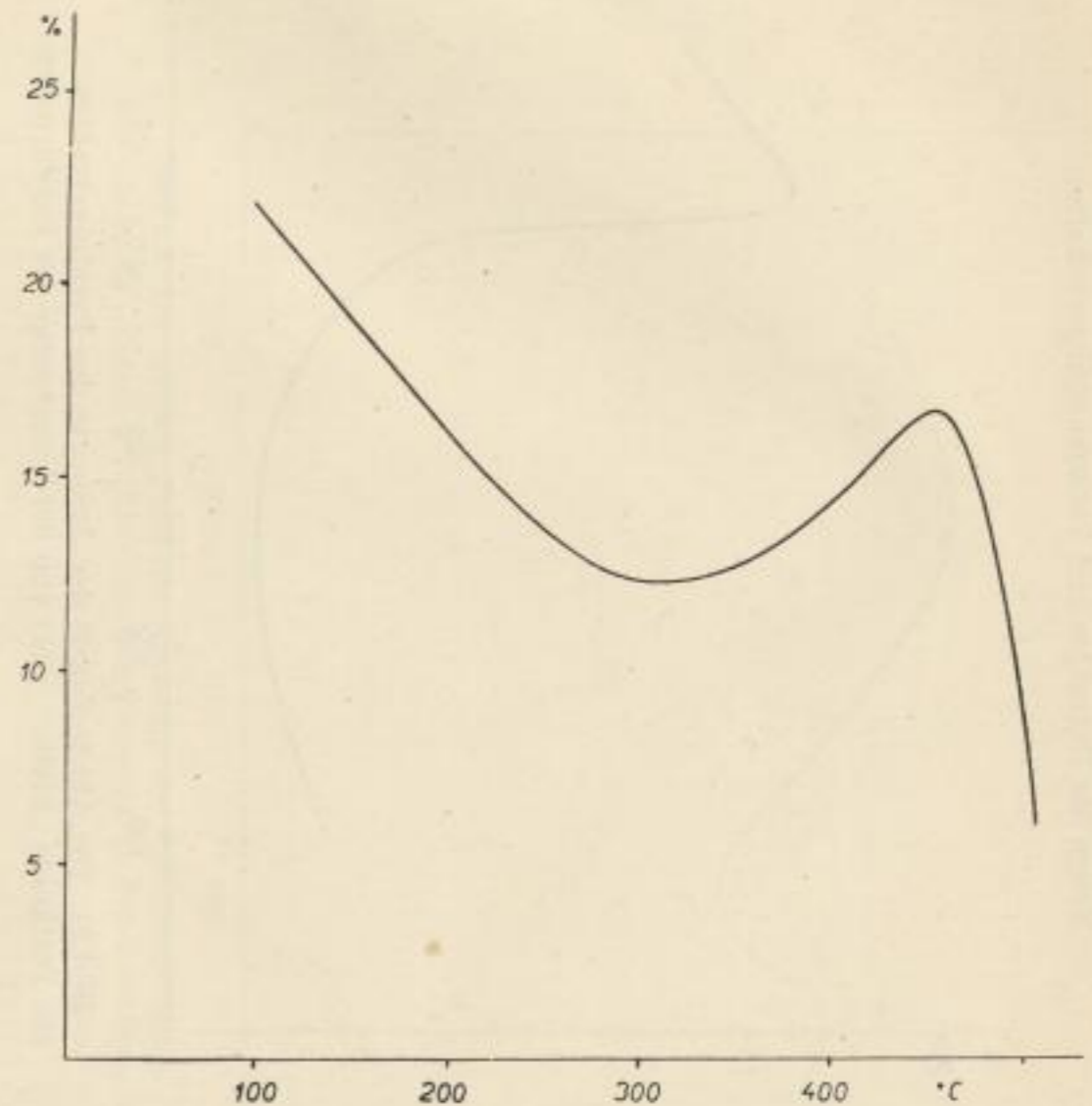


Bild 20. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Gaskohle „ČSA“ (532) von der Temperatur der Vorwärmung

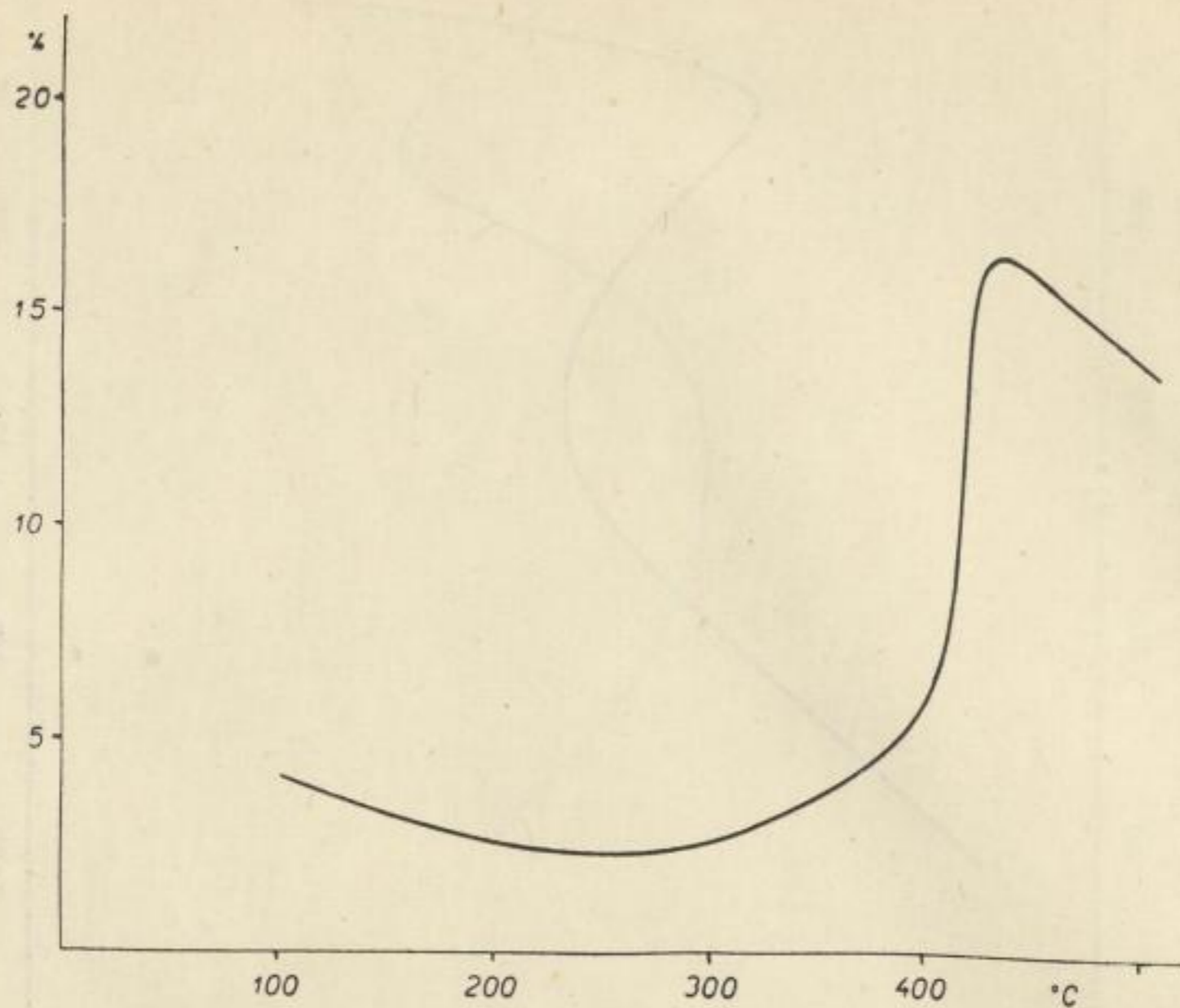


Bild 21. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Fettkohle „Stalin“ (434) von der Temperatur der Vorwärmung

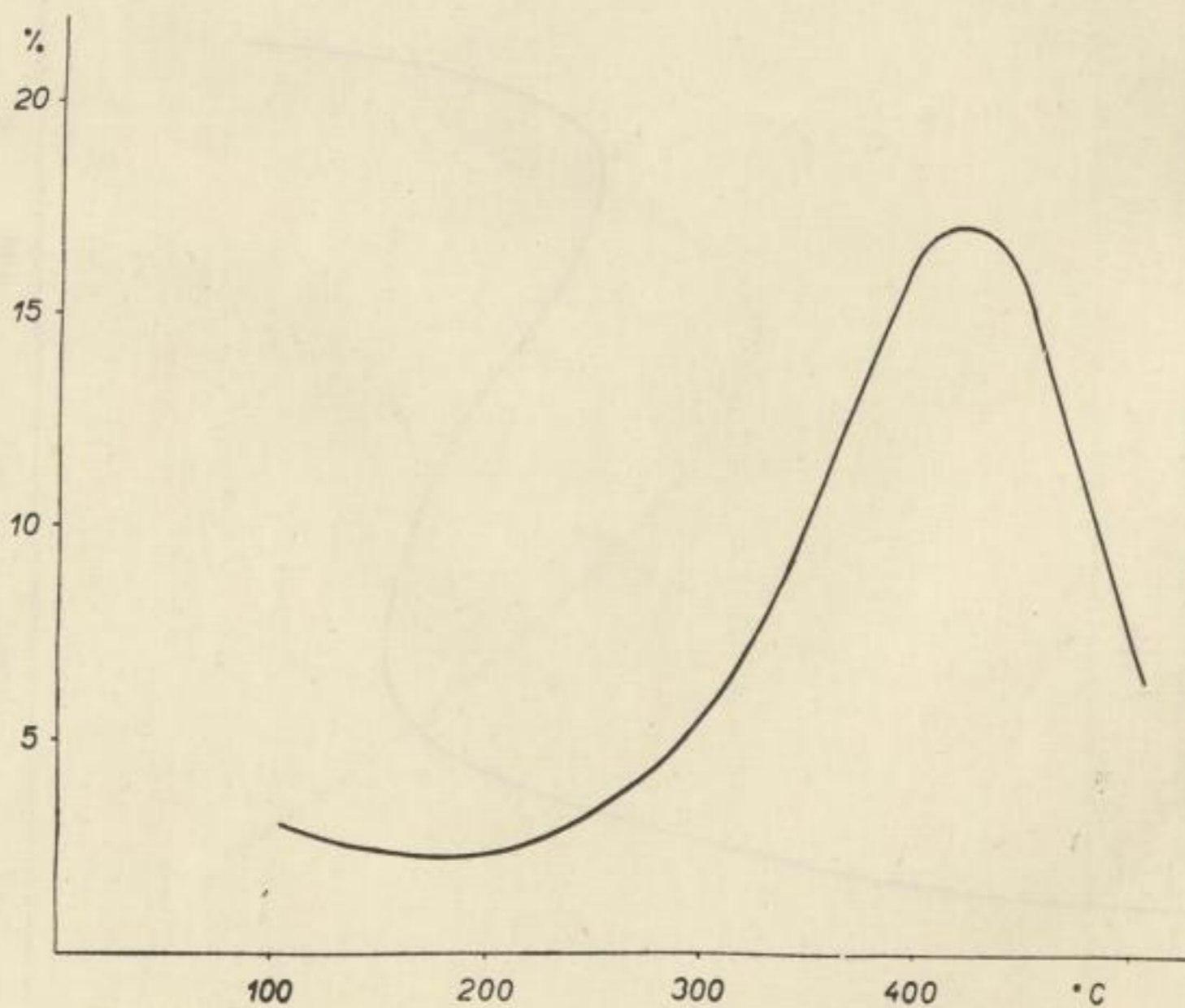


Bild 22. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Fettkohle „Bezruč“ (434) von der Temperatur der Vorwärmung

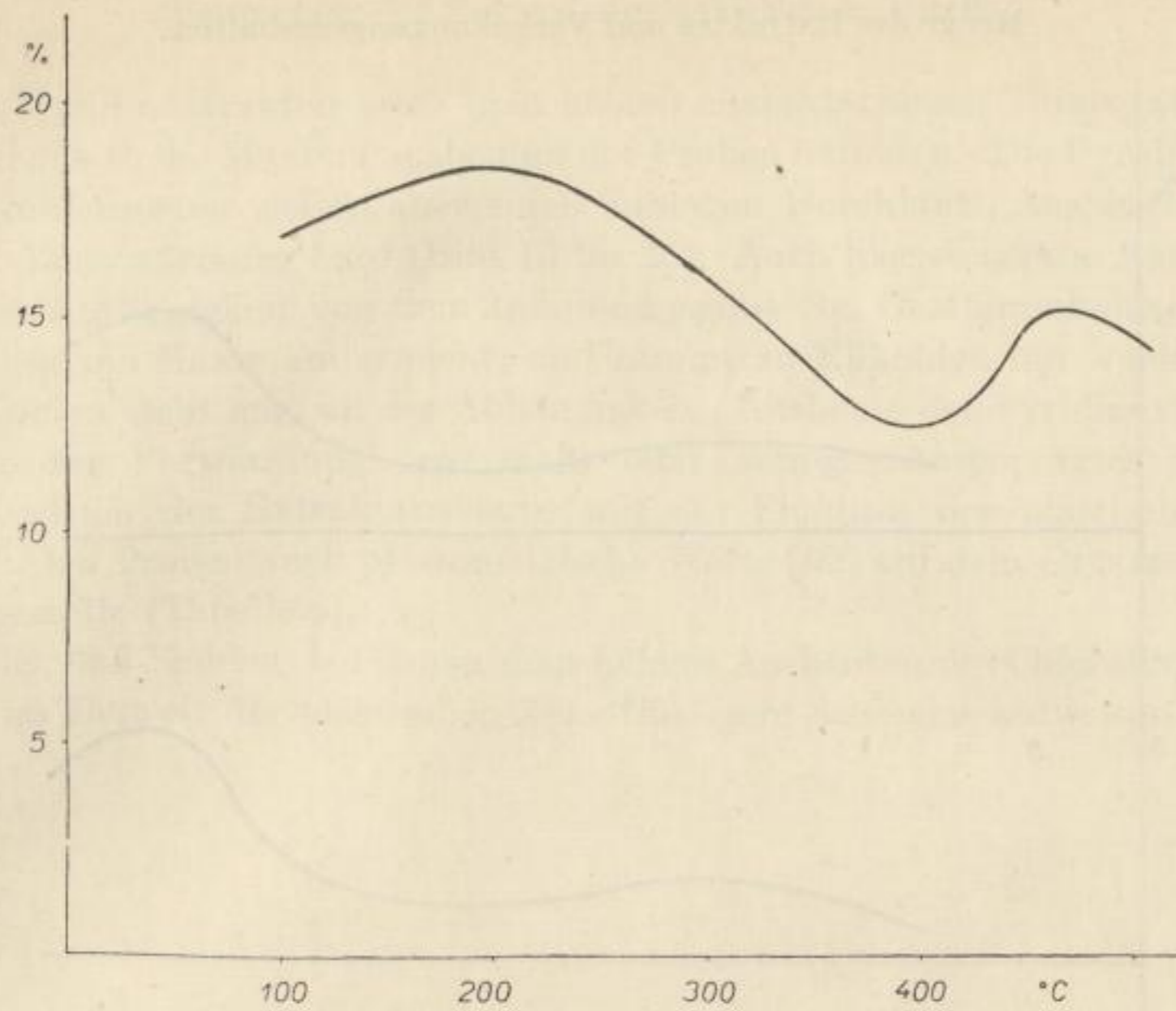


Bild 23. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Gaskohle „Zarubek“ (534) von der Temperatur der Vorwärmung

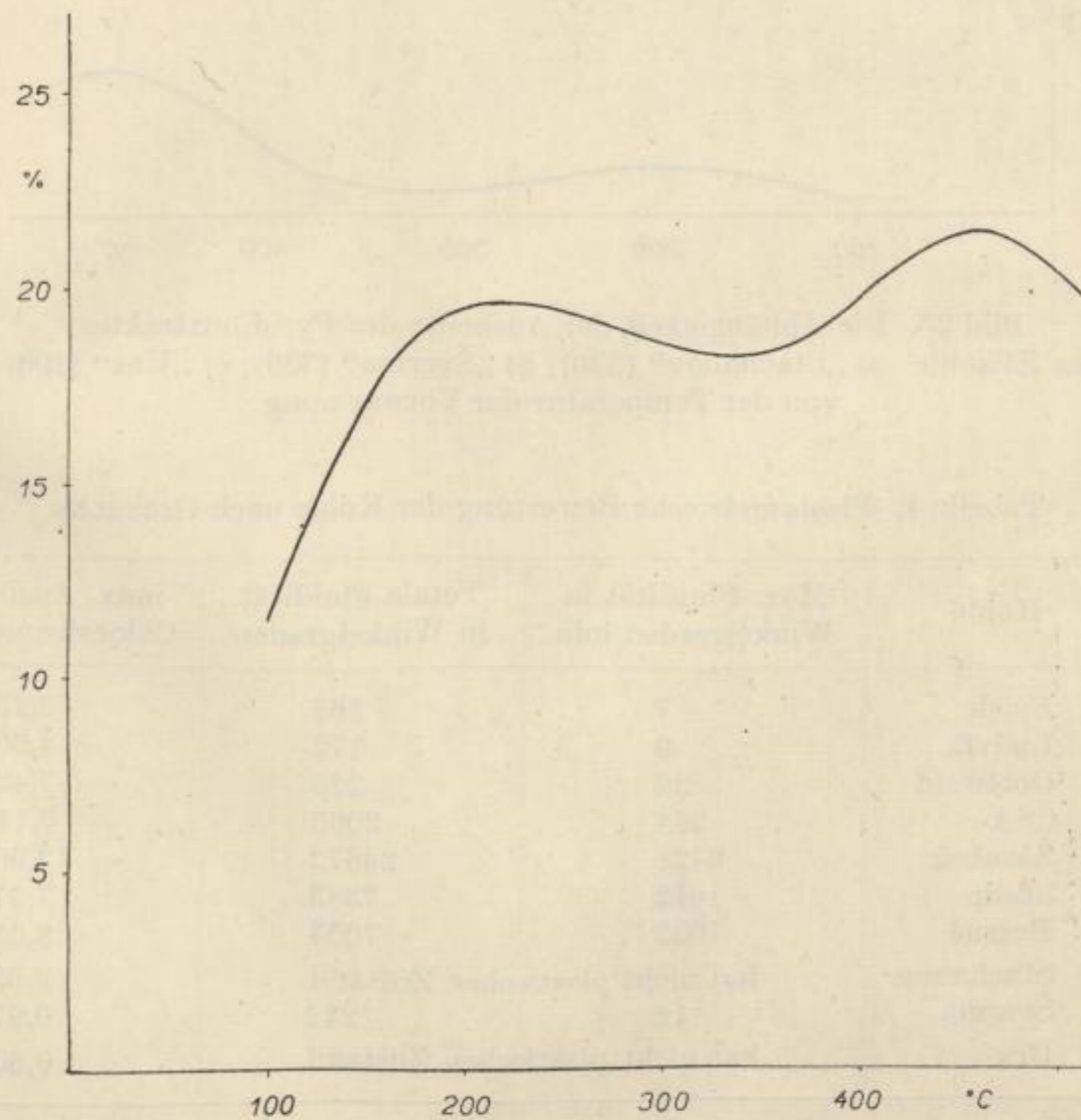


Bild 24. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus Fettkohle „Hlubina“ (434) von der Temperatur der Vorwärmung

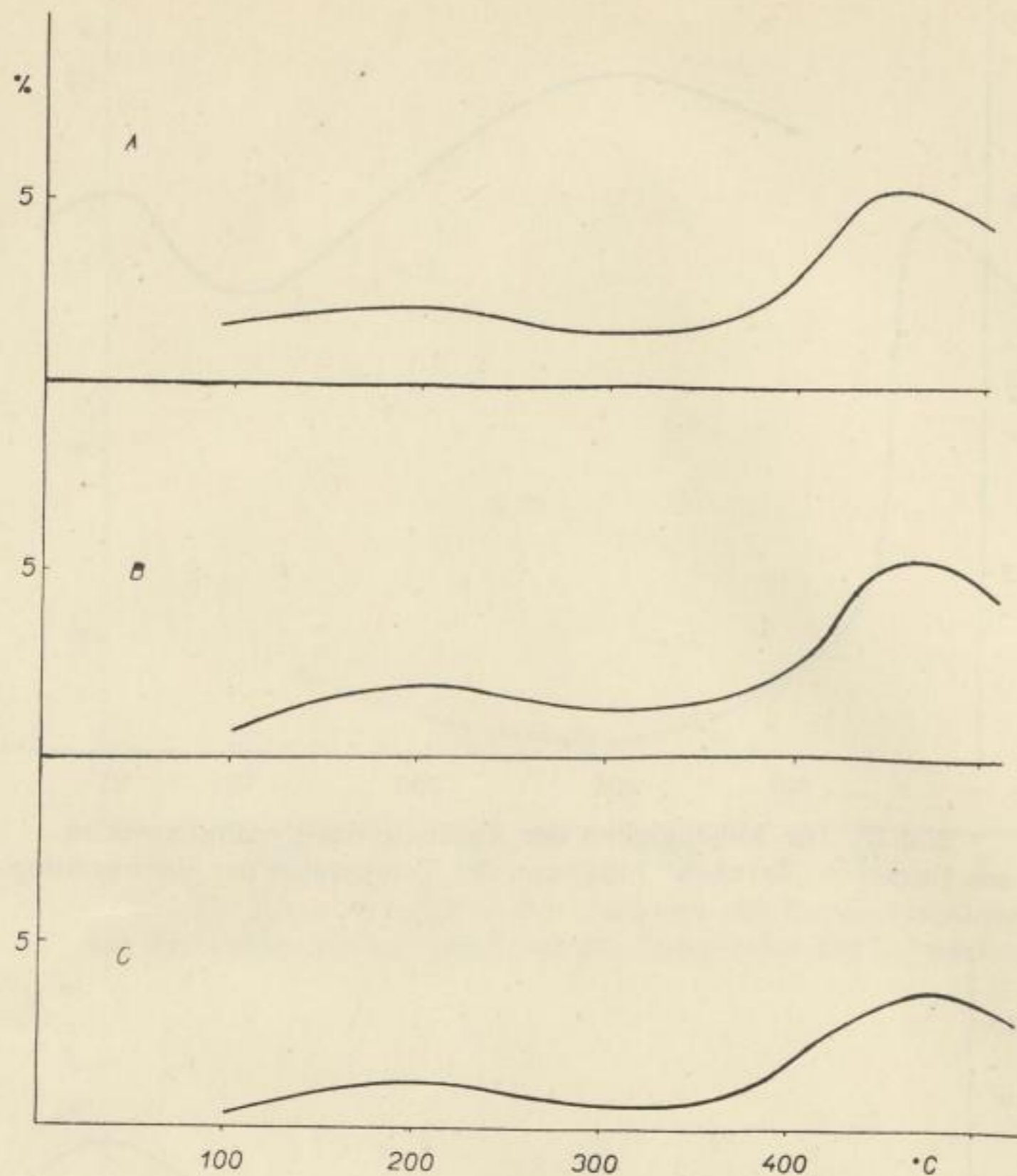


Bild 25. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Pyridinextraktes aus EBkohle a) „Stachanov“ (330); b) „Šverma“ (330); c) „Urx“ (200) von der Temperatur der Vorwärmung

Tabelle 4. Plastometrische Bewertung der Kohle nach GIESELER

Code	Kohle	Max. Fluidität in Winkelgraden/min	Totale Fluidität in Winkelgraden	max. Ausbeute des Chloroformextraktes
611	Fučík	7	165	5,15
622	Ludvík	9	172	4,30
532	Gottwald	22	225	7,43
532	ČSA	364	2005	7,11
534	Zárubek	6421	29872	12,00
434	Stalin	1012	7383	7,91
434	Bezruč	1032	7053	8,05
330	Stachanov	hat nicht plastischen Zustand		2,63
330	Šverma	12	232	0,97
200	Urx	hat nicht plastischen Zustand		0,60

Bei den Pyridinextrakten kann man keinen charakterischen Temperaturbereich finden, in dem sich die Maximalausbeuten der Proben befinden. Die Pyridinextrakte ähnlicher Kohlensorten weisen aber einen analogen Durchlauf „Ausbeute — Temperatur der Vorerwärmung“ auf (Bild 15 bis 25). Auch hier steigt die Ausbeute des Extraktes in Abhängigkeit von dem Inkohlungsgrad von Gasflammkohlen zu Fettkohlen, wo sie ein Maximum erreicht, und nimmt zu Eßkohlen hin wieder ab. Bei manchen Kohlen sieht man an der Abhängigkeit „Ausbeute des Pyridinextraktes — Temperatur der Vorwärmung“ ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum.

Zum Vergleich der Extraktausbeute mit der Fluidität der plastischen Masse, wurden bei den Proben auch plastometrische Werte [92] auf dem GIESELER-Plastometer festgestellt (Tabelle 4).

Man sieht, daß Kohlen, bei denen man höhere Ausbeuten des Chloroform-extraktes erhält, im Bereich der plastischen Zone flüssigere Schmelze aufweisen.

### Der Einfluß des extrahierbaren Anteils unbehandelter Kohle auf die Dilatation und den Blähgrad

Vergleicht man die Dilatation und den Blähgrad unbehandelter Proben mit jenen vom Primärbitumen durch Extraktion befreiten, so sieht man (Tabelle 5), daß so-

Tabelle 5  
Blähgrade und Dilatation unbehandelter und von Primärbitumen befreiter Kohle

Code	Kohle	unbehandelt			von Primärbitumen befreit		
		Blähgrad	Dilatation		Blähgrad	Dilatation	
			a	b		a	b
611	Fučík	1 ½	19	—19	1 ½	19	—17
622	Ludvík	2 ½	36	—32	1 ½	27	—27
632	Cingr	4	25	—22	1	25	—25
633	Trojice	6	35	2	3 ½	30	—30
532	Gottwald	5 ½	33	—26	1 ½	33	—33
532	ČSA	5 ¼	27	—1	1	27	—24
534	Zárubek	5 ¾	31	82	3	31	—15
434	Stalin	8 ¼	27	92	6 ½	27	—6
434	Bezruč	7 ½	27	79	6	27	—4
434	Hlubina	9	27	108	7	26	—6
330	Stachanov	5 ¼	—	—	3	—	—
330	Šverma	4 ½	—	—	1 ¾	—	—
200	Urx	—	—	—	—	—	—

wohl die Dilatation als auch der Blähgrad abnehmen. Diese Änderung war hauptsächlich bei dem Blähgrad auffallend. Bei den Fettkohlen hat sich der Blähgrad nur in geringem Maße geändert.

## Die Beurteilung der Qualität der Extrakte

### Die Strukturanalyse

Zur Beurteilung der Qualität der Extrakte wendet man die Strukturanalyse [62, 63, 64] an. Mit Rücksicht darauf, daß bei Kohlenextrakten mit höherer Aromatenkonzentration gerechnet werden muß, als nach der n-d-M Methode [65] zulässig ist, wurde die G-L-Methode angewandt, die von ihren Autoren [66] mit Erfolg für Pechfraktionen verwendet wurde, d. h. für ein Material, das den Kohlenextrakten ähnlich ist. Auch der höhere Sauerstoff- und Schwefelgehalt ist bei dieser Methode im Vergleich zu anderen Methoden der Strukturanalyse zulässig [65].

#### Theoretischer Teil

Die additiven Grundinkremente  $G$  und  $L$  wurden auf Grund des Molekulargewichtes, des Brechungsindex und der Dichte der Extrakte errechnet.

$$G = \frac{M \cdot (d - 0,8513)}{d} + 23,6, \quad (1)$$

$$L = \frac{M \cdot (n - 1,4752)}{n^2} + 4,51, \quad (2)$$

wobei

$M$  das Molekulargewicht,

$d$  die Dichte bei 20 °C,

$n$  die Brechungszahl bei 20 °C bedeuten.

Falls man Werte, die bei anderer Temperatur als 20 °C aufgenommen wurden, anwenden muß, ist es nötig, Korrekturen einzuführen.

Die Gesamtzahl der Ringe  $R_g$  erhält man aus der Gleichung:

$$R_g = 0,136 (G + g) - 0,447 (L - 1) - P. \quad (3)$$

Für die Zahl aromatischer Ringe gilt:

$$R_a = 0,597 (L - 1) - 0,090 (G + g) + W. \quad (4)$$

Hier hängt der Wert  $g$  von  $G$  folgendermaßen ab:

wenn  $G < 25,2$ , ist  $g = 0$ ,

wenn  $G > 25,2$ , ist  $g = 0,197 (G - 25,2)$ .

