

dies als starkes Anwachsen des Energieberges deuten. Dementsprechend finden wir hier auch das Auftreten verschiedener Modifikationen — im Sinne der neuen Theorie also verschiedener isomerer Formen.

Schlußbetrachtung.

Heben wir zum Schluß noch einmal den Hauptunterschied der beiden Theorien hervor.

Auch die klassische Stereochemie haftet nicht an einem starren regulären Tetraeder. Sie läßt Abweichungen zu. So z. B. bei den Cycloparaffinen. Diese Abweichung soll aber hier mit einer „Spannung“ verbunden sein. Wir könnten daher vom energetischen Standpunkt das erste Postulat der klassischen Theorie auch folgendermaßen fassen: Die tetraederförmige Konfiguration entspricht (in allen aliphatischen Verbindungen) dem geforderten Energieminimum. Da also diese Konfiguration unabhängig von der Art der Substituenten stabil sein soll, muß die Ursache im Kohlenstoffatom selbst zu suchen sein: Das Kraftfeld des Kohlenstoffatoms in aliphatischen Verbindungen¹⁴⁾ muß Tetraedersymmetrie haben.

Diese Hypothese der „gerichteten Valenzen“ des Kohlenstoffs ist also implicite in der klassischen stereochemischen Theorie enthalten. Der prinzipielle Fortschritt der neuen Theorie liegt nun darin, daß sie sich ohne diese Hypothese behilft.

¹⁴⁾ Das Kohlenstoffatom muß hiernach in verschiedenen Modifikationen bestehen können: der eben beschriebenen (Diamanttyp) und einer anderen, die zustande kommt, wenn 6 Atome sich zu einem Benzolring zusammenschließen können (Graphittyp).

Der Prüfstein für den Wahrheitsgehalt einer Theorie liegt in der Beantwortung der Frage: finden sich alle Konsequenzen, die aus den Grundannahmen gefolgt werden können, bestätigt?

Der Prüfstein für die Verwendbarkeit einer Arbeitshypothese lautet aber: erleichtert sie die Forschungsarbeit, indem sie Voraussagen und Schlußfolgerungen auf einfache Weise abzuleiten gestattet? Daß die klassische Theorie hierin Großes geleistet hat, wird keiner bestreiten. Und sie wird daher ihren Platz behaupten. Die praktische Anwendbarkeit der neuen Theorie ist zudem heute noch außerordentlich beschränkt. Die letzte Entscheidung kann stets nur die Röntgenuntersuchung bringen. Aber auch diese ist bei organischen Substanzen recht schwierig. Einerseits wegen der geringen und nahezu gleichen Elektronenzahlen der Atome, die die organischen Substanzen aufbauen, wodurch ihre Einwirkung auf die Röntgenstrahlen eine recht schwache ist (das H-Atom ist im Röntgenspektrographen ganz „unsichtbar“), und sie schwer zu unterscheiden sind. Andererseits wegen des verwinkelten Baues der komplizierteren Molekeln.

Mit Recht ist der Chemiker sehr mißtrauisch gegen die röntgenographisch bestimmten Strukturen.

Und noch ein anderer Umstand hat das Mißtrauen der Chemie gegen eine Einmischung der Physik wachgerufen: Man hat der Chemie den Begriff der Molekel im festen Zustand rauben wollen. Möge das Vertrauen der Chemiker zur neuen Theorie von Weissenberg dadurch erhöht werden, daß gerade diese den Molekelbegriff rettet, indem sie für ihn auch im Kristall eine exakte Definition gibt, so daß kaum noch ein weiterer Angriff erfolgen dürfte. [A. 375.]

Untersuchungen über die Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks.

Von G. AGDE und H. SCHMITT.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. November 1926.)

(Fortsetzung und Schluß von Seite 1008.)

VI. Das Untersuchungsmaterial.

Die im vorigen Abschnitt angegebenen Gesichtspunkte für die Koksherstellung bzw. Auswahl des Verkokungsmaterials wurden wie folgt praktisch durchgeführt:

Das für die Herstellung der Modellkokse benutzte Material konnte nach den analytischen Feststellungen als praktisch aschefrei angesehen werden:

Aschebestimmung im Ruß:

Fa. Rußfabrik Kahl a/M. Ruß A 0,29 % 0,30 %

Aschebestimmung im Pech:

Fa. Rütgerswerke 0,32 % 0,43 %

Durch eine Reihe von Vorversuchen wurde das günstigste Mischungsverhältnis von Ruß und Pech und der für die homogene Mischung notwendige Suspensionsgrad ermittelt²⁵⁾. Das so vorbereitete Material gelangte in gleichen Gewichtsmengen — 60 g — zur Verkokung und stellte, wie oben bemerkt, das Untersuchungsmaterial der Vorversuche dar.

Die zur Koksherstellung benutzte Apparatur wird durch Fig. 2 veranschaulicht. In einem 60 cm langen Heraeusofen befand sich ein Eisenrohr von etwa 5 cm lichter Weite und 100 cm Länge. Durch die Vertikalstellung des Ofens konnte der Kokskuchen leichter ausgebracht werden. Die Zone gleicher Temperatur im Ofen war etwa 40 cm und wurde vom Verkokungsmaterial, welches zum Schutz gegen den Einfluß der Berührung mit dem Eisen in Asbestpapier gehüllt war, kaum zur Hälfte ausgefüllt.

