

# Steinkohlentagung

26. und 27. April 1954 in Aachen

*M. und R. TEICHMÜLLER, Krefeld: Geologische Beobachtungen zum Inkohlungsverlauf.*

Nach geologischen Arbeiten zur Klärung des Inkohlungs-Vorganges soll dieser nur durch den Druck der aufliegenden Schichten und die Temperatur in der ursprünglichen Versenkungstiefe bewirkt worden sein. Zur Unterstützung dieser Auffassung werden eine Reihe geologischer Beobachtungen angeführt. Besondere Ermittlungen galten dem Inkohlungs-Zeitraum, der nach Ansicht der Vortr. schon vor den Faltungen der Flöze abgeschlossen war. Je nach Alter der Ruhrkohlenflöze standen zu deren Inkohlung 5 bis 20 Millionen Jahre zur Verfügung. Die Flöz-Temperaturen sollen dabei zwischen 80 und 180 °C gelegen haben. Diese Ansicht über den Inkohlungs-Mechanismus läßt sich u. a. auch mit der von Hill aufgestellten Regel in Einklang bringen. Daß die zahlreichen Versuche, im Laboratorium unter den oben geschilderten Bedingungen aus Torf Braunkohle oder Steinkohle zu bereiten, ohne Erfolg blieben, wird mit der zu kurzen Dauer dieser Versuche erklärt.

*C. KRÖGER, Aachen: Versuche zur physikalisch-chemischen Kennzeichnung von Streifenarten.*

Die in neuerer Zeit entwickelten Strukturbilder für den Bau der Kohlen beziehen sich entweder auf die Kohle als Ganzes oder auf den Vitrit als Modellkörper. Die Entwicklung auf dem Gebiete der Kohlenpetrographie hat die Bedeutung der einzelnen Streifenarten bzw. Gefügebestandteile klar herausgestellt. Es wurden für Streifenarten aus dem Fett- und Gasflammkohlenbereich das Extraktionsverhalten, sowie das Ionenaustausch- und Oxydationsverhalten der Ausgangs- und Restkohlen untersucht. Von den Restkohlen wurden außerdem das Kalium-Absorptionsvermögen und die Gitterdimensionen (röntgenographisch) ermittelt. Die mit dem physikalischen Bau der Kohle zusammenhängenden Eigenschaften wie Extraktions- und Kaliumabsorptionsvermögen sowie die Gitterdimensionen sind für die einzelnen Streifenarten und Gefügebestandteile nicht charakteristisch. Besser für eine Kennzeichnung geeignet sind die mit dem chemischen Bau korrespondierenden Eigenschaften wie der elektrometrische Titrationswert, die Menge der bei der Oxydation gebildeten Huminsäuren, die Höhe der Oxydationswärmen und die üblichen Größen wie die Dichte, Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und vor allem an Flüchtigem. Die Kenntnis dieser Eigenschaften nebst der Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad dürfte eine petrographische Analyse auf physikalisch-chemischem Wege ermöglichen.

*P. B. HIRSCH, Cambridge: Streuung der Röntgenstrahlen an Kohlen.*

Die Streuung von Röntgenstrahlen wurde an einer Reihe von Vitriniten mit verschiedenem Kohlenstoff-Gehalt gemessen. Man unterscheidet:

- 1.) Großwinkelstreuung
- 2.) Kleinwinkelstreuung
- 3.) Kleinstwinkelstreuung.

Die Intensität und Form der Großwinkelstreuungskurve läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß ca. 70% des Kohlenstoffes sich in der Form von kleinen aromatischen Lamellen befindet, während der Rest des Kohlenstoffes und die anderen Atome ungeordnet sind. Der Durchmesser der Lamellen beträgt ca. 8 Å für Kohlen mit 78–85% C, wächst langsam auf ca. 9 Å für Kohlen mit 89% C und vergrößert sich dann sehr schnell bei den Anthraziten.