Der Wert  $l$  hängt von  $L$  wie folgt ab:

für  $L < 5,46$ ,  $l = 0$ ,

für  $\frac{G}{L} < 4,7$ ,  $l = 0,237 (L - 5,46) (4,62 - \frac{G}{L})$ ,

für  $\frac{G}{L} > 4,7$ ,  $l = 0,111 (L - 5,46)$ .

Die Korrekturfaktoren für den Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffinhalt ( $P$  und  $W$ ) können aus folgenden Gleichungen errechnet werden:

$$P = \frac{M \cdot S}{1930} + \frac{M \cdot N}{937} + \frac{M \cdot O}{815}, \quad (5)$$

$$W = \frac{M \cdot S}{16000} + \frac{M \cdot N}{2800} + \frac{M \cdot O}{2910}, \quad (6)$$

wobei

$M$  das Molekulargewicht,

$S$  den Schwefelinhalt [%],

$N$  den Stickstoffinhalt [%],

$O$  den Sauerstoffinhalt [%] bedeuten.

Der Inhalt ringförmig gebundener Kohlenstoffatome wird aus der Gleichung:

$$C_r = \frac{100 \cdot Rg \cdot mg}{0,0714 (M + Rg + 5Ra)} \quad (7)$$

und der Inhalt aromatisch gebundener Kohlenstoffatome aus der Gleichung

$$C_a = \frac{100 \cdot Ra \cdot mg}{0,0714 (M + Rg + 5Ra)}$$

errechnet.

Darin bedeutet

$mg$  die durchschnittliche Zahl der in einem Ring gebundenen Kohlenstoffatome.

Diese Zahl hängt von der Gesamtzahl der Ringe in dem Molekül wie folgt ab:

wenn  $Rg < 1$  ist, dann ist  $mg = 6$ ,

wenn  $Rg > 1$  ist, dann ist  $mg = 6 \frac{2 Rg - 2}{Rg}$ .

Die Zahl der naphthenischen Ringe, bzw. der Inhalt des in naphthenischen Ringen gebundenen Kohlenstoffes, wird aus den Beziehungen:

$$C_n = C_r - C_a$$

errechnet.

Den Inhalt des paraffinisch gebundenen Kohlenstoffes errechnet man aus der Gleichung:

$$C_p = 100 - C_r.$$

Die Grundlage der statistischen Methode (KREVELEN's Methode) zur Bestimmung der Struktur komplizierter organischer Stoffe [67 bis 70] ist die Voraussetzung für die Additivität von Molekularvolumen und Molekularrefraktion. Diese können durch Addition zuständiger Werte für Atome und Strukturinkremente (d. h. empirische Größen, bestimmt durch die Bindungsart der Atome) ermittelt werden.

Diese Methode wurde an einer Reihe von Proben mit verschiedenem Inkohlungsgrad nachgeprüft. Sie wurde vor allem für Kohlen ausgearbeitet, bei denen die Bestimmung des Molekulargewichtes nicht durchführbar ist. Das Molekulargewicht wird an Hand der Elementaranalyse errechnet und auf das Kohlenstoffatom bezogen.



Bei der statistischen Methode wird zur Berechnung eine ganze Reihe von Voraussetzungen herangezogen. Die einzigen Experimentalwerte sind die Elementaranalyse bzw. das spezifische Gewicht.

Durch die statistische Methode von KREVELEN kann man nur eine grobe Ansicht über den chemischen Charakter der Chloroformextrakte gewinnen. Man kann nicht die kleinen Änderungen der chemischen Struktur der Extrakte wahrnehmen, die bei der Erwärmung vorübergehend stattfinden.

### Experimenteller Teil

In Tabelle 6 sind die experimentell festgestellten Größen, die zur Berechnung der Struktur notwendig sind, angegeben.

Tabelle 6. Größen, die zur Berechnung der Struktur angewandt wurden

Code	Bezeichnung der Probe	Brechungszahl $n_{D_{20}}$	Sauerstoffgehalt %	spez. Gewicht $d_{20}$	Molekulargewicht
611	Fučík	1,67	5,84	1,117	542
622	Ludvík	1,67	5,50	1,114	530
532	Gottwald	1,72	5,80	1,128	584
532	ČSA	1,72	5,28	1,135	560
534	Zárubek	1,76	3,60	1,174	490
434	Stalin	1,77	3,65	1,176	468
434	Bezruč	1,77	3,88	1,178	484
330	Stachanov	1,77	3,50	1,178	389
330	Šverma	1,78	3,20	1,178	420
200	Urx	1,78	2,80	1,178	403

Tabelle 7. Die Zahl der Ringe im Molekül der Chloroformextrakte nicht vorgewärmter Kohlen

Code	Kohlenextrakt	$R_a$	$R_n$	$R_g$
611	Fučík	5,00	0,65	5,65
622	Ludvík	4,94	0,37	5,31
532	Gottwald	4,97	1,28	6,25
532	ČSA	5,25	1,04	6,29
534	Zárubek	4,72	2,66	7,38
434	Stalin	4,45	2,91	7,36
434	Bezruč	4,74	2,46	7,21
330	Stachanov	4,13	1,88	6,01
330	Šverma	4,28	2,35	6,63
200	Urx	4,13	2,47	6,60

$R_g$  = die Gesamtzahl der Ringe im Molekül des Extraktes,  
 $R_a$  = die Zahl der aromatischen Ringe im Molekül des Extraktes,  
 $R_n$  = die Zahl der naphthenischen Ringe im Molekül des Extraktes.

Auf Grund dieser Werte wurde die durchschnittliche Zahl aromatischer und naphthenischer Ringe im Extraktmolekül nicht vorgewärmter Kohlen errechnet (Tabelle 7). Von den Resultaten ist vor allem die Zahl der naphthenischen Ringe charakteristisch. Sie ist sehr niedrig bei Gasflamm- und Gaskohlen und steigt bei Fettkohlen, bei denen sie ihren Maximalwert erreicht. Bei Eßkohlen ist dieser Wert wieder niedriger.

In Tabelle 8 ist die prozentuale Zusammensetzung des aromatisch, naphthenisch und paraffinisch gebundenen Kohlenstoffes dieser Extrakte angeführt.

Tabelle 8. Die Zusammensetzung strukturunterschiedlich gebundenen Kohlenstoffes nicht vorgewärmter Kohlen

Code	Kohlenextrakt	$\frac{C}{H}$	$C_r$	$C_a$	$C_n$	$C_p$
611	Fučík	1,2170	60,69	53,71	6,98	39,31
622	Ludvík	1,2280	58,11	54,06	4,05	41,89
532	Gottwald	1,2716	61,49	48,89	12,60	38,51
532	ČSA	1,2828	64,72	54,04	10,68	35,28
534	Zárubek	1,2817	85,72	54,82	30,90	14,27
434	Stalin	1,4308	88,51	53,45	35,06	11,49
434	Bezruč	1,4470	84,45	52,67	31,78	15,15
330	Stachanov	1,5531	88,19	60,63	27,56	11,81
330	Šverma	1,6209	89,60	57,85	31,75	10,40
200	Urx	1,8577	92,89	58,10	34,79	7,10

- $C_r$  = ringförmig gebundener Kohlenstoff (%),  
 $C_a$  = aromatisch gebundener Kohlenstoff (%),  
 $C_n$  = naphthenisch gebundener Kohlenstoff (%),  
 $C_p$  = paraffinisch gebundener Kohlenstoff (%).

Aus den Resultaten ist weder ein kontinuierliches Ansteigen noch ein Rückgang der Aromatisierung bemerkbar. Das Gegenteil gilt von dem Gehalt an naphthenisch und paraffinisch gebundenem Kohlenstoff. Die Qualität des Bitumens scheint um so besser zu sein, je höher der Gehalt an naphthenisch gebundenem und je niedriger der Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff ist. Während bei dem Extrakt aus der Gasflammkohle Ludvík der Gehalt an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff nur 4% beträgt, steigt er bei dem Extrakt aus der Fettkohle Stalin bis auf 35%. In umgekehrter Richtung ändert sich der Gehalt an paraffinisch gebundenem Kohlenstoff. Vom Wert 42% bei dem Extrakt aus der Gasflammkohle Ludvík fällt er auf 10—15% bei den Fettkohlen. Der ringförmig gebundene Kohlenstoff steigt mit dem Inkohlungsgrad vom Wert 58% bei den Extrakten aus Gasflammkohlen bis auf 92% bei den Extrakten der Eßkohlen (Bild 26).

Zur besseren Kennzeichnung der Unterschiede im chemischen Charakter des Extraktes während der Vorwärmung wurden im weiteren Teil der Abhandlung die Änderungen in der strukturellen Zusammensetzung der Extrakte aus vorgewärmter Gasflamm- bzw. Fettkohle verglichen (Tabelle 9—12).

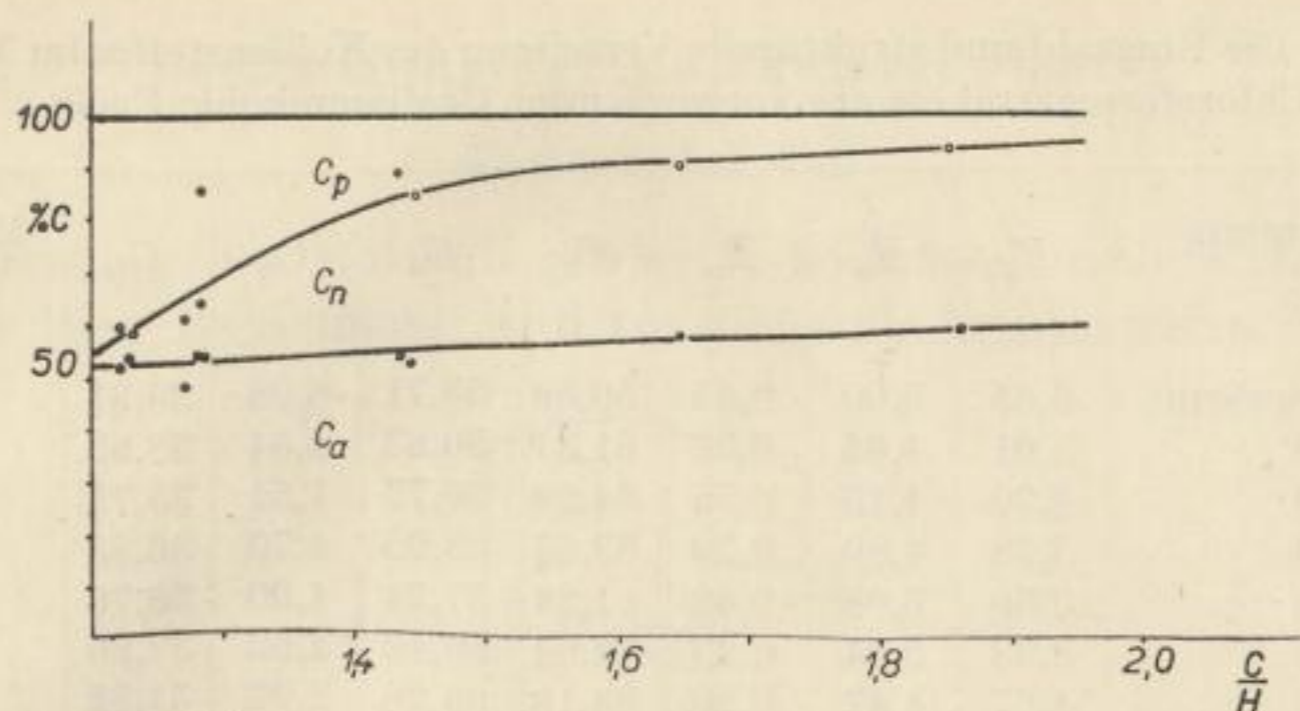


Bild 26. Die Verteilung der Kohlenstoffbindung in Chloroformextrakten nicht vorgewärmter Kohlen in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad (C/H)

Tabelle 9. Größen zur Ermittlung der Struktur der Chloroformextrakte der Fettkohle Stalin in Abhängigkeit von der Vorwärmung

Vorwärmung °C	Brechungs- zahl $n_{20}$	spez. Gewicht $d_{20}$	M Molekular- gewicht	C	H	S	N	O
nicht vorgewärmt	1,69	1,176	468	88,38	7,08	0,89	—	3,01*
200	1,69	1,171	408	88,20	7,03	1,04	—	3,73
300	1,72	1,150	387	88,02	7,00	1,19	—	2,97*
400	1,75	1,195	628	88,20	6,90	1,02	—	3,03*
430	1,77	1,231	1040	87,78	6,89	1,25	—	4,81*
460	1,77	1,245	960	87,80	6,90	1,20	—	4,60*

\* direkte Sauerstoffbestimmung

Tabelle 10. Größen zur Ermittlung der Struktur der Chloroformextrakte der Gasflammkohle Fučík

Vorwärmung °C	Brechungs- zahl $n_{20}$	spez. Gewicht $d_{20}$	M Molekular- gewicht	C	H	S	N	O
nicht vorgewärmt	1,67	1,117	542	85,20	7,87	0,90	—	5,84*
200	1,69	1,129	475	85,40	7,86	0,90	—	5,84*
300	1,68	1,139	432	85,30	7,87	0,96	—	5,87
380	1,68	1,161	479	85,20	7,50	1,06	—	6,24
405	1,70	1,166	611	85,20	7,37	1,12	—	6,82*
420	1,69	1,168	558	85,10	7,20	1,02	—	6,68
455	1,70	1,168	398	85,10	7,50	1,10	—	6,30

\* direkte Sauerstoffbestimmung

Tabelle 11. Die Ringzahl und strukturelle Verteilung des Kohlenstoffes im Molekül des Chloroformextraktes aus vorgewärmter Gasflammkohle Fučík

Vorwärmung °C	$R_g$	$R_a$	$R_n$	$C_r$	$C_a$	$C_n$	$C_p$	Molekular- gewicht
nicht vorgewärmt	5,65	5,00	0,65	60,69	53,71	6,98	39,31	542
200	5,01	4,64	0,37	61,37	56,83	4,54	38,63	475
300	4,70	4,15	0,55	64,28	56,77	7,51	35,71	432
380	5,28	4,89	0,39	63,65	58,95	4,70	36,35	479
405	6,50	6,08	0,42	61,24	57,24	4,00	38,76	611
420	5,99	5,74	0,25	62,04	59,42	2,62	37,96	588
455	4,67	4,47	0,20	68,18	65,26	2,92	31,82	398

Tabelle 12. Die Ringzahl und strukturelle Verteilung des Kohlenstoffes im Molekül des Chloroformextraktes aus vorgewärmter Fettkohle Stalin

Vorwärmung °C	$R_g$	$R_a$	$R_n$	$C_r$	$C_a$	$C_n$	$C_p$	Molekular- gewicht
nicht vorgewärmt	7,36	4,44	2,92	88,52	53,46	35,06	11,48	468
200	6,16	3,63	2,53	86,35	50,87	35,48	13,65	408
300	5,71	3,63	2,08	84,68	53,83	30,85	15,32	387
400	9,72	6,25	3,47	85,61	55,15	30,46	14,39	628
430	16,32	9,91	6,41	85,22	51,73	33,48	14,78	1040
460	13,15	10,46	2,69	74,62	59,32	15,30	25,38	960

Wie aus den in den Tabellen 11 und 12 angeführten Resultaten ersichtlich ist, wächst bei der Fettkohle Stalin mit steigender Temperatur die Gesamttringzahl im Molekül des Extraktes bis zur Temperatur der Maximalausbeute, um danach wieder zu sinken. Bei der Gasflammkohle Fučík ist diese Tendenz nicht zu beobachten (Tabelle 11 bzw. 12, Spalte 2). In der strukturellen Verteilung des Kohlenstoffes im Molekül ist bei der Fettkohle Stalin ein Anwachsen des aromatisch gebundenen Kohlenstoffes (Tabelle 12, Spalte 6) zu bemerken. Bezüglich des naphthenisch gebundenen Kohlenstoffes erfolgt ein Rückgang bei der Temperatur nach dem plastischen Zustand. Die Extrakte aus der auf eine niedrige Temperatur vorgewärmten Gasflammkohle Fučík besitzen einen niedrigeren Gehalt an zyklisch gebundenem Kohlenstoff als die aus der Fettkohle Stalin. Zur Zyklisierung bei den Extrakten aus der Gasflammkohle kommt es erst bei der hinter dem plastischen Zustand liegenden Temperatur. Der Gehalt an aromatisch gebundenem Kohlenstoff in den Extrakten beider Kohlenarten ist im wesentlichen der gleiche.

Zur Berechnung der Strukturzusammensetzung nach der *G-L*-Methode wurde die Bestimmung des Molekulargewichtes, der Brechungszahl und der Dichte nötig. Die Methoden zur Bestimmung dieser Werte bei den Extrakten mußten zu diesem Zweck modifiziert werden.

## Bestimmung des Molekulargewichtes

*Theoretischer Teil*

Die Bestimmung des Molekulargewichtes hochmolekularer Extrakte ist sehr schwierig. Zu ihrer Bestimmung wird vor allem die kryoskopische Methode ange-

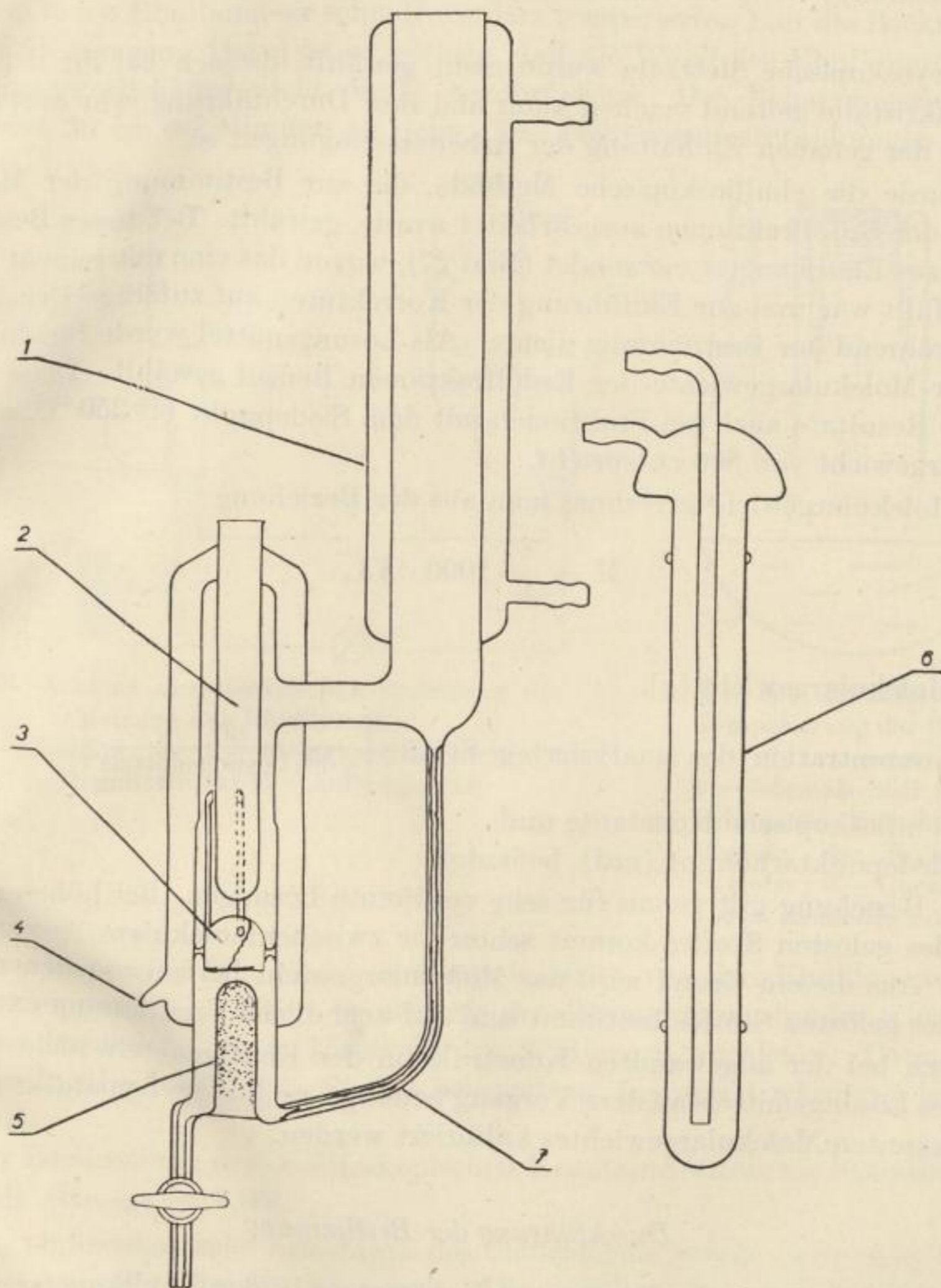


Bild 27. 1 — offener Kühler, 2 — mit Quecksilber gefülltes Gefäß zum Einlegen des Beckmannthermometers; 3 — Thermosiphon; 4 — evakuierter Isoliermantel; 5 — von der Innenseite elektrisch beheizte, versinterte Einschweißung („heißer Finger“); 6 — Einhängekühler (wird in den offenen Kühler eingehängt); 7 — Verbindungskapillare

wandt. Mit dieser Methode wurde das Molekulargewicht des Petroleumätherextraktes (Ölbitumen) in der Größe von 310—420 [71], des Pyridinextraktes in der Größe von 560—617 [72] und des Anilin- und Phenolextraktes in der Größe von 200—400 [73] bestimmt.

Mit der Methode des Diffusionskoeffizienten [74 bis 77] wurde das durchschnittliche Molekulargewicht der Chloroformextrakte in der Größe von 870—1170 bestimmt.

Die kryoskopische Methode wurde nicht gewählt, da sich bei ihr der Einfluß der Mischkristalle geltend machen kann und ihre Durchführung sehr anspruchsvoll bezüglich der genauen Einhaltung der Arbeitsbedingungen ist.

Es wurde die ebullioskopische Methode, die zur Bestimmung der Molekulargewichte der Erdölfractionen ausgearbeitet wurde, gewählt. Bei dieser Bestimmung wurden zwei Ebulliometer verwendet (Bild 27), wovon das eine mit reinem Lösungsmittel gefüllt war und zur Einführung der Korrekturen auf zufällige Druckschwankungen während der Bestimmung diente. Als Lösungsmittel wurde für die Bestimmung der Molekulargewichte der Erdölfractionen Benzol gewählt. Diese Methode gibt gute Resultate auch bei Fractionen mit dem Siedepunkt bis 250 °C, was einem Molekulargewicht von 800 entspricht.

Das Molekulargewicht errechnet man aus der Beziehung:

$$M = \frac{c}{\Delta t} \cdot 1000 \cdot Ke,$$

wobei

$M$  das Molekulargewicht [g],

$c$  die Konzentration des analysierten Stoffes  $\left[ \frac{g}{g \text{ des Lösungsmittels}} \right]$ ,

$Ke$  die ebullioskopische Konstante und

$\Delta t$  die Siedepunkterhöhung [grad] bedeuten.

Diese Beziehung gilt genau für sehr verdünnte Lösungen. Bei höherer Konzentration des gelösten Stoffes kommt schon die zwischenmolekulare Assoziation zur Geltung. Aus diesem Grund wird das Molekulargewicht bei verschiedener Konzentration des gelösten Stoffes bestimmt und auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

Da sich bei der angewandten Konstruktion des Ebulliometers nicht die ganze Menge des Lösungsmittels an dem Vorgang beteiligt, mußte die Apparatur mit einem Stoff bekannten Molekulargewichtes kalibriert werden.

#### *Durchführung der Bestimmung*

Zur Gewährleistung der konstanten Erwärmung beider Ebulliometer wurde die elektrische Heizung nach dem Schema in Bild 28 geschaltet. Die Wasserdampfkondensation aus der Luft wurde dadurch vermieden, daß durch den Kühler der Ebulliometer das auf eine über dem Taupunkt der Umgebung liegende Temperatur temperierte Wasser aus dem Ultrathermostaten gepumpt wurde. Der Einfluß der Glasausdehnung von Quecksilberbehältern der Beckmannthermometer wurde da-

durch eliminiert, daß die Thermometer fortwährend auf der Siedetemperatur des angewandten Lösungsmittels in dem auf Bild 29 dargestellten Thermostatengefäß gehalten wurden.

Bei der Messung wurden die Ebulliometer mit einer bekannten Menge des Lösungsmittels so weit gefüllt, daß beim Sieden die Flüssigkeit nicht in den Raum unter dem Kühler mitgerissen werden konnte. Nach dem 5 Minuten dauernden Sieden wurden in die Ebulliometer schnell aus dem temperierten Bad die Beckmannthermometer übertragen. Dabei ist es wichtig, daß die Wand des Ebulliometers von dem Thermometerbehälter nicht direkt berührt wird. Der Beharrungszustand wurde während 30 bis 45 Minuten erreicht. Die Temperaturschwankungen waren dabei

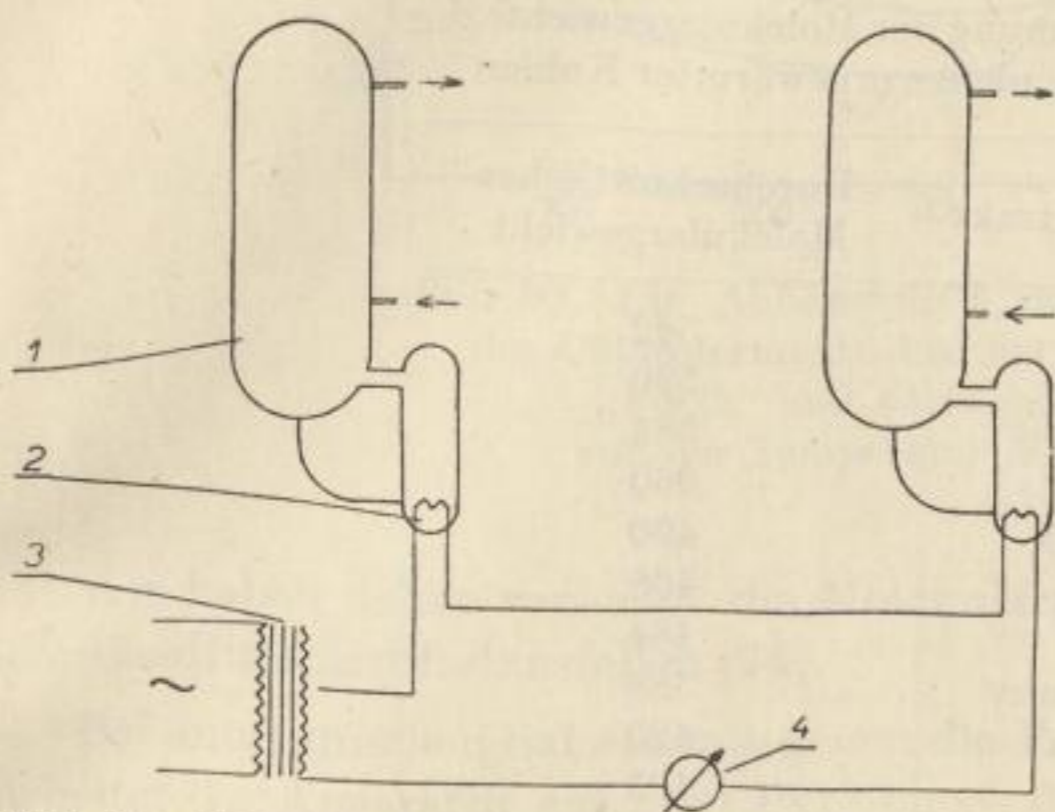


Bild 28. Schema der elektrischen Schaltung der Heizung der Ebulliometer

1 — Ebulliometer; 2 — elektrische Heizung;  
3 — Reguliertrafo; 4 — Amperemeter

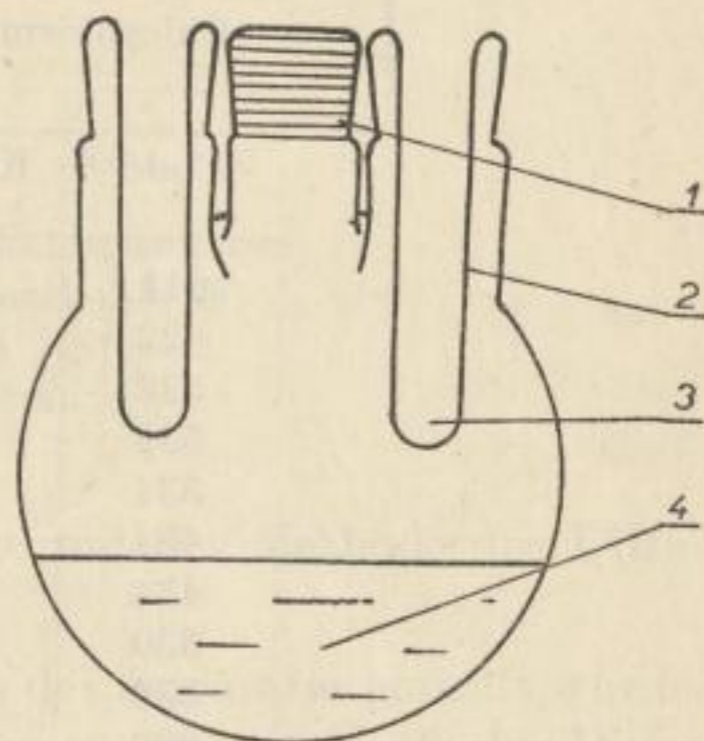


Bild 29. Thermostatengefäß zur Temperierung der Beckmannthermometer

1 — Normalschliff für den Rückkühler; 2 — Einschweißungen zur Haltung der Beckmannthermometer; 3 — Quecksilberbad; 4 — siedendes Lösungsmittel

kleiner als  $\pm 0,002$  °C. Nachher wurde in einen von den Ebulliometern die erste Zugabe eingeworfen. Nach Erreichung des Beharrungszustandes wurde die Temperatur dreimal in einem Intervall von 2 Minuten abgelesen. Dann wurde eine weitere Zugabe des gleichen Stoffes beigegeben. Insgesamt wurden 4 bis 5 Zugaben gewählt.