Die Leitung des Verkokungsganges wurde so gehandhabt, daß die Anheizgeschwindigkeit in jedem Falle — auch bei

der Herstellung der Kokse für die Hauptversuche — 100°/10 Minuten betrug; die Verkokungsdauer — Anheizen mit Ausgarung — betrug stets 2½ Stunden. Unter diesen Bedingungen wurde lediglich die Verkokungsendtemperatur

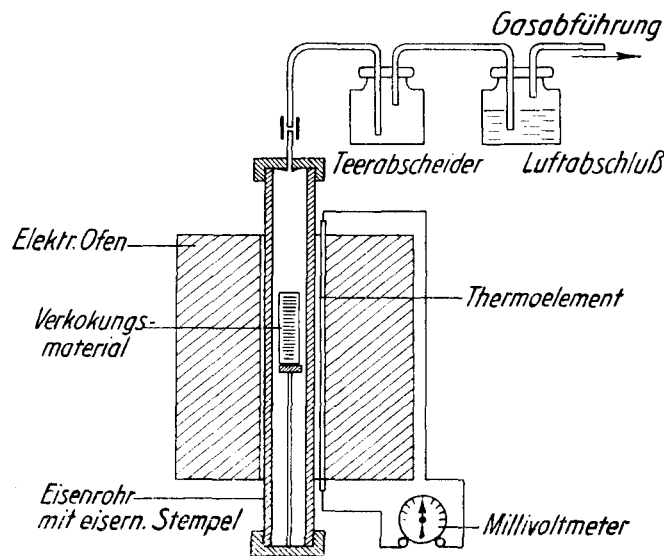


Fig. 2.

geändert, und zwar von 600 auf 1000°. Je höher also die Temperatur gewählt wurde, desto kürzer war die Ausstezeit; damit wurde — wie oben besonders hervorgehoben — eine Graphitbildung weitest gehend unterbunden.

²⁵⁾ Vgl. hierüber: Agde und Schmitt, l. c.

Für die Herstellung der Graphitpechkokse wurde dasselbe Pech benutzt, wie es für die Herstellung der Rußpechkokse zur Verwendung kam.

Es ist bemerkenswert, daß mit der Erhöhung der Herstellungstemperatur eine Erhöhung der Härte und eine hellere Farbe auftritt.

Für die Reihenversuche der Hauptuntersuchungen wurde außer Gelsenkirchener Kokskohle eine Zwickauer Kokskohle verwendet, die von Gewerkschaft Morgenstern, Betriebsabteilung Brückenberg, zur Verfügung gestellt worden war. Der Aschengehalt der Kohle betrug 8.9%. Die Asche schmolz nicht in dem Gebläse, ihr in konzentrierter Salzsäure löslicher Gehalt an Eisen war 0.35%. Katalytische Einflüsse dieser Eisenmengen waren nach den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen also nicht zu erwarten.

Die fein pulverisierte und gut gemischte Kohle gelangte in Mengen zu je 80 g zur Verkokung.

Die Verkokungsbedingungen der Koksreihenglieder aus natürlicher Kohle sind dieselben gewesen wie oben bei den Modellkoksen.

Außer diesen Laboratoriumskoksen gelangten noch einige technische Koksproben zur Untersuchung, davon besonders ein technischer Hochofenkoks aus Neunkirchen a. d. Saar.

VII. Die Untersuchungen und ihre Ergebnisse.

Nachdem auf dem vorbeschriebenen Wege eine Methode zur Reduktionsfähigkeitsbestimmung mit der Möglichkeit einer stetigen Gasanalyse geschaffen, Teiluntersuchungsmethoden ermittelt und Untersuchungsmaterial hergestellt worden war, sind die Versuche so durchgeführt worden, daß zunächst mit dem einheitlichen Untersuchungsmaterial die Untersuchungsmethoden auf Anwendbarkeit geprüft wurden.

Die Ergebnisse dieser Vorversuche mit den Modellkoksen führten zunächst zu einer Hypothese; diese Hypothese wurde durch vergleichende Untersuchungen an Koksen aus natürlicher Kohle — als Hauptversuche — bestätigt. Die nachstehenden Versuche sind eine Auswahl und dienen als Beleg für die folgenden Ausführungen.

Die Ursachen der unterschiedlichen Reduktionsfähigkeit von Koksen sind demnach durch chemische und physikalische Faktoren bedingt.

I. Chemische Faktoren:

1. Die Art der Komponenten:
 - a) der Kohlenstoff. α) amorpher Kohlenstoff (im Sinne Ruffs)²⁶⁾. β) Graphite.
 - b) Der Teerkoks.
 - c) Die Asche.
2. Das Mengenverhältnis der Komponenten:
 - a) amorpher Kohlenstoff — Graphit.
 - b) Kohlenstoff — Nicht-Kohlenstoff (Magerungsmittel).
 - α) Kohlenstoff — Teerkoks.
 - β) Reinkokssubstanz — Asche.
3. Die Restgasentwicklung des Kokes durch:
 - a) adsorbierte Gase.
 - b) Nachzersetzungsgase.