Die Streuung im kleinen Winkel ergibt die Anordnung der Lamellen. Diese haben eine bevorzugte Orientierung parallel zur Schichtebene. Die Fourier-Transformation der Streuungskurve zeigt, daß die Lamellen in Gruppen von zwei und mehr parallel zueinander angeordnet sind. In Kohlen mit etwa 89% C sind diese Gruppen wie in einer Flüssigkeit angeordnet und haben einen Abstand von ca. 20 Å. Die Kleinstwinkelstreuung wurde bis zu Abständen von ca. 5000 Å gemessen. Die Intensität dieser Streuung ändert sich wie die Porosität mit dem Inkohlungsgrad.

Vortr. entwarf ein Modell der Steinkohle, nach welchem schwächer inkohlte Kohlen Lamellen organischer Struktur besitzen, die untereinander chemisch verbunden sind. Inkohlung bewirkt solange ein Aufbrechen dieser Bindungen, bis bei ca. 89% C-Gehalt der Kohle die Lamellen von einander getrennt in der Kohle „schwimmen“. Oberhalb 89% C-Gehalt wachsen die Lamellen langsam zusammen und die Struktur der Kohle nähert sich der des Graphits.

*H. W. DEINUM, Geleen: Elementaranalyse von Kohlen, insbesondere die direkte Sauerstoff-Bestimmung.*

Zweck der Untersuchungen war die Verfeinerung der bekannten Prinzipien der Elementaranalysen speziell für Kohlen und die Ausschaltung der dabei möglichen Fehler. Folgende Arbeitsmethoden werden empfohlen. Die Trocknung bzw. Wassergehaltsbestimmung geschieht zweckmäßig in einer Trocknepistole, wobei man das Wasser bestimmt, welches vom Trocknungsmittel aufgenommen wurde. In jungen Kohlen läßt sich der Wassergehalt auch durch Titration mit dem Fischer-Reagenz ermitteln.

Bei der Auswertung des Aschegehaltes muß bedacht werden, daß Asche nicht gleich dem ursprünglichen Mineralgehalt ist, und daß bei mehr als 5% Asche die normale Elementaranalyse völlig illusorisch wird. Im letzteren Falle muß man durch exakte Flotation eine aschearme Kohle für die Elementaranalyse bereiten.

Schwefel wird nach Eschka bestimmt, oder durch Verbrennen mit anschließender katalytischer Oxydation des gebildeten SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> und Bindung an metallisches Silber. Anwesenheit von Ba erfordert Modifikation der Eschka-Methode durch Zusatz von prim. Ca-Phosphat.

Zur direkten Sauerstoff-Bestimmung wurde die Methode von Schülze und Unterzaucher verfeinert. Man erhitzt die Substanz in einem elektrischen Ofen auf genau 1120 °C und leitet völlig reinen Stickstoff (ohne O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>) darüber. Der mitgehende aus der Probe stammende Sauerstoff wird an A-Kohle zu CO umgesetzt und dieses mit rotem Hg-Oxyd zu CO<sub>2</sub> oxydiert, welches in Barium-hydroxyd aufgefangen und titriert wird.

*D. W. van KREVELLEN, Geleen: Unser derzeitiges physikalisches und chemisches Bild der Kohle.*

Man unterscheidet die physikalischen und die chemischen Strukturbilder der Kohle. Für beide Typen lassen sich Kriterien herleiten, womit man ein bestimmtes Modell auf seine Richtigkeit prüfen kann.

Diese Kriterien sind für physikalische Strukturbilder die Röntgen-Diffractionsanalyse, die kolloidchemische Untersuchung, die mechanischen Eigenschaften und die kapillar-physikalische Untersuchung. Vortr. kommt zu dem Schluß, daß alle bisher bekannten experimentellen Daten für das turbostratisch-lamellare Aufbaumodell der Kohle sprechen. Chemische Strukturbilder kann man mit Hilfe der statistisch konstitutiven Analyse, Infrarot-Spektalanalyse, selektiver Hydrierung und selektiver Oxydation prüfen. Die erstgenannte Methode ist die im quantitativen Sinne aufschlußreichste und verschafft einige sehr wichtige Parameter wie Aromatizität, Ringindex und die absolute Größe des Aromatikerns. Alle Strukturanalyse-Methoden deuten auf eine Struktur, die einer starken Ringkondensation von ausgesprochen aromatischem Gepräge entspricht. Keines der bisher vorgeschlagenen Strukturmodelle genügt völlig den Anforderungen. Am weitesten entspricht wohl das Modell von W. Fuchs den Tatsachen.

