

wendet worden sind. Bedenkt man, daß die Versuchstiere verschiedene Widerstandsfähigkeit besitzen und infolgedessen schwer auf einen gleichen gut definierten Krankheitszustand zu bringen sind, so wird klar, daß die kleinsten Dosen schwankend sein müssen. Diese Streuung der Ergebnisse läßt sich nur durch Verwendung einer größeren Zahl Versuchstiere ausschalten.

Vergleicht man die kleinste Tagesdosis von  $\beta$ -Carotin, die 2–2,5  $\gamma$  beträgt, mit derjenigen der besten Vitaminpräparate, die zu 0,3–0,5  $\gamma$  angegeben wird, so muß man daraus den Schluß ziehen, daß die Umwandlung des  $\beta$ -Carotins in A-Vitamin mit einer Ausbeute von etwa 20% verläuft, denn theoretisch sollten etwa 0,5  $\gamma$   $\beta$ -Carotin genügen, um 0,5  $\gamma$  A-Vitamin zu liefern. Ganz neuerdings hat dagegen T. Moore<sup>71)</sup> durch einen genauen Vergleich der kleinsten Dosen festgestellt, daß  $\beta$ -Carotin und A-Vitamin in Tagesdosen von 1 bis 3  $\gamma$  gleiche Wirksamkeit entfalten, was für eine nahezu quantitative Ausbeute bei der Umwandlung spricht.

Als internationale Einheit zur Messung von A-Vitamin-Präparaten ist die Vitaminwirksamkeit von 0,001 mg Standardcarotin (nach besonderen Vorschriften gereinigt) festgesetzt. 1 g Carotin besitzt demnach eine Wirksamkeit von 1 000 000 internationalen Einheiten. Da das gewöhnliche Carotin stets nur halb so wirksames  $\alpha$ -Carotin enthält, sollte man reines  $\beta$ -Carotin als Standardcarotin verwenden.

Nach Kuhn und Brockmann<sup>72)</sup> genügt die kleinste Menge  $\beta$ -Carotin, die noch gutes Wachstum und Heilung der Xerophthalmie hervorruft, nicht, um den durch A-Mangel gestörten Genitalzyklus wieder normal werden zu lassen; dazu ist die 5–10fache Menge nötig. Sie unterscheiden daher zwischen „minimaler“ und „optimaler“ Dosis. Es ist also der Fall möglich, daß bei dauernder Zufuhr der „Minimaldosis“ gewisse Schädigungen infolge Unterdosierung auftreten können, ohne daß Gewichtsstill-

stand oder Xerophthalmie auftreten. Die Möglichkeit solcher „latenten Avitaminosen“ verdient, von der Medizin beachtet zu werden.

### Physiologisches<sup>73)</sup>.

Von den vielen Tatsachen über die Physiologie der A-Avitaminose sollen hier nur die wichtigsten kurz aufgezählt werden. Zusammenfassend läßt sich über alle sagen, daß sie eine Aufklärung über den Mechanismus der A-Vitamin-Wirkung nicht gebracht haben.

Mangelnde Zufuhr von A-Vitamin gibt sich dadurch zu erkennen, daß eine degenerative Veränderung aller Schleimhäute eintritt<sup>74)</sup>; das epitheliale Gewebe beginnt teils zu wuchern, teils zu verhornen. Zuerst treten solche Erscheinungen im empfindlichen Genitalsystem auf (Vaginalschleimbaut, Hoden), später am Auge und im Verdauungstraktus. Damit verbunden ist eine allgemeine Resistenzverminderung gegen Infektionen, die dazu geführt hat, das A-Vitamin auch als „Antiinfektionsvitamin“<sup>75)</sup> zu bezeichnen. Ferner bewirkt A-Mangel Störungen im Zahnwachstum, auffallend starke Steinbildung im Urogenitalsystem, Nervenstörungen und Sehstörungen (Nachblindheit). Starke Überdosierung führt bei der Ratte unter Gewichtsverlust und Haarausfall an der Schnauze zum Tod. Infolge seiner geringen Löslichkeit in Öl läßt sich Carotin nicht überdosieren.

Im Gegensatz zu den anderen Vitaminen, deren Fehlen zu einem ganz typischen, scharf umrissenen Krankheitsbild führt, zeigen sich bei A-Vitamin-Mangel viel allgemeinere Schäden, die darauf hindeuten, daß das A-Vitamin an einer zentralen Stelle angreift. Die Therapie dürfte durch diese Tatsachen gewisse Anregungen erfahren.

[A. 66.]

<sup>73)</sup> Zusammenfassende Darstellung in „Vitamins“ a survey of present knowledge, Medical Research Council, London 1932, und bei H. v. Euler in Ergebn. d. Physiol. 34, 360 [1932].

<sup>74)</sup> Über die Epithelschutzfunktion vgl. auch W. v. Drigalski, Klin. Wchschr. 13, 226 [1934].

<sup>75)</sup> H. v. Euler in Ergebn. d. Physiologie 34, 402 [1932].

## Untersuchungen über Oxydationsvorgänge an festen Brennstoffen\*).

Von Dr. KURT PETERS und Dr. WERNER CREMER.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Eingeg. 1. Juni 1934.)

Vorgetragen von K. Peters in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 47. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Köln am 24. Mai 1934.

### Einleitung.

In einer Arbeit über die Bildung kristallisierter Oxydationsprodukte beim Erhitzen von Brennstoffen im Luftstrom sind von Franz Fischer, Peters und Cremer (1) einige Beobachtungen mitgeteilt worden, die Anlaß zu den folgenden Untersuchungen gaben.

Wenn feste Brennstoffe im Luftstrom langsam ansteigend erwärmt werden, so daß die Temperatur, bei der normalerweise Selbstentzündung eintritt, erst nach einigen Tagen erreicht wird, so findet bei dieser Temperatur keine Selbstentzündung mehr statt; sie tritt erst bei wesentlich höheren Temperaturen ein. Bei einer solchen Oxydation beobachtet man bei festen Brennstoffen mit Ausnahme der hochvorerhitzten Kokse das Auftreten farbloser kristallisierter Oxydationsprodukte, die sich an kalten Teilen der Reaktionsrohre abscheiden und Benzolcarbonsäuren enthalten. Gleichzeitig werden die Brennstoffe infolge Sauerstoffaufnahme alkalilöslich, und ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wird grundlegend geändert.

\* Vorgetragen in einer Vortragssitzung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr am 3. Mai 1934.

### Besprechung der Oxydationsvorgänge auf Grund der Versuchsergebnisse.

Aus der Fülle des Schrifttums über die Oxydation von Kohlen wird im folgenden nur auf wenige Arbeiten hingewiesen, die in unmittelbarem Zusammenhang mit den weiter unten beschriebenen Versuchsergebnissen stehen.

Der primäre Vorgang der Oxydation von Kohlen bzw. „Kohlenarten“, die aus Zucker, Holz, Graphit usw. hergestellt sind, beruht nach Schilow (2) auf der Bildung von sauren sog. Oberflächenoxyden. Bruns, Maximowa und Pos (3) bestätigen diese Ansicht bei der Oxydation ähnlicher „Kohlen“ bei 250°, finden aber, daß die Menge dieser Oberflächenoxyde mit steigender Herstellungstemperatur und Aktivierung abnimmt, und daß diese oxydierten Kohlen eine ausgeprägte Ionen-Adsorption sowohl für Anionen als auch für Kationen zeigen (4). Lamb und Elder (5) finden, daß beim Schütteln von Aktivkohlen mit Wasser in Luft an der Kohle Peroxyde gebildet werden, und zwar in einer Menge, die je Gramm Kohle 0,0001 Äquivalent aktivem Sauerstoff entspricht. Darüber hinaus fand King (6), daß beim Schütteln von Zuckerkohle mit Wasser und Sauerstoff je Gramm Kohle etwa

0,6 mg Oxalsäure gebildet werden. *Bunte* und *Brückner* (7) finden eine solche Oxalsäurebildung auch bei Steinkohle. Nach Ansicht dieser Autoren ist der „Chemismus der Sorption des Sauerstoffs“ durch folgendes Schema darzustellen:  $\text{Kohle} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{Kohle} + \text{O}_2)_{\text{adsorbiert}} \rightarrow (\text{Kohle} + \text{O}_2)_{\text{oxydierte Kohle}} \rightarrow \text{verwitterte Kohle} + \text{CO}_2, \text{CO und H}_2\text{O}$ . Daneben wird für einen geringen, besonders „locker gebundenen Teil der Kohlenstoffatome“ angenommen, daß sie mit Sauerstoff nach *Lamb* und *Elder* direkt zu einem Kohlenstoffperoxyd  $\text{C}_x\text{O}_y$  oxydiert werden.