II. Physikalische Faktoren:

1. Spezifische Größe der Grenzfläche Koks — Kohlen-säure.
2. Gestaltung der Grenzfläche Koks — Kohlen-säure (spez. Zahl, Form und Querschnitt der Poren).

Es ergibt sich demnach folgendes Bild:

Normaler, d. h. nicht überhitzter Reinkoks ist demnach ein Gemisch aus amorphem Kohlenstoff und Teerkoks. Der Teerkoks ist gewissermaßen die Einbettungsmasse des amorphen

Kohlenstoffs und die Ursache der zelligen Form des Kokes, der amorphe Kohlenstoff ist die Ursache der großoberflächigen Form, der Ultraporosität. Soweit die Asche nicht eisenhaltig ist und nicht katalytisch wirkt nicht porös ist und einen relativ hohen Schmelzpunkt hat, wirkt sie nur als Magerungsmittel. Die jeweilige Reduktionsfähigkeit eines Kokes ist die Summe der Wirkungen aller Reduktionsfaktoren. Die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Faktoren zueinander lassen sich auf die einfache Formel bringen, daß die Reduktionsfähigkeit eine Funktion der jeweiligen Menge des dem Kohlensäurestrom ohne längere Diffusion zugänglichen Kohlenstoffs ist. Der amorphe Kohlenstoff reagiert mit Kohlensäure bei Temperaturen über 385°, Graphit erst bei Temperaturen über 940° mit meßbarer Geschwindigkeit. Der amorphe Kohlenstoff entsteht in erster Linie aus der Restkohlenstoffsubstanz des Kokes²⁷⁾, in zweiter Linie und in relativ geringer Mengen aus einer sekundären thermischen Zersetzung von Gasen und Dämpfen. Bei Temperaturen über 1100° wandelt sich amorpher Kohlenstoff langsam, bei Temperaturen über 1600° schneller in Graphit um.

Der Teerkoks ist das feste Zersetzungsprodukt vor nicht abdestilliertem Teer; außer der vorhandenen Menge an Teerkoks ist sein Zersetzungsgrad, d. h. das stöchiometrische Verhältnis von C:H₂ maßgebend für die Reduktionsfähigkeit. Je nach diesem durch die Herstellungstemperatur bedingten Zersetzungsgrad und der Differenz zwischen Herstellungs- und Untersuchungstemperatur wandelt sich der Teerkoks unter Schrumpfung und Abspaltung von Gasen während der Untersuchung zu wasserstoffärmeren Produkten um deren Endglied Graphit ist. Die Umwandlung von Teerkoks in Graphit beginnt bei einer Temperatur von etwa 850°. Die bei dieser Nacherhitzung durch Nachentgasung entstehenden Gase und die adsorbierten Gase ändern die Reduktionsfähigkeit zeitweisedadurch, daß sie den Partialdruck der Kohlensäure ändern und während des Entweichens zeitweilig die Koksporen verstopfen, d. h. die Menge des dem Kohlensäurestrom zugänglichen Kohlenstoffs herabsetzen.

Die Zugänglichkeit des auf der Grenzfläche liegenden Kohlenstoffs ist in erster Linie bedingt durch die spezifische Zahl, Form und Querschnittgröße der Poren, welche die spezifische Größe der vom Kohlensäurestrom ohne länger dauernde Diffusion berührbaren Fläche bestimmen. Die Querschnitte der Poren sind um so größer, je niedriger die Herstellungstemperatur des Kokes ist, sie werden beim Erhitzen auf Temperaturen die über der Herstellungstemperatur liegen, kleiner, wodurch die vom Kohlensäurestrom ohne längere Diffusionszeit erreichbare Fläche ebenfalls kleiner wird. Die relative Zugänglichkeit des reagierenden Kohlenstoffs ist bei gleichem Koks von der Stückgröße abhängig; je kleiner die Stücke, desto mehr Kohlenstoff kann von dem Kohlensäurestrom ohne Diffusion berührt werden. Poröse Aschen können die Zugänglichkeit erhöhen, Aschenschmelzflüsse sie herabsetzen.

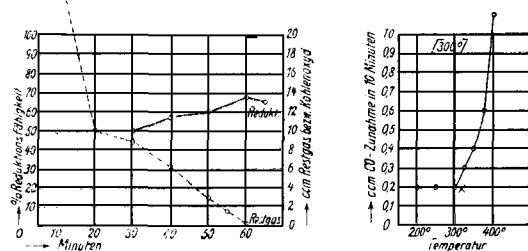
Die jeweilige Reduktionsfähigkeit bei gleichen Untersuchungs- oder Vergasungsbedingungen kann sich im Verlaufe der Untersuchung ändern; die Ursachen dafür können entweder sein, daß ein Teil des dem Kohlensäurestrom zugänglichen Kohlenstoffs vergast wird — Abfallen der Kurve — oder daß während der

²⁶⁾ Ruff und Hohlfield, Kolloid-Ztschr. 36, 24 [1925].

²⁷⁾ F. Fischer, Broche und Strauch, Brennstoff Chem. 6, 33 [1925].