*I. G. C. DRYDEN, Leatherhead: Neuere Arbeiten über die chemische Struktur der Kohle.*

Mit Hilfe von Infrarot- und Röntgen-Aufnahmen und genauer Studien des Oxydations- und Extraktionsverhaltens der Kohle gelang es, das Strukturbild der Kohle wesentlich klarer zu gestalten. Vortr. sieht in der Banghamschen Mizelle das kohlenchemische Äquivalent zum Daltonschen Atom in der Geschichte der Chemie. Der Vitrinit ist in weitem Sinne chemisch homogen, etwa so, wie man das menschliche Geschlecht homogen nennen kann: wohl unterschiedlich in der Größe, Farbe und Bedeutung, aber alle mit dem gleichen Körperbau. Eine typische Fettkohlen-Molekel enthält einen kleinen polycyclischen Aromatkern mit aliphatischen Seitenketten und phenolischen Hydroxyl-Gruppen. Wenig Sauerstoff kann in anderer Form vorkommen, vielleicht in Äther- oder Chinon-Bindungen. Kohlen niederer Ordnung haben kleinere Kerne mit längeren bzw. mehr Seitenketten und bei Kohlen höherer Ordnung ist der Kern ausgedehnter und die Seitenketten verschwinden.

Obwohl das erhaltene Strukturbild der Kohle schon wesentlich klarer geworden ist, ist es notwendig, noch manche, heute nicht erklärte Eigenschaft der Kohle näher zu untersuchen.

*W. F. K. WYNNE-JONES, Durham: Reaktionsfähigkeit von Kohlenstoff in Abhängigkeit von Struktur und Oberfläche.*

Allgemein nimmt man an, daß die Reaktionsfähigkeit von Kohlenstoff eine Funktion der Oberfläche ist. Ausgedehnte Versuche zeigten jedoch, daß nur eine geringe Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit von der Oberfläche besteht. Die Reaktivität von Kohle

gegen  $\text{CO}_2$  ist stark von Verunreinigungen abhängig. Intermediär wird an der Oberfläche Sauerstoff festgehalten und nicht, wie früher behauptet,  $\text{CO}$ . Es besteht jedoch keinerlei Parallele zur Reaktion von Kohle mit Wasserdampf. Ein geringer Eisen-gehalt der Kohle wirkt katalytisch, wobei der Effekt gerade dort besonders stark zu sein scheint, wo sich aus dem gebildeten Kohlenoxyd Kohlenstoff auf dem Eisen ablagert. Die Reaktion erreicht bei keiner Temperatur ihr Gleichgewicht, obwohl mit wachsender Temperatur immer weniger Sauerstoff festgehalten wird. Es scheint also die Reaktionsfähigkeit viel mehr durch die Anwesenheit von Fremdatomen und Fehlstellen beeinflussbar zu sein als durch die Oberflächengröße. Es ist nicht notwendig, bei der Erklärung der Reaktivität Graphit oder Diamant-Struktur anzunehmen, sondern die Annahme freier Valenzen bietet eine wesentlich einfachere Deutung.

A. GILLET, Lüttich: *Die Steinkohlenstruktur und der Huminkreislauf.*

Es wird ein Mechanismus angegeben, nach dem sich die Humin-Anteile in Torf, Lignin, Braunkohle und Steinkohlen aus Cellulose gebildet haben können.

