

Temperaturmessung geeignete Gebiet seines Dampfdruckes fällt in die Lücke zwischen den entsprechenden Gebieten des Äthylen- und Sauerstoffthermometers. Mit Rücksicht auf diese Verwendungsmöglichkeit sind gemeinsam mit *W. Menzel* die Konstanten des CF_4 besonders sorgsam ermittelt worden.

Geineinsam mit *O. Bretschneider* habe ich die Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Kohlenstoff-Formen sich bildenden Gase untersucht und festgestellt, daß vor allem bei niedrigerer Temperatur der Anteil an den höheren Fluoriden ein wesentlich größerer ist als bei höherer, und daß auch das Siliciumcarbid größere Mengen an höheren Fluoriden liefert als Graphit, der Graphit aber größere Mengen als Norit. Die von *v. Wartenberg* ermittelte Bildungswärme für CF_4 hat deshalb nur die Bedeutung eines Minimalwertes und die Bildungswärme von Siliciumcarbid, die er aus den Verbrennungswärmern von Graphit, Silicium und Siliciumcarbid in Fluor hergeleitet hat, ist mit noch größeren Fehlern behaftet.

Aber interessanter als diese Feststellungen sind die Beobachtungen, die wir bei der Fluorierung unserer Kohlenstoff-Formen bei niedrigerer Temperatur gemacht haben. Leitet man über Graphit oder Norit bei Zimmertemperatur Fluor, so wird das Fluor zum Teil adsorptiv, zum Teil fester gebunden. Damit der Norit sich dabei nicht selbst entzündet, muß er zuvor von seiner Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoffoxyden und Wasserdampf befreit werden; auch darf das Fluor nur unter verringertem Druck, z. B. mit 25 mm, verwendet werden. Eine hierfür geeignete Apparatur zeigt Abb. 6.

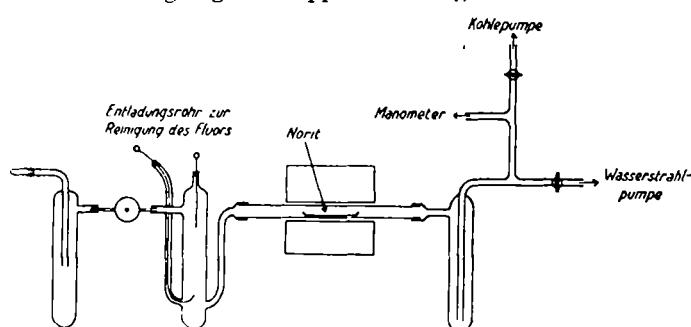


Abb. 6. Norit im O_2 -freien Fluor bei 25 mm Druck.

Das adsorptiv gebundene Fluor läßt sich z. B. durch Jodwasserstoffsäure wieder von der Oberfläche wegnehmen, das fester gebundene nur durch energisches Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig. Die Bindung an Graphit vollzieht sich bei Zimmertemperatur so langsam, daß ein Ende nicht abgewartet werden kann; sie läßt sich aber gegen 420° schon im Verlaufe einiger Stunden praktisch zu Ende führen. Die beistehende Kurve zeigt die Geschwindigkeit, mit der das Fluor bei 420° von Graphit aufgenommen wird.

Man erkennt, daß der Grenzwert dieser Bindung dann erreicht ist, wenn auf 1 Kohlenstoffatom im Graphitgitter oder im Norit 1 Fluoratom aufgenommen worden ist, entsprechend der Formel CF . Bei Norit führt der-

selbe Vorgang schon gegen 280° in etwa 1 Stunde zur Bildung dieses Endprodukts. Das gebundene Fluor geht auch beim Erhitzen als solches nicht mehr heraus, sondern bildet, je nach der Art, wie das Erhitzen geleitet wird, Kohlenstofffluoridgemische verschiedener Zusammensetzung, aber stets mit CF_4 als wesentlichem Bestandteil.