Vergasung eine größere Menge Kohlenstoffs zugänglich wird als zu einem früheren Zeitpunkt — Ansteigen der Kurve. Die jeweilige Vermehrung des zugänglichen Kohlenstoffs kann bedingt sein durch Formänderungen, z. B. infolge Stückgrößenverminderung, Abdestillieren von Teer oder durch Zersetzen und Schrumpfen der Teerkokskomponente unter Bildung von Rissen, Klüften usw. Die Änderungen sind abhängig einmal von der jeweiligen Menge und dem Zersetzungsgrad des Teerkokes, dann vor allem von dem Abstand zwischen der Herstellungstemperatur und der Vergasungstemperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlensäurestroms, der Spülgaswirkung hat.

Versuch 1.



Kurvenbild 1.

Angewandt:

Koks: 5 ccm Ruß-Pech-Modellkoks von 600° Herstellungstemp.
Korngröße: 2—3 mm.
Kohlensäurestrom: 10 ccm in je 5 Minuten.
Temperatur: 800°.
Versuchsdauer: 1 Stunde. Gasanalysen in 10-Minuten-Abständen.

(Hierzu Tabelle 5.)

Die Reduktionsfähigkeitskurve zeigt, daß der Kohlenstoffumsatz abhängig ist von der Menge der bei der Nachverkokung entstehenden Restgase, die den Partialdruck der Kohlensäure herabsetzen und die Berührungzeit der Kohlensäure mit dem reagierenden Kohlenstoff ändern und zeitweilig die Zugangswege zum Kohlenstoff verstopfen.

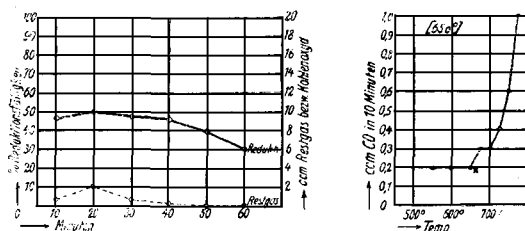
Tabelle 5 (Versuch 1).

Reduktionsfähigkeit der Modellkoks bei
800° Versuchstemperatur.

Angewandt: 5 ccm Koks 2—3 mm; 10 ccm CO₂/5 Min.

Reaktionsbeginn	600° Koks 300°		1000° Koks 650°	
Reaktionszeit in Minuten	Reduktionsfähigkeit Proz.	ccm Restgas	Reduktionsfähigkeit Proz.	ccm Restgas
10	50,0	28,0	47,0	0,8
15	39,0	35,0	31,0	4,9
20	50,0	10,0	50,0	2,0
25	53,0	4,9	51,5	0,9
30	50,0	8,9	48,0	0,7
35	50,0	10,0	49,0	0,1
40	57,5	6,3	46,0	0,3
45	50,0	5,5	38,0	1,0
50	60,0	3,0	39,0	—
55	63,0	1,5	40,5	—
60	67,5	0,3	30,0	—

Versuch 2.



Kurvenbild 2.

Angewandt:

Koks: 5 ccm Ruß-Pech-Modellkoks von 1000° Herstellungstemp.
Korngröße: 2—3 mm.
Kohlensäurestrom: 10 ccm in je 5 Minuten.
Temperatur: 800°.
Versuchsdauer: 1 Stunde. Gasanalysen in 10-Minuten-Abständen.

(Hierzu Tabelle 5.)

Die Reduktionsfähigkeitskurve zeigt, daß nach Abdestillieren der scheinbar adsorptiv festgehaltenen Restgase ein Abfall in der Menge des in der Zeiteinheit umsetzbaren Kohlenstoffs eintritt, weil mehr Kohlenstoff vergast wird, als neu zugänglich gemacht wird.

Tabelle 6 (Versuch 2).

900°-Koks aus Gelsenkirchener Kokskohle.

Reduktion bei 800°. CO₂: 10 ccm/5 Min.

Koks menge 5 ccm = 3,22 g Koks

Rest 4,5 ccm = 1,85 g

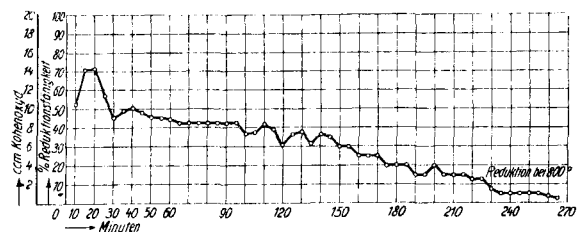
Vergast 1,37 g = 42,5% Gewicht

0,5 ccm = 10,0% Volumen.

Reduktionsbeginn 660°.

Reaktionszeit Minuten	Reduktionsfähigkeit Proz.	Restgas ccm	Zeit Minuten	Reduktionsfähigkeit Proz.	Restgas ccm
5	—	—	140	36,5	—
10	52,5	2,7	145	35,0	—
15	71,0	—	150	30,0	—
20	71,5	—	155	30,0	—
25	56,5	—	160	25,0	—
30	45,0	1,5	165	25,0	—
35	49,0	0,2	170	25,0	—
40	50,5	—	175	20,0	0,4
45	48,0	—	180	20,0	0,2
50	45,5	0,2	185	20,0	—
55	45,0	—	190	15,0	—
60	44,5	—	195	15,0	—
65	42,5	—	200	20,0	—
70	42,5	—	205	15,0	—
75	42,5	—	210	15,0	0,3
80	42,5	—	215	15,0	—
85	42,5	—	220	12,0	—
90	42,5	—	225	12,5	—
95	42,5	—	230	7,5	0,3
100	37,0	0,6	235	5,0	0,4
105	37,5	—	240	5,0	0,4
110	41,5	—	245	5,0	—
115	39,0	—	250	5,0	—
120	31,0	—	255	5,0	0,6
125	36,5	—	260	3,5	0,2
130	38,0	—	275	2,5	—
135	31,5	—	280	2,5	—

Versuch 3.