Zwischen der Oxydation von Kohlenstoff einerseits und „Kohlen“ andererseits besteht aber ein grundsätzlicher Unterschied. Durch Arbeiten von *U. Hofmann* (8), *L. Meyer* (9) u. a. sind die Oxydationsvorgänge an Kohlenstoff eingehend studiert worden, u. a. mit dem Ergebnis, daß der Sauerstoff bei der Oxydation unter Aufweitung des Graphitgitters zwischen den Sechseckebenen eintritt.

Bei „Kohlen“ (Steinkohlen, Braunkohlen, Holzkohlen usw.), die Gemische kompliziert gebauter organischer Verbindungen darstellen, ist der Oxydationsvorgang naturgemäß völlig anders. Eine Sauerstoffadsorption als Vorstufe der Oxydation, die auch von den obenerwähnten Autoren angenommen wird, ist wahrscheinlich vorhanden, aber für Steinkohlen bisher nicht bewiesen. Auch bei  $\mu$ -fein gemahlene Steinkohlen, die eine große Oberfläche besitzen, konnte eine reversible Sauerstoffadsorption nicht festgestellt werden. Die erste experimentell nachweisbare Sauerstoffadsorption führt bei Steinkohlen zu chemischen Veränderungen, die die Verkokungseigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse stark beeinflussen (10). Bei Steinkohlen und Holzkohlen findet, vom Beginn der Sauerstoffaufnahme angefangen, mit fortschreitender Oxydation eine ständige Zunahme von Verbindungen mit saurem Charakter statt, die anfangs nur unlösliche und weiterhin in zunehmender Menge wasserlösliche Natriumsalze bilden. Hand in Hand mit der Bildung dieser „Säuren“ geht die Bildung von wasserlöslichen organischen Substanzen, die Kaliumpermanganat reduzieren, aber keine Oxalsäure enthalten und auch keine Peroxyde darstellen, wie z. B. *Schrader* (11) sie bei der Druckoxydation von Kohlenwasserstoffen erhalten hat. Die fortschreitende Oxydation zeigt sich weiter in dem gleichmäßigen Anstieg der Bildung methanollöslicher Stoffe und außerdem bei Steinkohlen in der Abnahme der benzollöslichen Bitumenanteile.

Bei der Oxydation von Steinkohlen, Holzkohlen und anderen Brennstoffen handelt es sich demnach um eine die gesamte Substanz erfassende chemische Umwandlung in sauerstoffreichere Verbindungen. Die starke Abnahme des Heizwertes der Kohlen (12) beweist, daß schon der erste Oxydationsvorgang mit einer großen Wärmetönung verbunden ist, die zu starken Temperatursteigerungen Anlaß geben kann, wenn die Wärme nicht abgeführt wird. Dadurch ist die Selbstentzündung von Kohlen zu erklären. Je weiter die Oxydation fortschreitet, was in der Elementarzusammensetzung in einer Steigerung des Sauerstoffgehaltes zum Ausdruck kommt, desto schwerer oxydierbar wird die Substanz, und desto höher steigt der Selbstentzündungspunkt.

Neben der beschriebenen ersten Gruppe von Oxydationsvorgängen, bei denen durch fortschreitende Sauerstoffaddition schließlich „Kohlen“ mit Summenformeln von etwa  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  entstehen, sind noch zwei weitere Gruppen von Oxydationsvorgängen zu beobachten, die sich ebenfalls durch die Reaktionsprodukte charakterisieren lassen. Infolge einer Reihe von Abspaltungsreaktionen

werden Kohlensäure, Wasser, Essigsäure und andere leichtflüchtige, vorwiegend aliphatische Körper vom Luftstrom, der über die Kohle streicht, mitgeführt. Die Menge dieser Abspaltungsprodukte ist um so größer, je näher die Oxydationstemperatur am Selbstentzündungspunkt liegt. Die dritte Gruppe ist gekennzeichnet durch das Auftreten eines Gemisches kristallisierter und kristallisierbarer sowie leichtlöslicher Stoffe vorwiegend aromatischer Natur. Ein Teil dieser Verbindungen sublimiert im Luftstrom aus der Kohle an die kälteren Teile des Reaktionsraumes, wenn die Oxydationstemperatur  $180^\circ$  überschreitet, ein weiterer Teil ist aus der oxydierten Kohle mit Methanol extrahierbar. Ähnliche Produkte wurden schon früher beim oxydativen Abbau der Kohle durch Druckoxydation (13) oder mit Kaliumpermanganat (14), Salpetersäure (15) und anderen Oxydationsmitteln erhalten. Die Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Reaktionsvorgänge nebeneinander verlaufen, wird bei der Oxydation im Luftstrom durch die Oxydationsdauer und Temperatur bestimmt, und außerdem durch die Zeit, in der diese Temperaturen erreicht werden. Die erste Gruppe von Reaktionen ist mit Gewichtszunahme der Kohle verbunden, die beiden anderen mit Gewichtsverlust. Nach *Parr* und *Millner* (16) und besonders nach *Kreulen* (17) zerfällt der Oxydationsprozeß in drei Perioden, von denen die erste mit Gewichtszunahme, die zweite ohne Gewichtsänderung, die dritte mit Gewichtsabnahme verläuft. Die Dauer der einzelnen Perioden ist aber je nach den Oxydationsbedingungen sehr verschieden und kann z. B. schon durch geringe Temperaturänderungen stark verschoben werden. Das von *Künle* (12), *Kreulen* (17), *Wheeler* (18) und anderen veröffentlichte Zahlenmaterial über den Zusammenhang zwischen Gewichtsveränderung, Elementarzusammensetzung usw. bei der Oxydation ordnet sich zwanglos in das gegebene Bild ein (19).

Bei der thermischen Zersetzung oxydierter Kohlen wird ein großer Teil des aufgenommenen Sauerstoffs als Kohlensäure abgegeben. Diese Erscheinung sowie die Zunahme des Alkalibindungsvermögens und anschließend der Alkalilöslichkeit der Kohlen bei der Oxydation führen zu dem Schluß, daß der Sauerstoff zu einem großen Teil in Form von Carboxylgruppen oder Säureanhydriden gebunden wird. Über die anderen Bindungsformen des Sauerstoffs läßt sich auf Grund der vorhandenen Versuche noch keine nähere Angabe machen.

Der „oxydative Abbau“ einer Kohle zu kristallisierten oder alkalilöslichen Produkten kann um so vollständiger vorgenommen werden, je mehr „flüchtige Bestandteile“ sie hat. Magerkohlen z. B. können durch Oxydation im Luftstrom nur in sehr geringem Maße in Natronlauge löslich gemacht werden, und die Ausbeute an kristallisierten Produkten wird außerordentlich klein. Ebenso verhalten sich Halbkokse, denen durch Erhitzen im Vakuum die flüchtigen Bestandteile zum Teil entzogen werden. Bei Steinkohlen ist die Fähigkeit, nach der Oxydation Alkali zu binden, um so geringer, je höher ihr Inkohlungsgrad ist, und bei Holzkohlen und anderen Halbkoksen um so geringer, je höher die Herstellungstemperatur war. Die Oxydationsvorgänge geben um so geringere Ausbeuten an Abbauprodukten, je „kohlenstoffähnlicher“ die Kohlen werden.