Erhitzt man das Kohlenstoffmonofluorid, welches im Gegensatz zum reinen Kohlenstoff grau gefärbt ist (Dem.) in gutem Vakuum und bei sehr langsamer Temperatursteigerung, so hinterbleibt reiner Graphit. Beim raschen Erhitzen werden die Graphitblättchen zerblasen zu einem feinen Ruß, der auch im Röntgenogramm keine graphitische Struktur mehr zeigt (Exp.). Bei unserem Norit, der von Anfang an keine graphitische Struktur hat, ist auch nach dem Zerblasen seines Kohlenstoffmonofluorids keine Struktur festzustellen.

Die röntgenographische Untersuchung der einzelnen Phasen dieser Vorgänge, welche *F. Ebert* vorgenommen hat, beweist, daß die Einwanderung der Fluoratom ohne eine „wesentliche“ Änderung der Abstände der in den Basisebenen befindlichen Kohlenstoffatome stattfindet, diese Ebenen selbst aber so weit voneinander entfernt und durch Einbau von Fluorbausteinen derart unterteilt sind, daß der Reflexionswinkel für die Basisebene bei Anwendung von Cu-Strahlung nicht mehr erfaßt wird. Wir finden also im Röntgenogramm nur die Interferenzen der Prismenflächen (1010, 1120 usw.).

Beim Erhitzen ermöglicht die Wärmebewegung einen Platzwechsel der Fluorbausteine. Bei niedrigerer Temperatur und bei niedrigerem Druck führt dieser lediglich in der Randzone der Graphitkristalle zur Bildung und Absplitterung gasförmiger Kohlenstofffluoride. Bei raschem Erhitzen ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Fluorbausteine zu klein; die Bildung der gasförmigen Fluoride erfolgt schon im Innern der Kristalle und zerstört das Gitter.

Daß es sich bei dem Kohlenstoffmonofluorid um eine richtige chemische Verbindung handelt, beweisen auch unsere Versuche über das elektrische Leitvermögen des Fluorids; es ist etwa 100 000 mal kleiner als dasjenige des Graphits. Unser Fluorid und dessen Eigenschaften entsprechen weitgehend denjenigen des von *U. Hofmann*⁹⁾ studierten Graphitoxyds.

Es liegen noch andere Arbeiten über Fluorverbindungen des Kohlenstoffs vor, die noch nicht veröffentlicht hier zur Sprache kommen konnten. Ihr Ergebnis ist für Demonstrationen aber weniger geeignet; deshalb verzichte ich auf die Wiedergabe. Ich hoffe, daß Sie auch ohne diese einen zureichenden Eindruck von den Arbeitsverfahren gewonnen haben, die in meinem Institut benutzt werden.

[A. 109.]

⁹⁾ U. Hofmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1821 [1932].

Über Fließkohle aus Braunkohle.

Von Dr. G. BENTHIN, Bergakademie Freiberg/Sa.

(Eingeg. 8. Juni 1933.)

Vorgelesen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933.

Auf drei Hauptwegen suchte man die Verflüssigung der Kohle zu erreichen, auf dem der vorsichtigen destruktiven Destillation, dem der Hydrierung und dem der synthetischen Umwandlung der Kohle in Verbindung mit vorheriger Vergasung. In der letzten Zeit hat ein

vierter Weg an Bedeutung gewonnen, aus Kohle einen Brennstoff zu gewinnen, der die Vorzüge des Öles in bezug auf leichte Transportfähigkeit, leichte maschinelle Verfeuerbarkeit, leichte Entzündbarkeit und Regelfähigkeit auch in sich vereinigt, ja nachteilige Eigenschaften

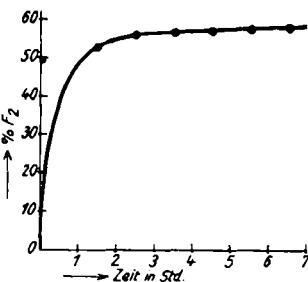


Abb. 7. Aufnahme von F_2 durch Graphit.

des Öles, wie die schwere Löslichkeit bei Bränden und die Möglichkeit von Verdampfungsverlusten, vermeidet. Unter dem Begriff der Verflüssigung von Kohle wird man jetzt auch die Herstellung von Fließkohle einbeziehen müssen, wie man ein inniges Gemisch von feinsten Kohleteilchen mit Öl nennt, das wie Öl flüssig ist und sich in seiner Handhabung und Verwendung in seiner Gesamtheit von diesem nicht unterscheidet.