Kurvenbild 3.

Angewandt:

Koks: 5 ccm Gelsenkirchener 900°-Laboratoriumskoks.

Korngröße: 2—3 mm.

Kohlensäurestrom: 10 ccm in je 5 Minuten.

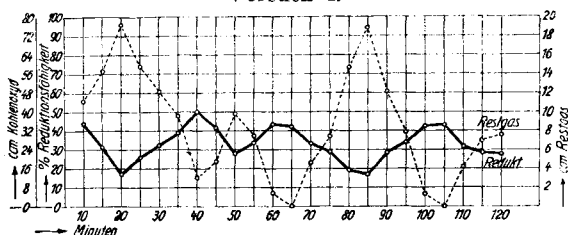
Temperatur: 800°.

Versuchsdauer: 4 Stunden 30 Minuten. Analysen in 5-Minuten-Abständen.

(Hierzu Tabelle 6.)

Die Reduktionsfähigkeitskurve zeigt wie bei den Modellkoken den Einfluß der Änderung des Mengenverhältnisses des bei dieser Temperatur reduktionsfähigen Kohlenstoffs — in diesem Fall amorpher Kohlenstoff — während des Reaktionsablaufs bei Abwesenheit von Restgasen.

Versuch 4.



Kurvenbild 4.

Angewandt:

Koks: 5 ccm Neunkirchener technischer Hochofenkoks.

Korngröße: 2—3 mm.

Kohlensäurestrom: 40 ccm in je 5 Minuten.

Temperatur: 900°. Versuchsdauer: 2 Stunden.

(Hierzu Tabelle 7.)

Tabelle 7 (Versuch 4).

Reduktionsfähigkeit von technischem Neunkirchener Hochofenkoks. Reduktion bei 900°.

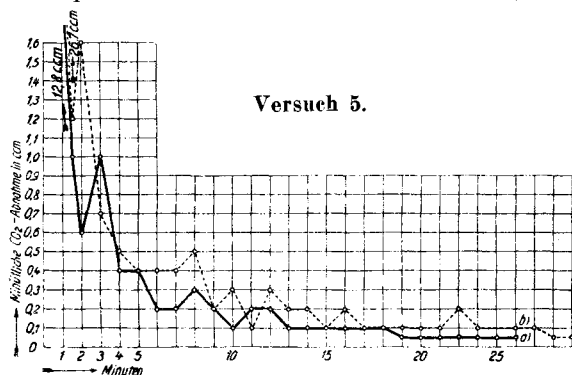
Angewandt: 5 ccm Koks 2—3 mm; CO₂: 40 ccm/5 Min.

Reduktionsbeginn	740°	
Reaktionszeit Minuten	Proz. R	Restgase ccm
10	44,0	11,1
15	31,5	14,3
20	16,9	19,2
25	25,9	14,7
30	32,4	12,1
35	38,9	9,6
40	50,4	3,0
45	41,3	4,7
50	27,9	9,8
55	33,4	7,4
60	43,3	1,4
65	42,0	—
70	33,0	4,6
75	28,8	7,4
80	18,9	14,7
85	17,0	18,8
90	28,6	12,1
95	34,1	7,9
100	42,5	1,3
105	42,9	—
110	31,3	4,2
115	28,3	7,0
120	28,0	7,6

Die Kurve zeigt wie im Versuch 1 die Wirkung der Nachverkokung; jedem Maximum an Restgas entspricht ein Minimum an reduzierter Kohlensäure.

Die Zickzackform der Kurven wird verursacht durch stoßweises Entweichen der Restgase, das wieder durch die Oberflächengestaltung bedingt ist, siehe Versuch 6.

Durch die Nachverkokung ist in diesem Falle eine Freilegung von weiterem reduktionsfähigen Kohlenstoff nachweisbar, und zwar einmal dadurch, daß keine Senkung der Reduktionsfähigkeitskurve eintritt und weiterhin durch die Adsorptionskurve bei konstantem Druck (Kurve 5).



Versuch 5.

Kurvenbild 5.

Kohlensäureadsorption nach Menge und Zeit.

Angewandt:

5 ccm Neunkirchener technischer Hochofenkoks, bei 200° im Hochvakuum von Gas befreit und getrocknet.

Apparatur nach Agde zur Adsorptionsbestimmung bei konstantem Druck.

Kurve a) vor der Reduktion, b) nach der Reduktion.

(Hierzu Tabelle 8.)

Tabelle 8 (Versuch 5).

Neunkirchener Hochofenkoks.

Adsorption unter konstantem Druck.