Jedes aus 16 Glucose-Bausteinen bestehende Fragment der polymeren Cellulose verliert dabei durch verschiedenartige Einflüsse, wie Hydratation, Diffusion, Verdampfung usw. kleine Molekeln, und kann sich durch innere Umlagerungen in einer Reihe von definierten Reaktionen über verschiedene Zwischenstufen zu Humin-Anteilen fossiler Brennstoffe umbilden. Diese Substanzen werden durch Formeln beschrieben, die ohne Schwierigkeiten mit den gefundenen Analysendaten in Einklang gebracht werden können.

WALTHER HOFFMANN, Brügge: *Wirtschaftliche Perspektiven einer europäischen Zusammenarbeit auf dem Gebiete von Kohle und Eisen.*

Der Kohle-Absatz verteilt sich derzeit in Europa wie folgt:

- |  |      |
|--|------|
| 1.) Hausbrand + Kleinverbraucher ..... | 26 % |
| 2.) Industrie ohne Eisen + Stahl ..... | 24 % |
| 3.) Eisen- und Stahl-Betriebe .....    | 19 % |
| 4.) Energie-Erzeuger .....             | 16 % |
| 5.) Eisenbahnen .....                  | 10 % |

Die Verbrauchs-Entwicklung dieser 5 Konsumenten-Gruppen in der Zukunft wird eingehend behandelt.

F. STIEF, Hamburg: *Neue wirtschaftliche Möglichkeiten der Kohleverwertung.*

Vordringlichste Aufgabe der Kohleverwertung ist die Steigerung der Wirtschaftlichkeit, das gilt besonders für die Kohleverbrennung, die verglichen mit anderen Verwertungsarten, mit geringem Wirkungsgrad arbeitet.

Die Oxydation der Kohle arbeitet am besten bei kleiner Korngröße, d. h. im Idealfalle bei der Kohlenstaub-Feuerung.

Die Pyrolyse der Kohle empfiehlt sich besonders in Form der Schwelung, leider ist jedoch die Wirtschaftlichkeit der Schwelung ausgesprochen gering. Die Hochtemperaturverkokung leidet unter niedrigem thermischem Wirkungsgrad und darunter, daß das Verfahren diskontinuierlich abläuft.

Es wird ein wirtschaftlicher Kokereiprozess vorgeschlagen, wobei Kohle kontinuierlich mit Generatorgas o. ä. von innen her aufgeheizt wird. So gewinnt man sog. „Kraftkoks“. Dieser Kraftkoks läßt sich leicht zermahlen und verfeuern. Gleichzeitig wird nach dem geschilderten Verfahren die Gaserzeugung ohne vermehrten Koksanfall erhöht. Weitere Vorteile des vorgeschlagenen Prinzips sind erhöhte Ausbringen an Nebenprodukten, Durchsatzsteigerung, geringerer Wärmebedarf und höherer Heizwert im erzeugten Kraftkoks.

L. L. NEWMAN, Washington, D. C.: *Probleme der Steinkohlenvergasung.*

Die Studien des U.S. Bureau of Mines zur Vergasung von Kohle gelten besonders der Verwendung bituminöser Kohlesorten. Zur Kohlevergasung stehen backende Kohlen zur Verfügung, deren Vergasung in den gebräuchlichen Gasgeneratoren nur schwer möglich ist. So ergibt sich die Notwendigkeit, Anlagen zu entwickeln, die mit bestem Wirkungsgrad bei Anwendung von Sauerstoff als Vergasungsmittel unter erhöhtem Druck arbeiten. Derartige Verfahren benötigen feingemahlene Kohle und bringen folgende Hauptschwierigkeiten des Betriebes mit sich: 1.) Kontinuierliche Zuspelung des Kohlenstaubes gegen den Generator herrschenden Überdruck. 2.) Ausnutzung der auftretenden Abwärme. 3.) Austragung der Asche aus dem Überdruckgenerator. Es werden mehrere Wege aufgezeigt, die sich zur Zeit in praktischer Erprobung befinden.