Zur Bestimmung der ebullioskopischen Konstante wurde als Standard Naphtalin gewählt ( $K_{e_{\text{CHCl}_3}} = 3,66$ ).

Die ebullioskopische Konstante des Chloroforms wurde mit reinen Stoffen vom Molekulargewicht um 300 überprüft. Die erzielten Resultate sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Unter Anwendung der gefundenen ebullioskopischen Konstante wurden dann die Molekulargewichte der Chloroformextrakte gemessen (Tabelle 14).

Die Molekulargewichte der Chloroformextrakte aus nicht vorgewärmten Kohlen fallen mit fortschreitender Inkohlung ab.

Tabelle 13. Molekulargewichte verschiedener organischer Stoffe bestimmt mit angewandter ebul. Methode

Angewandter Stoff	Molekulargewicht		Relativfehler %
	theoretisch	gefunden	
1,5difenylpendatien (1,4)-on(3)	234,28	243,4	+3,89
Bicyklononandiontetramethylester	384,33	392,5	+2,12
1,1;4,4Tetrafenylbutadien (1,3)	358,45	366,7	+2,30
2,4,6Trinitrophenol	229,11	231,4	+1,00

Tabelle 14. Die Bestimmung der Molekulargewichte der Chloroformextrakte nicht vorgewärmter Kohlen

Code	Kohlenextrakt	Durchschnittliches Molekulargewicht
611	Fučík	542
622	Ludvík	530
532	Gottwald	584
532	ČSA	560
534	Zárubek	490
434	Stalin	468
434	Bezruč	484
330	Stachanov	389
330	Šverma	420
200	Urx	403

Aus der Tabelle 15 geht hervor, daß das Molekulargewicht mit der Vorwärmung wächst und seinen Maximalwert bei der Temperatur der Maximalausbeute erreicht (Bild 30). Dabei übertrifft der Wert bei der Fettkohle den bei der Gasflammkohle beträchtlich.

Tabelle 15. Die Bestimmung der Molekulargewichte vorgewärmter Kohlen

Fučík Temperatur der Vorwärmung	Molekulargewicht	Stalin Temperatur der Vorwärmung	Molekulargewicht
unvorgewärmt	542	unvorgewärmt	468
200	475	200	408
300	432	300	387
380	479	—	—
405	611	400	628
420	558	430	1040
455	398	460	960

Die Applikation der ebullioskopischen Methode auf Pyridinextrakte war nicht erfolgreich, weil der Pyridinextrakt in Pyridin wieder nicht restlos löslich war. Nach dem Eintragen der Zugabe wurde der Beharrungszustand nicht erreicht.



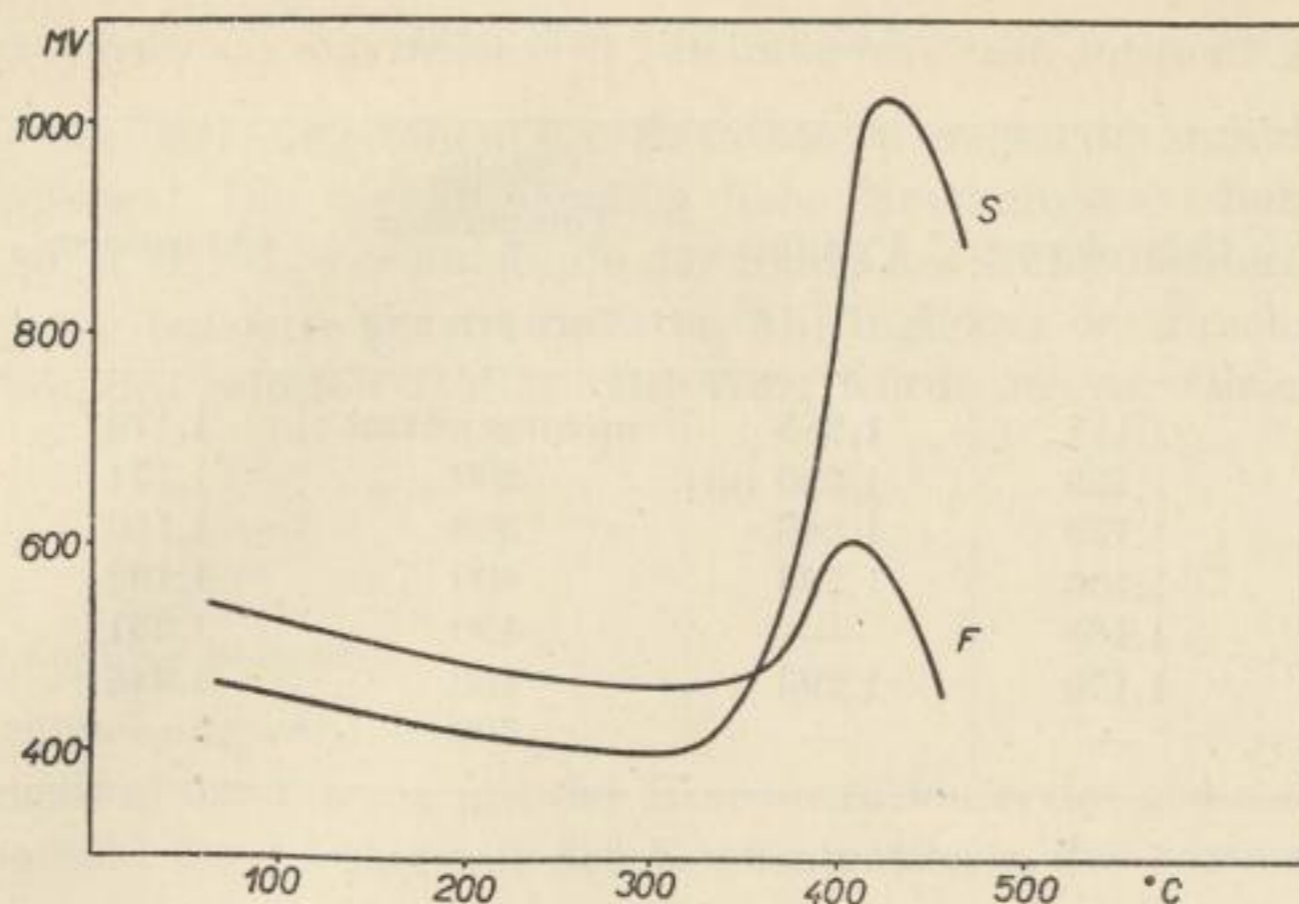


Bild 30. Die Abhängigkeit des Molekulargewichtes der Chloroformextrakte der Gasflammkohle (F) „Fučík“ und Fettkohle „Stalin“ (S) von der Temperatur der Vorwärmung

Wir haben daher versucht, die Molekulargewichte mit der Methode des Diffusionskoeffizienten festzustellen [74].

Bei anorganischen Salzen, mit denen die Funktion des Apparates geprüft wurde, arbeitet die Apparatur gut. Bei Pyridinextrakten kam es aber im Laufe der Diffusion wegen Ausscheidung unlöslicher Produkte zur Verstopfung der Fritte, so daß nach 30 Stunden die Diffusionsgeschwindigkeit schon unbedeutend war.

Die Grundlage der Methode des Diffusionskoeffizienten besteht darin, daß sich die Durchlässigkeit der Fritte und damit das Konzentrationsgefälle während der Messung nicht ändert. Diese Bedingung wurde bei den Pyridinextrakten nicht erfüllt. Die Resultate der Messungen waren daher nicht reproduzierbar.

Tabelle 16. Spez. Gewichte der Chloroform- und Pyridinextrakte

Code	Kohlenextrakt	Chloroform	Pyridin
611	Fučík	1,117	1,285
622	Ludvík	1,114	1,285
532	Gottwald	1,128	1,286
532	ČSA	1,135	1,287
534	Zárubek	1,174	1,287
434	Stalin	1,176	1,286
434	Bezruč	1,178	1,285
330	Stachanov	1,178	1,285
330	Šverma	1,178	1,283
200	Urx	1,178	1,285

Tabelle 17. Spez. Gewichte der Chloroform- und Pyridinextrakte aus vorgewärmten Kohlen

Fučík Temperatur der Vorwärmung	Chloroform	Pyridin	Stalin Temperatur der Vorwärmung	Chloroform	Pyridin
unvorgewärmt	1,117	1,285	unvorgewärmt	1,176	1,286
200	1,129	1,280	200	1,171	1,280
300	1,139	1,268	300	1,150	1,260
405	1,166	1,293	400	1,195	1,250
420	1,168	—	430	1,231	1,262
455	1,170	1,293	460	1,245	—
—	—	—	500	—	1,268

## Messung des spezifischen Gewichtes des Extraktes

Die Messung der Pyridin- und Chloroformextrakte wurde pyknometrisch unter Anwendung von Methanol durchgeführt. Die Resultate sind in den Tabellen 16 und 17 angegeben.

Bei den Chloroformextrakten nicht vorgewärmter Kohlen steigt  $d_{20}$  mit dem Inkohlungsgrad. Die Abhängigkeit des spez. Gewichtes des Extraktes von der Vor-

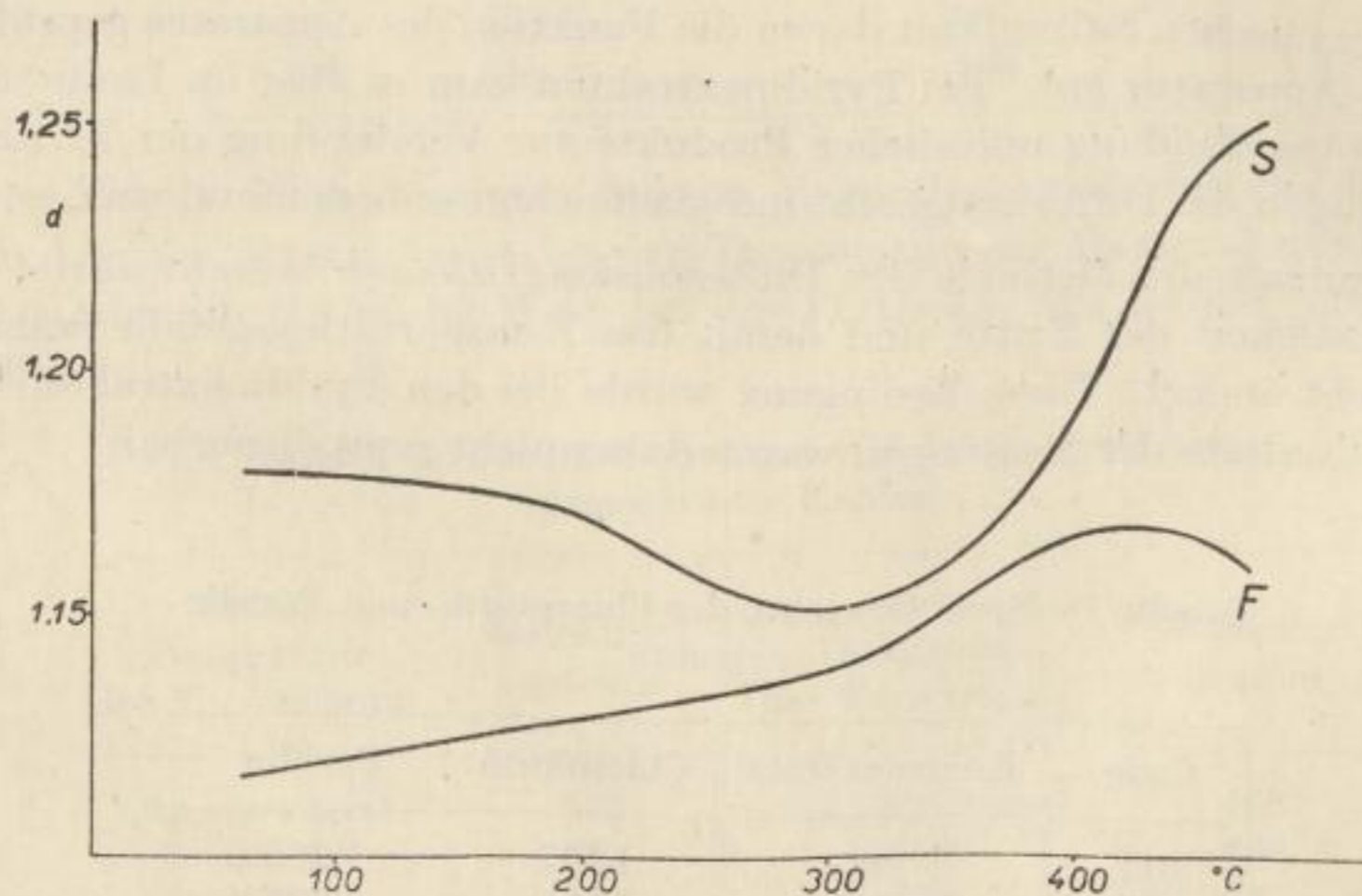


Bild 31. Die Abhängigkeit des spez. Gewichtes des Chloroformextraktes aus der Gasflammkohle „Fučík“ (F) und der Fettkohle „Stalin“ (S) von der Temperatur der Vorwärmung

wärmung bei der gut bzw. schlecht backenden Kohle ist auf Bild 31 dargestellt. Man sieht, daß bei der gut backenden Kohle Stalin ein Minimum bei 300 °C erscheint. Dieses Minimum existiert nicht bei der schlecht backenden Kohle.

## Die Brechungszahl

Die Messung der Brechungszahlen der Extrakte ist wegen der dunklen Farbe der Extrakte kompliziert. Die verhältnismäßig hohe Brechungszahl hatte den Wert von 1,63 bis 1,80, d. h., sie war am Ende der Skala des ABBÉ-Refraktometers.

Die Bestimmung bassierte auf der linearen Abhängigkeit der Brechungszahl von der Konzentration des gelösten Stoffes. Ihr Wert wurde aus der Gleichung

$$n = \frac{n_2 - n_1}{c_2 - c_1} \cdot 100 + n_0$$

errechnet.

In dieser Gleichung bedeutet:

$n$  die gesuchte Brechungszahl,

$n_1$  die Brechungszahl der Lösung mit der Konzentration  $c_1$  des gemessenen Stoffes,

$n_2$  die Brechungszahl der Lösung mit der Konzentration  $c_2$  des gemessenen Stoffes und

$n_0$  die Brechungszahl des reinen Lösungsmittels.

Da der lineare Durchlauf der Abhängigkeit Brechungszahl-Konzentration der Lösung nicht streng eingehalten wird, wurde in der angeführten Gleichung statt der Brechungszahl des reinen Lösungsmittels der mittels eines Standardes von ähnlicher Brechungszahl wie die Extrakte auf Null extrapolierte Wert angewandt. Als Standard wurde Monobromnaphthalin und als Lösungsmittel Pyridin gewählt.

Die Brechungszahl des Bromnaphthalins  $n_D^{20} = 1,659$ ,  
des reinen Pyridins  $n_D^{20} = 1,509$ .

Konzentration	Brechungszahl	
des $C_{10}H_7Br$ :	der Lösung:	$n_0 = 1,659 - \frac{(1,550 - 1,520) \cdot 100}{35,970 - 10,393} = 1,542$
$c_1 = 10,393$ ,	$n_1 = 1,520$ ,	
$c_2 = 35,970$ .	$n_2 = 1,550$ .	

Zur Bestimmung der Brechungszahlen in der Pyridinlösung wurde daher folgende Gleichung angewandt:

$$n = \frac{n_2 - n_1}{c_2 - c_1} \cdot 100 + 1,542.$$

Tabelle 18. Vergleich der Brechungszahlbestimmung nach der Methode minimaler Abweichung mit der Interpolationsmethode

Brechungszahl mit der Methode minimaler Abweichung	Brechungszahl nach der Interpolationsmethode
1,77	1,765
1,77	1,771
1,69	1,685
1,68	1,680
1,68	1,679
1,69	1,685

Die Richtigkeit dieses Verfahrens wurde mit der Methode der minimalen Abweichung überprüft.

Aus der Tabelle 18 geht eine gute Übereinstimmung beider Methoden hervor. Die Interpolationsmethode wurde daher wegen ihrer geringeren Mühsamkeit zur Bestimmung der Brechungszahlen der Chloroformextrakte angewandt.

Wie aus Tabelle 19 zu sehen ist, steigt die Brechungszahl nicht vorgewärmter Kohlen mit dem Inkohlungsgrad an.

Tabelle 19. Brechungszahlen der Chloroformextrakte nicht vorgewärmter Kohlen

Code	Kohlenextrakt	Brechungs- zahl
611	Fučík	1,67
622	Ludvík	1,67
532	Gottwald	1,72
532	ČSA	1,72
534	Zárubek	1,76
434	Stalin	1,77
434	Bezruč	1,77
330	Stachonow	1,77
330	Šverma	1,78
200	Urx	1,78

Wie aus Tabelle 20 zu sehen ist, bleibt die Brechungszahl während der Vorwärmung ziemlich konstant.

Tabelle 20. Die Brechungszahlen der Chloroformextrakte vorgewärmter Kohlen

Gasflammkohle Fučík		Kokskohle Stalin	
Temperatur der Vorwärmung	Brechungs- index	Temperatur der Vorwärmung	Brechungs- index
unvorgewärmt	1,67	unvorgewärmt	1,77
200	1,69	200	1,69
300	1,68	300	1,72
405	1,70	400	1,75
420	1,70	430	1,77
455	1,63	460	1,77

### Bestimmung saurer Sauerstoffgruppen

Um den Einfluß saurer Sauerstoffgruppen auf die Qualität des Kohlenextraktes verfolgen zu können, wurde ihre Bestimmung mittels potentiometrischer Titration in wasserfreiem Lösungsmittel angewandt [78 bis 87].

Die Änderungen des Potentials bei der Titration sind durch zwei Platinelektroden angezeigt, von denen sich die eine in titrierter Lösung und die andere in ausfließendem Titer befand.

Die Apparatur, die von BROOKS und MAHLER [78], [79] beschrieben wurde, ist kompliziert und die Manipulation damit umständlich. Es wurde daher eine automatische Mikrobürette von 10 ml Inhalt angewandt, deren Ende mit einer Kapillare verlängert wurde, so daß es in die titrierte Lösung hineinragte. Durch den Gummistöpsel wurde auch die Platinelektrode eingesteckt, die sich in der gleichen Höhe, wie die Mündung der Kapillare befand. Die zweite Platinelektrode wurde in die verlängerte Kapillare eingeschmolzen. Das Schema der Apparatur ist aus Bild 32 zu sehen.

Das Potentialgefälle zwischen den Elektroden wurde mit einem elektronischen  $p_H$ -Meter gemessen. Die Lösung wurde während der Titration durch ein mit festem Natriumhydroxyd gefülltes Trocknungsröhrchen vor dem Eintritt von Luftfeuchtigkeit geschützt.

Als Meßflüssigkeit [80] wurde 0,2 *n* Natriummethylat in Benzol angewandt. Sie wurde wie folgt vorbereitet: ca. 4,5 g Natrium wurden mit wasserfreiem Methanol abgespült und sofort in 20 ml Methanol unter intensiver Außenkühlung gelöst. Nach Beendigung der Reaktion des Natriums mit Methanol wurde die Lösung auf 1000 ml mit vollkommen trockenem Benzol aufgefüllt. Der Faktor Na-Methylat-Lösung wurde durch Titration der Benzoesäure in Pyridin bestimmt.

Es wurden 0,2 bis 0,4 g Kohle bzw. 0,1 bis 0,2 g Extrakt eingewogen. Danach wurde Pyridin zugesetzt, und nach der Lösung des Extraktes bzw. nach Vervollendung der Kohleextraktion wurde titriert.

Es wurde festgestellt, daß zur vollkommenen Kohleextraktion eine Zeit von 8 Stunden ausreicht. Bei längerem Stehen stieg der Gehalt an sauren Gruppen nicht mehr.

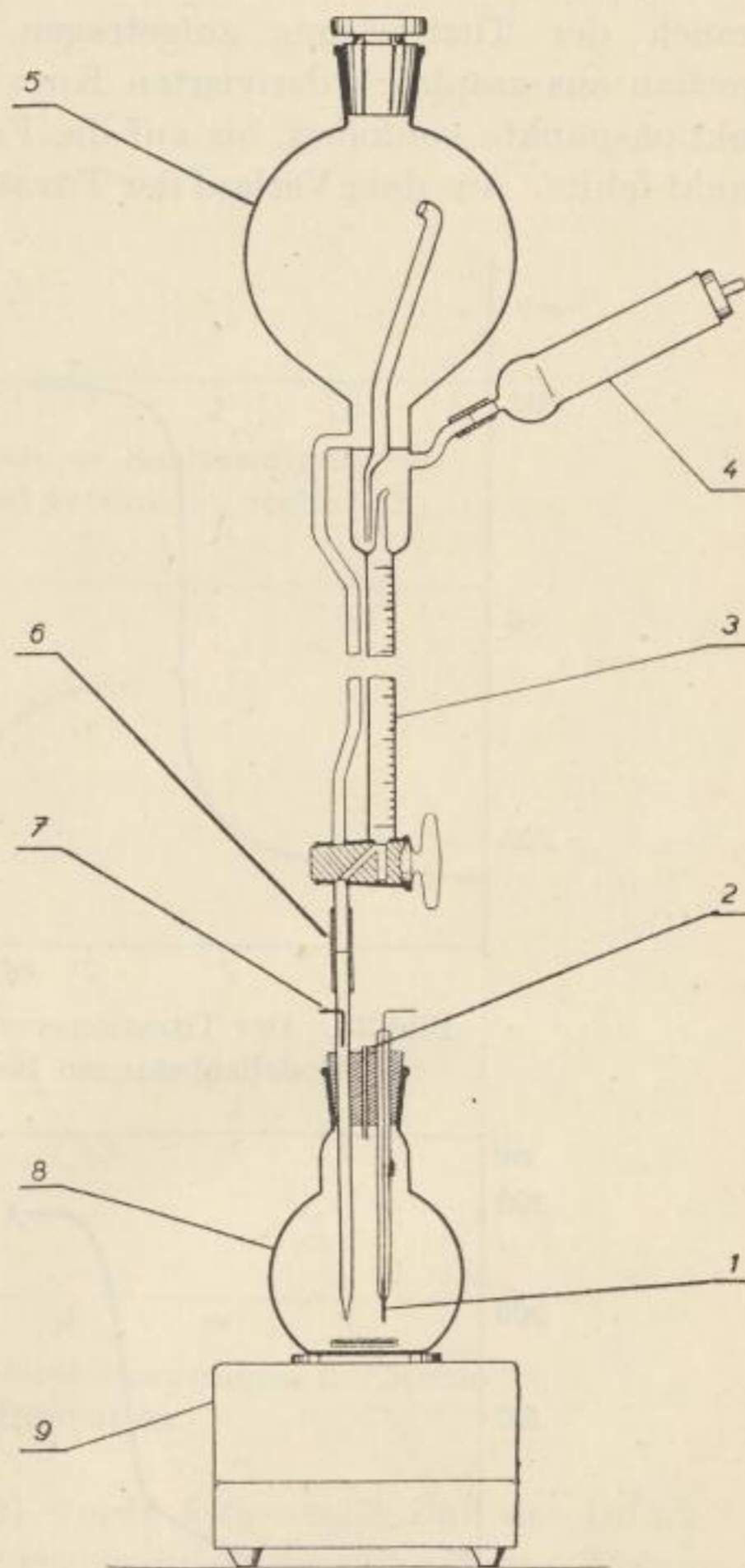


Bild 32. Apparatur zur Bestimmung saurer Sauerstoffgruppen in wasserfreien Lösungsmitteln

1 — Indikationselektrode (minus); 2 — Kapillare; 3 — Mikrobürette; 4 — Trocknungsröhr; 5 — Vorratsgefäß der Titrierlösung; 6 — Gummischlauch; 7 — Referenzelektrode (plus); 8 — Titrationsgefäß; 9 — magnetischer Rührer

Nachteilig war eine allmähliche Elektrodeninaktivierung, die sich durch allmähliche Verkleinerung der Potentialänderungen bemerkbar machte. Eine effektive Gegenmaßnahme war ein gründliches Reinigen der negativen Elektrode vor jeder Messung. Zur Inaktivierung kam es nicht mehr, wenn die Elektroden [82] umgekehrt eingeschaltet wurden. Die Potentialänderung bewegte sich um 350 bis 500 mV. Die ermittelten Potentialwerte wurden in Abhängigkeit vom Verbrauch der Titrierlösung aufgetragen. Die Ermittlung der Inflektionspunkte geschah aus graphisch derivierten Kurven. Bei allen Messungen wurden zwei Inflektionspunkte gefunden, bis auf die Fettkohle Stalin, wo der zweite Inflektionspunkt fehlte. Aus dem Verlauf der Titrationskurven von Modellsubstanzen (Benzoe-

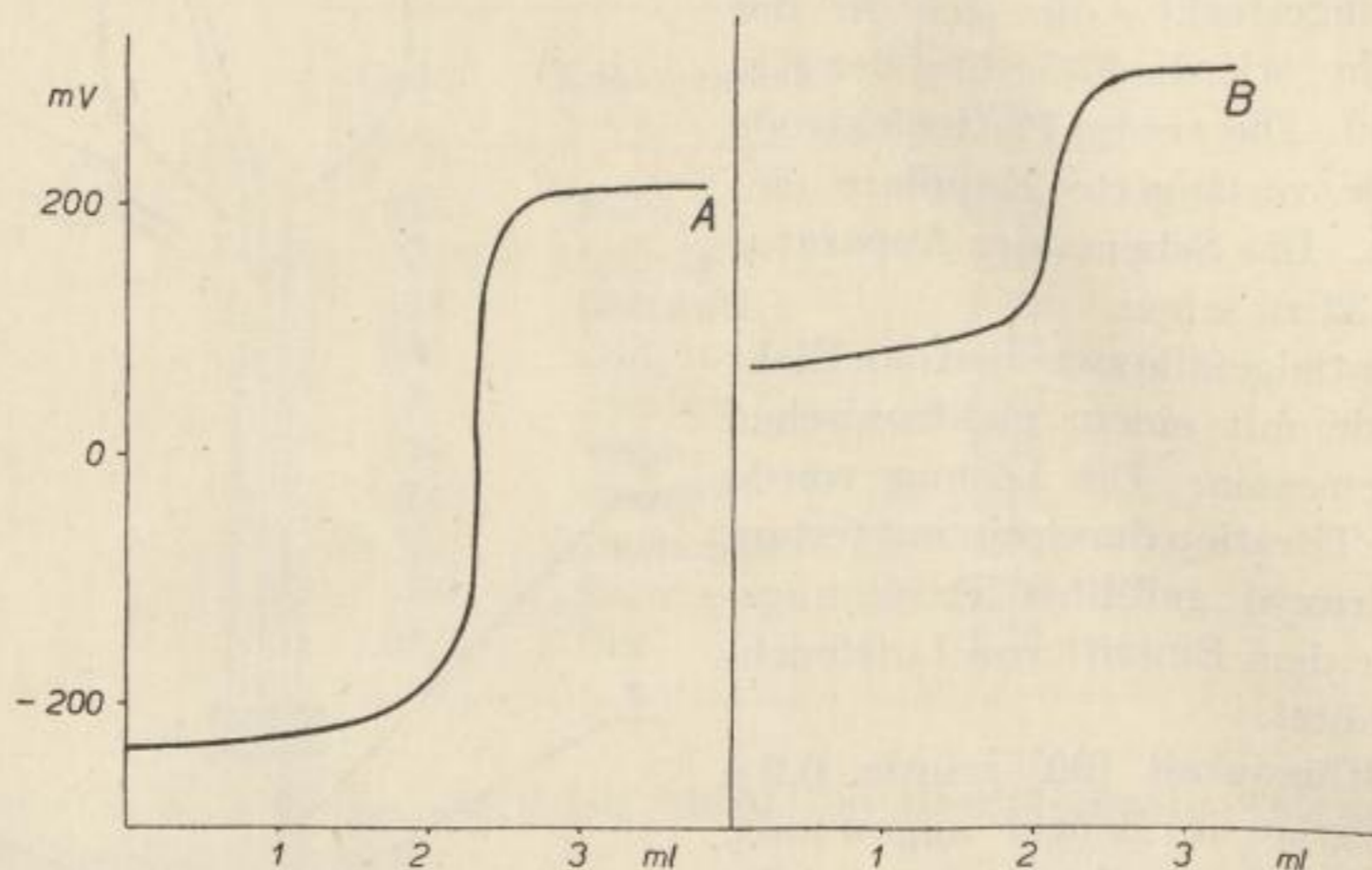


Bild 33. Der Titrationsverlauf saurer Sauerstoffgruppen in Modellsubstanzen Benzoesäure (A), Phenol (B).

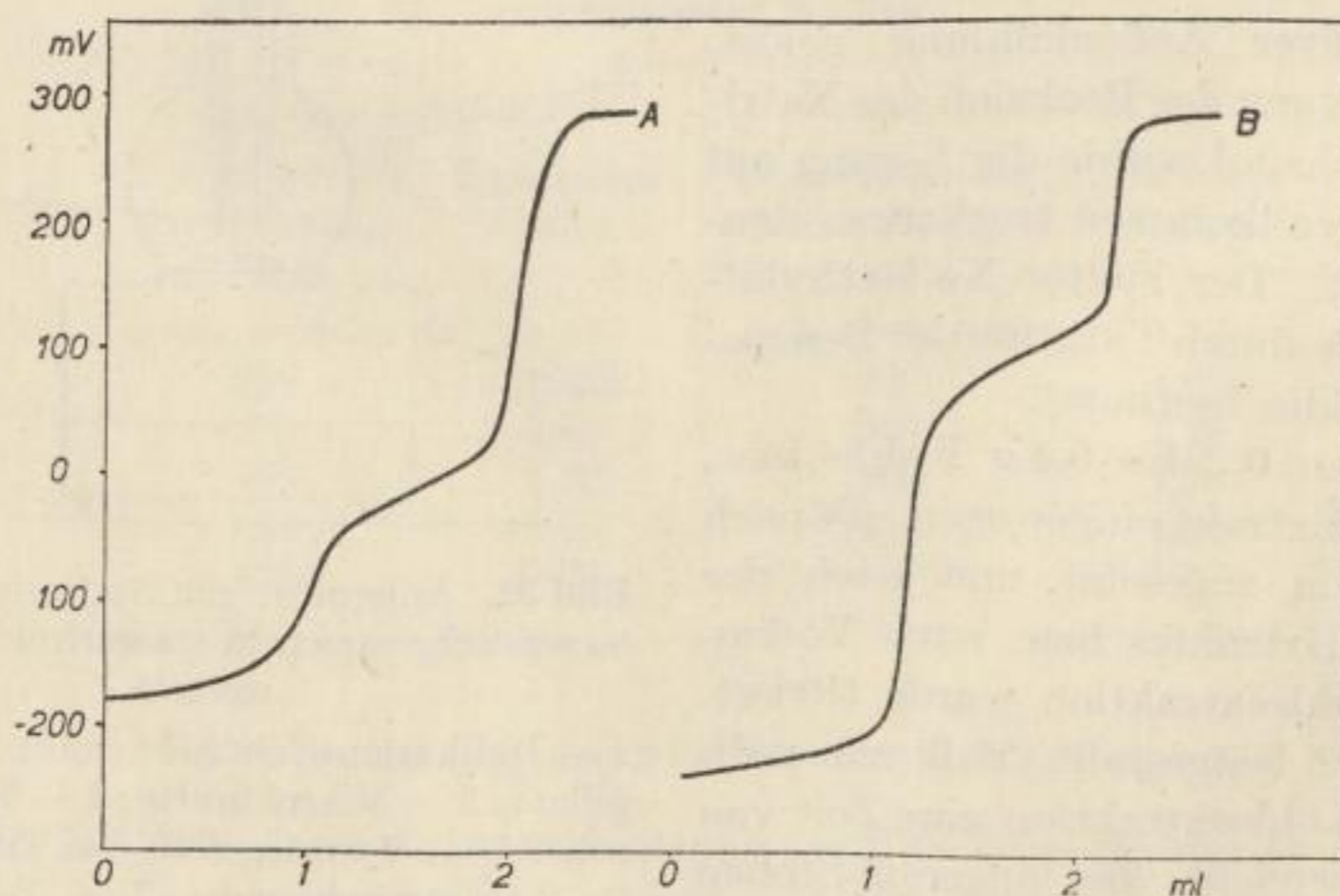


Bild 34. Der Titrationsverlauf saurer Sauerstoffgruppen in Modellsubstanzen Salicylsäure (A) p-Oxybenzoesäure (B)

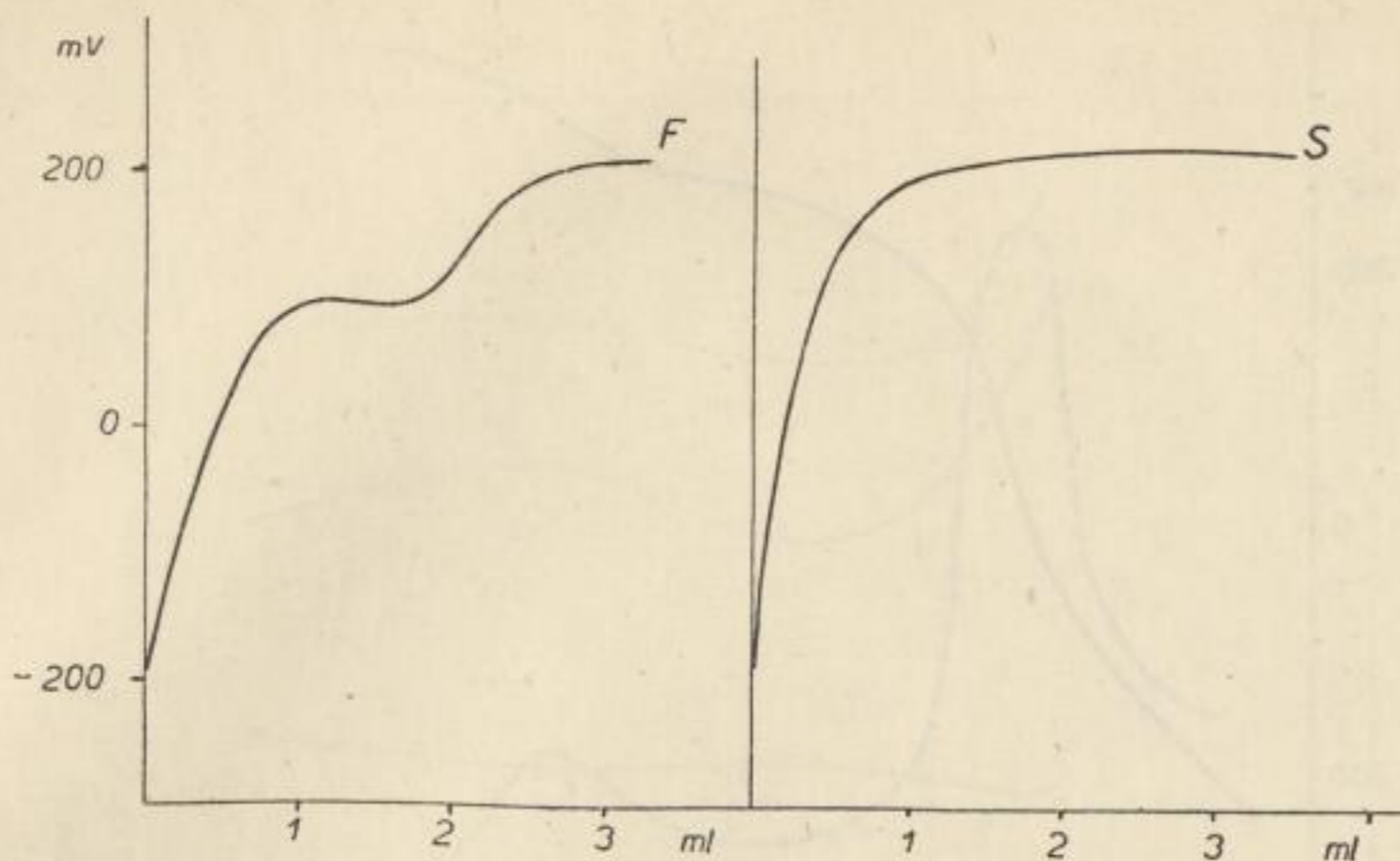


Bild 35. Der Titrationsdurchlauf saurer Sauerstoffgruppen in Gasflammkohle „Fučik“ (A) und Fettkohle „Stalin“ (B)

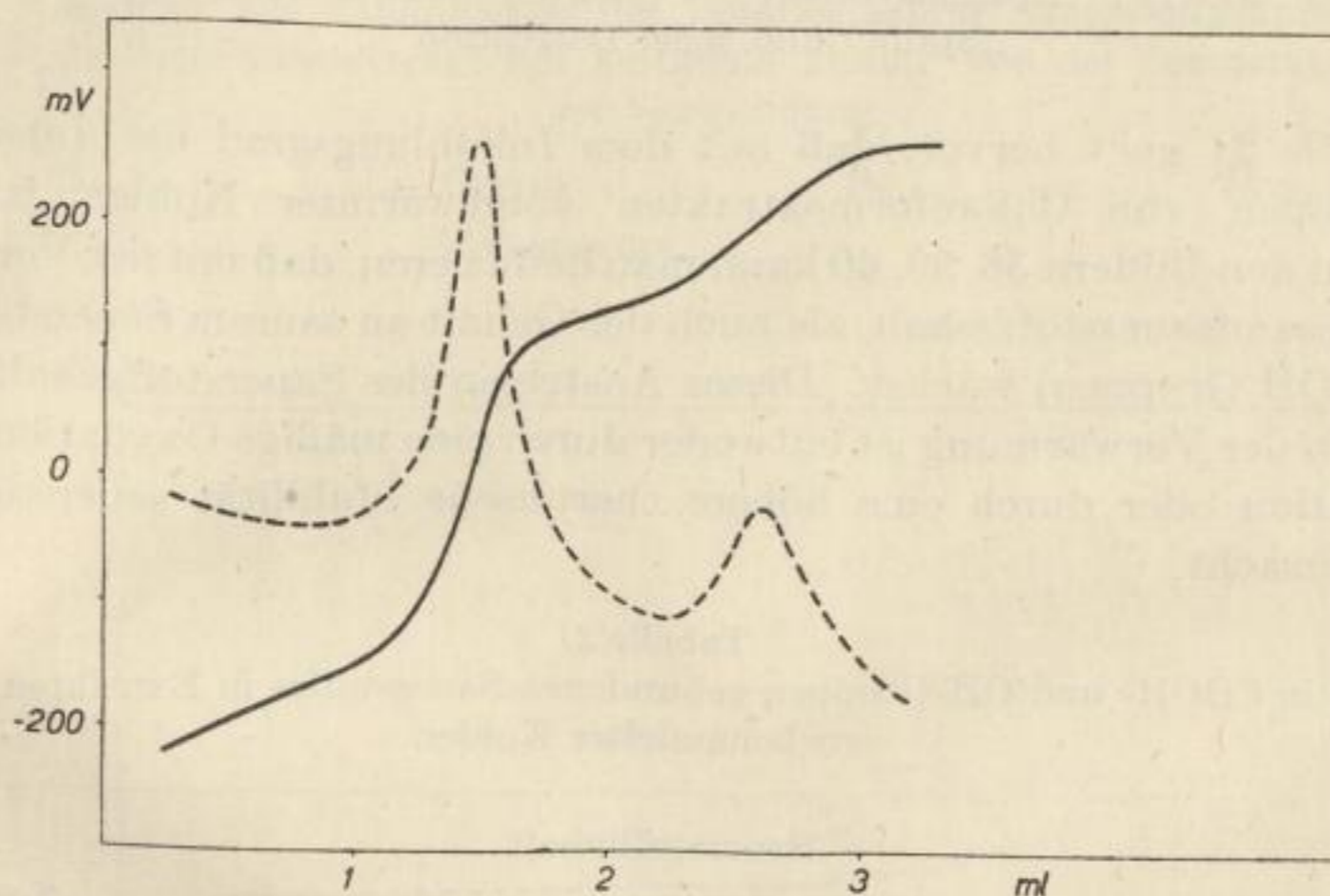


Bild 36. Der Titrationsverlauf des Chloroformextraktes der Kohle „Fučik“ und seine Derivation

säure, Phenol, p-Oxybenzoesäure, Salicylsäure) wurde festgestellt, daß der Inflektionspunkt mit niedrigerem Potential den Karboxylgruppen, der mit höherem Potential den Hydroxylgruppen entspricht.

Bei Proben mit dem ersten Inflektionspunkt zu nahe am Anfang wurde eine bekannte Menge Benzoesäure zugesetzt, um ihn weiter vom Anfang zu verschieben und besser identifizieren zu können.

Auf Bild 33 ist der Titrationsverlauf der Benzoesäure und des Phenols und auf Bild 34 der der Salicyl- und p-Oxybenzoesäure klargestellt. Bild 35 zeigt den Titrationsverlauf der Kohle Fučik bzw. Stalin und Bild 36 und 37 den, der aus diesen Kohlen gewonnenen Extrakte.

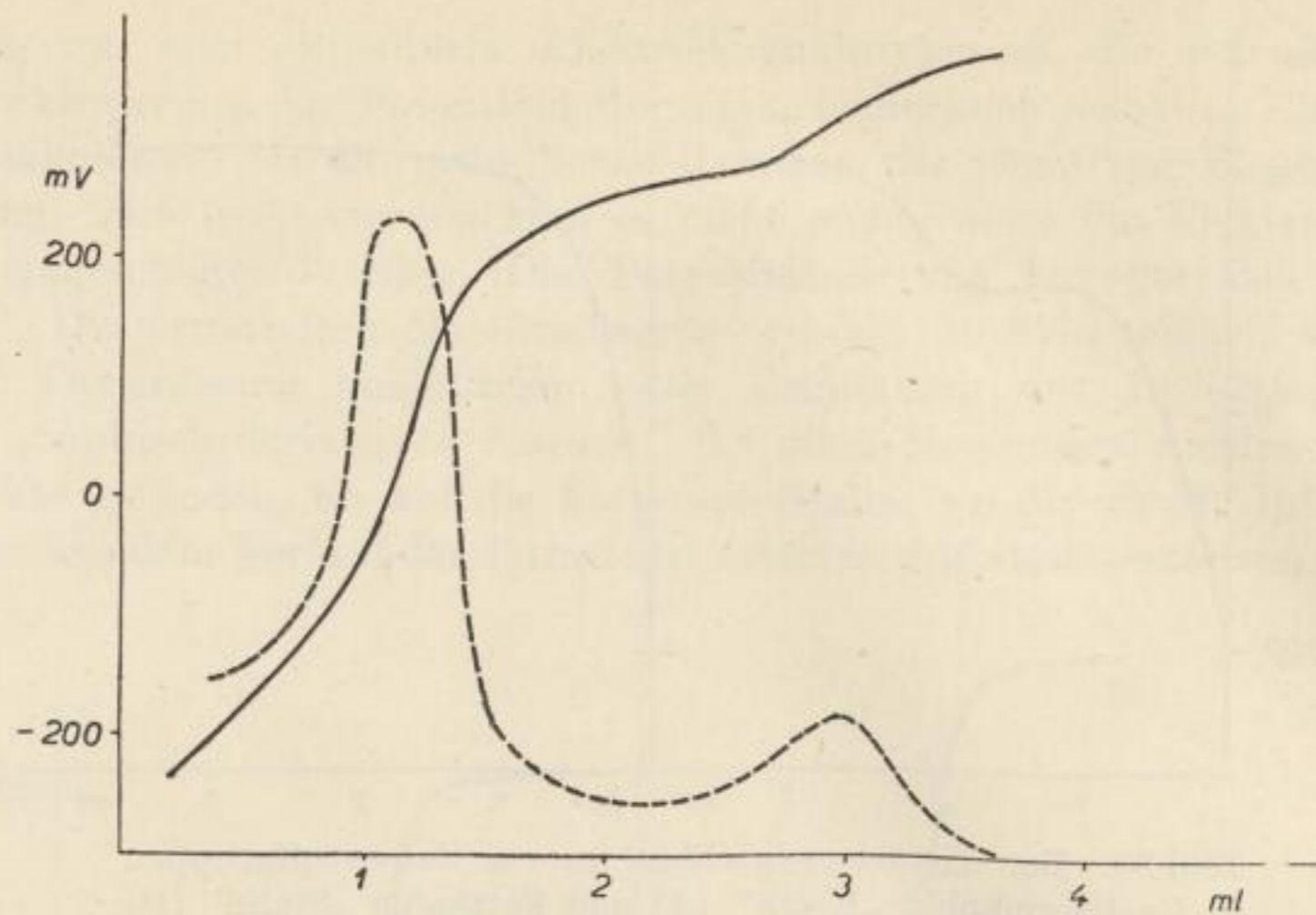


Bild 37. Der Titrationsverlauf des Chloroformextraktes der Kohle „Stalin“ und seine Derivation

Aus Tabelle 21 geht hervor, daß mit dem Inkohlungsgrad der Inhalt saurer Sauerstoffgruppen von Chloroformextrakten vorgewärmter Kohlen fällt. Aus Tabelle 22 und den Bildern 38, 39, 40 kann man deduzieren, daß mit der Vorwärmung sowohl der Gesamtsauerstoffgehalt als auch der Gehalt an saurem Sauerstoff (davon vor allem in OH-Gruppen) wächst. Dieses Ansteigen des Sauerstoffgehaltes in Abhängigkeit von der Vorwärmung ist entweder durch eine mäßige Oxydation während der Manipulation oder durch eine höhere thermische Stabilität sauerstoffhaltiger Gruppen verursacht.

Tabelle 21

Der Inhalt des in COOH- und OH-Gruppen gebundenen Sauerstoffes in Extrakten thermisch vorbehandelter Kohlen

Code	Kohlen- extrakt	Sauerstoffinhalt			Temperatur der Vorwärmung
		in COOH-Gruppen %	in OH-Gruppen %	in COOH- + OH-Gruppen %	
611	Fučík	0,55	2,50	3,05	450
622	Ludvík	0,52	3,70	4,22	420
532	Gottwald	0,23	2,10	2,33	450
532	ČSA	0,47	2,62	3,09	440
534	Zárubek	0,20	2,45	2,65	430
434	Stalin	0,49	0,92	1,41	430
434	Bezruč	0,40	1,10	1,50	440
330	Stachanov	0,44	0,00	0,44	440
330	Šverma	0,30	0,00	0,30	440
200	Urx	0,23	0,00	0,23	440



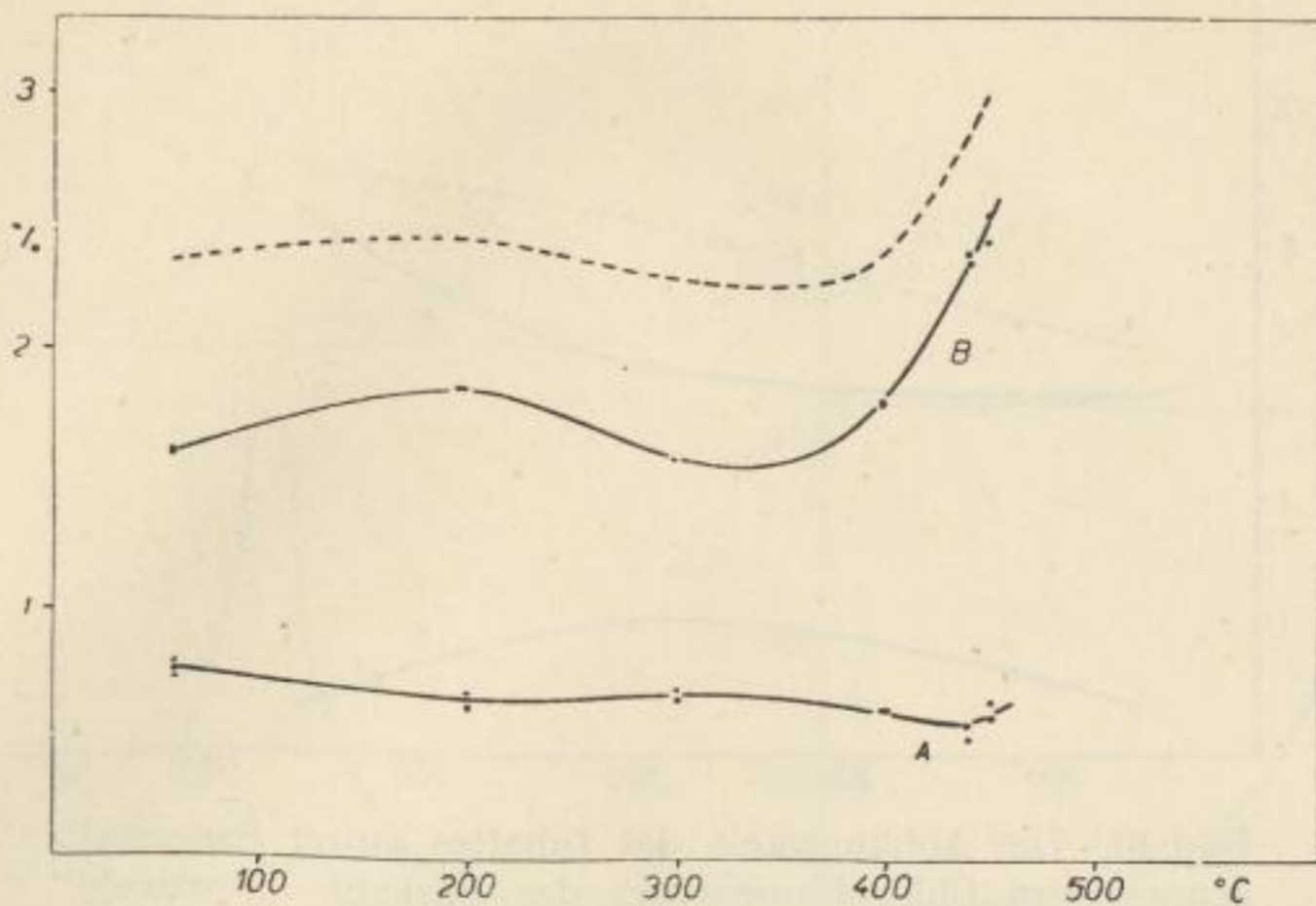


Bild 38. Die Abhängigkeit des Inhaltes saurer Sauerstoffgruppen im Chloroformextrakt der Fettkohle „Stalin“ von der Temperatur der Vorwärmung

A \_\_\_\_\_  $O_{COOH}$                       B \_\_\_\_\_  $O_{OH}$   
 - - - - -  $O_{COOH} + OH$

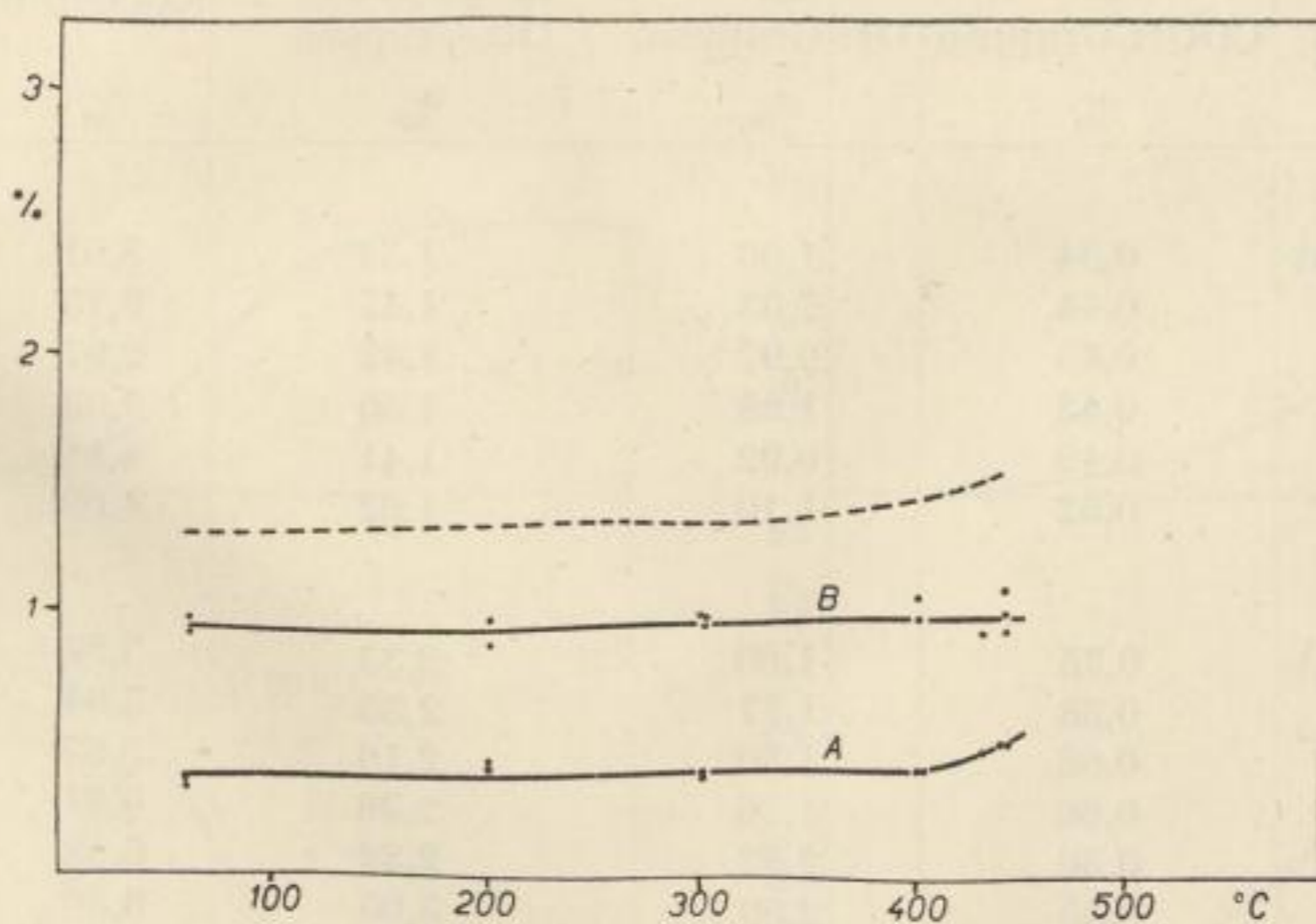


Bild 39. Die Abhängigkeit des Inhaltes saurer Sauerstoffgruppen im Chloroformextrakt der Gasflamkohle „Fučík“ von der Temperatur der Vorwärmung