Koks: 5 ccm in Körnung 2—3 mm; 2 Std. bei 200° evakuiert

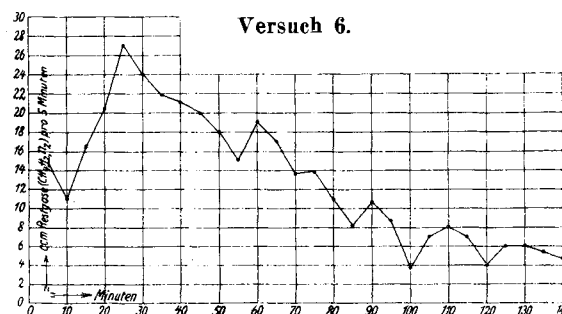
Adsorption bei 20°.

	Vor Behandlung mit CO ₂	Nach 2stünd. Behandlung mit CO ₂
Barometerstand	748,2	747,8
Einstellskala	31,8	32,2
CO ₂ bei 1 Atm.	112,0 ccm	125,6 ccm
CO ₂ bei 780 mm	107,6 ccm	120,3 ccm

Versuchszeit Minuten	CO ₂ -Abnahme in ccm bei 780 mm/Min.	CO ₂ -Abnahme in ccm bei 780 mm/Min.
1	12,8	26,7
2	0,6	1,6
3	1,0	0,7
4	0,4	0,5
5	0,4	0,4
6	0,2	0,4
7	0,2	0,4
8	0,3	0,5
9	0,2	0,2
10	0,1	0,3
11	0,2	0,1
12	0,2	0,3
13	0,1	0,2
14	0,1	0,2
15	0,1	0,1
16	0,1	0,2
17	0,1	0,1
18	0,1	0,1
19	0,0	0,1
20	0,1	0,1 (bis 26 Min.)
40	0,5	1,5
Summe der CO ₂ -Abnahme	17,8	34,7
Freier Raum	15,0	15,0
Adsorbierte Menge bzw. Zeit bis zum Gleichgewicht	2,8/19'	19,7/27'

Durch die Nachentgasung ist also dem Kohlensäurestrom mehr amorpher Kohlenstoff zugänglich geworden.

Die Formen der Adsorptionskurven sind ähnlich den Entgasungskurven.



Versuch 6.

Kurvenbild 6.

Nachentgasung von Koks.

Angewandt:

Koks: 5 ccm Zwickauer Laboratoriumskoks von 1000° Herstellungstemperatur.

Korngröße: 2—3 mm.

Versuchstemperatur: 1000°.

(Hierzu Tabelle 9.)

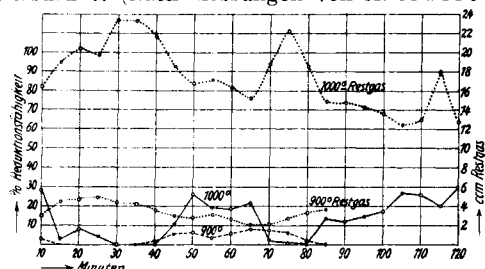
Tabelle 9 (Versuch 6).

Nachentgasung des Zwickauer 1000°-Kokses bei 1000°.

Versuchszeit Minuten	Nachentgasung ccm Restgas	Versuchszeit Minuten	Nachentgasung ccm Restgas
5	14,8	70	13,6
10	11,0	75	13,8
15	16,5	80	10,9
20	20,4	85	8,2
25	27,1	90	10,6
30	24,0	95	8,7
35	21,9	100	3,7
40	21,1	105	7,0
45	20,1	110	8,0
50	18,0	115	7,0
55	15,1	120	4,1
60	19,1	125	6,1
65	17,0	130	6,1

Die Kurve der Menge an entweichenden Restgasen zeigt einen stoßweisen Verlauf der Entgasung; in Verbindung mit den Ergebnissen der Adsorptionsmessungen von Versuch 5, bei dem das Adsorptiv stoßweise in den Koks eintritt, muß aus diesen Versuchen geschlossen werden, daß das stoßweise Auftreten von Restgasen durch die Oberflächengestaltung bedingt ist.

Versuch 7. (Nach Messungen von K. Müller.)



Kurvengbild 7.

Angewandt:

Koks: 5 ccm 900°-Pechkoks mit 5% Graphit.

Korngröße: 2–3 mm.

Kohlensäurestrom: 10 ccm in je 5 Minuten.

Temperatur: 900° und 1000°.

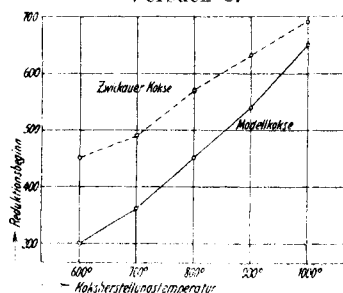
Versuchsdauer: je 2 Stunden.

(Hierzu Tabelle 10.)

Die 900°-Kurve zeigt trotz relativ geringer Restgasmenge nur eine verschwindend geringe Umsetzung von Kohlensäure, und diese Umsetzung muß sogar noch auf geringe Mengen von Ruß zurückgeführt werden, die durch sekundäre Zersetzung von Kohlenwasserstoffen aus dem Verkokungsvorgang entstanden sind.