Pseudobitumen, das durch schonende Hydrierung auch aus sehr mageren Steinkohlen erhalten werden kann (20), ist leicht zu Produkten oxydierbar, die quantitativ in verdünntem Ammoniak löslich sind. Durch eine Erhöhung des Wasserstoffgehaltes einer Kohle durch Hydrierung ist es also möglich, die Substanz dem oxyda-

tiven Abbau zugänglich zu machen. Andererseits können sogar Halbkokse, die bei 200 bis 250° mit Wasserstoff von 150 at in Gegenwart eines Katalysators nicht wie Steinkohlen hydrierbar sind, nach vorhergehender Oxydation hydriert werden. Durch abwechselndes schonendes Hydrieren und Oxydieren ist demnach die Möglichkeit gegeben, Kohlen ohne wesentliche Substanzverluste in lösliche Abbauprodukte überzuführen.

### Experimenteller Teil.

Die Oxydationsversuche wurden erstens so ausgeführt, daß die feinstgemahlene Kohlen in Proben von je 10 bis 15 g auf Aluminiumschalen von 10 cm Dmr. in einem gut durchlüfteten Trockenschrank erhitzt wurden, dessen Temperatur auf  $\pm 0,5^\circ$  konstant gehalten wurde (21). Zweitens wurden Kohlenproben von 10–15 g in Hartglasrohren in einem Aluminiumblockofen nach *Franz Fischer* (22) auf die gewünschte Temperatur erhitzt, während gleichzeitig ein Luftstrom von 4 l/h übergeleitet wurde. Größere Mengen Kohle können nur dann in gleicher Weise oxydiert werden, wenn man für eine gute Ableitung der Oxydationswärme Sorge trägt, da andernfalls Selbstentzündung eintritt; durch Umrühren kann die Geschwindigkeit der Oxydation erhöht werden.

Die Untersuchungen über die Einzelheiten der Oxydationsvorgänge wurden im wesentlichen mit einer Steinkohle und mit einer Holzkohle ausgeführt. Diese wurde aus Fichtenholz durch Verschmelzung bei 500° hergestellt (Fichtenhalbkoks); die Steinkohlenproben waren dem Flöz 16 der Zeche *Mathias Stinnes* entnommen; es handelt sich um eine streifige Ruhrfettkohle.

### 1. Die Gewichtsänderungen der Kohle bei der Oxydation.

Die Gewichtszunahme infolge Sauerstoffbindung überwiegt bei niedrigen Temperaturen, die Gewichtsabnahme infolge Abspaltungs- und Spaltungsreaktionen bei höheren. Beide Reaktionen werden durch Temperaturerhöhung beschleunigt, und zwar so, daß die zweite mit steigender Temperatur überwiegt. Da, wie früher schon nachgewiesen worden ist, eine gleichmäßige Oxydation der Kohlen nur dann gewährleistet ist, wenn die Proben  $\mu$ -fein gemahlen sind (23), wurden für alle folgenden Versuche Kohlenproben angewandt, die in einer Vakuumkugelmühle (24) mehrere Stunden gemahlen worden sind.

Bei Zimmertemperatur spielen sich Oxydationsvorgänge ab, die nur geringe Gewichtsveränderungen verursachen, die aber bei Steinkohlen durch wesentliche Veränderungen der Verkokungseigenschaften in Erscheinung treten (10) und auch leicht durch manometrische Messung des Sauerstoffverbrauches nachweisbar sind (24). Bei 110° treten Gewichtszunahmen auf, die im Laufe der Zeit immer geringer werden, aber nach 60 Tagen mit 4 bis 8 Gew.-% noch keinen Endwert erreichen. Bei allmählicher Erhöhung der Temperatur auf 180° ist z. B. bei Ruhrfettkohle schon nach 10 Tagen eine Gewichtszunahme von 4,7% erreicht; nach 60 Tagen ist jedoch eine Gewichtsverminderung von 23% eingetreten. Wird die weitere Oxydation bei 250° durchgeführt, so verliert die Kohle in 50 Tagen 60% ihres Gewichtes. Bei Holzkohle (Fichtenhalbkoks) tritt die Gewichtsverminderung schon bei niedrigerer Temperatur ein. Z. B. wurden bei 180° in 7 Tagen 2,5% und in 60 Tagen 25% Gewichtsabnahme beobachtet.

Die Geschwindigkeit der mit Gewichtsverlusten der Kohlen verknüpften Reaktionen ist nicht nur von der Oxydationstemperatur und -dauer abhängig, sondern wesentlich auch von dem zeitlichen Verlauf des vorhergehenden Temperaturanstieges. Aus diesem Grunde kann man, von einer Kohle ausgehend, durch Oxydation im Luftstrom zu zahllosen untereinander verschiedenen „oxydierten Kohlen“ gelangen. Wird die Temperatur der Kohle bei der Oxydation nicht langsam genug erhöht, so tritt völlige Verbrennung ein.

### 2. Die Verminderung der Selbstentzündlichkeit.

Bei der Bestimmung des Selbstentzündungspunktes nach *Kreulen* (25) wird eine Kohlenprobe in einem kleinen dickwandigen Aluminiumgefäß im Sauerstoffstrom so erhitzt, daß die Temperatur des Aluminiummantels je Minute um  $1^\circ$  ansteigt. Die gleichzeitig in der Kohlenprobe gemessene Temperatur liegt dabei solange um einige Grade tiefer, bis infolge der Wärmetönung einer beginnenden Oxydation die Temperatur der Kohle schneller ansteigt als die Manteltemperatur. Der Schnittpunkt dieser Temperaturkurve mit der Geraden, die der Manteltemperatur vermehrt um  $6^\circ$  entspricht, wird als Selbstentzündungspunkt betrachtet. Wiederholte Bestimmungen nach dieser Methode ergeben sehr gut übereinstimmende Werte.

Die starke Abhängigkeit des Selbstentzündungsvorganges von dem Oxydationszustand wird in Abb. 1 an Hand einiger Meßreihen veranschaulicht. Die voll ausgezogenen Kurven 1 a, b, c und d sind mit Steinkohle, die gestrichelten 2 a, b und d mit Fichtenhalbkoks gemessen worden. 1 a und 2 a sind die Selbstentzündungskurven des nicht oxydierten Ausgangsmaterials, 1 b und 2 b zeigen den Selbstentzündungsvorgang dieser Kohlen nach 77tägiger Oxydation bei 110°; die Kurven 1 d und 2 d sind mit Proben erhalten, die 60 Tage bei 210° oxydiert wurden. Die Kurve 1 c zeigt die Selbstentzündung einer 60 Tage bei 180° oxydierten Fettkohle.

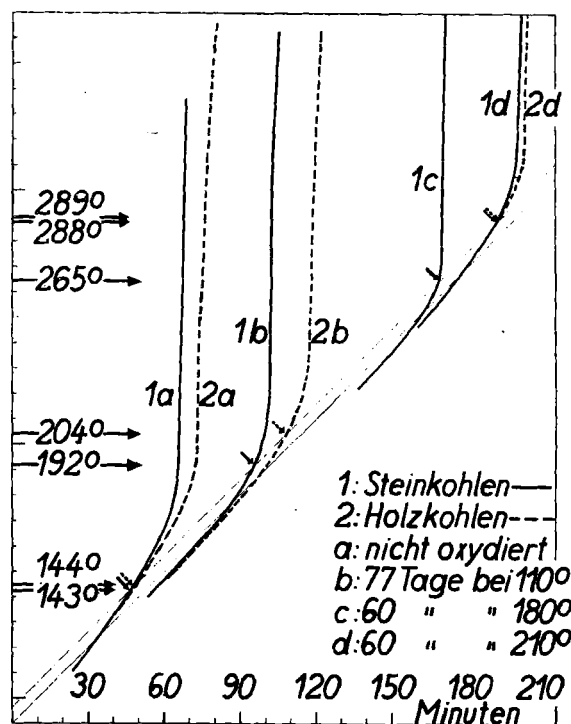


Abb. 1.

Die Selbstentzündungspunkte der nicht oxydierten Kohlen liegen bei 143–144°; nach der Oxydation bei 110° sind die Selbstentzündungstemperaturen für Holzkohle 204° und für die Steinkohle 192°; nach Oxydation bei 210° haben die Kohlen Selbstentzündungspunkte von 288° und 289°, und die bei 180° oxydierte Steinkohle hat einen Selbstentzündungspunkt von 265°.

Aus den Kurven geht ferner hervor, daß eine mit erkennbarer Wärmeentwicklung verlaufende Oxydation im Sauerstoffstrom erst bei Temperaturen eintritt, die mehr als 50° höher liegen können als die maximale Temperatur, bei der die Kohle oxydiert worden ist.