Das Wort „Fließkohle“ ist zwar der Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft Balcke, Bochum, seit einem Jahre als Warenzeichen geschützt, doch ist dieser treffende Ausdruck wohl schon als zum allgemeinen Sprachschatz gehörig anzusehen.

Seit in der Mitte des vorigen Jahres die Cunard-Linie ihren Dampfer *Scythia* mit Fließkohle ausgestattet hat, erlangte dieses neue Produkt auch in der deutschen Fachpresse größeres Interesse. Das Problem der feinen Verteilung von Kohle in Öl ist nicht neu. Schon vor dem Kriege haben deutsche Forscher daran gearbeitet. Im Kriege ließen die Engländer unter der Wirkung des U-Boot-Krieges in Amerika Verfahren zur Herstellung von Kohledispersionen in Öl ausarbeiten.

Die Fließkohle gestattet uns Deutschen die Zurückdrängung der Verwendung von ausländischem Heizöl zugunsten inländischer Kohle. Ob sich allerdings privatwirtschaftlich die Fließkohle gegen die Konkurrenz des außerordentlich billig angebotenen ausländischen Heizöles wird durchsetzen können, hängt im wesentlichen von der Wahl des zur Herstellung der Fließkohle verwendeten Öles und den Kosten der Herstellung einer stabilen Kohle-Öl-Mischung ab.

Die bisher erschienenen Veröffentlichungen und Patente über Fließkohle beschäftigen sich hauptsächlich mit dem Problem der Verteilung von Steinkohlenstaub in Erdölen und Teerölen¹⁾. Dieser wird fein gemahlen, im Öl suspendiert, zu dem Schutzkolloide wie Seifen, Casein, Gelatine, Gummi und Humate gesetzt werden, und dieses Gemisch wird entweder in Kolloidmühlen oder durch Ausspritzen aus Druckgefäßten möglichst innig gestaltet.

Auf Anregung von Prof. Dr. *Freiherr von Walther* und mit Unterstützung der Gruppe Brennstoffchemie des Vereins deutscher Chemiker, der ich an dieser Stelle meinen besten Dank dafür aussprechen möchte, unternahm ich es, die Verhältnisse bei der Braunkohle in bezug auf ihre Eignung zur Herstellung einer stabilen Mischung mit Öl zu studieren und dabei besonders die Verwendungsmöglichkeiten von Braunkohlenheizöl zu prüfen.

Wenn man feingemahlenen Braunkohlenstaub²⁾, wie er für Kohlenstaubfeuerungen verwendet wird, in einem Öl suspendiert, so setzt er sich nach einiger Zeit zu Boden. Rein mechanisch könnte man dieses Absinken der Teilchen aufhalten, indem man im Öl ein feines Filzwerk eines Gels erzeugt, auf dem sich die Kohleteilchen ablagern. Das Gel der Seife mit seinen verfilzten Nadeln oder Fäden erscheint besonders geeignet. Die Seife wird am besten im Öl nach Zugabe der Kohle aus Fettsäure und Alkali erzeugt; die Menge beträgt je nach der Größe der Kohlenstaubteilchen und der Viscosität des Öles ungefähr 1,5%. Von Nachteil sind die hohe Konsistenz, das bedeutet schlechte Pumpfähigkeit, und die Möglichkeit des Zerfließens des Seifengels und damit des Absetzens der Kohleteilchen.

¹⁾ *Sander*, Brennstoff- u. Wärmewirtschaft 14, 133 [1932].

²⁾ Wegen des nicht zu vermeidenden Verschleißes habe ich in meinen Arbeiten die Verwendung von Kolloidmühlen vollständig ausgeschlossen.