A \_\_\_\_\_  $O_{COOH}$                       B \_\_\_\_\_  $O_{OH}$   
 - - - - -  $O_{COOH} + OH$

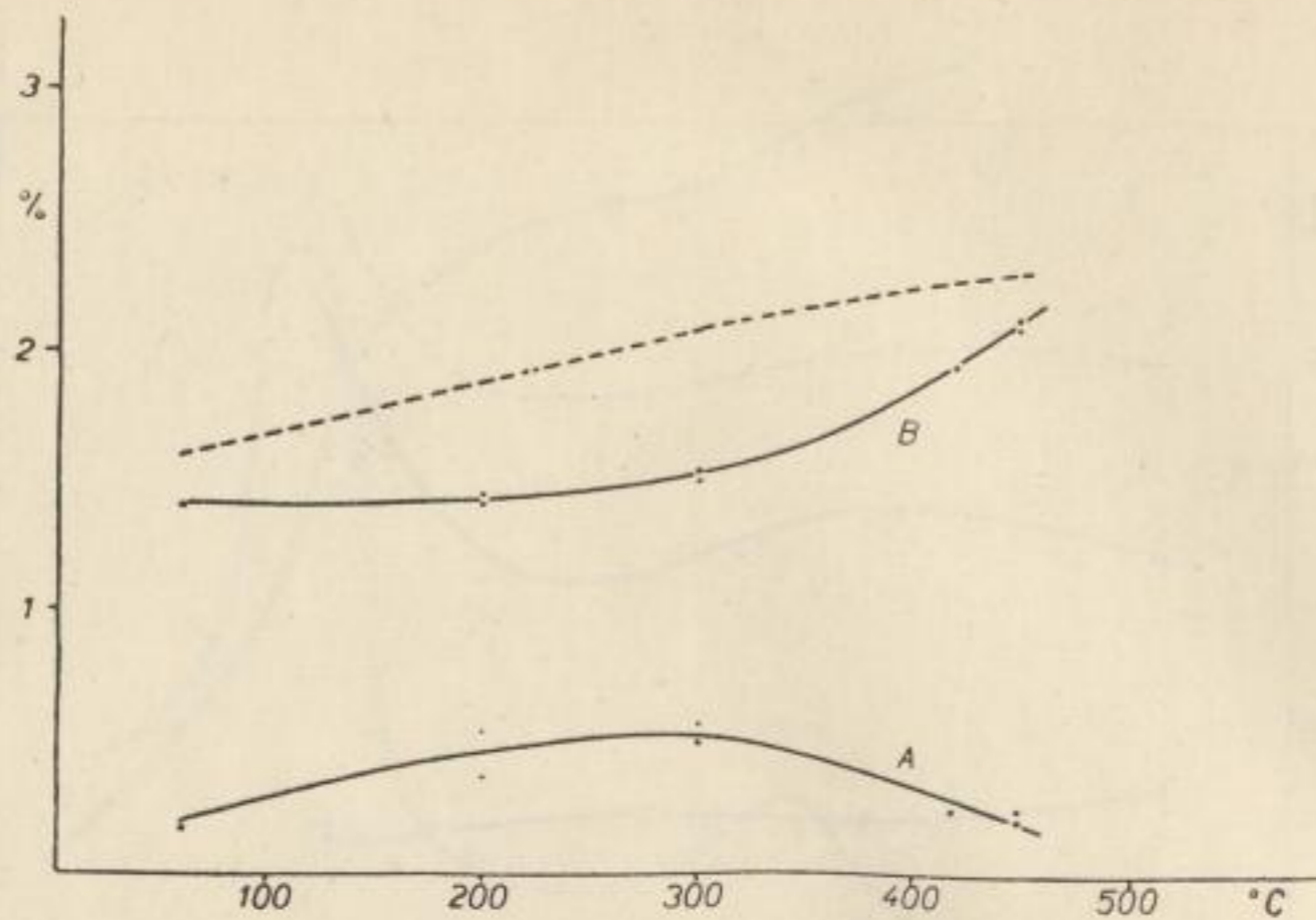


Bild 40. Die Abhängigkeit des Inhaltes saurer Sauerstoffgruppen im Chloroformextrakt der Gaskohle „Gottwald“ von der Temperatur der Vorwärmung

Tabelle 22

Der Inhalt des in COOH- und OH-Gruppen gebundenen Sauerstoffes in Kohlenextrakten der auf verschiedene Temperatur vorgewärmten Kohlen

Temperatur der Vorwärmung	Sauerstoffinhalt			Gesamt-Sauerstoff %	Anteil sauren Sauerstoffes von der Gesamtmenge %
	in COOH-Gruppen %	in OH-Gruppen %	in COOH-+ OH-Gruppen %		
Stalin unvorgewärmt	0,34	1,00	1,34	3,01	44,5
200	0,44	1,03	1,47	3,73	39,4
300	0,45	0,97	1,42	2,97	47,8
400	0,42	1,08	1,50	3,03	49,5
430	0,49	0,92	1,41	4,81	29,3
440	0,52	1,10	1,62	4,60	35,2
Fučík unvorgewärmt	0,75	1,60	2,35	5,84	40,5
200	0,58	1,77	2,35	5,84	40,2
300	0,66	1,50	2,16	5,87	39,1
400	0,60	1,76	2,36	6,81	34,7
440	0,50	2,32	2,82	6,68	42,2
450	0,55	2,50	3,05	6,30	48,2
Gottwald unvorgewärmt	0,13	1,40	1,53	5,80	26,4
200	0,45	1,42	1,87	—	—
300	0,55	1,50	2,05	—	—
420	0,20	2,06	2,26	—	—
450	0,23	2,10	2,33	—	—

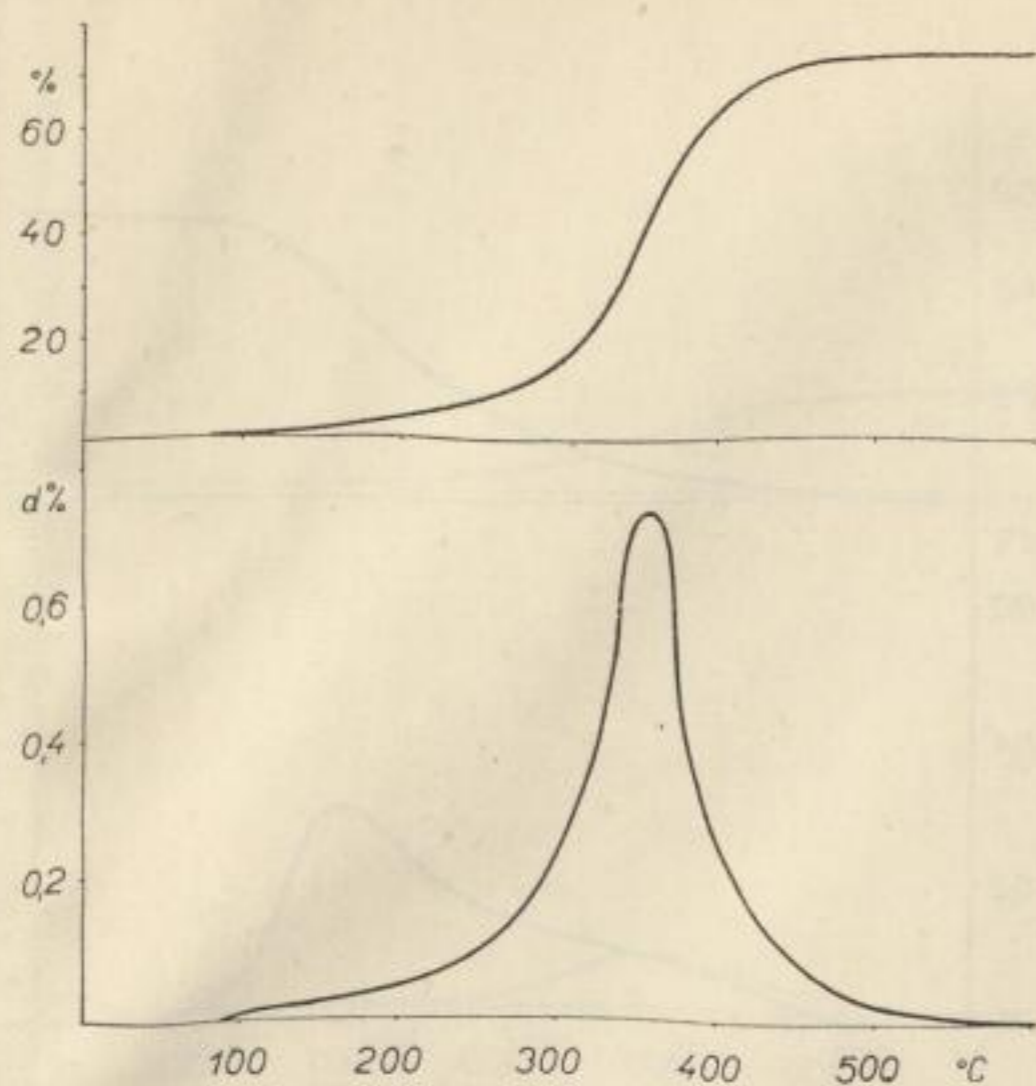


Bild 41. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Gasflamkohle „Fučik“ (oben) und ihre Derivation (unten)

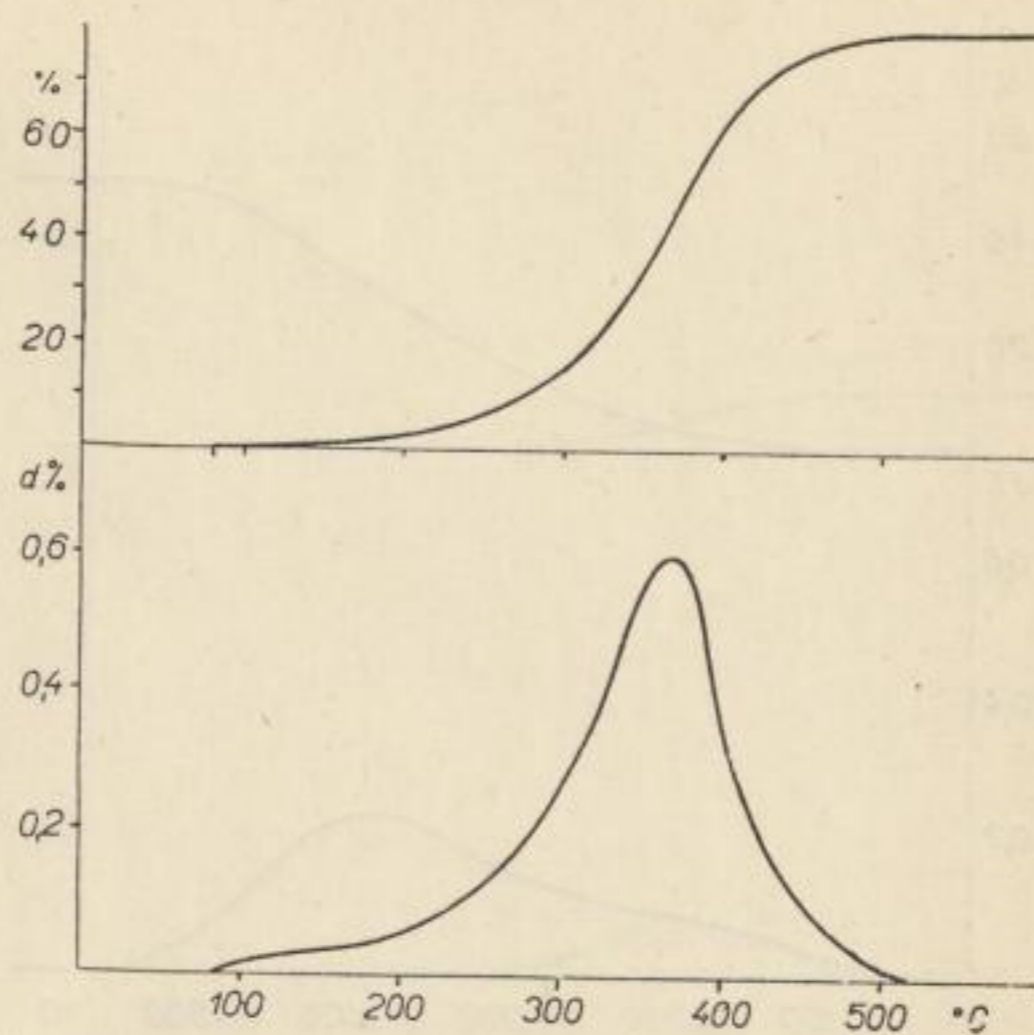


Bild 42. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Gasflamkohle „Ludvík“ (oben) und ihre Derivation (unten).

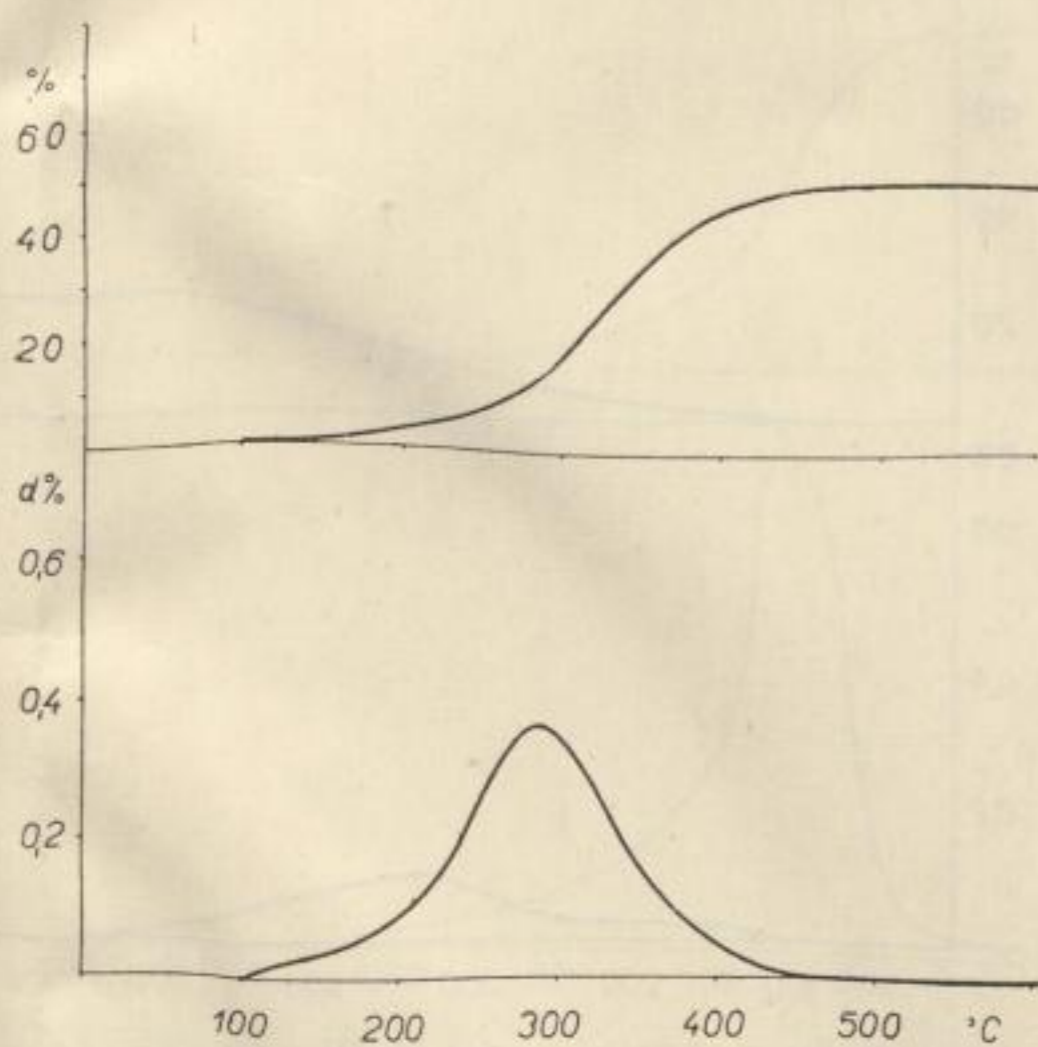


Bild 43. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Gaskohle „Gottwald“ (oben) und ihre Derivation (unten)

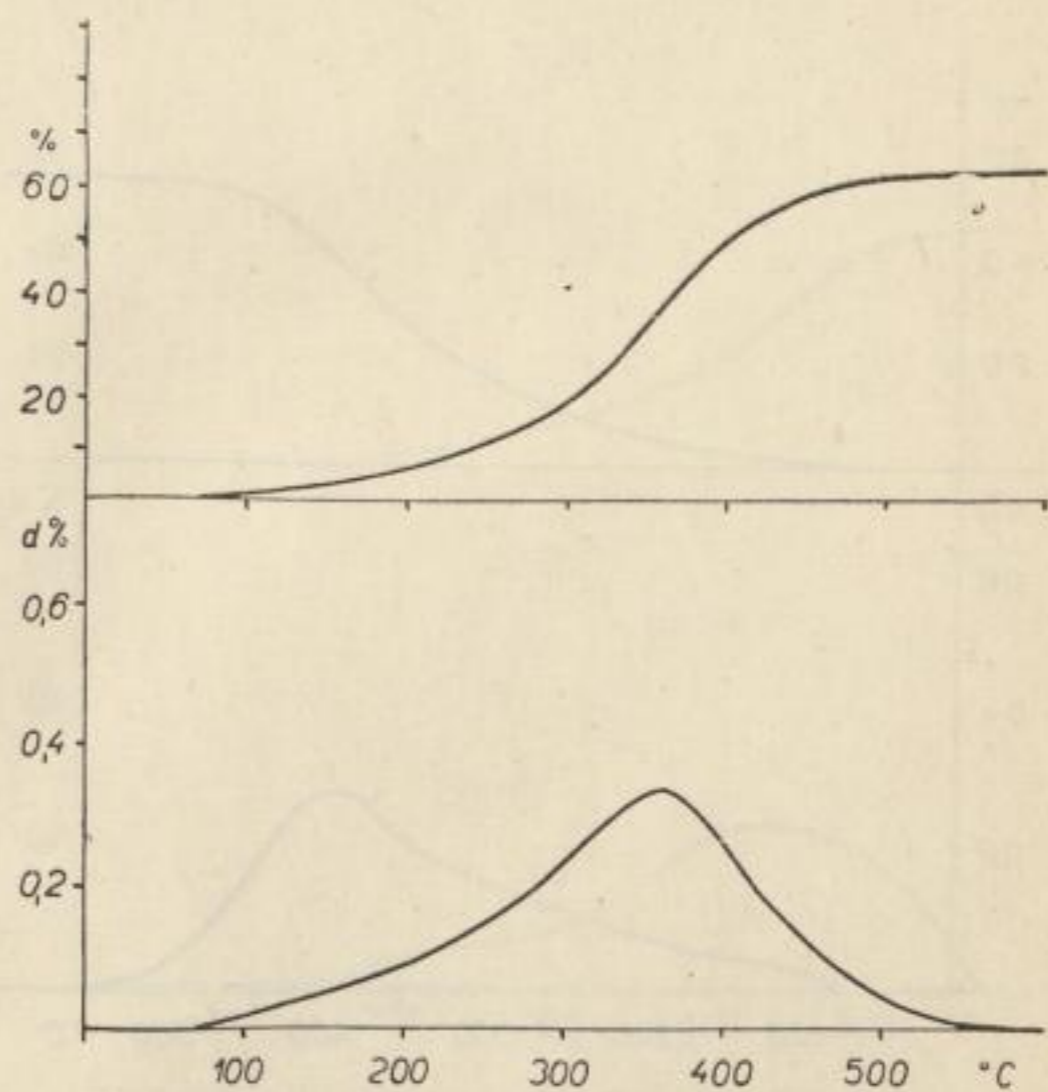


Bild 44. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Gaskohle „ČSA“ (oben) und ihre Derivation (unten)

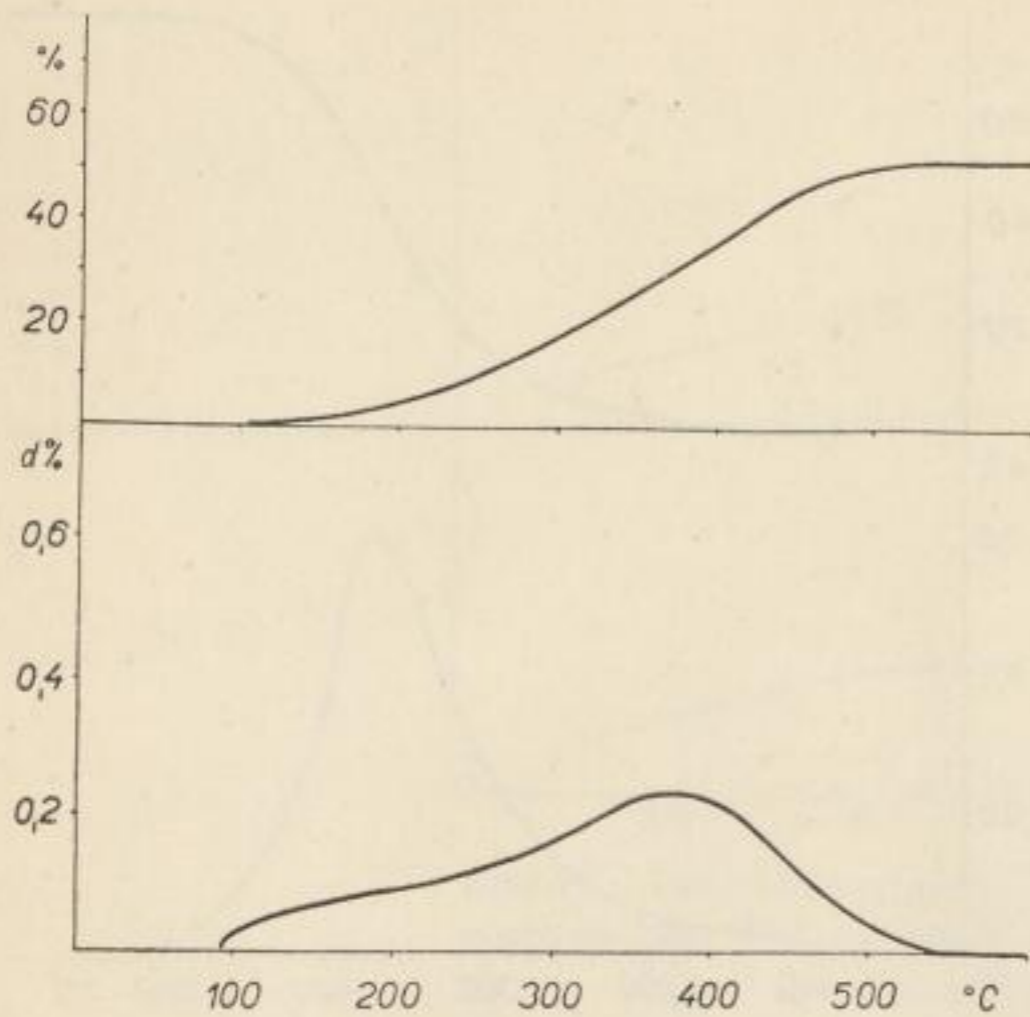


Bild 45. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Gaskohle „Zárubek“ (oben) und ihre Derivation (unten)

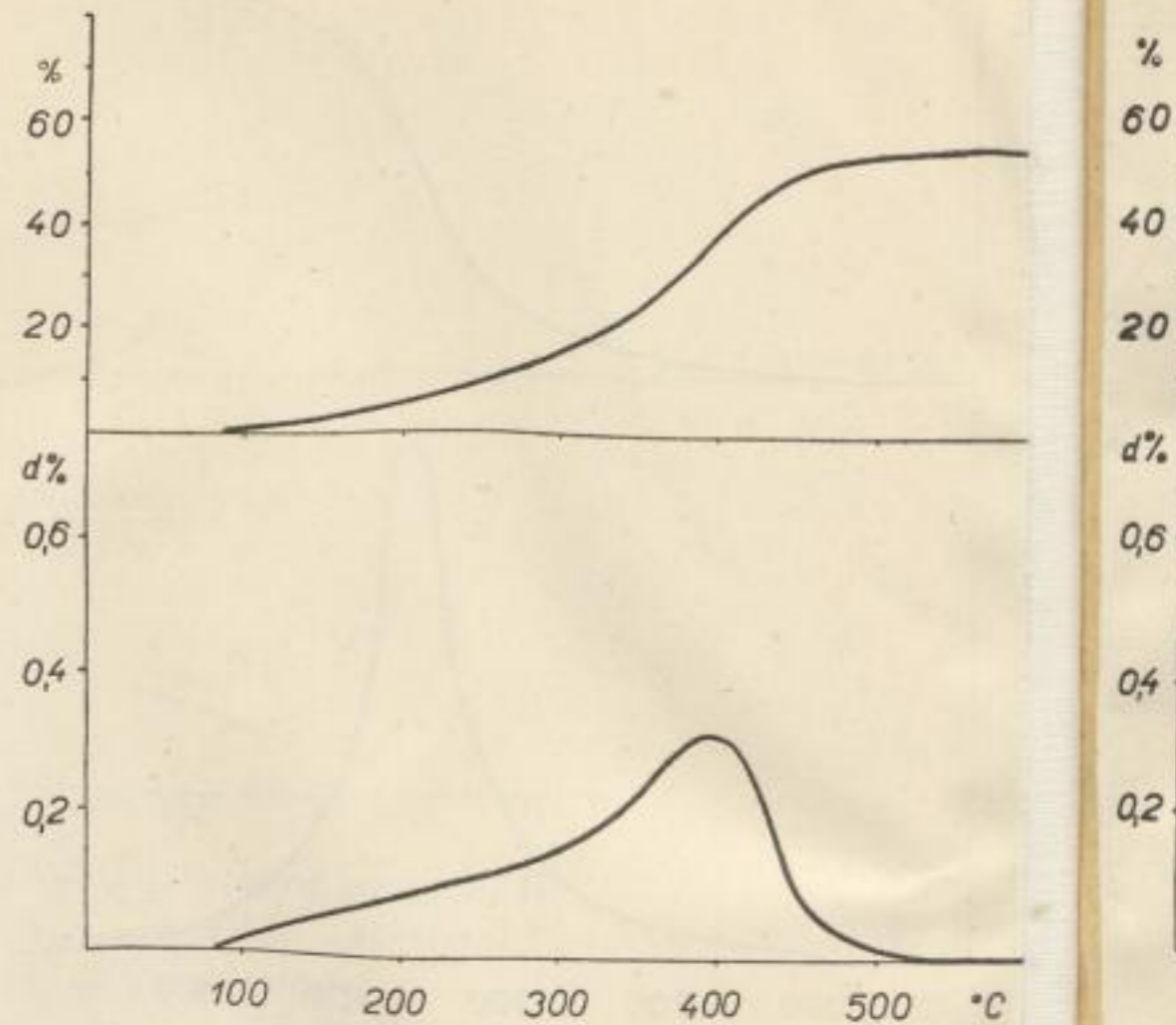


Bild 46. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Fettkohle „Stalin“ (oben) und ihre Derivation (unten)

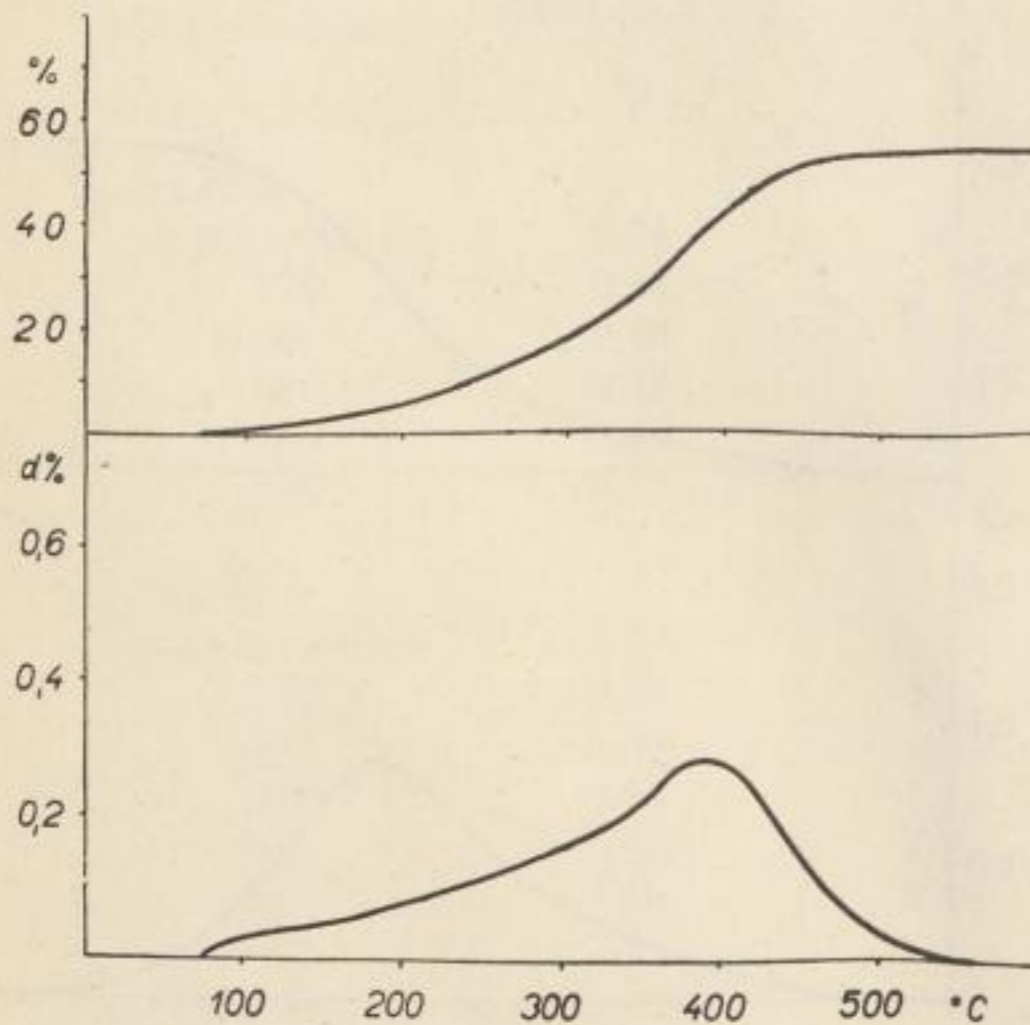


Bild 47. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Fettkohle „Bezruč“ (oben) und ihre Derivation (unten)

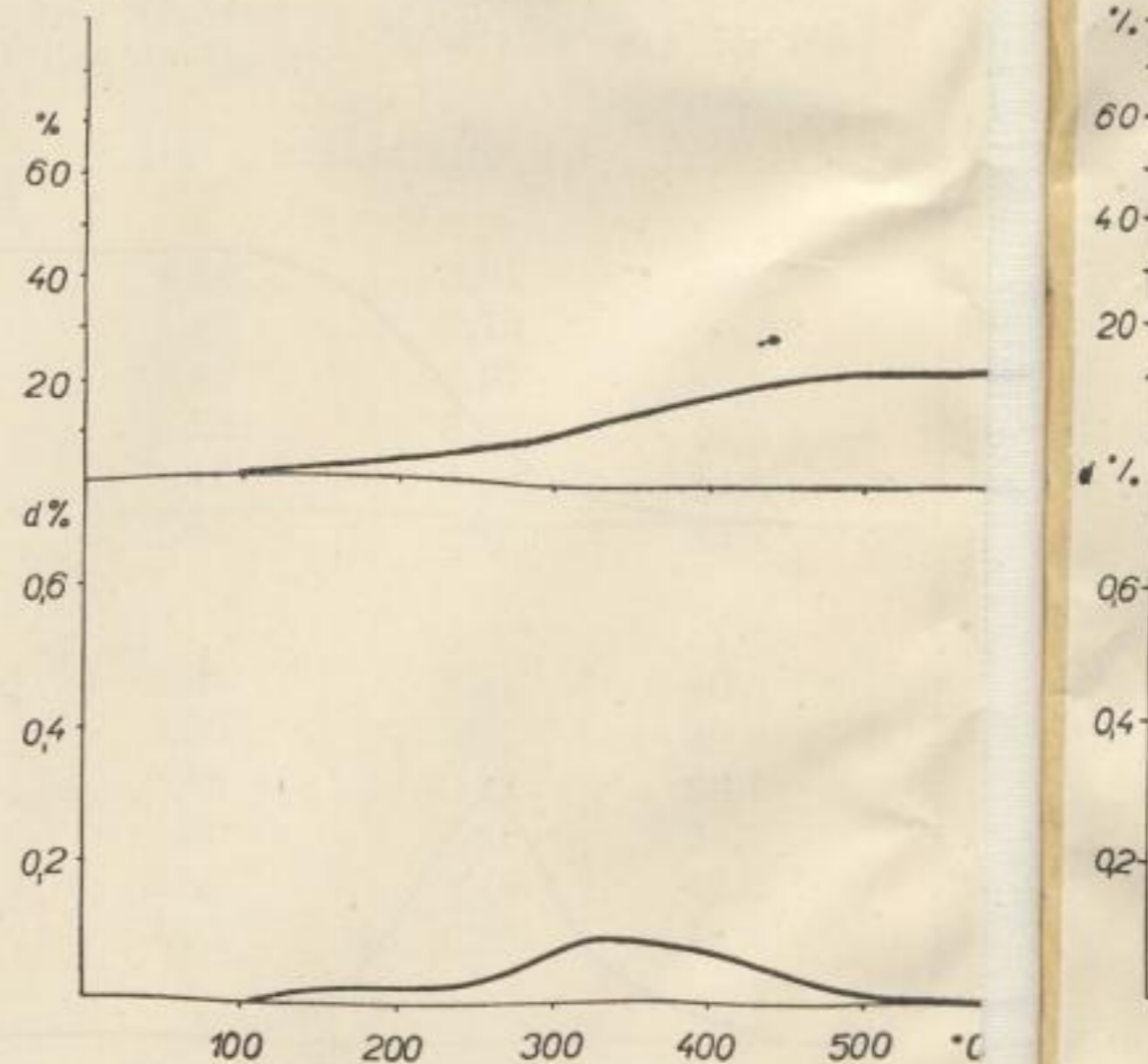


Bild 48. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Eßkohle „Stachanov“ (oben) und ihre Derivation (unten)

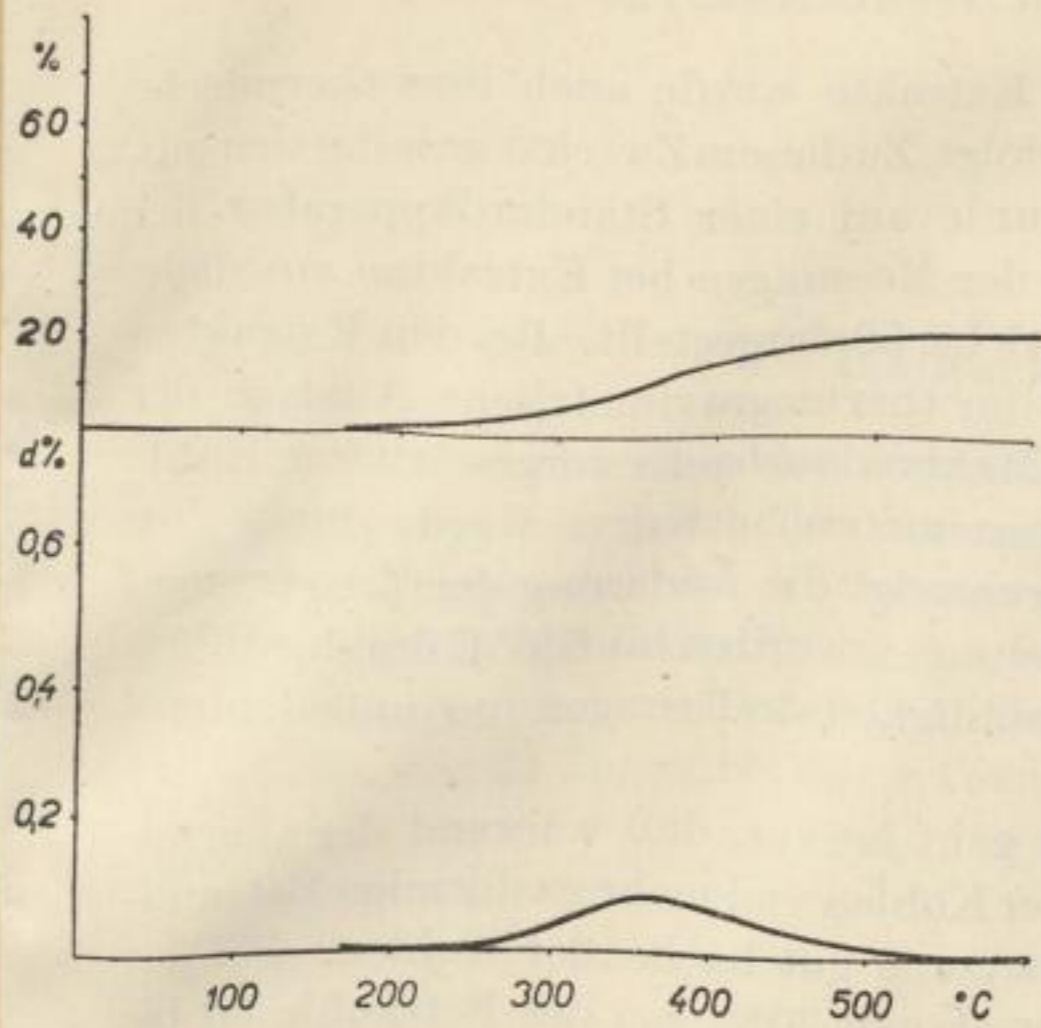


Bild 49. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Eßkohle „Šverma“ (oben) und ihre Derivation (unten).

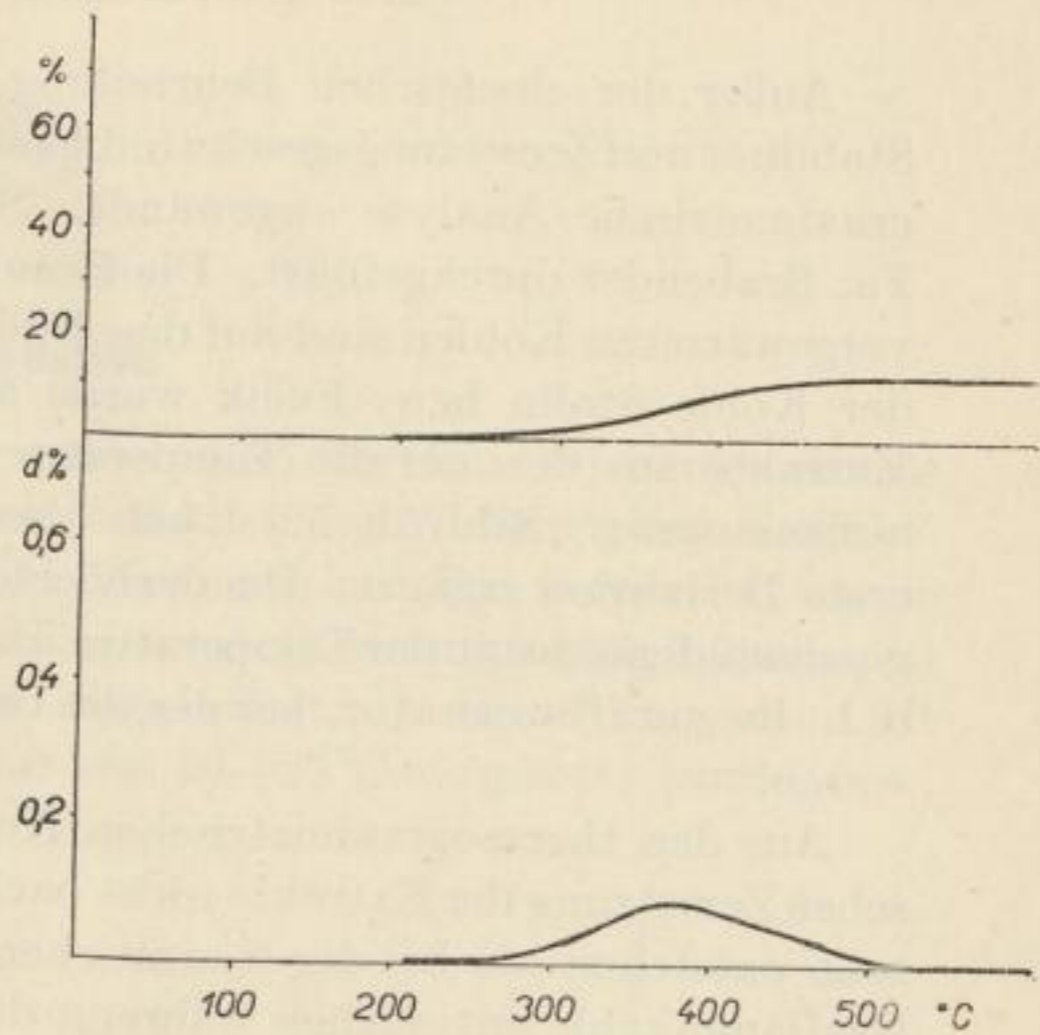


Bild 50. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der Eßkohle „Urx“ (oben) und ihre Derivation (unten).

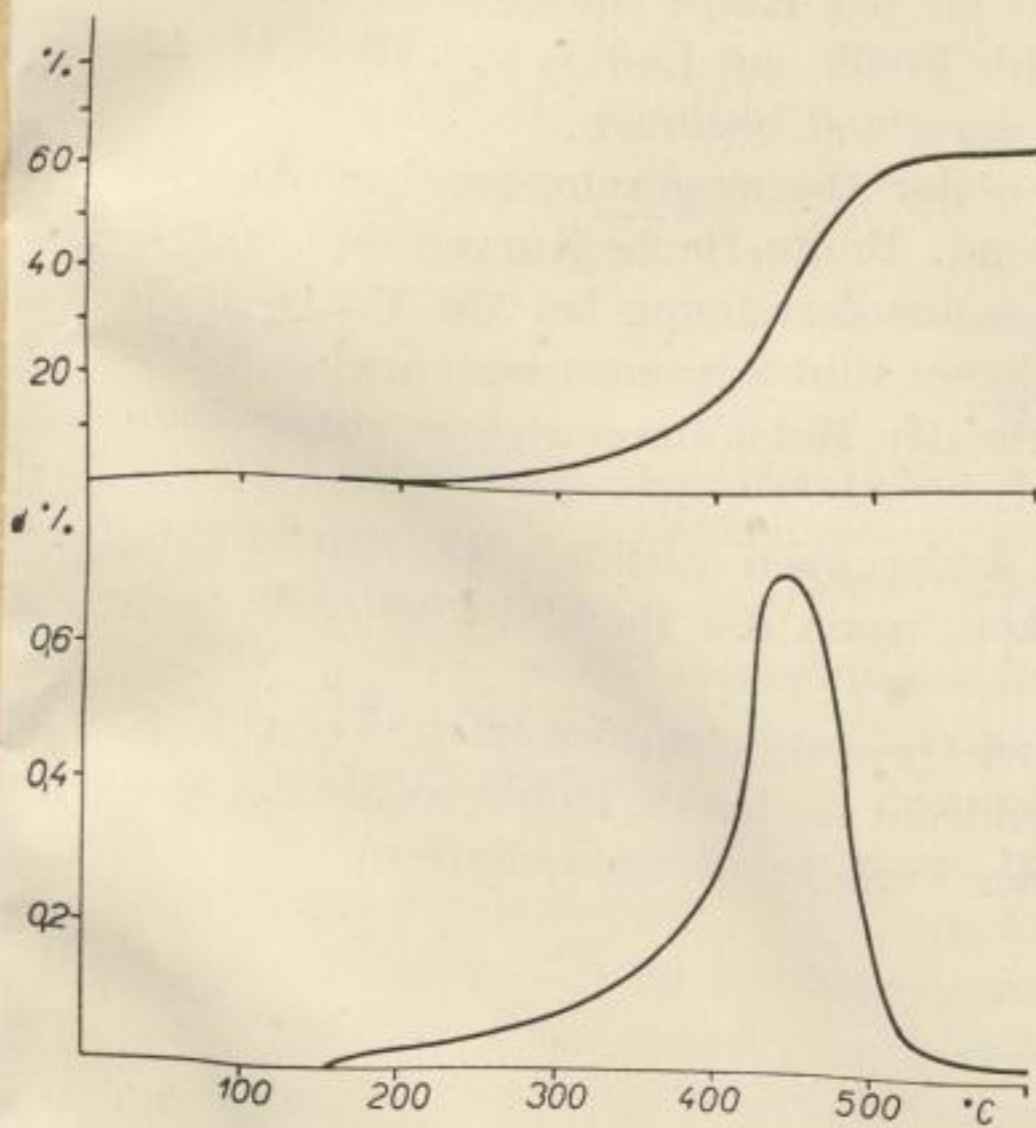


Bild 51. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der auf 450°C vorgewärmten Gasflammkohle „Fučík“ und ihre Derivation

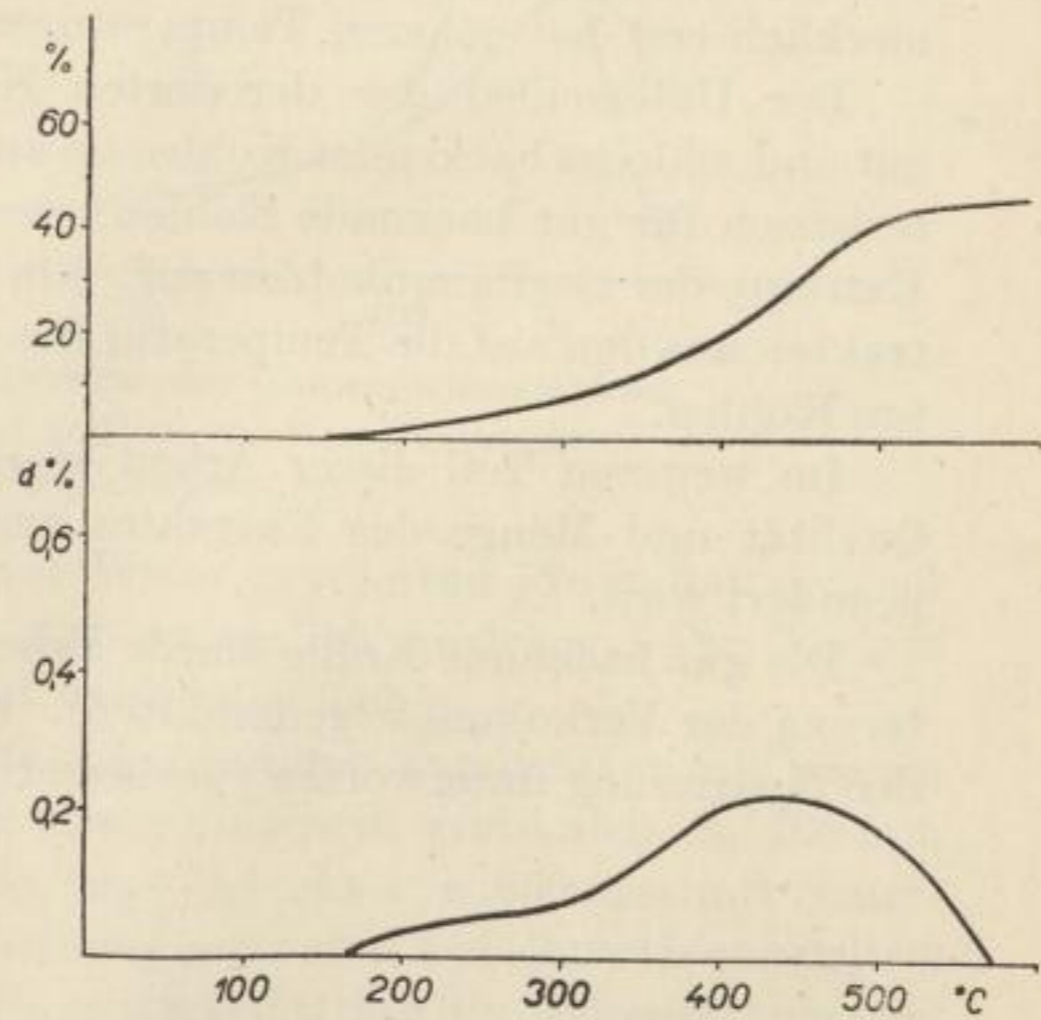


Bild 52. Thermogravimetrische Kurve des Chloroformextraktes der auf 450°C vorgewärmten Fettkohle „Stalin“ und ihre Derivation

## Die thermogravimetrische Analyse

Außer der chemischen Beurteilung der Extrakte wurde auch ihre thermische Stabilität und Zersetzungsgeschwindigkeit verfolgt. Zu diesem Zweck wurde die thermogravimetrische Analyse angewandt. Sie wurde auf einer Standardapparatur der Fa. Brabender durchgeführt. Die Resultate der Messungen bei Extrakten aus nicht vorgewärmten Kohlen sind auf den Bildern 41 bis 50 dargestellt. Bei den Extrakten der Kohle Stalin bzw. Fučík wurde auch die thermogravimetrische Analyse der Extrakte aus den auf die Temperatur der Maximalausbeute vorgewärmten Kohle aufgenommen (Bild 51, 52). Jede thermogravimetrische Kurve wurde durch ihre erste Derivation ergänzt. Die derivierte Kurve zeigt die Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Die Messungen wurden bis  $650^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, d. h. bis zur Temperatur, bei der die Geschwindigkeitsänderungen nur unbedeutend waren.

Aus den thermogravimetrischen Kurven geht hervor, daß während der thermischen Zersetzung der Extrakte nicht backender Kohlen viel mehr gasförmige Bestandteile entstehen als bei der thermischen Zersetzung gut backender Kohlen. Bei der Gasflammkohle entweichen während der Zersetzung 70%, bei der Fettkohle 50 bis 60% der Substanz. Die Extrakte der Eßkohlen ergeben beim Erwärmen nur 15 bis 20% gasförmiger Produkte.

Die Extrakte gut backender Kohlen sind weniger temperaturbeständig als die Extrakte schlecht backender Kohlen. Die Zersetzung der Primärextrakte (aus thermisch nicht vorbehandelter Kohle) fängt bei der Kohle Stalin (Bild 46) schon um  $100^{\circ}\text{C}$  an, während die Extrakte der Kohle Fučík und Ludvík sich (Bild 41; 42) merklich erst bei höheren Temperaturen zu zersetzen beginnen.

Der Unterschied der derivierten Kurven der thermogravimetrischen Analyse gut und schlecht backender Kohlen ist auffallend. Breite, flache Kurven sind charakteristisch für gut backende Kohlen, eine intensive Zersetzung bei  $350^{\circ}\text{C}$  weisen die Extrakte der Gasflammkohlen auf. Ein ähnliches Bild bekommt man auch mit Extrakten aus den auf die Temperatur des maximalen Molekulargewichtes vorgewärmten Kohlen.

Im weiteren Teil dieser Arbeit wurden Änderungen verfolgt, die sich auf die Qualität und Menge des Extraktes auswirken, wenn die Backfähigkeit künstlich geändert wird.

Die gut backende Kohle wurde daher einer Oxydation unterworfen (Verschlechterung der Verkokungseigenschaften). Die schlecht backende Kohle wurde dagegen der Hydrierung unterworfen (Verbesserung der Verkokungseigenschaften).

### Die Kohlenoxydation

Die Verschlechterung der Verkokungseigenschaften der frei oxydierten Kohle wurde empfindlich durch die Änderung des Verlaufes der Abhängigkeit Extrakt- ausbeute-Temperatur der Vorwärmung (Bild 53) angezeigt. Die Oxydation wurde so durchgeführt, daß die Probe der Fettkohle Bezruč (Körnung unter 0,2 mm), in einer Schicht von ca. 0,5 cm auf Unterlagen ausgebreitet, der Einwirkung der Luft innerhalb von 21 Tagen bei einer Temperatur von 20—23°C ausgesetzt wurde.

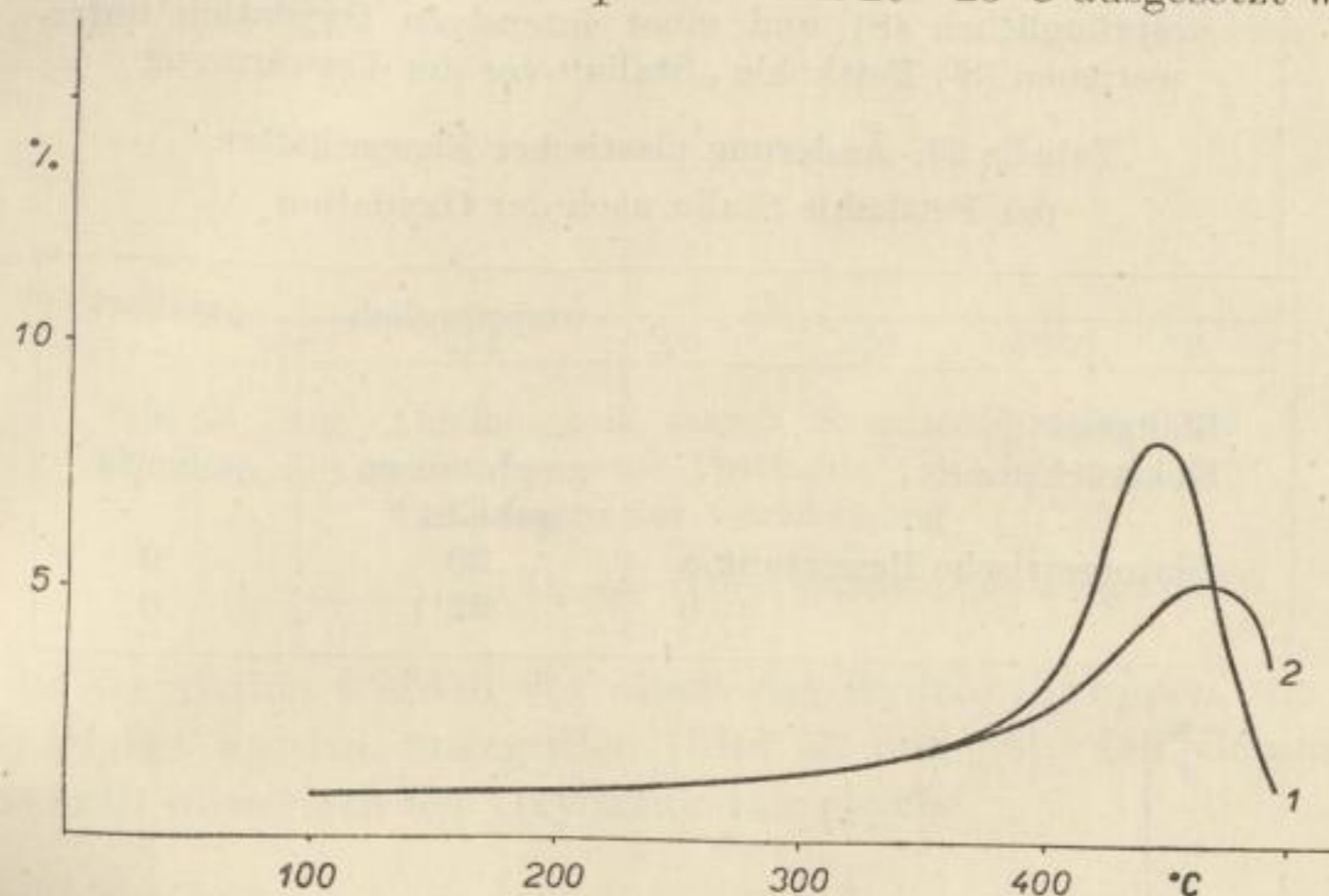


Bild 53. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes der ursprünglichen (1) und mit Luft oxydierten Fettkohle „Bezruč“ (2) von der Vorwärmung

Das Maximum der Ausbeute der in dieser Weise oxydierten Probe hat sich zur höheren Temperatur hin verschoben und war wesentlich niedriger. Der Verlauf dieser Kurve erinnert an die Kurve schlecht backender Kohle.

Außerdem wurde eine intensive Oxydation bei höherer Temperatur mit reinem Sauerstoff durchgeführt. Die Kohle Stalin wurde in einem vertikalen ca. 700 mm langen Glasrohr von 40 mm Durchmesser in einer Schicht von 650 mm mit Sauerstoff oxydiert. Dieser wurde mit einer Geschwindigkeit von 2,5 bis 3 mm/s zugeleitet. Das Glasrohr wurde mittels eines Heizmantels so erwärmt, daß die Temperatur innerhalb der Probe auf 150 °C gehalten wurde. Dieser Vorgang dehnte sich auf 100 Stunden aus. Der Verlauf der Abhängigkeit der Extrakt ausbeute von der Vorwärmung bei unbehandelter und intensiv oxydierter Fettkohle Stalin ist in Bild 54 dargestellt.

Der Verlust aller plastischen Eigenschaften war auch aus der dilatometrischen Kurve klar erkenntlich. Auch der Blähgrad hat den Nullwert erreicht (Tabelle 23).

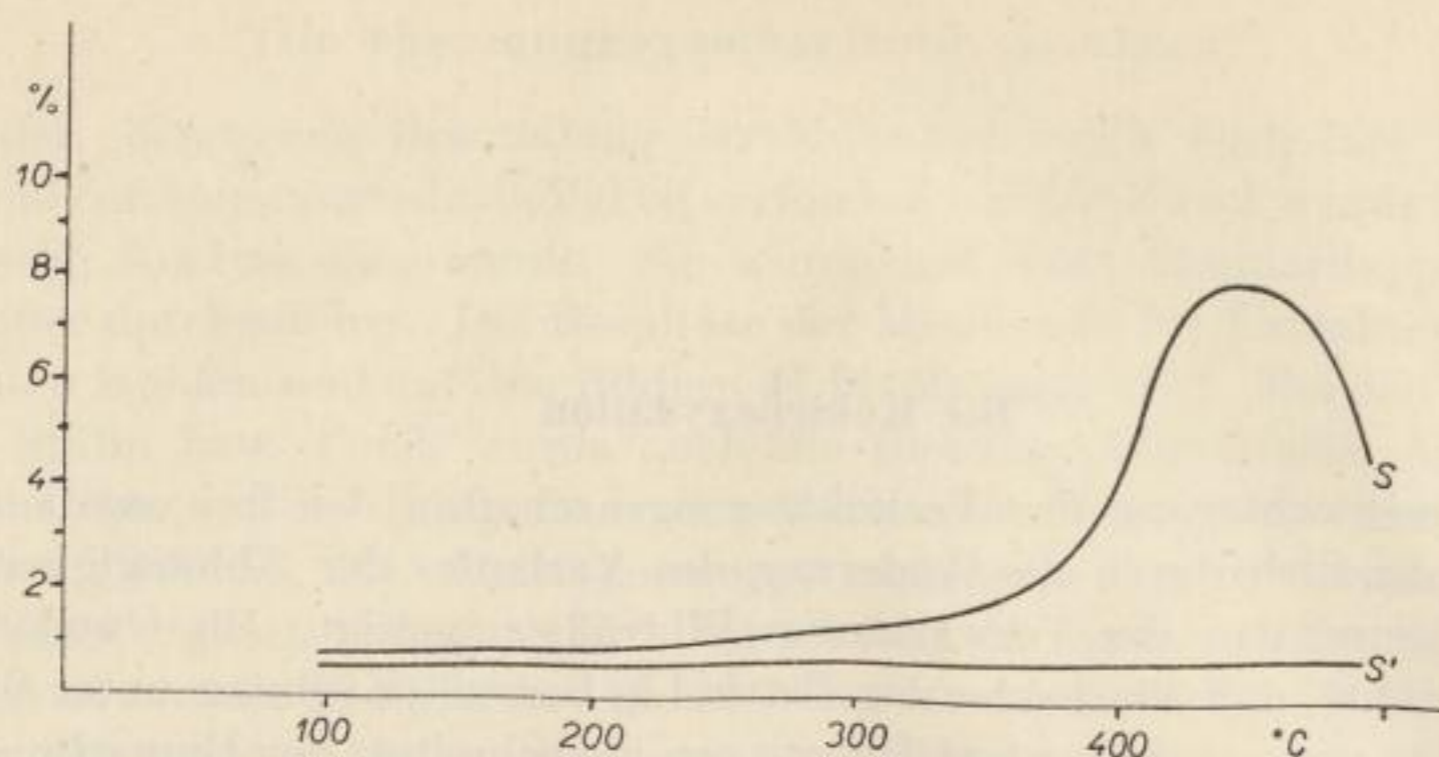


Bild 54. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes der ursprünglichen (S) und einer intensiven Oxydation unterworfenen (S') Fettkohle „Stalin“ vor der Vorwärmung

Tabelle 23. Änderung plastischer Eigenschaften der Fettkohle Stalin nach der Oxydation

	ursprünglich	oxydiert
Blähgrad	8	0
Koksrückstand	geschmolzen gebläht	pulverig
dilatometrische Bewertung a	20	0
b	92	0

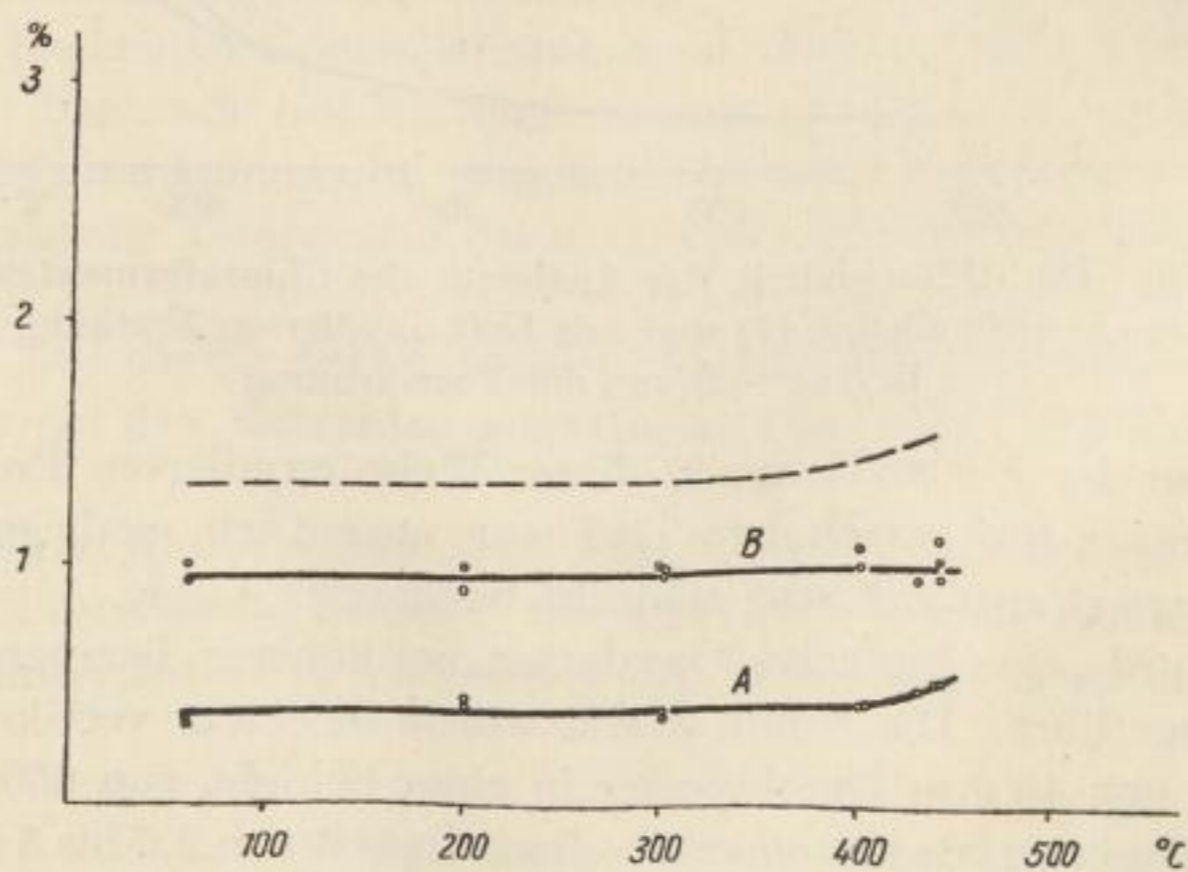


Bild 55. Die Abhängigkeit des Inhalts der sauren Sauerstoffgruppen im Chloroformextrakt der Fettkohle „Stalin“ von der Temperatur der Vorwärmung

A —————  $\text{O}_{\text{COOH}}$   
 B —————  $\text{O}_{\text{OH}}$   
 - - - - -  $\text{O}_{\text{COOH}} + \text{OH}$



Der Gehalt an sauren Sauerstoffgruppen wurde mit der oben angeführten Methode festgestellt. Es wurde ein viermal so hohes Anwachsen des in COOH-Gruppen gebundenen Sauerstoffes gegenüber dem ursprünglichen Gehalt festgestellt (aus 0,34% COOH auf den Wert von 1,47% COOH).

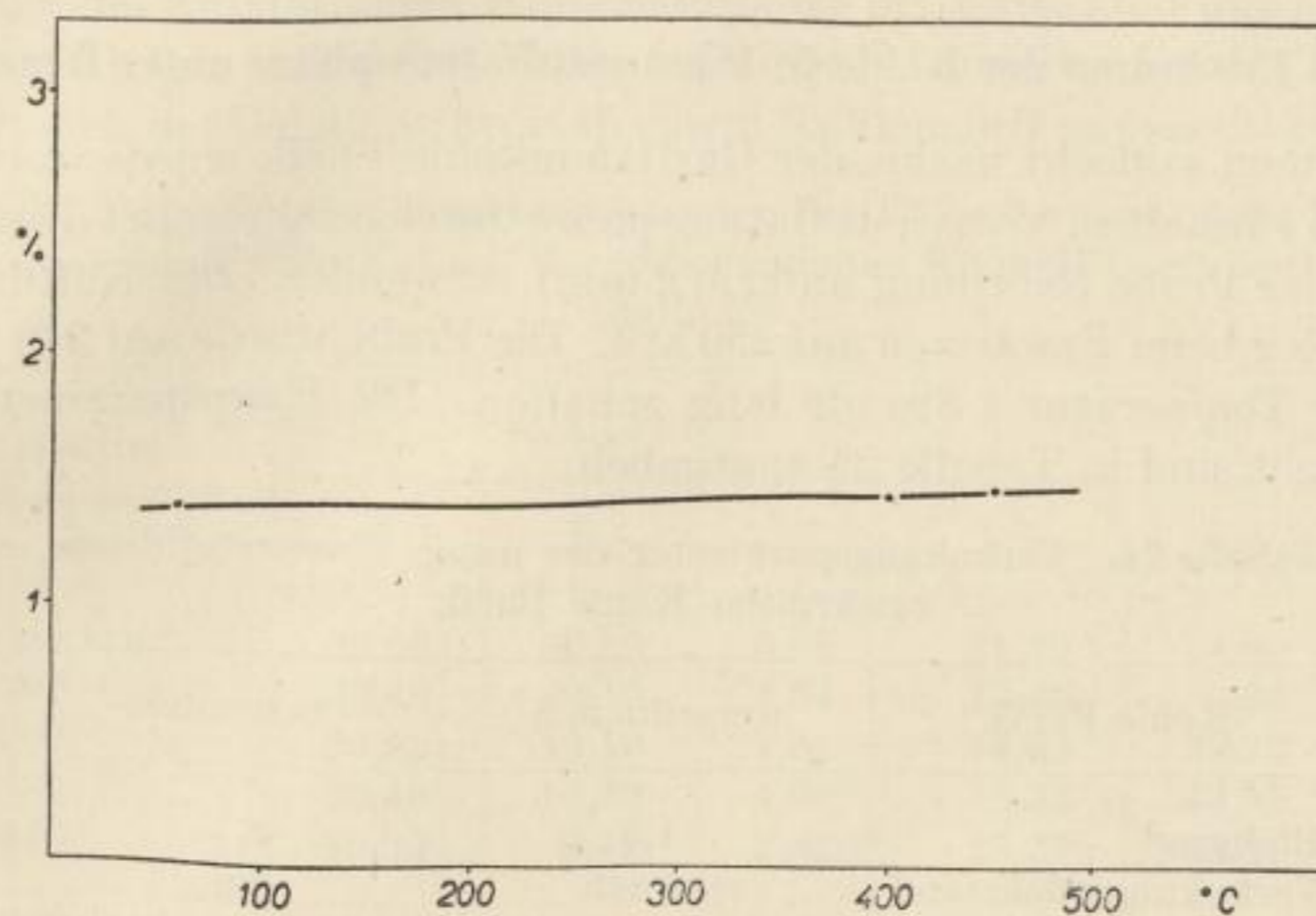


Bild 56. Die Abhängigkeit saurer Sauerstoffgruppen im Chloroformextrakt oxydierter Fettkohle „Stalin“ von der Temperatur der Vorwärmung

————— O<sub>COOH</sub> (O<sub>OH</sub> wurde nicht festgestellt)

Durch die Oxydation wurden vor allem die Hydroxylgruppen, die in COOH-Gruppen überführt wurden, angegriffen (Bild 55 und 56). Der Gesamtgehalt an sauren Sauerstoff blieb nach der Oxydation der gleiche.

### Das Erwärmen der Kohle in Wasserstoffatmosphäre unter Druck

Das Erwärmen schlecht backender Gasflammkohle Fučík wurde in einem Autoklaven von 2,5 l Inhalt in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Bei diesem Versuch wurde 0,8 kg der Probe (Körnung unter 0,2 mm) verwendet. Der Kaltdruck betrug 100 atü und stieg beim Erwärmen auf 250 atü. Die Probe wurde auf 340 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 Stunde lang gehalten. Die Hauptparameter der Verkokungsfähigkeit sind in Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 24. Verkokungsparameter der unter Wasserstoffdruck erwärmten Kohle Fučík

Kohle Fučík	ursprünglich	behandelt
Blähgrad	1,5	2,5
Verkokungsrückstand	schwach zusammengebacken spröde	gut zusammengebacken fest
dilatometrische a	19	29
Bewertung b	-19	-29

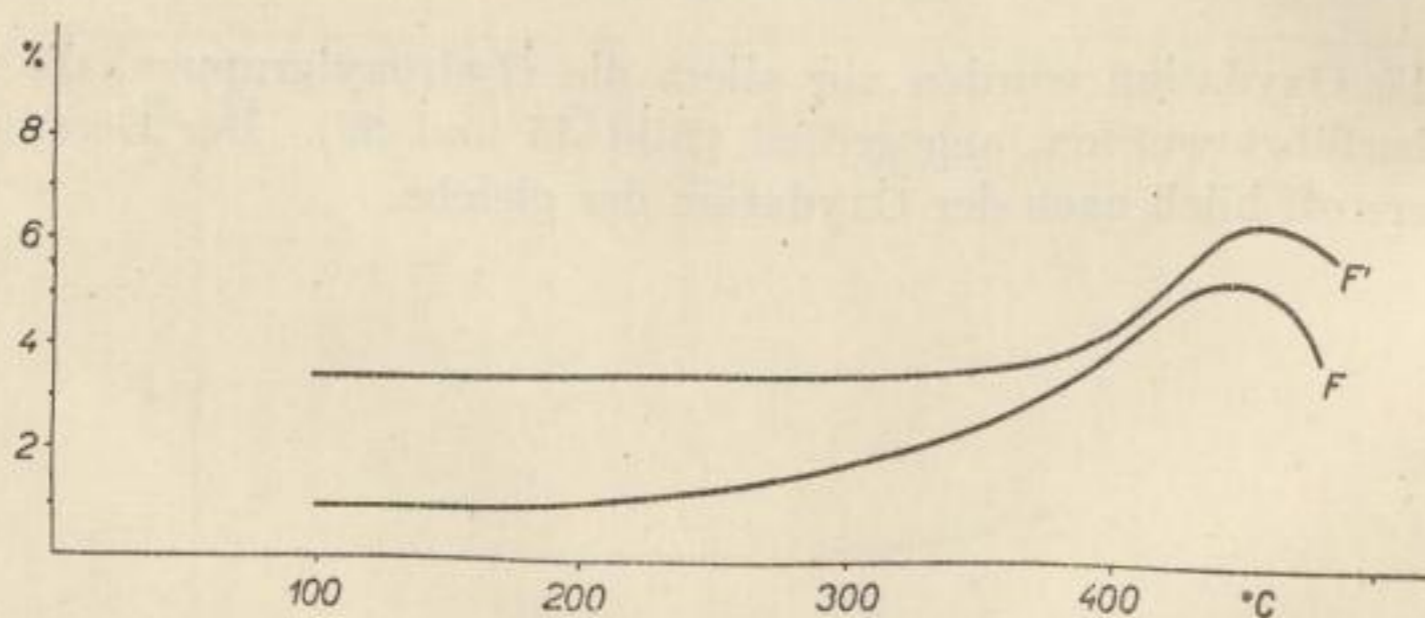


Bild 57. Die Ausbeute des Chloroformextraktes unbehandelter (F) und hydrierter (F') Gasflammkohle „Fučík“ in Abhängigkeit von der Vorwärmung

Durch Extraktion vorgewärmter hydrierter Kohle Fučík mit Chloroform wurde eine höhere Menge des Extraktes erhalten (Bild 57).

Das Erwärmen unter Wasserstoffdruck hatte einen günstigen Einfluß auf den Charakter der Kohlenstoffbindung im Chloroformextrakt.

Es ist eine intensive Zyklisierung eingetreten, die durch das Anwachsen naphtenischer Ringe klar zum Ausdruck kam. Der Inhalt naphtenisch gebundenen Kohlenstoffes fällt schnell bei Vorwärmung auf eine höhere Temperatur, und die Menge

paraffinisch gebundenen Kohlenstoffes steigt. Verglichen mit Extrakten der Koks-kohle Stalin sind die Änderungen des chemischen Charakters der Extrakte hydrierter Gasflammkohle Fučík während der Vorwärmung qualitativ ähnlicher Art. Nur das Anwachsen paraffinisch gebundenen Kohlenstoffes ist hier schneller.

Die Menge des aromatischen Kohlenstoffes ist bei Extrakten aus hydrierter Gasflammkohle niedriger als bei Extrakten aus nicht behandelter Kohle. Durch Vorwärmung ändert sich der Gehalt an aromatischem Kohlenstoff unwesentlich.

Tabelle 25. Vergleich der Strukturparameter des Chloroformextraktes hydrierter Gasflammkohle Fučík ( $F_H$ ) mit der unbehandelten Kohle (F) und der Fettkohle Stalin (S)

Temperatur der Vorwärmung	$C_n$			$C_p$		
	S	$F_H$	F	S	$F_H$	F
unvorgewärmt	35,06	50,50	6,98	11,49	4,89	39,31
200	35,48	49,10	4,54	13,65	6,86	38,63
300	30,85	48,10	7,51	14,39	30,73	35,71
400	30,46	10,19	4,00*	15,32	43,89	38,76*
460	15,30	9,41	2,62**	25,37	43,81	37,96**

\* gemessen bei 405°C  
\*\* gemessen bei 420°C

S = Kohlenextrakt Stalin  
F = Kohlenextrakt Fučík  
 $F_H$  = Kohlenextrakt Fučík (hydrierte Kohle)  
 $C_n$  = naphthenisch gebundener Kohlenstoff [%]  
 $C_p$  = paraffinisch gebundener Kohlenstoff [%]

Der Gesamtgehalt an sauren Sauerstoffgruppen hat sich durch Erwärmung unter Wasserstoffdruck nicht geändert. Der Anteil der COOH-Gruppen ist etwas gesunken (Bild 58; vergleiche mit Bild 36).

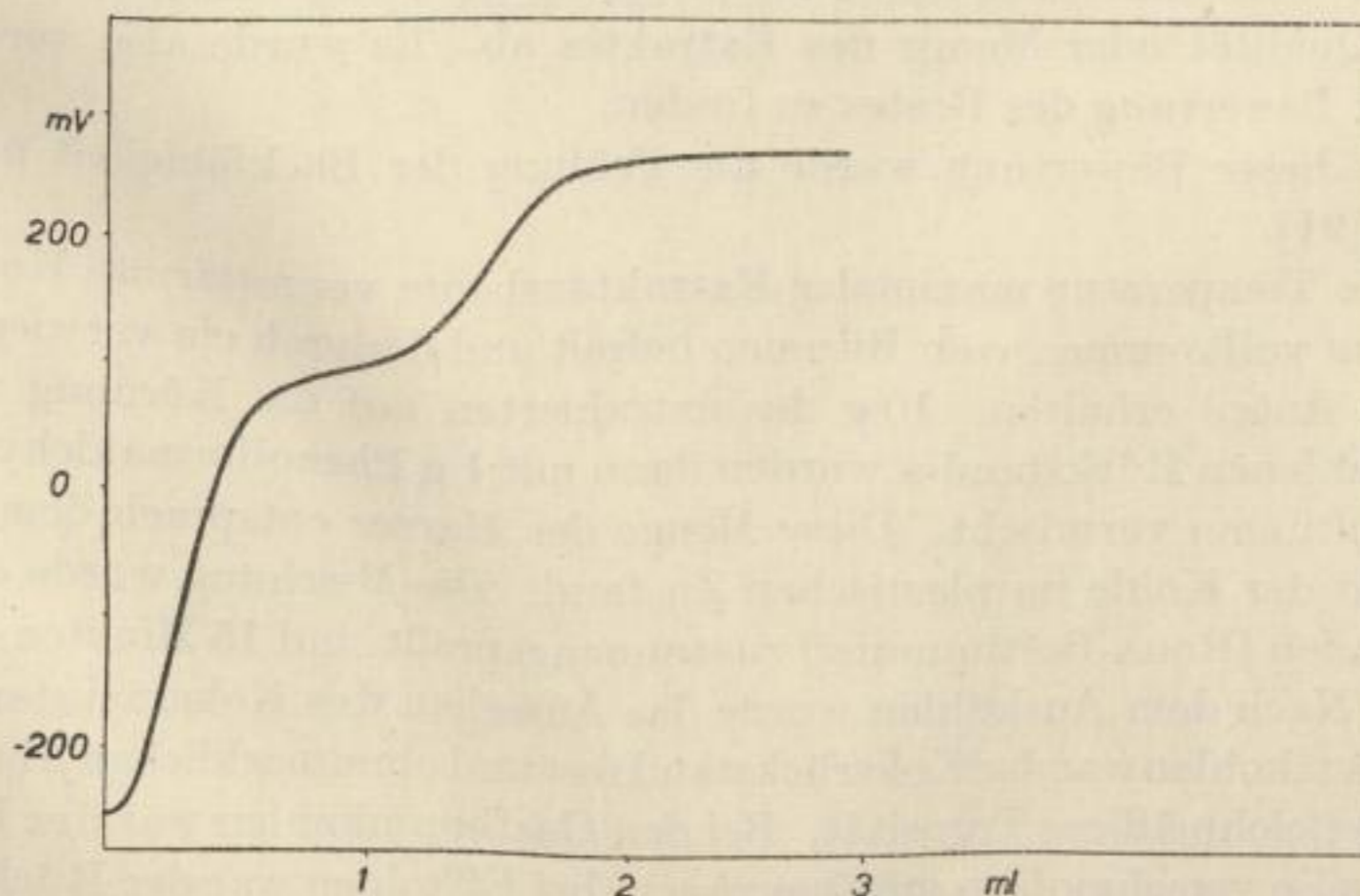


Bild 58. Die Titrationskurve saurer Sauerstoffgruppen in den Chloroformextrakt hydrierter Gasflammkohle „Fučík“

### Die Bewertung des nicht extrahierbaren Restes

Abschließend wurde ein Versuch zur Charakterisierung des mit Chloroform vollkommen extrahierten Restes durchgeführt.

Man kann vermuten, daß der Einfluß der Menge und Qualität des Extraktes auf die Backfähigkeit nicht die einzigen Veränderlichen sind. Die Backfähigkeit hängt auch von der Qualität der nicht schmelzenden Substanz, die man übereinstimmend mit FISCHER als „Restkohle“ bezeichnen kann, ab. Der Einfluß dieser Komponente der Kohlenstoffsubstanz auf die Verkokung wurde von vielen Autoren diskutiert [30 bis 33, 48 bis 52]. Die Resultate ihrer Forschung und ihre Schlußfolgerungen sind teilweise widersprechend. Einige Autoren [32] überschätzen den Einfluß des nicht extrahierbaren Bestandteiles, ein anderer Autor [33] setzt voraus, daß Kohle, die man als eine Suspension heterogenen, koloidalen Charakters bezeichnen kann, beim Erwärmen in eine Dispersion schmelzbarer und nicht schmelzbarer Teilchen übergeht, so daß der plastische Zustand von beiden Phasen beeinflusst ist und nicht nur von dem schmelzenden und leicht extrahierbaren Bitumen. Durch Mischen des Extraktes mit dem Rest nach der Extraktion kann man also keine Substanz erhalten, die der ursprünglichen Kohle ähnlich ist. Andere Autoren dagegen behaupten, daß man durch Mischen des Extraktes mit der nicht backenden Kohle nach Erwärmen einen zusammengeschmolzenen Rückstand [38] [88] erhält. Der Einfluß des nicht extrahierbaren Rückstandes auf die Verkokung kommt besonders bei Sapropelkohlen [89] zur Geltung. Bei den Humuskohlen ist der Einfluß des Extraktes nicht entscheidend. Die Backfähigkeit hängt daher nicht eindeutig nur von der Qualität oder Menge des Extraktes ab. Es wurde also versucht, ein Kriterium zur Bewertung des Restes zu finden.

Zur Basis dieser Bewertung wurde die Prüfung der Backfähigkeit nach ROGA gewählt [90] [91].

Die auf die Temperatur maximaler Extraktausbeute vorgewärmte Kohle wurde mit Chloroform vollkommen vom Bitumen befreit und dadurch ein vorwiegend nicht schmelzender Anteil erhalten. 10 g des extrahierten auf die Körnung von unter 0,2 mm vermahlenden Rückstandes wurden dann mit 1 g Phenolformaldehydharz [47] als Standardbitumen vermischt. Diese Menge des Harzes entsprach dem mittleren Bitumengehalt der Kohle im plastischen Zustand. Die Mischung wurde dann während 30 Sekunden (ROGA-Bestimmung) zusammengepreßt und 15 Minuten bei 850 °C karbonisiert. Nach dem Auskühlen wurde das Aussehen des Koksrückstandes beurteilt. Bei den Fettkohlen war der Koksrückstand fest und ohne merklichen Abrieb, silbergrau und von gleichmäßiger Porosität. Bei den Gasflammkohlen war der Rückstand schwarz, teilweise verschmolzen mit Querrissen, bei Eßkohlen war der Rückstand nur leicht verschmolzen und zeigte merklichen Abrieb auf der Oberfläche. Die Rückstände wurden dann auf die Abriebfestigkeit geprüft (Tabelle 26).

Tabelle 26. Der Roga-Index der Mischungen verschiedener Restkohlen mit Phenolformaldehydharz

Code	Kohle	RI
611	Fučík	40,21
		43,10
622	Ludvík	47,96
		46,43
532	Gottwald	56,56
		54,20
532	ČSA	63,91
		61,87
534	Zárubek	79,49
		76,54
434	Stalin	60,34
		56,05
434	Bezruč	31,93
		32,30
330	Stachanov	31,02
		30,32
330	Šverma	17,36
		20,23
220	Urx	10,83
		12,80

Eine Voraussetzung zum Erreichen reproduzierbarer Resultate ist die Einhaltung möglichst gleicher Korngrößen, von denen die Resultate wesentlich abhängen.

Auf Grund der in der Tabelle 26 aufgeführten Resultate ist es klar, daß sich ein Maximum an ROGA-Indizes im Bereich der Fettkohlen befindet.

## Ergebnisse der Untersuchungen

1. Die Ausbeute des Extraktes bei Steinkohlen steigt mit der Vorwärmung bis zu den Temperaturen des plastischen Zustandes, wo sie ihren Maximalwert erreicht.

Die größten Ausbeuten werden bei Kohlen mit den besten Verkokungseigenschaften erreicht.

Bei den Chloroformextrakten haben die Kurven Ausbeute—Temperatur der Vorwärmung qualitativ die gleiche Form (verschiedenartig deformierte GAUSS-Kurven). Das Maximum dieser Kurven liegt bei den gut backenden Kohlen etwas höher als bei den schlecht backenden. Die mittlere Temperatur der Maximalausbeute liegt bei 450 °C.

Bei den Pyridinextrakten haben die Abhängigkeiten Ausbeute-Temperatur der Vorwärmung qualitativ einen verschiedenartigen Durchlauf. Bei den meisten Kurven beobachtet man knapp vor dem Erreichen der Maximalausbeute ein mehr oder weniger ausgeprägtes Minimum.

Die Beseitigung des Extraktes aus thermisch un behandelter Kohle hat einen großen negativen Einfluß auf ihre plastische Eigenschaften (Blähgrad und Dilatation).

2. Für eine gute Qualität von Bitumen als auch von Thermobitumen ist der Zyklisierungsgrad entscheidend. Während der Vorwärmung verläuft zwar eine Zyklisierung, aber der Grad der Aromatisation bleibt konstant bis zu den Temperaturen, die dem plastischen Zustand entsprechen. Die Aromatisierung fängt erst über der Temperatur der Wiederverfestigung an.

3. Das Molekulargewicht der Chloroformextrakte nicht vorgewärmter Kohlen fällt mit dem Inkohlungsgrad. Während der Vorwärmung steigt aber das Molekulargewicht des Extraktes der Fettkohle sehr schnell an, während bei der Gasflammkohle das Ansteigen langsamer verläuft und auch der Absolutwert des Molekulargewichtes bedeutend niedriger ist.

4. Das spezifische Gewicht des Chloroformextraktes nicht vorgewärmter Kohlen steigt mit dem Inkohlungsgrad. Bei Vorwärmung steigt dieser Wert bei Fettkohlen auffallender als bei Gasflammkohle.

5. Die Brechungszahl des Chloroformextraktes nicht vorgewärmter Kohlen steigt mit dem Inkohlungsgrad. Bei Vorwärmung bleibt dieser Wert sowohl bei der Fettkohle als auch bei der Gasflammkohle ziemlich konstant.

6. Der Gehalt an OH- und COOH-Gruppen in Chloroformextrakten nicht vorgewärmter Kohlen vermindert sich mit dem Inkohlungsgrad. Bei Vorwärmung steigt der Gehalt der Extrakte an diesen Gruppen.

7. Die thermische Zersetzung der Extrakte aus gut backenden Kohlen verläuft gleichmäßig im breiten Intervall der Temperatur, während es bei schlecht backenden Kohlen zur plötzlichen Zersetzung in einem schmalen Temperaturintervall kommt

Außerdem erwies sich der Extrakt gut backender Kohle weniger wärmebeständig, d. h., der Anfang der merklichen Zersetzung ist bei der gut backenden Kohle niedriger. Die Menge des festen Rückstandes nach der thermischen Zersetzung ist bei der gut backenden Kohle höher.

8. Die Oxydation beeinflusst auch die Ausbeute des Chloroformextraktes, die sich vermindert, und das Maximum auf der Kurve Ausbeute-Temperatur der Vorwärmung bewegt sich in Richtung der höheren Temperaturen. Der Gesamtgehalt an sauren Sauerstoffgruppen bleibt bei der Oxydation konstant, wobei vor allem die OH-Gruppen in COOH-Gruppen umgewandelt werden.

9. Beim Erwärmen (340 °C) der Kohle unter Wasserstoffdruck (250 atü) steigt gewissermaßen die Menge des Chloroformextraktes und seine Qualität verbessert sich als Folge der Zyklisierung. Der Gesamtgehalt an sauren Sauerstoffgruppen ist ungefähr der gleiche, der Anteil der COOH-Gruppen vermindert sich ein wenig.

10. Der unlösliche, vorwiegend nicht schmelzende Anteil hat bei schlecht backenden Kohlen nicht so gute Eigenschaften.

Die Abhängigkeiten zwischen der Ausbeute der Chloroformextrakte und der Temperatur der Vorwärmung verlaufen bei den Kohlen des Ostrauer Steinkohlenreviers analog mit den in der Arbeit von DORMANS und KREVELEN [93] aufgeführten Abhängigkeiten für Chloroformextrakte. Auch ein ähnlicher Verlauf der Abhängig-

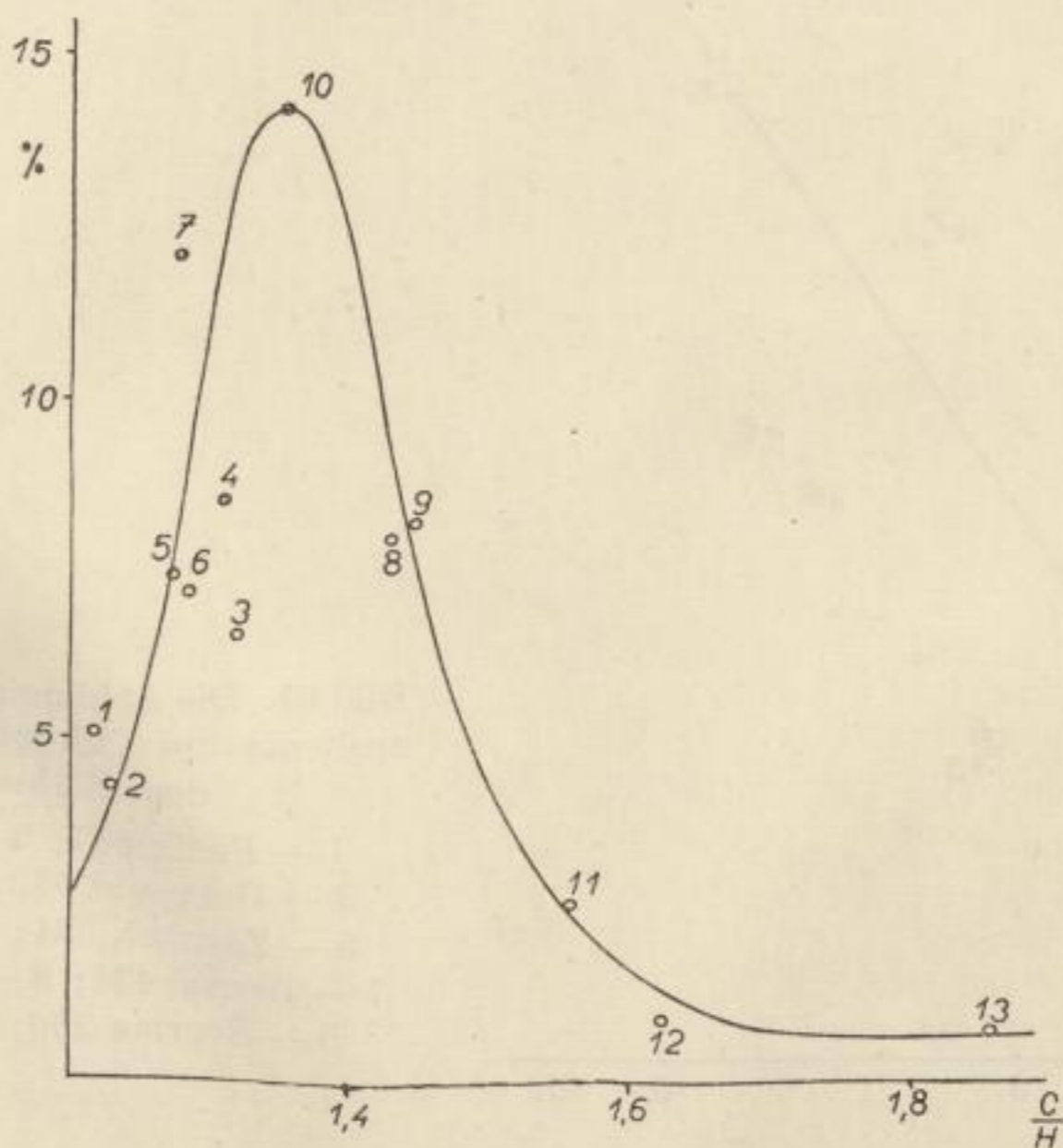


Bild 59. Die Abhängigkeit der Ausbeute des Chloroformextraktes von dem Inkohlungsgrad C/H

- 1 — Fučík; 2 — Ludvík; 3 — Cingr; 4 — Trojice;  
 5 — Gottwald; 6 — ČSA; 7 — Zárubek; 8 — Stalin;  
 9 — Bezruč; 10 — Hlubina; 11 — Stachanov;  
 12 — Šverma; 13 — Urx

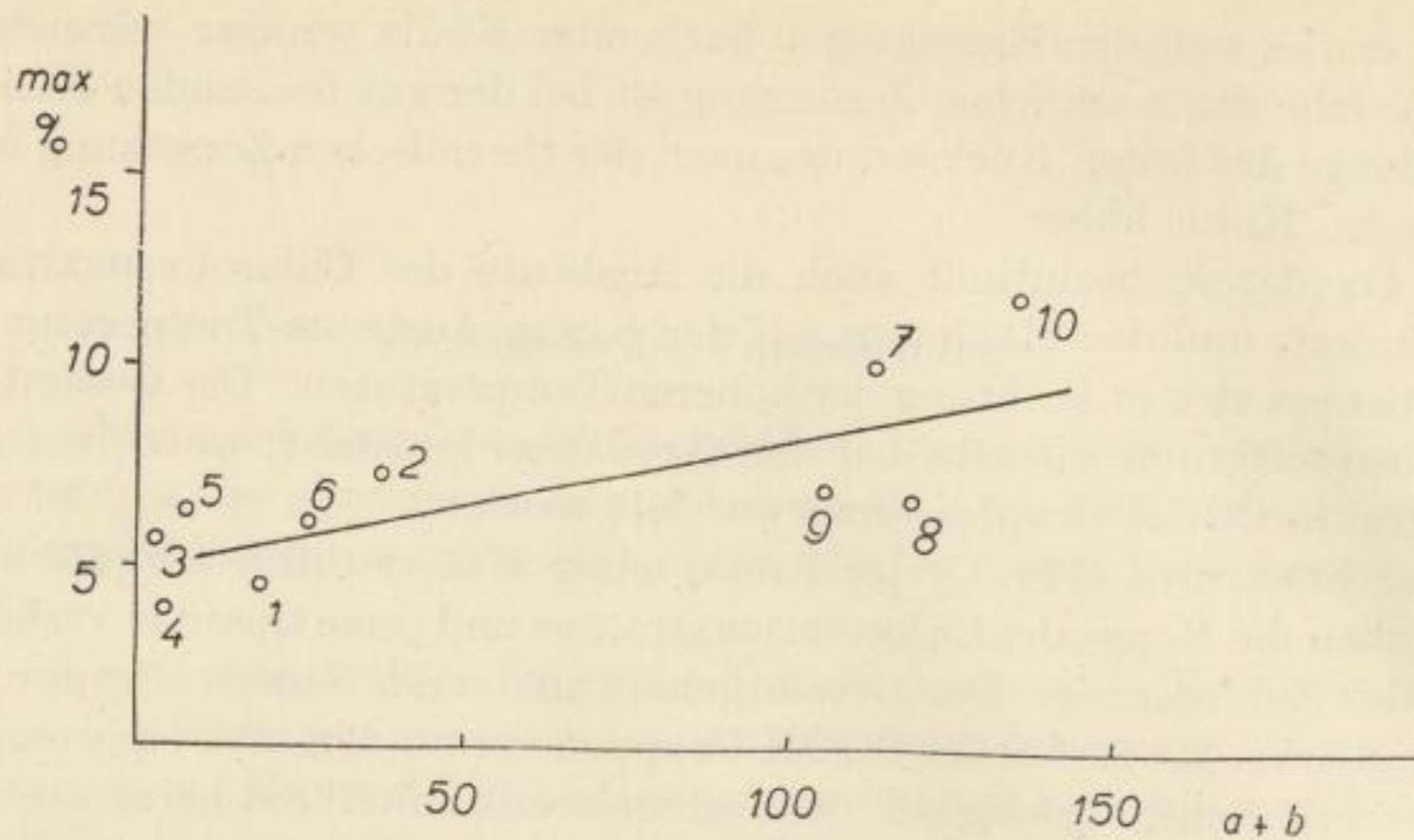


Bild 60. Die Abhängigkeit der Maximalausbeute des Chloroformextraktes von der Expansion ( $2a + b$ )

1 — Fučík 611; 2 — Ludvík 622; 3 — Gottwald 532; 4 — ČSA 532;  
5 — Zárubek 534; 6 — Stalin 434; 7 — Bezruč 434;  
8 — Stachanov 330; 9 — Šverma 330; 10 — Urx 200

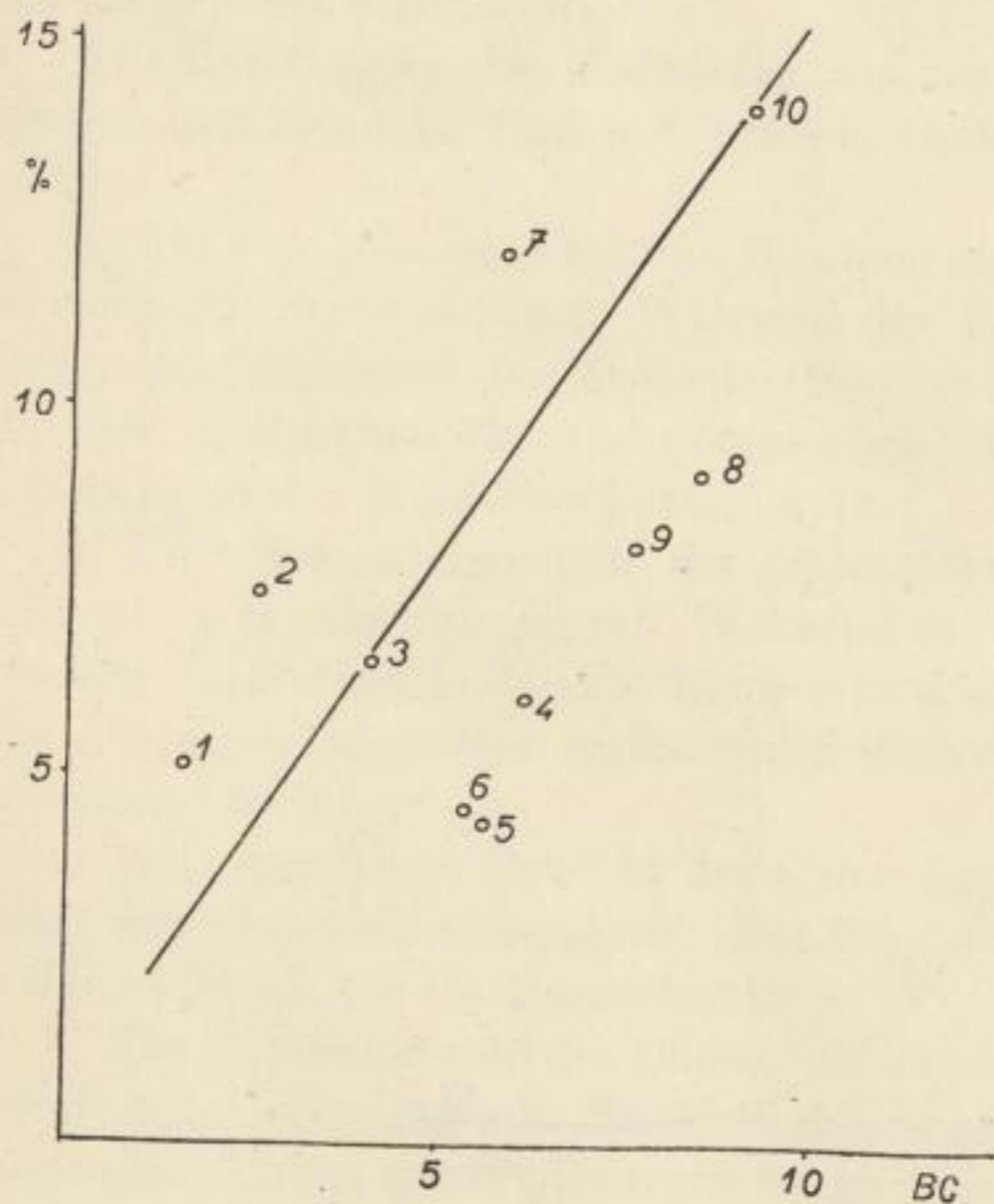


Bild 61. Die Abhängigkeit der Maximalausbeute des Chloroformextraktes von dem Blähungsgrad

1 — Fučík 611; 2 — Ludvík 622;  
3 — Gottwald 532; 4 — ČSA 532;  
5 — Zárubek 534; 6 — Stalin 434;  
7 — Bezruč 434; 8 — Stachanov 330;  
9 — Šverma 330; 10 — Urx 200

keit der Ausbeute der Chloroformextrakte vom Inkohlungsgrad (Bild 59) wurde bestätigt. Die Abhängigkeit zwischen der Maximalausbeute des Chloroformextraktes und der Expansion zeigt bei den meisten gemessenen Proben einen geradlinigen Verlauf (Bild 60). Bei der Abhängigkeit Ausbeute-Blähgrad (Bild 61) kann man wegen zu großer Streuung der Punkte eine geradlinige Tendenz nur vermuten.



Bei der Abhängigkeit der Ausbeute der Pyridinextrakte von der Temperatur der Vorwärmung ist ein Minimum vor dem Hauptmaximum nach DORMANS und KREVELEN nur in einigen Fällen zu beobachten, während bei den Kohlen aus Ostrava dieses Minimum in allen Fällen erscheint.

Im Gegensatz zu den oben angeführten Autoren ist es uns nicht gelungen, durch die ebullioskopische Methode die Molekulargewichte der Pyridinextrakte zu bestimmen, weil man sie nicht vollkommen zum zweitenmal im Pyridin lösen konnte. Außerdem schied sich beim Sieden allmählich eine unlösliche Fällung aus der Lösung aus, so daß der Beharrungszustand der Temperatur nicht erreicht werden konnte.

Ähnliche Schwierigkeiten mit der Ausscheidung der Fällung aus der Lösung des Pyridinextraktes in Pyridin wurden auch von DORMANS und KREVELEN beobachtet. Sie haben z. B. für eine Probe das Molekulargewicht von 1080 bzw. 630 gefunden, und zwar je nachdem, ob die Fällung in Betracht genommen wurde oder nicht.

Wir haben uns daher bei dieser Studie vor allem auf Chloroformextrakte konzentriert, wo die erwähnten Schwierigkeiten nicht beobachtet wurden.

## Literatur

- [1] HEMPEL, W., LIEGER, E.: Z. Angew. Chemie **24** (1911) S. 2044.
- [2] JÄPPELT, A.: Brennstoff-Chem. **34** (1953) S. 226.
- [3] BERGESS, M. J., WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. **99** (1911) S. 649.
- [4] CLARK, A. H.: J. Chem. Soc. **103** (1913) S. 1704.
- [5] BARKING, H., EYMANN, C.: Brennstoff-Chem. **37** (1956) S. 12.
- [6] HOCK, H., FRITZ, E.: Glückauf **68** (1932) S. 1005.
- [7] COMINES DE MARSILLY: Ann. chim. et phys. **66** (1862) S. 167.
- [8] BOUDOUARTH, O.: Acad. des sciens **148** (1909) S. 48.
- [9] SMITH, W., CHORLEY, J. C.: Journ. Soc. Chem. Ind. **12** (1893) S. 220.
- [10] DONATH, E.: Ztsch. Angew. Chemie **19** (1906) S. 657.
- [11] HARF, F.: Chem. Ztg. **30** (1906) S. 1204.
- [12] DENNSTEDT, A.: Ztsch. Angew. Chemie **21** (1908) S. 1825.
- [13] WHEELER, R. V.: Journ. Chem. Soc. **97** (1910) S. 1917; **99** (1911) S. 649; **103** (1913) S. 1704; **107** (1915) S. 1320.
- [14] FRAZER, J. C. W., HOFFMAN, E. J.: Journ. Soc. Chem. Ind. **31** (1912) S. 860.
- [15] PICTET, A.: Ann. de Chemie **10** (1918) S. 249.
- [16] BEDSON, P. P.: Journ. Soc. Chem. Ind. **27** (1908) S. 147.
- [17] BURGESS, M. J., WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. **99** (1911) S. 649.
- [18] CLARK, A. H., WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. (1913) S. 1704.
- [19] HOLROYD, R., WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. (1928) S. 3197.
- [20] ASHMORE, J. E., WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. (1933) S. 1405.
- [21] FISCHER, F., BROCHE, H., STRAUCH, J.: Brennstoff-Chem. **5** (1924) S. 299; **6** (1925) S. 33.
- [22] BONE, W. A., PEARSON, A. R.: Proc. Roy. Soc. A **105** (1924) S. 608.
- [23] BONE, W. A., HORTON, L., TEI, L. J.: Proc. Roy. Soc. A **120** (1928) S. 523.
- [24] BONE, W. A., TEI, L. J.: Proc. Roy. Soc. A **147** (1934) S. 38.
- [25] WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. Ind. **50** (1931) S. 550.
- [26] JONES, D. T., WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. **107** (1915) 1318.
- [27] PEARSON, A. R.: J. Soc. Chem. Ind. **42** (1923) 68T.
- [28] MAHADEVAN, C.: Fuel **14** (1935) S. 231.
- [29] COCKRAM, C., WHEELER, R. V.: J. Chem. Soc. **130** (1927) S. 700; **134** (1931) S. 854.
- [30] AGDE, G., HUBERTUS, R.: Brennstoff-Chem. **17** (1936) S. 149.
- [31] MOTT, R. A.: Fuel **12** (1933) S. 412.
- [32] BROCHE, H., SCHMITZ, H.: Brennstoff-Chem. **13** (1932) S. 81.
- [33] SEYLER, C. A.: Colliery Quard. J. Coal. Iron Trades **142** (1931) S. 401; S. 488; S. 577.
- [34] KUZNEČOV, M. J., NESTERENKO, L. L.: Koks i Chimija **9** (1939) 6/IX.
- [35] FOXWELL, G. E.: Gas Journal (1933) S. 813.
- [36] STADNIKOV, L.: Chimia tverdogo topliva **2** (1931) 13/XI, 27/XII.
- [37] ILLINGWORTH, S. R.: J. Soc. Chem. Ind. **39** (1920) 133 T (Fuel Lond).
- [38] DRYDEN, G., PANKHURST, K. S.: Fuel **34** (1955) S. 363.
- [39] KREVELEN, D. W.: Fuel **35** (1956) S. 462.
- [40] FITZGERALD, D.: Fuel **35** (1956) S. 178.
- [41] PITT, J. G., OXLEY, G. R.: Fuel **37** (1958) S. 361.
- [42] SCHMIDT, B.: Brennstoff-Chem. **38** (1957) S. 19.
- [43] PICTET, A.: Ann. de Chemie **10** (1918) S. 249.
- [44] HOFFMANN, F., DAMM, P.: Brennstoff-Chem. **3** (1922) S. 73.
- [45] KOERBER, F.: Ind. Eng. Chem. **32** (1940) S. 1605.

- [46] HADŽI, D., KAVČIČ, R., SAMEC, M.: *Brennstoff-Chem.* **35** (1954) S. 44.  
[47] WOLFS, P. M., WATERMAN, H. I., KREVELEN, D. W.: *Brennstoff-Chem.* **40** (1959) S. 342.  
[48] MACURA, H.: *Öl und Kohle* **14** (1938) S. 1097, **15** (1939) S. 1.  
[49] NADZIAKIEWIEZ, J.: *Prace Głównego Instytutu Górnictwa Komun*, N° 162, Katowice 1954.  
[50] BUNTE, K., BRÜCKNER, H., SIMPSON, H. G.: *Fuel* **12** (1933) S. 222.  
[51] DREES, K., KOVALSKI, G.: *Gas u. Wasserfach* **76** (1933) S. 653.  
[52] BROWN, H. R.: *Coke a. Gase* **18** (1956) S. 390.  
[53] DAMM, P.: *Brennstoff-Chem.* **9** (1928) S. 393.  
[54] NOVÁK, H., HUBÁČEK, J.: *Paliva a topení* **5** (1927) S. 165; S. 187, **6** (1928) S. 3; S. 22.  
[55] NOVÁK, H.: *Paliva voda* **7** (1927) S. 126.  
[56] ROGA, B.: *Przemysł Chemiczny* **15** (1931) S. 281.  
[57] BERKOWICZ, N.: *Brennstoff-Chem.* **32** (1951) S. 225.  
[58] KRÖGER, C., RULAND, W.: *Brennstoff-Chem.* **36** (1955) S. 97.  
[59] PITT, J. G., OXLEY, G. R.: *Fuel* **37** (1958) S. 19.  
[60] STONE, H. N., BATCHELOR, J. D.: *Eng. Chem.* **46** (1954) S. 274.  
[61] BOSE, B. N.: *Brennstoff-Chem.* **41** (1960) S. 11.  
[62] WATERMAN, H. I.: *J. Inst. Petr. Techn.* **21** (1935) S. 661.  
[63] LIPKIN, M. R., MARTIN, C. C., KURZ, S. S.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18** (1946) S. 376.  
[64] LIPKIN, M. R., MARTIN, C. C.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **19** (1947) S. 183.  
[65] VAN NES., VAN WESTEN: „Aspect of the Constitution of Mineral Oils“ New York 1951.  
[66] GILJAZETDINOV, L. P.: *Chimija i tehnologija topliv i masla* 1959, S. 8-42.  
[67] KREVELEN, D. W.: *Brennstoff-Chem.* **34** (1953) S. 153.  
[68] KREVELEN, D. W., Chermin, H. A. G.: *Fuel* **34** (1954) S. 79.  
[69] KREVELEN, D. W.: *Fuel* **34** (1954) S. 338.  
[70] KREVELEN, D. W.: *Fuel* **36** (1957) S. 313.  
[71] KREVELEN, D. W.: *Fuel* **25** (1946) S. 99.  
[72] KUZNETZOV, M. J.: *Chim. tverd. topl.*, **6** (1935) S. 515; *Fuel* **14** (1937) S. 114.  
[73] ASTBURY, R. S.: *Ind. Eng. Chem.* **28** (1956) S. 687.  
[74] SAKABE, T.: *Fuel* **35** (1956) S. 310.  
[75] MOLHERBE, R., CARMAN, P. C.: *Fuel* **31** (1952) S. 40.  
[76] STOKES, R. H.: *Am. Chem. Soc.* **72** (1950) S. 763.  
[77] NIELSEN, J. M.: *Am. Chem. Soc.* **74** (1952) S. 446.  
[78] BROOKS, J. D., MAHLER, T. P.: *Fuel* **36** (1957) S. 51.  
[79] BROOKS, J. D., MAHLER, T. P.: *Research Lond.* **7** (1954) S. 530.  
[80] FRITZ, J. S., LISICKI, N. M.: *Anal. chem.* **23** (1951) S. 589.  
[81] FRITZ, J. S.: *Anal. chem.* **22** (1950) S. 578.  
[82] EYEM, JULIUS: *Kandidátská disertační práce Praha VŠCHT* 1960.  
[83] MOSS, M. L., ELLIOTT, H. J., HALL, R. T.: *Anal. chem.* **20** (1948) S. 784.  
[84] KATZ, M., GLENN, R. A.: *Anal. chem.* **24** (1952) S. 1157.  
[85] HARLOW, G. A., NOBLE, C. M.: *Anal. chem.* **28** (1956) S. 785.  
[86] LINTNER, C. J., SCHLEIF, R. H., HIGUCHI, T.: *Anal. chem.* **22** (1950) S. 534.  
[87] WILLARD, H. H., BOLDYREFF, A. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) S. 471.  
[88] MAINZ, H.: *Brennstoff-Chem.* **33** (1952) S. 125.  
[89] STADNIKOV, G. L., TITOW, N. G.: *Chimija tverdovo topliva* **2** (1931) 49/I.  
[90] DAMM, P.: *Glückauf* **69** (1933) S. 903.  
[91] KATTWINKEL, R.: *Glückauf* **69** (1933) S. 903.  
[92] GIESELER, K.: *Glückauf* **68** (1934) S. 178.  
[93] DORMANS, H. N. M., VAN KREVELEN, D. W.: *Fuel* **39** (1960) S. 273.

12

# FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

## A 168 Brikettierung — Technische Brennstoffverwertung

Format 17 × 24 cm — 112 Seiten — 93 Bilder — 29 Tabellen — DM 12,—

Erschienen September 1960

RAMMLER: Zur Kenntnis der Brikettiereigenschaften der Braunkohle — VIII. Eigenschaften und Brikettierverhalten der Maritza-Ostfeld-Kohle (Bulgarien) — RAMMLER/KNOPFE: Brikettier- und Schwelversuche mit Xylit aus dem Maritza-Ostfeld (Bulgarien) — RAMMLER/WÜNSCH: Vergleich der Eigenschaften, insbesondere der Abriebfestigkeit und Härte, von Braunkohlenkoks aus verschiedenen Kohlevarietäten — WAGNER-BEEGER/RAMMLER: Zum Einfluß von Korngröße und Art des Xylites auf die Festigkeit von Feinstkornbriketts und BTH-Koks — RAMMLER/KLOSE: Über Definition und Berechnung von „Effekten“ und „Graden“ in der Kohleverarbeitung.

## A 169 Brennstofftechnische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik

Kolloquium Druckvergasung am 13. November 1959 in Markkleeberg

Format 17 × 24 cm — 104 Seiten — 42 Bilder — 22 Tabellen — DM 12,—

Erschienen Juli 1960

RAMMLER/PEETZ: Stand und Entwicklung der Druckvergasung fester Brennstoffe in Festbettgeneratoren — RIESCHEL/SONNTAG: Konstruktion und Aufbau des neuentwickelten Druckgasgenerators mit 4 m Schachtdurchmesser — ROTH: Über den Einfluß der Dampfüberhitzungstemperatur bei der Druckvergasung — KAHNT: Leistungssteigerung der O<sub>2</sub>-Druckvergasungsgeneratoren von 2,6 m Schachtdurchmesser.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

13





Bücherei  
+ Bergakademie +  
Freiberg i. Sa.