### 3. Die Elementarzusammensetzung der oxydierten Kohlen.

Die Analysendaten sind nur auf eine Dezimale genau angegeben, weil eine Bestimmung des Stickstoff- und Schwefelgehaltes der oxydierten Steinkohlen nicht durchgeführt wurde, da die Kenntnis dieser Zahlen für die Beurteilung des allgemeinen Oxydationsverlaufes unwesentlich ist. Die Werte für

Tabelle 1.

Kohle	Vers. Nr.	Oxydations-		C	H	O	Asche	N+S	Atomverhältnis			Selbstentzündungs-	
		Dauer Tage	Temp. °C						%	%	%	%	C : H : O
Ruhrfettkohle	0	0	—	85,8	4,6	5,6	1,6	2,4	21,5	14	1	1a	143
	160	77	110	78,6	3,8	13,9	1,3	2,4	7,6	4,4	1	1b	192
	94	10	180	76,2	3,6	16,2	1,6	2,4	6,3	3,6	1		
	100	19	220	67,0	2,5	25,9	2,2	2,4	3,5	1,6	1		
	108	15	250	66,5	2,0	26,7	2,4	2,4	3	1,2	1		289
	135	59	180	68,0	2,1	26,0	1,5	2,4	3,2	1,3	1	1c	265
	138	52	210	67,0	1,7	27,1	1,8	2,4	3,3	1	1	1d	288
Fichten- halbkoks (Holzkohle)	0	0	—	83,8	3,4	11,8	1,0	—	9,5	4,6	1	2a	144
	161	77	110	76,9	2,8	19,3	1,0	—	5,3	2,3	1	2b	204
	113	10	200	73,1	2,1	23,6	1,2	—	4,2	1,4	1		
	120	17	250	68,2	1,6	29,2	1,0	—	3,2	0,9	1		
	130	45	250	64,7	1,7	31,4	2,2	—	2,8	0,9	1		
	132	50	250	63,5	2,4	31,7	2,4	—	2,6	1,2	1		
	141	60	210	66,3	1,9	30,0	1,8	—	2,9	1	1	2d	288

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung ermittelt und der Sauerstoffgehalt als Differenz errechnet, wobei der Schwefel- und Stickstoffgehalt der nicht oxydierten Steinkohle von zusammen 2,4% auch bei den oxydierten Proben eingesetzt wurde, so daß die Zahlen für den Sauerstoffgehalt als Minimalwerte anzusehen sind. Die Sauerstoffaufnahme der Kohlen bei der Oxydation nimmt sowohl mit steigender Temperatur als auch mit zunehmender Oxydationsdauer stark zu. Der Sauerstoffgehalt der oxydierten Kohle wird auch dann weiter erhöht, wenn ein großer Teil allmählich abbrennt. So hat z. B. eine bei 180° oxydierte Kohle (Versuch 94) eine Gewichtszunahme von 5% erfahren und weist einen Sauerstoffgehalt von 16,2% auf. Bei weiterer Oxydation (Versuch 135) bei 180° stieg der Sauerstoffgehalt auf 26,0%, während das Gewicht der Kohle gleichzeitig durch Abbrand auf 75% des ursprünglichen Wertes zurückging. Der Sauerstoffgehalt der oxydierten Kohlen erreicht bei der Fettkohle einen Wert von 27,1% und bei der Holzkohle 31,7%. Diese hohen Sauerstoffgehalte, die nach 50–60tägiger Oxydation beobachtet wurden, stellen aber noch keine Höchstwerte dar, wie z. B. aus dem Verlauf der Sauerstoffaufnahme einer Holzkohle bei 250° hervorgeht (vgl. Versuche 120, 130, 132).

Bei der frischen Steinkohle ergibt sich aus der Elementaranalyse ein Atomverhältnis C : H : O = 21,5 : 14 : 1, bei der Holzkohle 9,5 : 4,6 : 1. Dieses Atomverhältnis ändert sich im Verlaufe der Oxydation in beiden Fällen so, daß schließlich auf je 3 Kohlenstoffatome etwa 1 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffatom entfallen. Die Elementarzusammensetzungen der hochoxydierten Kohlen entsprechen ungefähr den Summenformeln von Phthalsäureanhydrid oder Anhydriden von Naphthalin-oxycarbonsäuren, Anthracen-oxycarbonsäuren usw. Durch diesen Hinweis soll nichts über die „Konstitution“ der oxydierten Kohlen ausgesagt werden; es ist aber bemerkenswert, daß unter den flüchtigen kristallisierten Oxydationsprodukten, die allerdings nur etwa 1 Gew.-% der Kohle betragen, Verbindungen dieser Zusammensetzung (z. B. Phthalsäureanhydrid) gefunden wurden. Bei höherer Temperatur (250°) treten im Sublimat noch höhermolekulare Stoffe auf, die auch in Ammoniak leicht löslich sind und sich durch ihre schwerere Flüchtigkeit und andere Kristallform von den ersten Anteilen des Sublimats unterscheiden.

#### 4. Thermische Zersetzung oxydierter Brennstoffe.

Der Versuch, aus oxydierter Kohle bei Temperaturen bis 350° im Vakuum oder im Luftstrom größere Mengen kristallisierter Produkte herauszuzublimieren, blieb ohne Erfolg. Die oxydierten Kohlen werden bei dieser Behandlung nicht thermisch zu niedermolekularen Verbindungen abgebaut, sondern sie spalten Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser ab.

Die Abspaltung der Gase wurde in folgender Anordnung untersucht. Die Kohle wurde in Glasrohre gefüllt, die mit einer Quecksilberdiffusionspumpe und einer Quecksilberhubbpumpe (26) und einem *McLeod*-Manometer verbunden waren. Die Rohre mit den Kohlenproben wurden in einem Aluminiumblockofen (22), der mit Hilfe eines mechanischen Temperaturreglers (21) auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte, erhitzt. Aus der Pumpe gelangten die Gase in eine Quecksilberbürette, wo sie gemessen und zur Analyse entnommen wurden.

Bei Temperaturen unter 150° wurde bei keinem oxydierten Brennstoff Gas abgespalten. Die Kohlensäure- und Kohlenoxydabgabe beginnt zwischen 160 und 210°; bei dieser Temperatur können jedoch nur wenige Kubikzentimeter Gas je Gramm Kohle abgepumpt werden, auch wenn man die Kohle tagelang bei dieser Temperatur und einem Druck von weniger als  $\frac{1}{1000}$  mm Q.-S. stehen läßt. Temperaturerhöhung führt aber sogleich zur weiteren Gasabgabe. Die Menge der abgespaltenen Gase steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der oxydierten Kohlen. Die maximale Gasabgabe findet in der Regel bei Temperaturen statt, die 50° bis 100° höher liegen als die Oxydationstemperatur der Kohle. Der Verlauf der thermischen Zersetzung wird im folgenden an Hand eines Beispiels erläutert.