Bei 1000° ist infolge der während der Untersuchung eintretenden Nachverkokung eine allmählich größer werdende Umsetzung zu beobachten, die sowohl auf die nachträgliche Bildung von Graphit aus den Teerresten als auch auf die bei der höheren Temperatur größere Reaktionsgeschwindigkeit von Graphit zurückgeführt werden muß, der erst bei 940° eine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit mit Kohlensäure zeigt.

Versuch 8.



Kurvengbild 8.

Tabelle 10 (Versuch 7).

Reduktionsfähigkeit eines 900°-Graphitpechkokses.

Angewandt 50 ccm Koks, 2–3 mm Korngröße, 10 ccm CO₂/5 Min.

Zeit	900°		1000°	
	Proz. R.	X	Proz. R.	X
10	3,0	3,0	28,0	16,5
15	—	4,4	1,5	18,95
20	—	4,5	7,5	20,3
25	—	4,75	4,0	19,9
30	—	4,4	—	23,4
35	—	4,15	—	25,9
40	2,0	3,6	—	22,8
45	5,5	2,95	11,0	18,4
50	6,0	2,9	25,5	16,7
55	4,0	3,1	19,5	17,5
60	5,5	2,6	19,0	16,3
65	8,0	2,0	21,5	15,25
70	7,5	2,0	1,0	18,8
75	6,5	2,5	—	22,25
80	1,0	3,4	—	18,6
85	—	3,85	13,5	14,95
90	—	—	12,0	14,8
95	—	—	14,0	14,3
100	—	—	16,5	13,7
105	—	—	26,0	12,4
110	—	—	25,5	13,1
115	—	—	20,0	17,9
120	—	—	29,0	12,6
125	—	—	38,0	10,9
130	—	—	48,0	9,0
135	—	—	56,0	7,3
140	—	—	56,0	7,2
145	—	—	57,0	7,0
150	—	—	61,0	6,2
155	—	—	58,0	6,1

Angewandt:

Untersuchungsmethode nach Fischer, Breuer u. Broche.

Koks: je 5 ccm Modellkoks von der Herstellungstemperatur

600, 700, 800, 900, 1000° und je 5 ccm Zwickauer Labora-

toriumskoks von 600, 700, 800, 900, 1000°.

Korngröße: 2–3 mm.

Kohlensäurestrom: 10 ccm in je 5 Minuten.

(Hierzu Tabelle 11.)

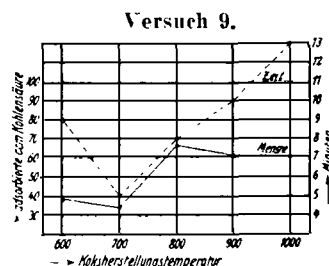
Tabelle 11 (Versuch 8).

Abhängigkeit der Temperatur des Reduktionsbeginns von der Herstellungstemperatur.

Herstellungs- temperatur Grad	Modellkoks Grad	Zwickauer Koks Grad
600	300	450
700	360	490
800	450	570
900	540	630
1000	650	690

Der Verlauf der Kurven deutet auf eine fast lineare Abhängigkeit der Temperatur des Reduktionsbeginns von der Herstellungstemperatur des Kokses.

Da die Methode zur Bestimmung der Temperatur des Reduktionsbeginns darin besteht, daß die Temperatur der Untersuchungsprobe, über die ein konstanter Kohlensäurestrom geleitet wird, solange stetig gesteigert wird, bis eine einwandfrei meßbare Mindestmenge an Kohlenoxyd in gleichen Zeitabschnitten gebildet wird, und da die Temperaturen des Reduktionsbeginns bei gleichen Mengen an amorphem Kohlenstoff, wie es der Adsorptionsversuch 9 für die Modellkoks von 800, 900 und 1000° nachweist, ungleich sind, so ist dadurch der Einfluß der Oberflächengestaltung auf die Einstellungsgeschwindigkeit des Gasgleichgewichtes nachgewiesen. Der Versuch ist wichtig, weil die Untersuchungen bei Temperaturen stattfanden, bei denen der verschleiende Einfluß der Restgase ausgeschaltet ist.

**Kurvenbild 8.**

Messung der Kohlensäureadsorption nach Menge und Zeit.
Methode nach Titoff-Bunte.

Angewandt:

Koks: je 10 cm Modellkoks von den Herstellungstemperaturen 600, 700, 800, 900 und 1000°, bei 200° im Hochvakuum von Gas befreit und getrocknet.

Enddruck: 500 mm Quecksilber.

(Hierzu Tabelle 12.)

Tabelle 12 (Versuch 9).

Koksherstellungs- temperatur Grad	Adsorptionsmenge ccm CO ₂	Adsorptionszeit Minuten
600	39,7	9
700	33,0	5
800	66,8	8
900	61,0	10
1000	61,0	13

Über die Oxydationswirkung von Chloramin-T.

Von G. SCHIEMANN und P. NOVÁK.

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

(Eingeg. 1. Juli 1927.)

Trotz der sehr zahlreichen Literatur über Chloramin-T¹⁾, das unter verschiedenen Namen als Bleich- und Desinfektionsmittel im Handel ist, herrscht über die Chemie dieses Stoffes noch manche Unklarheit.