Daher liegt der Gedanke nahe, die Braunkohle selbst als Gelbildner heranzuziehen. Die Kohlen sind bekanntlich als geologische ödogene Lyogele und zwar im Spezialfall als Hydrogele anzusehen. Mit fortschreitender Inkohlung vermindert sich der Wassergehalt des Geles, doch haben wir es bei der Braunkohle noch mit einem Gel zu tun, das höchste Reaktionsfähigkeit zeigt und sich in wässriger Lauge leicht unter fast momentaner Bildung einer Alkalihumatlösung bei raschem Durchlaufen der Stadien der polydispersen Systeme löst. Aus diesem Hydrogel vielleicht in Anlehnung an die Verfahren der Herstellung von Oildag aus Aquadag durch einfaches Abdampfen des Wassers in Gegenwart von Öl ein Organogel herzustellen, würde zu kostspielig werden. Es läßt sich also nicht umgehen, aus dem Lyogel der Braunkohle durch Trocknung ein Xerogel herzustellen³⁾. Aber selbst bei noch so schonend durchgeführter Trocknung bei möglichst niederen Temperaturen verliert das ursprünglich vorhandene Lyogel seine leichte Dispersionsfähigkeit⁴⁾. Man wird also bei der neuerlichen Quellung des Xerogels nun nicht mehr in Wasser, sondern in Öl nach Dispersionsmitteln suchen müssen, die diese Quellung begünstigen und zunächst die Kohle intensiv benetzen.

Die Waschseifen verdanken ihre Netzfähigkeit und damit ihre Wirkung ihrem molekularen Bau: An einer langen CH₂-Kette hängt eine OH-Gruppe, die dem ganzen Molekül eine gewisse Richtung erteilt. Nun enthält Braunkohle neben Wachsen und Harzen, die in dem zuzusetzenden Öl löslich sind, alkalilösliche Huminsäuren mit OH- und COOH-Gruppen, die es zu peptisieren gilt. Wenn man also ein Öl wählt, das ebenfalls OH- und COOH-Gruppen enthält, so tritt durch die Polarität dieser Gruppen eine intensive Benetzung und darüber hinaus eine Quellung des Huminsäureanteils der Braunkohle ein.

Öle von Paraffincharakter bewirken keine Quellung; nach der Aufwirbelung im Öl setzen sich die Kohleteilchen wieder ab, und ihre Sinkgeschwindigkeit hängt nur von der Viscosität des Öles, der Teilchengröße und den übrigen Faktoren der *Stokeschen* Formel ab.

Glykol oder Glycerin mit zu kurzer CH₂-Kette und dadurch ohne Richtungsfähigkeit zu den OH- und COOH-Gruppen der Huminsäuren ergeben ebensowenig haltbare Preßkörper wie sie Braunkohlendispersionen zu erzeugen vermögen. Dagegen übt die OH-Gruppe an einem aromatischen Kern eine stark quellende Wirkung auf Braunkohle aus⁵⁾ (Phenetol oder Anisol mit verätherten Hydroxylgruppen sind ganz ungeeignet). Ein geradezu ideales Öl ist daher das Kreosot der Braunkohlenschwielindustrie, das außerdem noch den Vorzug der Billigkeit hat; es ist ein Gemisch von Phenolen und Säureir, in dem besonders die höheren Glieder vorherrschen, deren Konstitution uns bisher noch unbekannt ist.

Die Methode, mit der die Ergebnisse der Versuche geprüft wurden, ergab sich zwangsläufig aus der Forderung, daß die gewonnene Fließkohle an der Oberfläche möglichst wenig klares Öl und auf dem Boden des Gefäßes möglichst wenig feste Kohle absetzen sollte. In gleich weiten Reagensgläsern wurden das abgesetzte Öl und die abgesetzte Kohle nach Verlauf von einer oder mehreren Wochen durch Neigen und Umdrehen des Rohres festgestellt und gemessen.

³⁾ *Agde* u. *Hubertus*, Braunkohle 31, 877, 897 [1932]; 32, 129 [1933].

⁴⁾ *W. Schneider* u. *A. Schellenberg*, Abhandlung Kohle 5, 381.

⁵⁾ *Fischer*, *Horn* u. *Küster*, Brennstoff-Chem. 13, 468 [1932].

Je konzentrierter das Kreosot angewendet wird, um so tiefgreifend ist seine Quellungswirkung. Nun entweicht bei der Trocknung des Hydrogels Braunkohle das die Capillaren ausfüllende Wasser, und an seine Stelle tritt Luft, die die Benetzung der inneren Oberfläche der Kohlepartikel behindert; man erleichtert deshalb dem Kreosot den Zutritt durch Absaugen der Luft und bewirkt durch diese Evakuierung unter Kreosot eine stärkere Quellung und damit auch eine größere Stabilität der Mischung. Durch Erhitzen wird die Quellung noch beschleunigt, aber nur wenig gesteigert.

Hierbei wird ein gewisser maximaler Quellungszustand erreicht. Daß eine Quellung tatsächlich stattfindet, läßt sich an der Erhöhung der Viscosität nachweisen; die Ausflußzeit durch eine Düse steigert sich mit der Quellung auf ungefähr das Anderthalbfache der ursprünglichen Ausflußzeit. Bei Ölen anderer chemischer Konstitution tritt diese Viscositätserhöhung nicht oder nur in geringem Maße auf. Bis zu diesem Quellungsmaximum sinkt bei einem Überschuß des Dispersionsmittels der Kohlenstaub in Öl ab; man muß also den Raum des Okklusionsöles z. B. durch Zugabe von Seifen vergrößern. Alkali-, Kalk- oder Aluminiumseifen der Öl- und Stearinäure, moderne Netzmittel und Stearinpech, Bitumen oder Kolophonium verbessern zwar die Eigenschaften der Kohle-Öl-Mischung, doch kann des Preises wegen die zugegebene Menge nur gering sein, so daß ihre Wirkung zurückbleibt hinter der von Alkali in konz. wässriger Lösung, das auch die Riebeckschen Montanwerke für den gleichen Zweck vorschlugen. Dieses Alkali bildet teils mit den Huminsäuren des Braunkohlenstaubes Humate, die in gelartiger Verteilung die Aufgabe von Schutzkolloiden übernehmen, teils wirkt es weiter peptisierend. Die Gegenwart von Kreosot ist günstig, denn die Humatbildung wird durch die vorherige Quellung der Kohle in Kreosot erleichtert, und aus den sauren Bestandteilen des Kreosots werden Seifen gebildet, die eine Schutzwirkung ausüben. Die Alkalimenge richtet sich nach dem Gehalt der Fließkohle an Kohle; ein zu großer Zusatz kann eine Erstarrung des ganzen Materials verursachen und dadurch schlechte Pumpfähigkeit bedingen. 0,3—0,5% haben sich als günstig erwiesen.

Noch übertroffen wird die Wirkung des Alkalis durch Pyridin oder Mischungen organischer Basen, die

ebenfalls von den Riebeckschen Montanwerken vorgeschlagen wurden. Daß Pyridin ein starkes Quellungsvermögen für Kohle hat, ist bekannt. Schlämmt man frisch gefällte Huminsäure in Kresol auf, so läßt sie sich durch Zentrifugieren wieder ausschleudern. Setzt man nach der Wiederaufschämmung Pyridin hinzu, so wird die Huminsäure so stark solvatisiert, daß ein Ausschleudern nicht mehr möglich ist und die Huminsäure nur durch Zusatz von Gelöl wieder ausgefällt wird. Ein ähnlicher Vorgang spielt sich scheinbar auch beim Zusatz von Pyridin zu einem in Kreosot gequollenen Braunkohlenstaub ab. Die Restkohle, der nicht lösliche Anteil der Kohle neben der Asche, ist nach den neueren Untersuchungen Stachs nicht ein Humin, sondern eine gealterte Huminsäure, und bietet nach ihrer chemischen Konstitution durchaus die Möglichkeit einer Peptisation und damit die Möglichkeit einer teilweisen Entaschung durch einfaches Abfiltrieren oder Zentrifugieren; diese Aufgabe ist leider noch nicht gelöst.

Die Menge der Restkohle in einer Braunkohle gibt somit gewisse Anhaltspunkte für ihre Eignung zur Herstellung von Fließkohle. Niederlausitzer Kohle enthält nach Stadnikoff nur wenige Prozent Restkohle und dürfte also für diesen Zweck besonders geeignet sein.

Nach dem Verfahren der Peptisation der Kohle mit Kreosot und 0,5% Alkalizusatz sind zwei Fließkohlen hergestellt, die eine enthält 33 Gew.-%, die zweite 25 Gew.-% Braunkohle. Die spezifischen Gewichte sind 1,11 und 1,09, der Aschegehalt 3,6 und 2,7% gegen 10,6% der verwendeten Kohle. Die Heizwerte sind 7770 und 8075 Wärmeeinheiten gegenüber dem des Öles von 9000 und dem der Kohle von 5300 mit 10,8% Wasser.

In einem Kesselwagen von 15 cm³ Fassungsvermögen lassen sich also befördern:

Heizöl (spez. Gew. 0,97)	14,55 t mit 13,1 Mill. WE.
Kohlenstaub (spez. Gew. 0,52)	7,8 " " 4,13 "
25%ige Fließkohle (spez. Gew. 1,09)	16,35 " " 13,2 "
33%ige Fließkohle (spez. Gew. 1,11)	16,65 " " 12,95 "

Abgesehen davon, daß kein Spezialwagen benötigt wird, kann im gleichen Raum mehr als die dreifache Heizwertgröße transportiert werden durch Ladung mit Fließkohle gegenüber der mit Kohlenstaub und die gleiche Heizwertmenge wie bei Verwendung von Heizöl.

[105.]

Zum neuen Patentgesetz.

Der amtliche Gutachter.

Von Patentanwalt Dr. POSCHENRIEDER, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933.

In absehbarer Zeit ist mit dem Erscheinen eines neuen Patentgesetzes zu rechnen, für welche eine Reihe von wichtigen Änderungen gegenüber dem jetzigen Gesetz vorgesehen ist. Von diesen, bereits mehr oder minder feststehenden Änderungen soll hier nicht gesprochen werden, vielmehr über einige Punkte, die unseres Erachtens in dem neuen Gesetz noch Aufnahme finden sollten. Über die überaus wichtige Frage des Patentgerichtshofes wurde bereits von Ullrich berichtet¹). Es sei daher ein Vorschlag zur Diskussion gestellt, der eine Änderung des Sachverständigenwesens betrifft.

Das Patentamt bestimmt dann einen sogen. Obergutachter, wenn zwei voneinander abweichende Parteigutachten vorliegen. Die Ernennung eines solchen amtlichen Gutachters ist also an zwei Voraussetzungen geknüpft:

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 537 [1933].

1. Meinungsverschiedenheit zwischen zwei Parteien über eine rein technische Frage, die von dem Senat nicht selbst gelöst werden kann;
2. voneinander abweichende Privatgutachten.

Ganz ähnlich spielt sich das entsprechende Verfahren vor den ordentlichen Gerichten ab, wo diese Fälle aber noch viel häufiger sind, da dort der Senat auch in den einfachsten technischen Fragen nicht von sich aus entscheiden kann, weil er ausschließlich mit Juristen besetzt ist.

Die Gründe für die sehr häufige Diskrepanz der Privatgutachten bei Beantwortung ein und derselben, an sich klaren technischen Frage liegen, da man die bona fides der Sachverständigen wie der Parteien im allgemeinen annehmen kann, in der Tatsache, daß die Parteien, ohne zu wollen, die Frage so stellen, daß möglichst die von ihnen gewünschte Antwort erfolgt. Nur