Aus 2 g eines Fichtenhalbkokes, der 60 Tage bei 210° im Luftstrom oxydiert worden war (Versuch 141), wurden abgepumpt:

Bis 150°	in 16 h 1,3 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub>			
Von 150° bis 180°	24 „	1,5 „	„	und 0,5 cm <sup>3</sup> CO
„ 180° „ 220°	24 „	0,8 „	„	„
„ 220° „ 270°	24 „	18,1 „	„	1,4 „
„ 270° „ 320°	24 „	25,4 „	„	1,4 „
„ 320° „ 360°	24 „	79,6 „	„	4,8 „
Bei 360°	48 „	25,4 „	„	9,0 „

Also insgesamt 152,1 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> und 17,1 cm<sup>3</sup> CO

Demnach sind 15 Gew.-% der Kohle als Kohlensäure und 1 Gew.-% als Kohlenoxyd abgegeben worden. Bei der Oxydation hatte die Kohle 23% ihres Gewichtes verloren. Die Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

	C %	H %	O %	Asche %	Atomverhältnis C : H : O		
Vor der Oxydation	83,80	3,44	11,80	0,96	9,5	4,7	1
Nach der Oxydation	66,30	1,61	30,73	1,36	2,9	0,8	1
Nach dem Abpumpen	74,00	1,86	22,46	1,86	4,4	1,3	1

Der Verlauf der thermischen Zersetzung zeigt, daß der Sauerstoff in den oxydierten Kohlen chemisch fest gebunden ist und zum größten Teil als Kohlensäure und nur zum geringeren Teil als Kohlenoxyd abgegeben wird. Die Mengen des Sauerstoffs, die als Wasser abgegeben werden, sind gering, wie aus den Elementaranalysen hervorgeht. Man sieht auch, daß die im Vakuum auf

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Kohle	Oxydations-		Max. Temp. bei der Zersetzung °C	Abgegebene Gasmenge cm <sup>3</sup> /g		Gew.-% der Kohle	CO <sub>2</sub> : CO
		Dauer Tage	max. Temp. °C *)		CO <sub>2</sub>	CO		
89	Steinkohlen	2	125	300	5,8	2,7	0,7	2,1 : 1
97		12	180	300	65,4	9,5	7,0	6,8 : 1
95		14	200	300	70,4	9,5	7,5	7,4 : 1
100		19	220	300	89,6	7,2	9,3	12,4 : 1
101		5	215	300	69,0	5,7	7,2	12,1 : 1
104		16	250	300	57,6	4,3	6,0	13,4 : 1
105		12	230	350	137,0	13,2	14,5	10,3 : 1
108		15	250	350	121,0	10,4	13,1	11,6 : 1
161	Fichtenholzkohlen	77	110	270	44,6	8,7	4,4	5,1 : 1
110		5	150	360	68,7	13,0	8,6	5,3 : 1
119		16	250	360	190,0	15,2	19,4	12,5 : 1
126		31	250	360	201,0	16,0	21,0	12,5 : 1
141		70	200	360	152,1	17,1	15,0	8,9 : 1

\*) Die Kohlenproben wurden stets so erhitzt, daß die in dieser Spalte angegebene Maximaltemperatur erst nach mehreren Tagen erreicht wurde, wie eingangs beschrieben.

300° erhitze Kohle noch mehr als die Hälfte des bei der Oxydation aufgenommenen Sauerstoffs enthält.

Wie mit zunehmendem Oxydationsgrad die Gasabspaltung im Vakuum zunimmt, geht aus Tab. 2 hervor. Bei den oxydierten Kohlen steigt das Verhältnis von Kohlensäure zu Kohlenoxyd im abgegebenen Gas von 2 : 1 bis 13 : 1 an. Bei weniger oxydierten Kohlen verschiebt sich das Verhältnis stark zugunsten des Kohlenoxyds, wenn auch immer die Kohlensäure überwiegt. Die hochoxydierten Steinkohlen geben bis zu Temperaturen von 360° keinen Teer ab; die teerbildenden Stoffe in der Kohle werden durch die Oxydation vollständig verändert, was auch in dem Verhalten der Kohle gegenüber Lösungsmitteln zum Ausdruck kommt. Aus den Veränderungen der Verkokungseigenschaften von Steinkohlen ist zu schließen (19), daß schon bei einer geringfügigen Oxydation der Kohle die gesamte Kohlensubstanz in Mit-

leidenschaft gezogen wird. Aus der Änderung des Verhältnisses von CO<sub>2</sub> : CO in den Zersetzungsgasen ergibt sich ferner, daß die Sauerstoffbindung bei den verschiedenen Oxydationsbedingungen nicht einheitlich ist. Auch bei einer beliebigen, in bestimmter Weise oxydierten Kohle kann die Sauerstoffbindung nicht gleichartig sein, denn bei jeder Temperatur wird nur ein bestimmter Teilbetrag des aufgenommenen Sauerstoffs als CO<sub>2</sub> und CO abgespalten. Läßt man die Kohle nach dem Erhitzen auf 360° im Vakuum in Kohlensäure bei 1 at Druck erkalten, so wird keine Kohlensäure aufgenommen.

#### 5. Das Verhalten der oxydierten Kohle gegen organische Lösungsmittel und Laugen.

Wie die charakteristischen Änderungen der Löslichkeitsverhältnisse beim Oxydieren von Kohlen (1) im einzelnen von Oxydationsdauer und Temperatur abhängig sind, ist aus Tabelle 3 zu sehen.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Kohle	Oxydations		Benzol- Extrakt %	Methanol- Extrakt %	Löslich in n/10 Lauge %	cm <sup>3</sup> n/10 NaOH je g Kohle		cm <sup>3</sup> n/100 KMnO <sub>4</sub> je 1g Kohle	Ent- sprechend mg Oxalsäure
		Dauer Tage	max. Temp. °C				gemessen	korrig.		
0	Steinkohlen	0	—	7,5	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
89		2	125	5,1	1,8	0,0	0,8	0,8	10,0	6,3
92		6	150	3,5	2,0	0,0	0,8	0,8	10,0	6,3
94		10	180	1,8	2,3	0,0	14,3	14,3	9,5	6,0
97		12	180	1,0	3,2	0,0	23,0	23,0	9,5	6,0
95		14	200	0,8	3,4	1,2	29,8	30,0	9,9	6,2
98		16	200	0,6	4,8	8,7	25,1	27,3	15,0	9,4
99		17	220	0,3	4,2	39,7	7,1	11,6	15,5	9,8
100		19	220	0,3	4,0	40,7	6,8	11,5	16,8	10,6
101	Steinkohlen	5	215	1,0	3,1	1,0	39,3	39,7	6,0	3,8
103		12	215	1,0	4,8	24,0	21,2	27,8	5,5	3,5
105		12	230	1,2	5,0	35,3	4,8	7,4	6,0	3,8
108		15	250	0,8	4,6	31,3	5,5	8,0	6,4	4,0
133		45	180	0,1	6,4	33,5	8,8	13,2	33,7	21,2
136		66	180	0,1	7,4	37,5	9,2	14,7	41,6	26,2
140		66	210	0,1	7,5	39,0	12,9	21,1	43,6	27,5
0	Holzkohlen (Fichten- halbkoks)	0	—	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
109		4	130	0,4	1,4	0,0	2,7	2,7	1,0	0,6
112		7	200	0,4	1,3	0,0	18,4	18,4	3,0	1,9
115		12	225	1,3	3,2	0,0	41,5	41,5	9,5	6,0
118		15	250	1,2	4,4	0,0	43,5	43,5	11,9	7,5
120		17	250	1,3	5,2	3,3	43,5	45,0	17,8	11,2
121		18	250	1,3	4,6	7,5	40,7	44,0	18,8	11,8
123		23	250	1,9	6,3	22,0	23,5	30,0	24,3	15,3
127		34	250	1,8	6,0	38,0	4,4	7,1	19,8	12,5
132		50	250	1,8	5,9	44,0	1,1	2,0	36,6	23,0
141		60	200	0,3	15,0	27,5	19,0	30,3	64,3	40,5
161		77	110	0,5	1,1	0,0	31,0	31,0	6,0	3,8

Die Zahlen veranschaulichen, daß es sich bei der Oxydation von Kohlen um sehr verwickelte Vorgänge handelt. Der benzollösliche Anteil der Steinkohle vermindert sich mit zunehmendem Oxydationsgrad schnell, und die sehr geringen Mengen hellgelben Benzolextrakt, die aus hochoxydierten Kohlen noch zu gewinnen sind, haben den Bitumencharakter verloren. Bei Fichtenhalbkoks, der frei von benzollöslichen Bestandteilen ist, werden zu Beginn der Oxydation Stoffe gebildet, die mit Benzol extrahiert werden können, aber gleichfalls keinen Bitumencharakter haben und bei fortschreitender Oxydation wieder unlöslich werden. Der in Methanol lösliche Anteil der Steinkohle und der Holzkohle nimmt mit zunehmender Oxydation dauernd zu; mit 7,5% bei Steinkohle und 15% bei Holzkohle ist offenbar noch kein Höchstwert erreicht. Die Methanolextrakte der nicht oxydierten Kohle sind teilweise in Benzol löslich und unlöslich in Laugen. Die Methanolextrakte der oxydierten Kohlen sind dagegen unlöslich in Benzol und teilweise löslich in verdünnter Natronlauge. Um große Ausbeuten an methanollöslichen Stoffen bei Steinkohle und Holzkohle zu erhalten, ist es zweckmäßig, bei 200° möglichst lange Zeit zu oxydieren. Oxydation bei höherer Temperatur vermindert wieder die Ausbeute an Methanolextrakt. Alle angegebenen Extraktausbeuten sind durch 24- bis 48stündige Extraktion der  $\mu$ -feinen Proben beim Siedepunkt der Lösungsmittel (27) und anschließendes Eindampfen im Vakuum erhalten (28).