Wie schon aus seiner Darstellung aus *p*-Toluolsulfonamid und Hypochloritlösung hervorgeht²⁾, ist Chloramin-T ein N-Chloryl-Stoff³⁾. Hieraus erklärt sich seine Wirkung als Oxydationsmittel. Tatsächlich liegt das gesamte Chlor als „aktives Chlor“ vor, wie wir durch Titration feststellten. Die Analysen ergaben Bestätigung der Literaturangaben. In 100 g Wasser lösen sich bei 10° 12,5 g, bei 100° 300 g.

In Übereinstimmung mit Chattaway⁴⁾ und Dakin⁵⁾ wurde eine geringe Hydrolysenneigung festgestellt. Chloramin-T ist gegen Wasser, selbst bei dreistündigem Kochen der 10%igen Lösung, recht beständig. Das gelöste Chloramin-T wird bei vorsichtigem Aufarbeiten der wäßrigen Lösungen quantitativ wiedergewonnen. Eine Abspaltung von Natriumhypochlorit, wie sie Engfeldt⁶⁾ annimmt, tritt nicht ein; sonst müßte die unwahrscheinliche Annahme gemacht werden, daß sich zuerst *p*-Toluolsulfonamid bilde und dieses dann beim Eindampfen der Lösung wieder mit Hypochlorit Chloramin-T ergäbe.

¹⁾ Zusammenstellung der Literatur und der verschiedenen Namen siehe Dipl.-Arbeit P. Novák, Hannover 1927.

²⁾ D. R. P. 390 658 v. Heyden, Chem. Fabrik; siehe auch R. Feibelmann, Chem.-Ztg. 48, 297 [1924].

³⁾ Über die Bezeichnung „Chloryl“ siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, II. Aufl., Bd. IV., S. 398.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 87, 145 [1905].

⁵⁾ Proceed. Roy. Soc., London (Ser. B.) 89, 232 [1916].

⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. 126, 8 [1923]; ebenda 121, 18 [1922].

Die Koks von 800, 900 und 1000° Herstellungstemperatur haben praktisch dieselbe Menge an amorphem Kohlenstoff auf der Grenzfläche; wie das Anwachsen der Adsorptionszeit zeigt, ist jedoch bei erhöhter Herstellungstemperatur der Ultraporenquerschnitt geringer geworden.

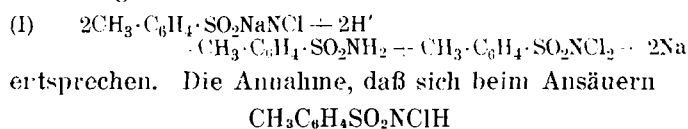
Zusammenfassung.

1. Es werden auf Grund einer Gruppierung und kritischen Betrachtung der bisherigen Arbeiten über die Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenskoks die Problemstellungen zur Ermittlung der Ursachen der unterschiedlichen Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenskoks herausgearbeitet.

2. Es werden Methoden zur Bestimmung der Reduktionsfähigkeit und des Verlaufs der Reduktionsfähigkeitskurven und zur Bestimmung einzelner, die Reduktionsfähigkeit beeinflussender Kokeigenschaften beschrieben.

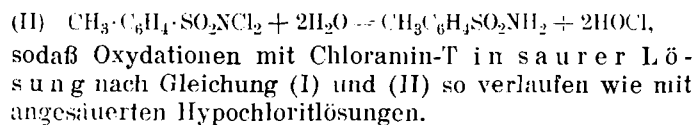
3. Es wird durch eine Auswahl von Versuchen das kurz vorausbeschriebene Ergebnis der Untersuchungen belegt: die Reduktionsfähigkeitsunterschiede von Koks sind sowohl durch die jeweilige chemische Zusammensetzung als auch durch die Gestaltung der Oberfläche des Koks bedingt. [A. 322.]

Aus dem beim Ansäuern der wäßrigen Lösung ausfallenden weißen Niederschlag konnte durch Ausziehen mit Tetrachlorkohlenstoff reines *p*-Toluolsulfondichlorylamid erhalten werden, und zwar in Mengen, die der Gleichung

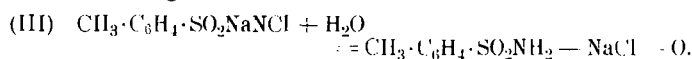


bilde, das nie gefaßt werden konnte⁷⁾, erscheint hiernach unnötig.

Die Hydrolyse des Dichlorylamins erfolgt nach der Gleichung



Die Oxydation mit Chloramin-T in wäßriger Lösung ohne Alkali- oder Säurezugabe und in indifferenten Lösungsmitteln verläuft nach der Gleichung



So ist das Auftreten von 1 Mol. Sulfonamid neben Natriumchlorid immer zu beobachten, wenn 1 Mol. Chloramin-T oxydierend eingewirkt hat. Eine primäre Abspaltung von NaOCl braucht auch hier nicht angenommen zu werden⁸⁾. Diese Auffassung (III) erklärt, daß Metalle, z. B. Quecksilber, durch Chloramin-T-Lösung

⁷⁾ F. G. Soper, Journ. chem. Soc. 125, 768, 1899 [1924]. Seine Titrationswerte sind mit obiger Gleichung vollständig erklärbar.

⁸⁾ Vgl. N. O. Engfeldt, a. a. O., R. Waeser, Chem.-Ztg. 49 853 [1925].