Außerdem arbeitet man daran, die bisher gebräuchlichen Festbettgeneratoren zur Vergasung backender Kohlen zu verwenden. Das ist besonders von Interesse, weil die Verwendung von Sauerstoff und der geringere Durchsatz in den erwähnten Spezialgeneratoren, deren Anwendung in der öffentlichen Gasversorgung im Wege steht.

W. FUCHS, Aachen: *Über einige praktisch wichtige Probleme der Kohlenföschung.*

1.) Der Schwefel-Gehalt in Koks ist ein wesentlicher Faktor für seine Güte. Da beim Hüttenprozeß der Schwefel in das Eisen übergeht, ist man bemüht, den Schwefel-Gehalt im Koks so niedrig wie möglich zu halten. Man strebt an, den Schwefel beim Verkokeln in die Gasphase zu bringen.

Aus theoretischen Untersuchungen ergab sich, daß Schwefelwasserstoff bei thermischer Behandlung die beständige Schwefel-Verbindung ist. Bei der Annahme idealen und reversiblen Verhaltens muß bei  $1000^\circ\text{K}$  50 % des gesamten Schwefels in elementarer Form vorliegen, der Rest als Schwefelwasserstoff. Mit Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser oder Äthylen läßt sich ein guter Entschwefelungseffekt erzielen.

2.) Die Kohlenwertstoffe, früher Nebenprodukte der Kokerei, nehmen immer mehr an Bedeutung zu. Man ist bemüht, die Ausbeuten zu steigern.

Eine theoretische Untersuchung der Wertstoffbildung auf thermodynamischer Grundlage zeigte, daß sich in der Praxis beim Verkokeln kein Gleichgewicht einstellt. Durch kinetische Betrachtungen kann man dies erklären.

Ein Ölzusatz zur Kohle führt zu einer Steigerung der Wertstoffe, doch können nach *Ruschmann* nur maximal 5 % Öl zugesetzt werden. Diese Schwierigkeiten können z. B. durch Gatschzusatz an Stelle von Öl beseitigt werden. Eine wesentliche Steigerung der Wertstoffe ergab sich beim gleichzeitigen Zusatz von Gatsch und Teerpech, was auch theoretisch vorausgesehen wurde. Durch Säulenchromatographie wurden die Gatsche eingehend analysiert und es zeigte sich ein klarer Zusammenhang zwischen der chemischen Natur der Zusätze und der beobachteten Wertstoff-Steigerung.

3.) Die Wirtschaftlichkeit der Kohlenfeuerung ist von großer Bedeutung, da 80 % der Förderkohlen verbrannt werden. Auf Grund theoretischer Untersuchungen über die Thermodynamik und Kinetik der Verbrennung wurde eine Verbrennungskammer entwickelt, in der die Verbrennung so geleitet wird, daß man in einem Temperaturbereich arbeitet, bei dem aerodynamische und quantentheoretische Faktoren von größerem Einfluß werden als die chemischen.

Es tritt vollständige Verbrennung ein, wobei der  $\text{CO}_2$ -Gehalt zu ca. 20,7 % und der  $\text{CO}$ -Gehalt kleiner als 1 % gefunden wurden. Der Wassergehalt der Luft hat keinen Einfluß auf die Verbrennung.

P. DAMM, Frankfurt/M.: *Streifzug durch die Vorgänge bei der Koks- und Teerbildung aus Kohlen.*

Die historische Entwicklung der Kokerei läßt sich in drei Zeitabschnitte aufteilen: 1.) bis zum ersten Weltkrieg, 2.) zwischen den Weltkriegen, 3.) nach 1945. In der ersten Periode, im 16. Jahrhundert beginnend, ging die Entwicklung vom Bienenkorb-Ofen bis zum Abhitze-Rekuperativ- und Verbundofen, und umfaßte auch den Beginn der Nebenprodukt-Gewinnung. Im zweiten Zeitabschnitt wurden die Öfen weiter entwickelt. Dem Chemiker fiel nur eine untergeordnete Rolle bei der Steigerung der Nebenprodukt-Gewinnung zu. Erst im dritten Zeitabschnitt betrieb man die planmäßige Erforschung der Koks- und Nebenprodukt-Gewinnung.

Franz Fischer betonte als erster die Bedeutung des Bitumens für die Koks- und Teerbildung. Im Anschluß daran wurden weitere wesentliche Faktoren erkannt, nämlich Treibdruck, Backfähigkeit, und Entgasungsverlauf. Intensive Forschung brachte Klarheit über den Verkokungsvorgang in den üblichen Kammeröfen und ermöglichte sinnvolle Verbesserungen.

In den kommenden Jahren erwartet man keine wesentlichen Neuerungen im Koks-Ofenbau, wohl aber technische und wirtschaftliche Fortschritte, die aus den Nebenprodukten der Verkokung Kohlenwertstoffe im wahren Sinne des Wortes machen sollen.

H. HOFFMANN, Völklingen: *Über das plastische Verhalten der Steinkohlen.*

Zur Bestimmung des plastischen Verhaltens der Steinkohlen bedient man sich des Dilatometerverfahrens und des Plastometerverfahrens. Das erste Verfahren bestimmt die Volumenveränderung der Steinkohlen beim Erhitzen unter bestimmtem Druck und gibt ein Bild des Expansionsvermögens der Kohlen, was mit dem in der Praxis zu erwartenden Treibdruck gut übereinstimmt.

Beim Plastometerverfahren, welches den Widerstand eines in der Kohle beim Erwärmen bewegten Rührers mißt, wird das Fließvermögen der Kohle, also ein Maß für das Backvermögen, ermittelt. In Parallelversuchen wurde eine große Anzahl von Steinkohlen nach beiden Verfahren untersucht. Die Ergebnisse bei Mischungen verschiedener Streifenarten und Mischungen verschiedenen Inkohlungsgrades ergaben, daß ein additives Verhalten nicht vorliegt, d. h., daß sich die Plastizitäts-Eigenschaften nicht aus den Daten der Einzelkomponenten für die Mischungen errechnen lassen.

Man erkennt, daß die Bestimmung des Expansionsvermögens nach dem Dilatometer-Verfahren die Natur der Kohlegrundsubstanz wiedergibt, während die Bestimmung des Fließvermögens nach dem Plastometerverfahren den Reifezustand des Bitumens charakterisiert. Die Auswertung derartiger Untersuchungen gibt dem Praktiker wertvolle Angaben über die Eigenschaften von Kokskohlen.

A. JÄGER, Völklingen-Geislauren: *Die Zerlegung eines neutralen Schweltees.*

Ausgehend von 25 l neutralen Schwelöls, Siedebereich 134 bis 188 °C wurden zunächst in kontinuierlicher, und dann in diskontinuierlicher Destillation 27 Fraktionen bereitet. Die Fraktionen wurden durch Siedepunkt, Brechungs-Index, Jodzahl, Dichte, C/H-Verhältnis und Schwefel-Gehalt gekennzeichnet. Es ließ sich eine deutliche Anreicherung von Aromaten bzw. Aliphaten in bestimmten Fraktionen feststellen. Die höchsten Schwefel-Gehalte befinden sich in den aromatreichen Fraktionen.

Versuche zur weiteren Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoff-Gruppen durch selektive Extraktion mit Lösungsmitteln blieben ohne nennenswerte Effekte. Auch die *Kattwinkel*-sche Methode erbrachte nicht die gewünschten Erfolge. Als ein gangbarer Weg zur quantitativen Abtrennung der Olefine erwies sich die Quecksilber-acetat-Methode.

Die Abtrennung der Aromaten war durch erschöpfende Sulfurierung und anschließendes Auswaschen der gebildeten Sulfosäuren mit Wasser möglich. Die erhaltenen Sulfosäuren wurden in Kalium-Salze überführt, dadurch gereinigt und anschließend fraktioniert zersetzt.

Die quantitative Abtrennung der n-Paraffine aus den Restgemischen geschah durch fraktionierte Harnstoff-Addukt-Fällung.

In dem verbleibenden Rest befanden sich nur noch Iso-paraffine und Naphthene.

Die Untersuchung der einzelnen Kohlenwasserstoff-Gruppen ergab, daß der Gehalt an Aromaten im betreffenden Schwelteeer-

staunlich groß ist. Unter den gefundenen n-Paraffinen nehmen n-Nonan und n-Decan mengenmäßig bevorzugte Stellungen ein. Ihre Isolierung mit Hilfe der Harnstoff-Addukt-Fällung führte zu völlig reinen Individuen, was durch UR-Analyse gezeigt wurde.

E. B. BRACHETTI, Aachen: *Chemische, thermodynamische und kinetische Grundlagen der Krackung von Teerkohlenwasserstoffen in Koks- und Eisenerz-Heißfiltern.*

Die beim Durchsatz von Kohlen in Niederschachtföfen entstehenden Gase enthalten u. a. Gichtstaub und angekrackte Teersubstanzen. Daraus kann sich in Gasleitungen eine schwerentfernbar gummiartige Ablagerung bilden. Ziel der Arbeit ist die Reinigung des Niederschachtföngases von den Teersubstanzen in einem sog. Heißfilter. Als Filtermaterial kommen die Bestandteile des Niederschachtföfen-Möllers, also Eisenerz und Koks in Frage.

Thermodynamisch wurde die Stabilität der betreffenden Teerkohlenwasserstoffe untersucht. Es ergibt sich, daß niedrigere Glieder wie Methan, Äthan, Äthylen und Benzol beständiger sind als die höheren Teerkohlenwasserstoffe, jedoch auch diese oberhalb 700 °C in Kohlenstoff und permanente Gase zerfallen. Es wurden auch kinetische Daten der Zerfallsreaktionen ermittelt. Es ergaben sich Analogien zu einer amerikanischen Arbeit über die Kinetik der thermischen Zersetzung von Gasöl.

Die untersuchten Krackreaktionen sind sämtlich stark endotherm. Das Heißfilter benötigt daher ständig starke Wärmezufuhr. Während Koks mit den Krackprodukten kaum reagiert, tritt bei Eisenerzen weitgehende Reduktion ein, u. U. bis zum metallischen Eisen.

Die Ergebnisse praktischer Versuche, ausgeführt mit einem Ärosol von Hochofentemperatur in Stickstoff, mit bekanntem Teergehalt und bei verschiedenen Temperaturen, stimmten gut mit berechneten Werten überein. An Brauneisenstein als Filtermaterial wurden Krackeffekte bis zu 95 % festgestellt.

W. FUCHS, Aachen: *Rückblick und Ausblick.*

Die vier Steinkohlentagungen 1951–1954 haben den Rahmen für etwa 100 Vorträge geboten, die von weit über 1000 Teilnehmern besucht waren. Den Vorsitz dieser Tagung hatte der Vortragende.

Den Vorsitz der nächsten Tagung wird Prof. Dr. van Krevelen übernehmen, und die Tagung wird wahrscheinlich in Heerlen, Holland stattfinden.

A. L. [VB 560]

## Rundschau

Ein Staubteilchen einer Atomwaffen-Explosion wurde in einer Ilford-Kernforschungs-Photoemulsion gefunden. Die Photoplatte war am 18. März 1952 in Ilford (England) hergestellt, wurde dann zur Untersuchung der kosmischen Strahlung in die Stratosphäre geschickt und am 30. März 1952 entwickelt. Bei der Entwicklung zeigte sich das stark  $\beta$ -aktive Teilchen von etwa 5–10  $\mu$  Größe. Auf Grund der ausgesandten Elektronenbahnen, der 74-tägigen Expositionszeit usw. wurde die durchschnittliche spezifische Aktivität des Teilchens zu  $10^4$   $\beta$ -Zerfälle/sec bestimmt. (Nature [London] 173, 79 [1954]). —Bo. (Rd 117)

**Polarographie mit vibrierender Mikro-Platinelektrode.** Während man bisher für polarographische Messungen die Quecksilber-Tropfelektrode verwandte, entwickelten *Dirscherl* und *Otto* für die fortlaufende Sauerstoff-Bestimmung bei der Messung der Gewebsatmung eine Mikro-Platinelektrode, auf die durch einen Wechselstrommagneten (8 V, 50 Hz) Schwingungen übertragen werden. Dadurch kann sich an der kleinen Platin-Spitze (Länge 1–2 mm) nur ein sehr dünner Flüssigkeitsfilm von etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  cm Dicke ausbilden. Da die Dicke des Flüssigkeitsfilms und damit die Größe und Geschwindigkeit der Einstellung des Diffusionsstroms von der Amplitude und Frequenz der Schwingung abhängen, arbeitet man unter konstanten Bedingungen (Frequenz 50 Hz, Amplitude 0,3 cm). Mit dieser vibrierenden Platinelektrode lassen sich Stromspannungskurven aufnehmen, die weitgehend mit den Polarogrammen übereinstimmen, die mit einer rotierenden Elektrode gemessen wurden. Es finden jedoch an der vibrierenden Elektrode wesentlich leichter als an der Tropfelektrode chemische Umsetzungen statt. Dadurch entsteht bei einmaliger Analyse nur ein sehr kleiner Fehler. Erst bei mehrmaliger Aufnahme desselben Polarogramms in derselben Lösung und besonders bei kleinem Flüssigkeitsvolumen tritt eine merkliche Verringerung der Depolarisations-Konzentration ein. Dieser Fehler kann durch Ar-

beiten mit größeren Flüssigkeitsvolumina und Verkleinerung der Elektrodenoberfläche noch weiter herabgesetzt werden und ist rechnerisch zu erfassen. Eine Verminderung der Elektrodengeschwindigkeit würde gleichfalls diesen Fehler verringern, jedoch stellt sich dadurch der Diffusionsstrom zu langsam auf einen konstanten Wert ein. (Chemie-Ing.-Techn. 26, 321 [1954]). —Mgl. (Rd 172)

Über die Synthese von Silicium-Verbindungen mit Hilfe der Svedbergschen Kolloidzerstäubungsmethode berichten *H. Kautsky* und *H. Kautsky jun.* Während die Svedbergsche Methode chemische Umsetzungen zu vermeiden sucht, wählen sie Bedingungen unter denen diese herbeigeführt werden. Unter die gekühlte umzusetzende Flüssigkeit werden 2 Kupferelektroden gebracht, zwischen denen sich kleine Si-Stücke befinden. Durch Anlegen einer Hochspannung werden zwischen ihnen Kurzschlußfunken erzeugt, in denen Si schmilzt und verdampft. Aus der in Aceton erhaltenen Kolloidlösung ließen sich verschiedene Substanzen isolieren, die sämtlich Si, O, C und H enthielten, u. a. ein Gel, das sich in NaOH unter  $H_2$ -Entwicklung löst und beim Ansäuern wieder ausflockt. Es enthält dann noch immer 19,8 % C, was auf vorhandene Si—C-Bindungen schließen läßt. Nach 15stündigem Funkenübergang zwischen Si in  $SiCl_4$  wurde aus der Lösung ein schwarzes Pech isoliert das bei 100 °C dünnflüssig ist. Eine wechenlange Destillation führte zu Si-Chloriden verschiedener Kettenlänge. Die letzte Fraktion ging bei 200–215°C/0,1 mm über und bestand aus  $Si_2Cl_{14}$ . Oberhalb 220 °C wird der Rückstand zersetzt. (Z. Naturforsch. 9b, 235 [1954]). —Be. (Rd 167)

Lithium-haltige Siloxen-Derivate konnten *H. Kautsky*, *G. Fritz* und *H. Richter* darstellen. Sie behandeln Siloxen in ätherischer Lösung mit Lithium-Alkyl- oder -Arylen. Dabei werden H-Atome des Siloxens sowohl durch Kohlenwasserstoff-Reste als