Die Kohlen nehmen bei der Oxydation sauren Charakter an, eine Löslichkeit in Natronlauge tritt aber erst bei sehr hoch oxydierten Kohlen ein, während die Kohle schon bei geringer Oxydation die Fähigkeit erhält, Alkali zu binden. Die Zahlen über die Alkaliaufnahme und -löslichkeit in Tabelle 3 sind auf folgende Weise erhalten worden:

In einer Glasstöpselflasche wurde 1 g oxydierte Kohle mit 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Natronlauge 20 min geschüttelt. Dabei gehen oxydierte Kohlen zum Teil mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, während weniger oxydierte Kohlen Suspensionen bilden, die schwer filtrierbar sind. Die Filtrate von wenig oxydierten Kohlen sind farblos; mit zunehmendem Oxydationsgrad werden sie gelblich, dann braun und schließlich tief dunkelbraun. Je 10 cm<sup>3</sup> der Filtrate wurden mit 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure versetzt, wobei aus den dunklen Lösungen Niederschläge ausfallen, die sich nur langsam absetzen. Nach dem Filtrieren durch gewogene Filter, Auswaschen und Trocknen bei 110° wurde die Menge dieser Ausfällungen gewogen. Sie stellen die in der Tabelle angeführten in  $\frac{1}{10}$  Natronlauge löslichen Gewichtsanteile der Kohlen dar. Das nahezu farblose Filtrat enthält einen Überschuß an Schwefelsäure, der mit  $\frac{1}{10}$  Natronlauge zurücktitriert wurde. Die Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge, die dazu nötig waren, sind als gemessene Werte in die Zahlentafel eingetragen. Sie stellen ein Maß für das Alkalibindungsvermögen der unlöslichen Kohle, d. h. für ihren sauren Charakter dar, wenn nicht Kohle in der Lauge gelöst worden ist. Da die löslichen Stoffe Alkalisalze der sauren Oxydationsprodukte sind, aus denen durch die zugesetzte Schwefelsäure die Säuren wieder frei gemacht werden, ist zum Zurücktitrieren soviel Natronlauge weniger nötig, als am löslichen Salz gebunden war. Die gemessene Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  NaOH vermindert sich demnach von dem Oxydationszustand an, bei dem die Bildung löslicher Alkalisalze beginnt. Der NaOH-Verbrauch entspricht dann lediglich dem Alkalibindungsvermögen des in Lauge unlöslichen Anteils. In der Tabelle sind diese Zahlen als korrigierte Werte für je 1 g ungelöste Kohle angegeben.

Die Steinkohle erhält erst die Fähigkeit, Alkali zu binden, wenn das Bitumen bereits weitgehend verändert ist, und die Löslichkeit in  $\frac{1}{10}$  Natronlauge tritt erst auf, nachdem durch weitere Oxydation der saure Charakter erhöht, die Benzollöslichkeit nahezu verschwunden und die Methanollöslichkeit der Kohle erheblich gestiegen ist.

Die Holzkohlen verhalten sich gegenüber Alkali den Steinkohlen durchaus ähnlich. Auch sie beginnen erst löslich zu werden, wenn durch die Oxydation bereits mehrere Gewichtsprozent der Kohle in methanollösliche Stoffe umgewandelt sind. Bevor die Kohle infolge fortschreitender Oxydation in Natronlauge löslich wird, werden in beiden Fällen rund 40 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  NaOH je Gramm Kohle zur Neutralisation benötigt. Auch Ammoniak kann in gleicher Weise an oxydierte Kohlen gebunden werden (29). Schüttelt man eine mit Natronlauge neutralisierte oxydierte Kohle mit destilliertem Wasser oder Kochsalzlösung, so wird keine Natronlauge aus der Kohle ausgewaschen, was bei einer adsorptiven Bindung der Fall wäre. Es handelt sich also um wasserunlösliche Natriumsalze mit einem Natriumgehalt bis zu 10%.

Bei der Steinkohle und bei der Holzkohle sind durch die Luftoxydation über 40% in lösliche Säuren übergeführt worden; diese Mengen lassen sich noch weiter durch Oxydation erhöhen. Mit konzentrierten Laugen oder durch Schmelzen mit Alkalien können schon weniger oxydierte Kohlen vollständig in Lösung gebracht werden. Auch die aus den oxydierten Kohlen mit Methanol extrahierbaren Substanzen haben sauren Charakter. Es sind aber nicht alle sauren Bestandteile der oxydierten Kohlen mit Methanol extrahierbar, sondern die am stärksten sauren Stoffe werden bevorzugt gelöst. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß das Alkalibindungsvermögen vor und nach der Methanolextraktion bestimmt wurde. So wurden z. B. bei einer Steinkohle (Versuch Nr. 98) vor der Methanolextraktion 25,1, nach der Extraktion 15,3 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Natronlauge aufgenommen; bei einer Holzkohle (Versuch Nr. 121) sank die Aufnahme von 40,7 auf 20,5 cm<sup>3</sup>. Inwieweit für diese Verminderung des Alkalibindungsvermögens der oxydierten Kohlen auch eine Veresterung der Carboxylgruppen durch den Methylalkohol bei der Extraktion in Frage kommt, ist noch unentschieden.

#### 6. Das Reduktionsvermögen wäßriger Extrakte von oxydierten Kohlen.

Beim Kochen von oxydierten Kohlen mit Wasser gehen Stoffe in Lösung, die beim Eindampfen als schwach gelb gefärbter Rückstand verbleiben. Die Lösungen reduzieren Kaliumpermanganat. Die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{100}$  Kaliumpermanganat, die durch den Extrakt von 1 g Kohle reduziert werden, steigt bei den angeführten Versuchen von nicht meßbaren Mengen bei nicht oxydierter Kohle bis zu 43,6 cm<sup>3</sup> bei oxydierter Steinkohle und 64,3 cm<sup>3</sup> bei oxydierter Holzkohle. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 3 eingetragen; in der letzten Spalte ist angegeben, wieviel Milligramm Oxalsäure diesem Kaliumpermanganatverbrauch je Gramm Kohle entsprechen würden. Die reduzierende Substanz, die beim Kochen der oxydierten Kohle mit Wasser in Lösung geht, ist jedoch keine Oxalsäure, was daraus hervorgeht, daß die charakteristischen Fällungen mit Calcium- und Strontiumlösungen nicht eintreten. Diese Stoffe, die noch nicht genau untersucht worden sind, geben schwer lösliche Bleisalze, aus denen mit Schwefelsäure die reduzierenden Substanzen wieder frei gemacht werden können. Bei Kohlen, die bei Zimmertemperatur an der Luft gelegen haben, konnte in keinem Fall im wäßrigen Auszug ein Permanganatverbrauch festgestellt werden, der nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen war; auch Oxalsäure, die von anderen Autoren beim Behandeln von Kohle mit feuchter Luft gefunden wurde, war bei unseren Versuchen nicht nachweisbar. Der Permanganatverbrauch der bei erhöhter Temperatur oxydierten Kohlen ist 10- bis 100mal größer als die Menge, die zur Oxydation der Oxalsäure nach Angabe von King (6) sowie Bunte



und Brückner (7) benötigt wurde. Die Reduktion des Kaliumpermanganats ist auch nicht auf die Wirkung von Peroxyden zurückzuführen, da in den schwefelsauren Extrakten der oxydierten Kohlen mit Titansulfat nicht die geringste Gelbfärbung auftrat, sowie aus Jodkali kein Jod frei gemacht wurde.

#### 7. Orientierende Versuche über die Art der primären Sauerstoffaufnahme.

Um einen Einblick in den Vorgang der Sauerstoffbindung zu Beginn der Oxydation zu erhalten, wurde in einer Apparatur, wie sie zur Messung von Adsorptionsisothermen angewandt wird und die aus einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Glasgefäß mit Manometer besteht, Fichtenhalbkoks mit gemessenen Mengen Sauerstoff, Kohlensäure oder Stickstoff zusammengebracht und der Druck abgelesen. Dabei zeigte sich, daß Sauerstoff und Stickstoff bei Zimmertemperatur fast gleiche Isothermen ergeben, die einer sehr geringen Adsorption dieser Gase entsprechen. Kohlensäure wird dagegen stark und reversibel adsorbiert, und zwar noch bei Temperaturen bis etwa 200°. Eine bevorzugte Sauerstoffaufnahme durch die Kohle, die an der Einstellung niedrigerer Enddrucke als bei Versuchen mit Stickstoff erkennbar ist, wird schon bei 50° in wenigen Minuten meßbar und verläuft mit ansteigender Temperatur immer schneller. Dieser aufgenommene Sauerstoff ist aber nicht reversibel adsorbiert, sondern chemisch gebunden; nur ein geringer Teil des Sauerstoffs kann als Kohlensäure abgepumpt werden.

Zum Beispiel wurden in das Meßgefäß, in dem 3 g Kohle enthalten waren, nacheinander je 22 cm<sup>3</sup> Stickstoff, Kohlensäure und dann Sauerstoff eingefüllt und dabei folgende Drucke abgelesen:

bei 20° für N<sub>2</sub> 351 mm CO<sub>2</sub> 67 mm O<sub>2</sub> 351 mm

„ 175° „ „ 473 „ „ 421 „ „ 210 „

Der Sauerstoffdruck von 210 mm stellt keinen Enddruck dar, sondern wurde 20 min nach Einfüllen des Sauerstoffs abgelesen, nachdem sich die anfänglich sehr schnelle Sauerstoffaufnahme verlangsamt hatte. Von den eingefüllten 22 cm<sup>3</sup> Sauerstoff konnten bei Raumtemperatur nur 3,9 cm<sup>3</sup> zurückgepumpt werden, und außerdem 3,8 cm<sup>3</sup> Kohlensäure. Bei den anderen angeführten Versuchen konnten die eingefüllten 22 cm<sup>3</sup> Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff wieder quantitativ abgepumpt werden. Beim Feinmahlen von Steinkohlen in einer geschlossenen Mühle tritt die Sauerstoffbindung durch die Kohle bei Raumtemperatur so stark in Erscheinung, daß selbst bei niedrigen Drucken der Sauerstoff aus Luft quantitativ herausgenommen wird (30).

#### 8. Die Oxydation von Bitumen und Pseudobitumen.

Die in Benzol löslichen Anteile der Steinkohle oder die benzollöslichen Stoffe, die bei schonender Hydrierung der Kohle gebildet werden (Pseudobitumen), werden bei der Oxydation im Luftstrom in Benzol völlig unlöslich und weitgehend löslich in Methanol. Gleichzeitig wird die Farbe dunkler braun, die Substanz nimmt sauren Charakter an, wird leicht und vollständig löslich in verdünnten Laugen und verhält sich ganz ähnlich wie Huminsäuren. Die Änderungen, die das Bitumen bei der Oxydation erfährt, sind ähnliche wie bei der Kohle, doch wird der Sauerstoff beim Bitumen anscheinend fester gebunden. Selbst sehr weitgehend oxydiertes Pseudobitumen spaltet Kohlensäure im Vakuum erst bei Temperaturen über 300° ab, während die thermische Zersetzung einer ähnlich hoch oxydierten Kohle schon bei 220° beginnt. Teenige oder ölige Destillate, wie sie beim Erhitzen von Bitumen im Wasserstoff- und Stickstoffstrom auftreten, sind bei vorsichtigem Erhitzen im Luftstrom auf die gleiche Temperatur nicht zu beobachten. Aus Bitumen und Pseudobitumen, die wasserunlöslich sind, entstehen bei der Oxydation nicht nur alkalilösliche

Substanzen, sondern auch wasserlösliche, die Kaliumpermanganat reduzieren. So wurden vom wäßrigen Extrakt von 1 g oxydiertem Pseudobitumen 67,4 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  Kaliumpermanganatlösung entfärbt, in  $\frac{n}{10}$  Natronlauge ist es zu 45%, in konzentriertem Ammoniak zu 100% löslich. Steinkohlenbitumen und Pseudobitumen sind ebenso wie Steinkohle nach der Oxydation mit Wasser benetzbar und hygroskopisch, während sie im nicht oxydierten Zustand unbenetzbar sind. Nach der thermischen Kohlendioxydabspaltung im Vakuum geht die Benetzbarkeit wieder verloren. Die Elementarzusammensetzungen von Pseudobitumen, und Ölbitumen, das durch Petrolätherzerlegung des Benzolextraktes aus  $\mu$ -feiner Fettkohle gewonnen wurde (20), sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.

	Oxydations- Dauer Tage	Tem- pe- ratur	Elementaranalyse			Atom- verhältnis C : H : O		
			C	H	O			
Pseudo- bitumen . .	—	—	84,90	6,77	8,33	13,6	13,1	1
	92	210°	64,00	2,62	33,28	2,5	1,25	1
Ölbitumen . .	—	—	88,43	6,21	5,36	22,1	18,5	1
	20	230°	59,70	4,07	36,23	3,1	2,5	1

#### 9. Die Oxydation thermisch behandelter Holzkohlen.

Je 10 g des bei 500° hergestellten Fichtenhalbkokes wurden in einem Rohr aus Pythagorasmasse im Vakuum je 1 h auf 500, 600, 700, 800, 900 und 1000° erhitzt. Dann wurden die Proben im Luftstrom bei allmählich ansteigender Temperatur bis 250° 30 Tage oxydiert. Von den oxydierten Proben wurden Methanolextrakt, Verhalten zu Natronlauge und das Reduktionsvermögen der wäßrigen Auszüge bestimmt. Tabelle 5 zeigt, wie die Oxydierbarkeit der Proben mit steigender Temperatur der Vorerhitzung abnimmt.

Tabelle 5.

Er- hitzungs- tempe- ratur im Vakuum ° C	Im Vakuum abge- gebene Gas- menge cm <sup>3</sup> /g	Methanol- löslich %	Löslich in $\frac{n}{10}$ NaOH %	Von 1 g Kohle werden aufge- nommen $\frac{n}{10}$ NaOH cm <sup>3</sup>	Von 1 g Kohle werden entfärbt $\frac{n}{100}$ KMnO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>
—	—	7	43,5	6 (korr.)	33,7
500	140	2,3	0	48,8	11,9
600	150	1,5	0	39,8	9,9
700	175	0,7	0	20,5	2,0
800	235	0,6	0	14,9	0,5
900	330	0,7	0	10,8	0,5
1000	330	0,8	0	10,2	0,5

In der zweiten Spalte sind die Gasmengen eingetragen, die im Vakuum beim Erhitzen des Fichtenhalbkokes bei verschiedenen Temperaturen abgegeben worden sind. Mit zunehmender Temperatur steigen diese Gasmengen, und ihr Prozentgehalt an Wasserstoff nimmt von 43% bei 500° bis 91% bei 1000° zu. Wird der bei 500° hergestellte Halbkoks im Vakuum 1 h wieder auf 500° erhitzt, so wird neben geringen Resten flüssiger Zersetzungsprodukte eine auffallend große Gasmenge frei. Während der „normale“ Fichtenhalbkoks beim Oxydieren in der oben angegebenen Weise zu 43,5% in NaOH-lösliche Produkte übergeht, werden bei der gleichartig durchgeführten Oxydation des bei 500° im Vakuum erhitzten Fichtenhalbkokes keine alkalilöslichen Produkte mehr gebildet. Man sieht aus der Tabelle, daß diese Probe noch 48,4 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  NaOH je Gramm Kohle neutralisiert und daß der wäßrige Extrakt noch 11,9 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  Kaliumpermanganat reduziert. Dieses Alkalibindungs- und Reduktionsvermögen wird mit zunehmender Temperatur der Vakuum erhitzung vor der Oxydation

schnell verringert. Das Alkalibindungsvermögen ist bei oxydierten Holzkohlen noch zum Teil erhalten, wenn sie vor der Oxydation einer Vakuumheizung auf 1000° unterworfen wurden. Eine Behandlung des Fichtenhalbkokes bei 800° genügt aber bereits, um die Bildung reduzierender und wasserlöslicher Substanzen bei der Luftoxydation praktisch auszuschließen. Die Abnahme der Bildung methanollöslicher Stoffe tritt schon bei der Vorheizung auf 500° sehr stark in Erscheinung, Alkaliaufnahme und Reduktionsvermögen der im Vakuum erhitzten, aber nicht oxydierten Proben sind praktisch nicht vorhanden. Kristallisierte Sublimare sind nur beim Oxydieren des „normalen“ Fichtenhalbkokes erhalten worden, aber bei keiner einzigen der im Vakuum erhitzten Proben.

## Literatur.

(1) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 14, 184 [1933]. — (2) N. Schilow, H. Schalunovskaja u. K. Tschmutow, Ztschr. physikal. Chem. (A) 149, 211 [1930]. — (3) B. Bruns, M. Maximowa u. E. Pos, Kolloid-Ztschr. 63, 286 [1933]. — (4) S. Roychoudhury u. I. N. Mukherjee, ebenda 57, 302 [1931]. — (5) A. B. Lamb u. L. W. Elder, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 157 [1931]. — (6) A. King, Journ. chem. Soc. London 1933, 842; 1934, 22. — (7) K. Bunte u. H. Brückner, diese Ztschr. 47, 84 [1934]. — (8) U. Hofmann u. A. Frenzel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1248 [1930]; Ztschr. Elektrochem. 37, 613 [1931]. — (9) L. Meyer, Ztschr. physikal. Chem. (B) 17,

385 [1932]. — (10) K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 14, 445 [1933]. — (11) H. Schrader, Ges. Abh. Kohle 4, 310 [1920]. — (12) O. Künle, Brennstoff-Chem. 9, 295 [1928]; vgl. auch Zitat 23. — (13) Franz Fischer, Ges. Abh. Kohle 4, 8, 13 [1920]. — (14) A. W. Bone u. Quarendon, Proceed. Roy. Soc. London (A) 110, 537 [1926]. — (15) W. Fuchs u. O. Horn, Brennstoff-Chem. 12, 65 [1931]. — (16) S. W. Parr u. R. T. Millner, Journ. Ind. Eng. Chem. 17, 115 [1925]. — (17) D. J. W. Kreulen, Brennstoff-Chem. 8, 241 [1927]. — (18) W. Francis u. R. V. Wheeler, Journ. chem. Soc. London 127, 112, 2236 [1925]. — (19) Literaturzusammenstellungen siehe A. Menzel, Ges. Abh. Kohle 9, 308 [1930]. O. Horn, ebenda 9, 339 [1930]; Brennstoff-Chem. 10, 362 [1929]. W. Fuchs u. O. Horn, ebenda 12, 65 [1931]. W. Fuchs, Die Chemie der Kohle, Verl. Springer, Berlin 1931. G. Stadnikoff, Die Chemie der Kohlen, Verlag Enke, 1931. — (20) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 14, 181 [1933]. — (21) E. Haage, D. R. G. M. H 12 254; Chem. Fabrik 7, 67, 82 [1934]. — (22) Franz Fischer, Brennstoff-Chem. 11, 490 [1930]. — (23) K. Peters u. W. Picker, diese Ztschr. 46, 498 [1933]. — (24) K. Peters u. A. Warnecke, Glückauf 70, 1181 [1933]. — (25) D. J. W. Kreulen, Brennstoff-Chem. 12, 107 [1931]. — (26) K. Peters, diese Ztschr. 41, 510 [1928]. — (27) K. Peters, Chem. Fabrik 7, 21 [1934]. — (28) Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 13, 364 [1932]. — (29) Vgl. N. Caro u. A. Frank, Franz. Pat. 689 041 vom 1. 9. 1930. — (30) Franz Fischer, K. Peters u. A. Warnecke, Brennstoff-Chem. 13, 209 [1932]. [A. 74.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

## Zur quantitativen Bestimmung organisch gebundenen Halogens.

Von Prof. Dr. M. Busch.

(Eingeg. 4. Juli 1934.)

(Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

In letzter Zeit wurden im hiesigen Institut bei Halogenbestimmungen nach der Methode der katalytischen Hydrierung<sup>1)</sup> durchweg zu niedrige Werte erhalten. Die Nachforschung ergab, daß die Praktikanten nicht nach meiner Anweisung (l. c.) in Äthylalkohol, sondern in methylalkoholischer Lösung gearbeitet hatten, veranlaßt durch die Vorschrift in der letzten Ausgabe (1933) des Gattermann-Wieland (S. 68). Der Ersatz von Äthyl- durch Methylalkohol erscheint auf den ersten Blick ohne Belang, er spielt hier aber eine Rolle, da, wie H. Wieland<sup>2)</sup> schon festgestellt hat, der Katalysator Palladium den Äthylalkohol schneller aufnimmt als die Methylverbindung, und damit die Dehydrierung zum Aldehyd energischer verläuft; dadurch wird aber weiterhin die Hydrierung des betreffenden Halogenids in gleicher Weise begünstigt. Das bei dem Prozeß verwendete Hydrazin dient zwar ebenfalls als Wasserstoffquelle, es übernimmt aber zugleich die wichtige Aufgabe, den Aldehyd abzufangen, der sonst in dem alkoholischen Medium verharzt, den Katalysator verschmiert und ihn bald unwirksam macht. Bei locker gebundenem Halogen kann die Eliminierung des Halogens auch in Methylalkohol erfolgen (vgl. Brombenzol in Tab. 1); wie bereits bemerkt, ist jedoch das Ergebnis unzuverlässig.

Tabelle 1. (Methylalkohol.)

Verbindung	Formel	Be-rechnet %	Ge-funden %	Bemer-kungen
Chlorbenzol . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	31,51 Cl	30,01	nach Gattermann-Wieland 1933 nach Busch i. Methylalkoh.
p-Chloranilin . .	ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	27,78 Cl	6,2	
Brombenzol . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50,91 Br	51,07	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	50,91 Br	50,71	

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 38, 519 [1925].<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 488 [1912].

Der Unterschied in dem Verhalten von Methylalkohol und Äthylalkohol kommt in folgenden Halogenbestimmungen, die Dr. Fritz Povenz mit Sorgfalt ausgeführt hat, eklatant zum Ausdruck. Durch Tab. 2 wird zugleich die Zuverlässigkeit der Methode erneut bestätigt, die hier wie anderwärts im Laufe der vergangenen Jahre bei unzähligen Analysen sich bewährt hat. Wir haben bei den neuen Bestimmungen vorwiegend Verbindungen gewählt, die das Halogen fest gebunden enthalten.

Tabelle 2. (Äthylalkohol.)

Verbindung	Formel	Be-rechnet % Cl	Ge-funden %	Bemer-kungen
Chlorbenzol . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	31,51	31,49	nach Busch in der Ausgabe von Gattermann-Wieland 1930
p-Chloranilin . .	ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	27,78	27,66	
		27,78	27,48	
o-Chloranilin . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNH <sub>2</sub>	27,78	27,48	
o-Chlortoluol . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClCH <sub>3</sub>	28,03	27,74	
		28,03	27,85	
o-Dichlorbenzol .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	48,29	48,30	
		48,29	48,00	
p-Chlor-m-kresol (Raschit) . .	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClOHCH <sub>3</sub>	24,87	24,49	
o-Chlor-m-kresol .	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ClOHCH <sub>3</sub>	24,87	25,03	
		24,87	24,81	
Dichlor-m-kresol .	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> OHCH <sub>3</sub>	40,11	40,24	
1-Chlor-2-methyl-anthrachinon .	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ClCH <sub>3</sub>	13,81	13,61	

Hinsichtlich der Ausführung der Halogenbestimmung sei nochmals auf folgende Punkte hingewiesen:

Der Katalysator (palladiniertes Calciumcarbonat 1%) soll mit frisch gefälltem CaCO<sub>3</sub> bereitet, in reiner Luft getrocknet und in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt