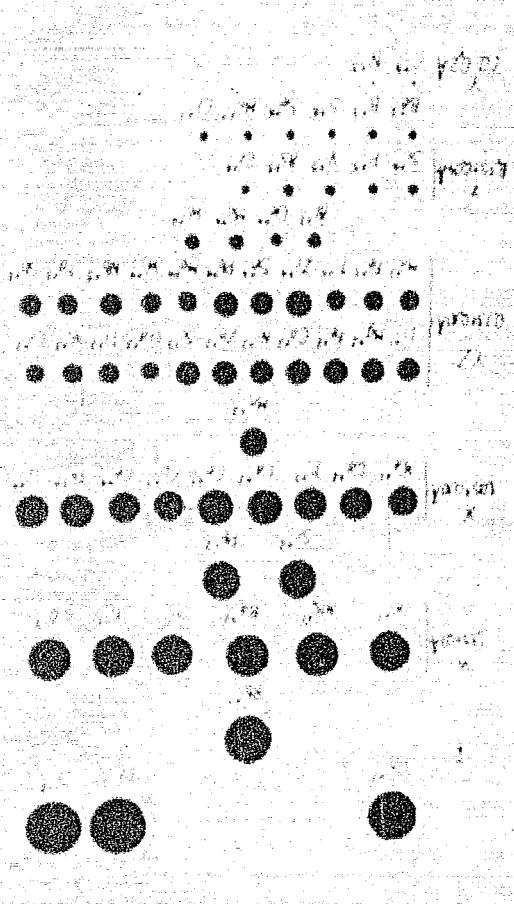
TITLE PAGE

23. Kristallochemische Untersuchungen.
Problems of crystal chemistry.

Frame Nos. 725 - 737



Die polarisierende [illegible]
Zusammenhang mit der [illegible]
Elemente Zn und Mg [illegible]

Zn O [illegible] H O

Wurzit-Typ [illegible]

[4]-Koordination [illegible]

Ortnär [illegible] Zn-O [illegible]

Die Auswirkungen der polarisierenden [illegible]
Entdeckung der Komplexbildung [illegible]
der Koordination [illegible]
einen Fall von Amphiionen [illegible]
Molekülbeispiele [illegible]

Sind vorzugsweise polar [illegible]
einen Oktaeder [illegible]
So wird in der Verbindung [illegible]
Komplexes NH_4 ersetzt [illegible]
der leichten [illegible]
Einfluss des Li [illegible]
Mitreden weiter [illegible]
Li [illegible] SO_4 [illegible]

H [illegible]

H O [illegible]

[illegible]

A [illegible]

A [illegible]

A [illegible]

[illegible]

BLANK PAGE

24. Freie Radikale.
Free radicals.

Frame Nos. 718 - 721

Hochdruckversuche
Lu 1.

(24)

Freie Radikale

Die einfache C-C-Bindung kann auf zweierlei Weise zerfallen:
1. Sie wird zu den entsprechenden Ionen polarisiert

$$-C - C- \rightarrow -C^{+} + {}^{-}C-$$

2. das bindende Elektronenpaar wird in Einzelelektronen

$$-C - C- \rightarrow -C \cdot + \cdot C-$$

Im zweiten Fall sind die Zerfallsprodukte [illegible] sich um freie Radikale mit dreiwertigem C (der [illegible] C-Atom ein einsames Elektron).

I. Radikale vom Typ des Triphenylmethyls

Es können immer dann freie Radikale auf [illegible], wenn das [illegible] mit aromatischen oder ungesättigten [illegible] Unter diesem Gesichtspunkt ist das einfachste und am längst bekannte Kohlenstoffradikal das Triphenylmethyl, das nur in der gelben Lösung des Hexaphenylätans, nicht aber in der [illegible] bindung beständig ist, beständiger ist das Tribiphenylmethyl.

Triphenylmethyl

Tribiphenylmethyl

Nicht aromatisch substituierte Äthane neigen [illegible] Zerfallsneigung. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen [illegible] kal und dimerer Form ein: $2Ar_3C \rightleftharpoons Ar_3C.C.Ar_3$, das je nach der Liganden mehr nach rechts oder links verschoben ist. [illegible] Zufuhr von Energie in Form von Wärme begünstigt die Zerfallstendenz[1]. Interessant ist, dass sich Hexaphenylätan durch hohen Druck zum Zerfall bringen lässt.[2]

Fußnoten siehe [illegible]

Die Trennung der Äthylbindung [illegible] 220

Die Bindungsenergie einer normalen einfachen [illegible] 72,6 Cal. ist die Arbeit zur Trennung der C-C-Bindung etwa [illegible] Größe, was man annehmen kann, so muss zur Stabilisierung [illegible] freien Radikale ein entsprechend großer Energiebetrag bei Radikalbildung aufgetreten. Aus der Thermochemie [illegible] z.B. des Hexaphenylätans in die Radikale von der [illegible] sich die Dissoziationswärme des Hexaphenylätans [illegible] und die Dissoziationsenergie zu [illegible] Cal berechnen. Die Trennungsarbeit für das Hexaphenylätan beträgt also nicht [illegible] bei normaler C-C-Bindung 72 Cal, sondern [illegible] Cal. Der das Radikal stabilisierende Energiegewinn ist [illegible] Die Aktivierungsenergie des Hexaphenylätanzerfalls beträgt [illegible] Cal. Da die Dissoziationswärme nur 11 Cal ist, entfällt der [illegible] Hexaphenyl [illegible] Augenblick des Zerfalls mehr Energie als eine [illegible] Triphenylmethyl wiederfindet. In den [illegible] Cal, die in der Dissoziationswärme gegenüber der Aktivierungsenergie [illegible] den Ausdruck für eine sekundäre Stabilisierung des vorher beim Äthanzerfall gebildeten Molekülbruchstückes [illegible]

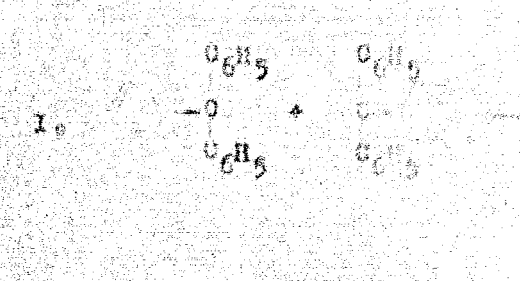
Der große Energiegewinn beim Zerfall des [illegible] sich nach quantentheoretischen Überlegungen [illegible] klären: Durch den Einbau eines einsamen Elektrons in die [illegible] aus π-Elektronenwolke (π-Elektronen sind [illegible] und haben daher besonders leicht Reaktionen ein [illegible] den π-Elektronen, den Bindungselektronen einer einfachen Atombindung) des aromatischen Systems tritt ein beträchtlicher Energiegewinn auf, der mit der zur Spaltung einer [illegible] C-C-Bindung nötigen Energie vergleichbar [illegible] Trennung einer homolaren C-C-Bindung [illegible] teils durch die mögliche Mesomerie (= Verschiebung [illegible] nun bis zu [illegible] Vorzugsstruktur [illegible] CH_2-CH=CH-CH_2) des Mesomeriepotentials [illegible]

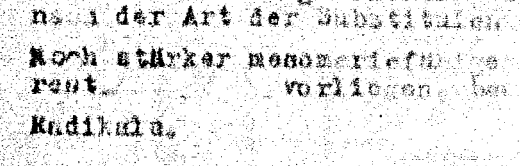
Das Elektron, das die Hexaphenylätanzerfallsreaktion [illegible] ganz tolerieren wollte, wird im Triphenylmethyl [illegible] Dadurch werden die Elektronensysteme der [illegible] ein abgeschlossenes Oktettsystem [illegible] Der damit verbundene Energiegewinn wird [illegible] kann bleibt [illegible] die Aktivierungsenergie des [illegible] 72,6-54,6 = [illegible] Cal. Diese [illegible] Vorzugsbahnen [illegible] Chemie, 1930) formuliert diese Ausführungen [illegible] "Mit der Resonanz ist das Auftreten eines [illegible] freier Energie verbunden, der durch [illegible] ebenso Anordnung [illegible] Ähnlich ist [illegible] der das Bindungsmerkmal der Atombildung [illegible]

Die durch das einsame Elektron hervorgerufene [illegible] sind durch folgende [illegible]

In gleicher Weise [illegible] beteiligen [illegible] zuzuordnen.

Man kommt [illegible] Produkten, die es zu folgenden [illegible] gesetzt [illegible]:





II) Diperisierung solcher "elektromerieähnlicher" Radikale führt [illegible] n. i der Art der Substituenten zu verschiedenen Produkten.

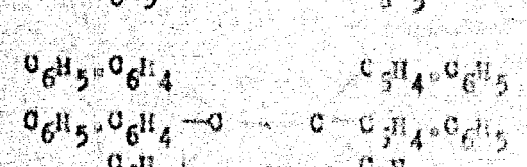
Noch stärker mesomeriefähige Systeme, wie [illegible] rent [illegible] vorliegen, [illegible] Radikale.

<u>Einfluss der Substituenten</u> [1]

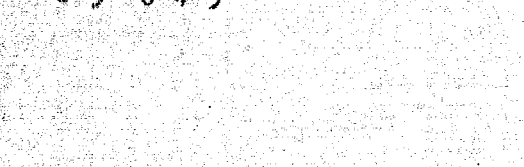
Es sind zerfallen

von

$(C_6H_5)_3{}^{\bullet}C-C^{\bullet}(C_6H_5)_3$ farblose Kristalle in [illegible]



farblose Kristalle in [illegible] lösung [illegible]

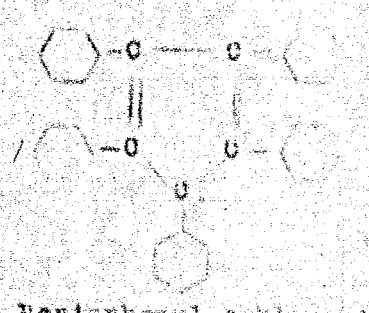


farblose Kristalle in [illegible] lösung

$(C_6H_5{}^{\bullet}C_6H_4)_3C$ dunkelgrüne Kristalle in [illegible]

Der Triphenylmethylrest wirkt in [illegible] die Assoziationsneigung, über die Phenylgruppen [illegible] dissoziationsfördernde Wirkung. Ähnlich wie [illegible] wirkt p-ständiges NO_2: Tri-(p-nitro-phenyl-[illegible] als Radikal bekannt. [illegible] p-ständiges Alkyl [illegible] ziationsgrad wenig; eine Verzweigung der Alkylgruppen [illegible] eine Erhöhung des Dissoziationsgrades mit sich. [illegible] wirkt jedoch nicht so stark dissoziierend [illegible] rest. So ist nicht nur die chemische Natur, [illegible] erfolgung der Substituenten von Einfluss. Vollständig [illegible] Butane und Propane sind nicht existenzfähig, [illegible] kommen in Radikal-Pentaphenyläthyl und Triphenylmethyl [illegible] beiderseitigen Fehlen des aromatischen Restes tritt noch [illegible] on ein, doppelseitiges Fehlen dagegen macht die Dissoziation möglich. Aber auch die Gegenwart anderer, stark mesomeriefähiger [illegible] nicht ausschliesslich aromatischer Reste kann den Zerfall [illegible] Radikalen bedingen, so z.B. Tetraphenyl-allylradikale [illegible] oft im Gegensatz zu den aromatischen Radikalen in festem [illegible] gegen Luft beständig, in Lösung werden sie oxydiert. [illegible] andere verknüpfte olefinische Liganden bewirken einen hohen [illegible] ziationsgrad. Dagegen bringt die Verknüpfung von aromatischen Resten z.B. Übergang von Triphenylmethyl zum [illegible] die Neigung zur Dissoziation vollkommen zum Verschwinden [illegible] die Einführung eines Biphenylrestes an [illegible] dann die Dissoziationsneigung nicht wieder herstellen.

Das Pentaphenyl-cyklopentadienyl, das nur noch einen [illegible] Rest an dem Radikal-C trägt, enthält [illegible]



Pentaphenyl-cyklopentadienyl

Hexa-p-Tolyl-Äthan oder Hexa-p-[illegible]-phenyl-[illegible] fällt weitgehend in Radikale [illegible]

Ein Radikal mit aromatischen und aliphatischen [illegible] das Di-Diphenyl-tert.butyl-[illegible]

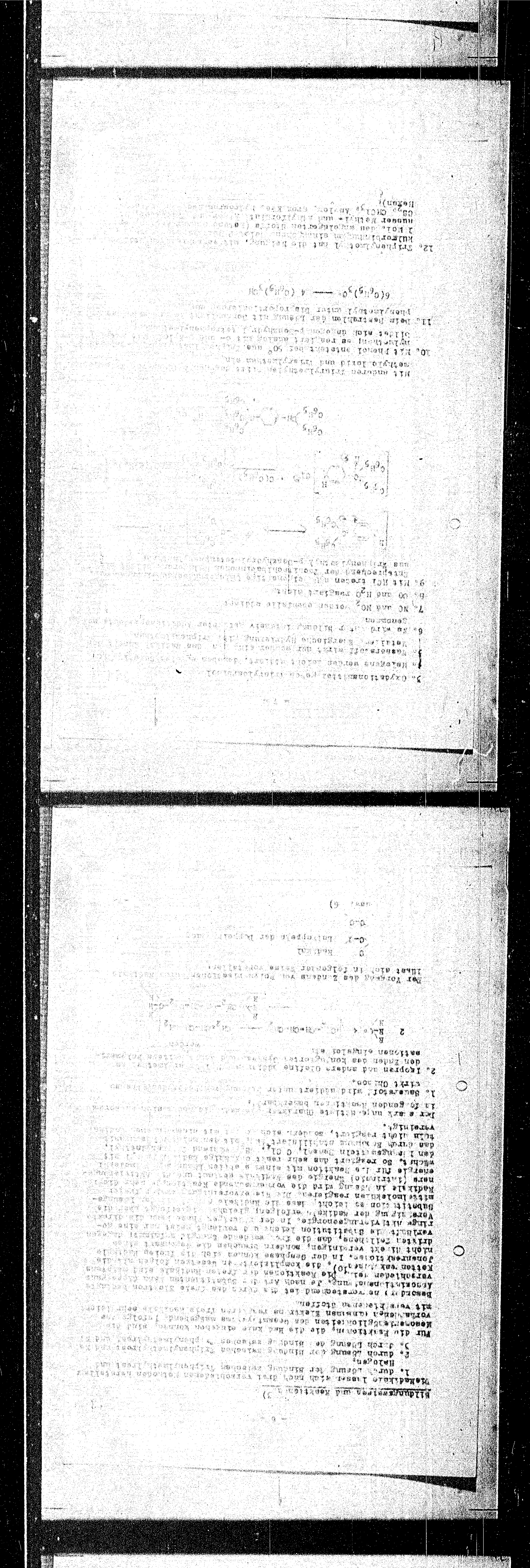
x) 

Ersetzt man die Phenylgruppe in Triphenylmethyl durch aliphatische oder alicyclische Gruppen, so ist eine Tendenz stark nach [illegible] zu verzeichnen. Dieser Vorgang [illegible] Möglichkeit der Diproportionierung [illegible].

Lebensdauer.[5])

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die [illegible] der Radikale mit aliphatischen und aromatischen Substituenten [illegible] Temperaturen.

	Halbwertszeit in Sekunden bei Zimmertemperatur
Dicumylyl-methylium	[illegible]
Triphenyl-methylium	[illegible]
Tetraphenyl-di-methylium	[illegible]
Tetraphenyl-di-n-propyl-methylium	[illegible]
Tetranaphthyl-di-n-propyl-methylium	[illegible]
Tetraphenyl-di-isopropyl-methylium	[illegible]
Tetraphenyl-di-tert.butyl-methylium	[illegible]
Tetraphenyl-dibenzo,butyl-methylium	[illegible]
Tetraphenyl-dicyclohexyl-methylium	[illegible]
Hexaphenylethan	[illegible]
Diphenyl-ditriphenylmethylethan	[illegible]
Diphenyl-tetramethylethan	[illegible]



12. Triphenylmethyl hat die Neigung, mit verschiedenen [illegible] Kohlenwasserstoffen einen [illegible] zu bilden. [illegible] 1 Mol. des angelagerten Chlors (bei [illegible] Äther und Methyl- und Äthylformiat [illegible] CS_2, $CHCl_3$, Äthylen, [illegible] Hexan).

Triarylmethyle können sich [illegible] lösungsmittel verdünnen. Es wurde eine Reihe in [illegible] keit zum Übergang in Ionen durch Solvatation [illegible] zitätstabile):

C_6H_5 [illegible] $C_{12}H_7$ [illegible] C_6H_5 C_6H_4 [illegible] $C_{12}H_7$ [illegible] $CH_3C_6H_4$

[illegible] steigende positivierende Wirkung der [illegible]

Im Folgenden wird ein Überblick über die [illegible] kale gegeben:

Triphenylmethyl (Trityl) F. 145-147° [illegible] $C_{19}H_{15}Cl$ [illegible] Dissoziationskonstante [illegible] Druck [illegible] Mol 5,5° [illegible] Dioxol [illegible]

Diphenyl-p-tolyl-methyl

wurde nur in Lösung erhalten; orangerot

Phenyl-Di-p-tolyl-methyl

wurde nur in Lösung erhalten; orange

Tri-p-tolyl-methyl

wurde nur in Lösung erhalten; orangerot

Diphenyl-mono-biphenylmethyl (Xenyl)

in Lösung orangerot; Mol 5,5° an 15 % Dioxolgehalt

Phenyl-Di-biphenyl-methyl

in Lösung rot; Mol 5,5° an 50% Dioxolgehalt

Tribiphenyl-methyl

Grünschwarze [illegible] ist nur als [illegible] Lösung [illegible] die Lösung ist [illegible]

Diphenyl-α-naphthyl-methyl

Dinitrobenzol [illegible] F. 155-157°. Die Lösung ist weinrot. Dissoziationskonstante in Nitrobenzol 0,051 bei 5,5° an 50 % Dioxolgehalt.

Phenyl-biphenylyl-α-naphthyl-methyl

Grünlich [illegible] Kristallen. Die Lösung ist [illegible]

Di-biphenylyl-α-naphthyl-methyl

Diphenyl-β-naphthyl-methyl

F. 135-140°; ist bei 79° [illegible] Dioxolgehalt. Dissoziationskonstante in $C_{10}H_8$ 0,029, in Nitrobenzol [illegible]

Tri-β-naphthyl-methyl

F. [illegible] Nitrobenzol

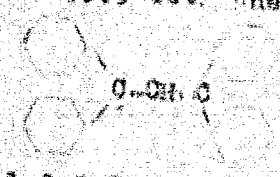
9-Phenyl-fluorenyl

F. 254°; [illegible] Anisol [illegible]

9-Biphenylyl-fluorenyl

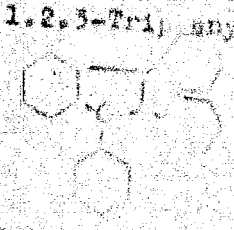
F. 175-177°. [illegible] Anisol [illegible]

1,1,3,3-Tet[illegible]phenyl-allyl



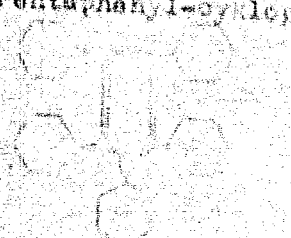
Orangerotes Kristallpulver; [illegible] 5,5 [illegible] 4[illegible] % Ausbeute

1,2,3-Tri[illegible]anyl-indanyl



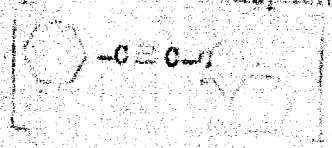
Ist nur in Lösung [illegible]

Pentaphenyl-cyclo[illegible]antadienyl



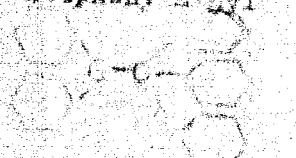
Intensiv violette Kristalle; [illegible] Immoniumsalz (in Benzol) bei [illegible] 100 % [illegible] Entfärbung [illegible] Einlagerung [illegible] Benzol [illegible]

1,3,3,4,4,6-Hexaphenyl-hexadien



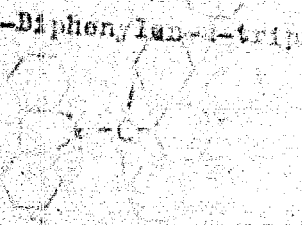
F. 174-175°; [illegible] aus Benzol [illegible] Ausbeute [illegible] 40 % [illegible]

Pentaphenyl[illegible]yl



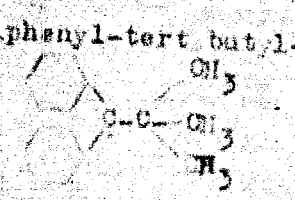
Gelbrote Kristalle; Zersetzung [illegible] Grad in Benzol bei [illegible] 200 °; [illegible] O_2 oder Cl_2 [illegible] NO_2

1-Diphenylen-1-triphenyl-[illegible]yl



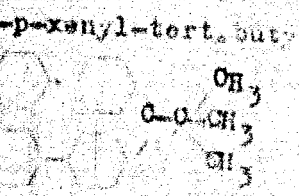
Violette [illegible] Zersetzung [illegible] Grad in Benzol bei [illegible] 200 °

Diphenyl-tert.butyl-methyl



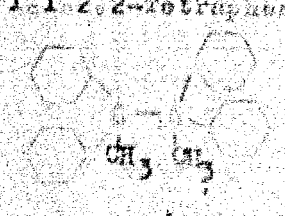
F. 150-151°; [illegible] Benzol [illegible] 80 [illegible]

Di-p-xenyl-tert.butyl-methyl

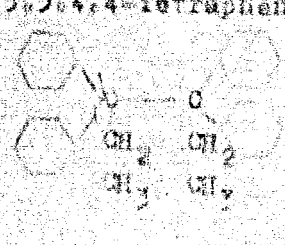


F. 137°; [illegible] Ausbeute [illegible] Benzol [illegible]

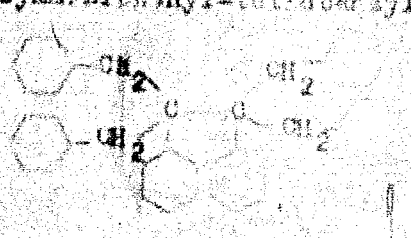
1,1,2,2-Tetraphenyl-[illegible]



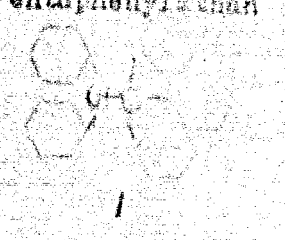
3,3,4,4-Tetraphenylhexan



Sym. Diphenyl-tetrabenzylathan



Pentaphenylathan



Alkylradikale. 749

Ein völlig anderes Verhalten als die aromatischen oder Vinyl-radikale zeigen die Alkylradikale. Sie sind außerordentlich kurzlebige Gebilde. Die dem [illegible] Wasserstoff, Chlor oder Sauerstoff an die [illegible] stellen sind. Sie bilden sich bei der thermischen oder photochemischen Zersetzung von Blei- oder anderen Metallalkylen oder bei der Einwirkung von Natriumdampf auf Alkylhalogenide in der Gasphase. Auch bei der pyrolytischen Zersetzung von Ketonen, Aldehyden, Kohlen und Äthern werden Alkylradikale nachgewiesen. Diese Radikale lassen sich auf Grund ihrer Flüchtigkeit [illegible] Blei-, Tellur-, Arsen- oder Bismutspiegel nachweisen zu können. Kettenreaktionen. Alkylradikale spielen eine wichtige Rolle beim Ablaufen von [illegible] Durch Einwirkungen von PU werden die entstehenden Radikale abgefangen und die Kette abgebrochen, wodurch die Reaktionsfähigkeit stark fällt.

[illegible] wurden nur Methyl, Äthyl und n-Propyl untersucht. [illegible] höheren Alkyle neigen zum Zerfall in [illegible] Alkyle, jedoch [illegible] sich [illegible] Zersetzung von [illegible] und Cyklohexan in [illegible] sind [illegible] in Massenspektrometrie. Die [illegible] die Intermediäre Bildung höherer Alkyle nahelegen.[1]

Die Beständigkeit der Alkyle[1] wird in folgender Gegenüberstellung durch ihre Halbwertszeiten wiedergegeben.

	T	Halbwertszeit		
	in N_2	im H_2-Strom		im Helium
Äthyl	0.10^{-3} sec.	$7.[illegible]^{-3}$ sec	5.10^{-2} sec	0.1 sec (Halbwertszeit bei atomarem H)
Allyl			4.10^{-3} sec.	10^{-1} sec (1. Ordnung abnehmend)
Benzyl	6.10^{-3} sec.			

n-Propyl hat eine noch kürzere Halbwertszeit.

Freies Methylen[6], CH_2, scheint je nach der Herstellung verschiedene Halbwertszeiten zu haben. In Diäthylätherlösung hat Methylen bei thermischer Herstellung 5.10^{-3} sec, bei photochemischer Herstellung 4.10^{-3} sec. CH_2 kann eher als ein sehr reaktionsfähiges Molekül als ein Radikal betrachtet werden, denn der C ist sexvalent und erscheint daher nicht so ungesättigt und reaktionsfähig wie das Methyl sollte. In Gegenwart von Keten ist die Halbwertszeit über 50.10^{-3} sec, in Gegenwart von N_2 230.10^{-3} sec. Die kurze Lebensdauer in Diäthylätherlösung wird auf eine Dimerisierung zwischen Methylen und Diäthylätherlösung zurückgeführt.

Die freien Alkyle reagieren sehr schnell weiter, sie können sich entweder dimerisieren oder disproportionieren. Äthyl reagiert bei tiefen Temperaturen nur die Dimerisierung aus, [illegible] Die Disproportionierung ist [illegible] in der Hitze [illegible] in der Kälte reagiert Äthyl nicht mit [illegible] mit Wasserstoff. Die Beständigkeit des Äthyls [illegible] bei [illegible] ein [illegible] unterhalb dieser Temperatur verläuft eine andere Reaktion als oberhalb.

50×10^{-3} sec. in Gegenwart von H_2 2×10^{-1} sec. Die Lebensdauer in Dimethan wird auf eine bimolekulare Reaktion zurückgeführt.

Die freien Alkyle reagieren mehr wahrscheinlich entweder dimerisieren oder disproportionieren. Methyl geht bei tiefen Temperaturen nur die Dimerisierung zu. Die Disproportionierung ist auch in der Hitze und gewinnt in der Kälte reagiert Methyl nicht mehr, jedoch mit Sicherheit ist die Beständigkeit des Methyls unter bei 400-500° ein Maximum unterhalb dieser Temperatur wird also andere Reaktion die Oberhand.

Äthyl nimmt bei tiefen Temperaturen nicht nur an der Dimerisierung sondern auch an der Disproportionierung teil. Äthyl verbindet sich leichter mit einem Jodatom als mit einem anderen Radikal wegen der grösseren Wahrscheinlichkeit der Bildung eines angeregten Zustandes in einer Reaktion zwischen einem Atom und einem Radikal als zwischen zwei Radikalen.
Die Beständigkeit der Radikale nimmt mit Zunahme der Komplexität rasch ab. Die Darstellung von n-Propyl ist daher bei den höheren Temperaturen, wie sie bei der Darstellung von Methyl und Äthyl noch angewendet werden können, nicht mehr möglich. Man geht daher bei zur Zersetzung von Bilberalkyl aus, die schon bei tiefen Temperaturen vor sich geht. n-Propyl nimmt fast gar nicht mehr an einer Dimerisierung teil, sondern disproportioniert sich weitgehend. Es lässt sich also von Methyl zu n-Propyl ein Übergang der Neigung zur Dimerisierung zur Disproportionierung feststellen:

	Dimerisierung	Disproportionierung
CH_3 ——→	Äthan	100 % —
$CH_3 \cdot CH_2$ ——→	n-Butan	41 %	Äthan+Äthylen 59 %
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ ——→	n-Hexan	23 %	Propan+Propylen 77 %

Bei höheren Temperaturen können diese Radikale möglicherweise an weiteren Reaktionen teilnehmen.

Die Arylradikale[9] Phenyl, o-tolyl und Benzyl kuppeln sich weder allein, noch gehen sie Disproportionierung ein. Wohl tritt zuerst eine Zuppelung ein, das entstehende Produkt reagiert dann mit einem weiteren Radikal oder mit dem Lösungsmittel.

Zur Darstellung elektrolysiert man die entsprechende Diazoniumverbindung, z.B. Phenylmagnesiumbromid in Äther. Benzyl wurde auch durch thermische Zersetzung von Tetrabenzylzinn oder Dibenzylketon oder aus Toluol bei 0,1-0,05 mm und 900-1000° erhalten.[2] Phenyl bildete sich bei der therm. Zersetzung von Phenylero-triphenylzinn oder Bleitetraphenyl.[3] Im Grossen und Ganzen bilden sich die freien Arylradikale schwerer und sind reaktionsfähiger als die einfachen freien aliphatischen Radikale.

Literatur: 751

1) Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie 1940
2) Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie 1940
3) Richter-Anschütz, Organische Chemie 1940
4) Theilacker, Chem.Ztg. 65 (1941) 127
5) Ziegler, A. 551 (1942) 127
6) Kistert, Tautomerie und Desmotrie 1940
7) Sergerano Riccoboni, Gstz. z.physik.Chem. A 189 (1941) 2[illegible]
B. 74 (1941) 1297; Z. Elektrochem. 47 (1941) 484
8) Soc. 1938, 409
9) Evans, Am.Soc. 53 (1941) 2574
10) Waters, Trans.Faraday Soc. 37 (1941) 770

TITLE PAGE

"Caviar" formation in coal hydrogenation:

TITLE PAGE

25. Die Bildung von Kaviar im Kohlenofen.
The formation of "Caviar" in coal hydrogenation ovens.

Frame Nos. 752 - 751

Abschrift/Xi BK Dr. Pfannkuch 3.3.1944

Ofen (25) Antwort Dr. Rolf Klemm

752

Vor einiger Zeit habe ich darauf hingewiesen, daß die Bildung von Kaviar im Kohlenofen den Kohlen selbst, aus der Wasserdampf unter den Verhältnissen, wie sie im Ofen herrschen, also um 700 atm, 450°C, sich als Flüssigkeit verhält und anorganische Salze löst. Ich habe daran die Folgerung geknüpft, daß sich aus dieser Erkenntnis heraus Möglichkeiten ableiten lassen müßten, die Kaviarbildung überhaupt zu beseitigen. Diese Idee habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Müller von Blumenroth am 17.2.1944 in Ludwigshafen den Mitarbeitern von Herrn Dir. Dr. Pier, Herrn Dr. Simon, Herrn Dr. Donath und Herrn Dr. Bank vorgetragen, worauf anschließend noch kurz Herrn Dir.Dr. Pier persönlich berichtet wurde. Weiter bin ich bei dieser ersten Besprechung mehr auf analoge Erscheinungen, z.B. aus dem Dampfturbinenbetrieb, wie Verkieselung von Turbinenschaufeln oder der Geologie, Entstehung von Quarzgängen usw. eingegangen, so konnte ich mittlerweile feststellen, daß auf diesem Gebiet bereits einige Veröffentlichungen vorliegen.-

So hat auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft am 15./16.Oktober 1940 bereits Herr Prof.Dr. Otto Fuchs über Arbeiten berichtet, die von ihm zusammen mit Dr. J. Spillner im Chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt ausgeführt wurden. Der Vortrag ist in der Zeitschrift für Elektrochemie 1941, Seite 101, veröffentlicht, ein weiterer Aufsatz von Dr.Spillner in der Chem.Fabrik 1940, Seite 405. In diesen beiden Arbeiten sind Zahlen über die Löslichkeit einiger Salze (BaCl, KCl, $BaSO_4$ und $FeCl_3$) im Wasserdampf bei hohen Drücken und Temperaturen angegeben. Leider führen die Messungen etwa im Gebiete des kritischen Druckes auf. Die Ergebnisse besagen aber, daß hochgespannter Wasserdampf anorganische Salze in ziemlicher Konzentration löst. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Druck stark zu. Es ist daher anzunehmen, daß bei den Verhältnissen, wie sie in unseren Kohlenöfen herrschen, eine noch höhere Löslichkeit besteht.-

Wasser ist genug im Ofen vorhanden, da mit 1 Tonne Teer 60 kg Wasser auf 50 kg Aschebestandteile in den Ofen kommen und weiteres Wasser durch den Abbau von Sauerstoffverbindungen durch den Wasser-

[illegible] Wasser, das zunächst in die Lauge [illegible] die Löslichkeiten der in Frage kommenden Salze [illegible] bekannt sind, müßte es möglich sein, [illegible] Bedingungen die Bildung von Kaviar überhaupt zu [illegible] in wässriger Phase bei gewöhnlichen [illegible] zu großen Kristallen auszulösen soll, [illegible] das durch irgendwelche Bestände, [illegible] Salzen usw. die Ausfällung in [illegible] Form erfolgt. Vielleicht läßt [illegible] erreichen, daß der Kaviar in Form [illegible] vollkommen ausfällt. Wie in dem Ofen [illegible] Versuchen hat allerdings dies nicht erreicht.-

[illegible] Möglichkeit, daß, wenn man einen Ofen erzeugen [illegible] in der wässrigen Phase finden. In [illegible] Versuchen, daß man sich die Salzlösungen [illegible] deutlich unterscheidet von der Zu-[illegible] auf das Bestreben von CO_2.

[illegible] daß er mit unserer Lauge um 4,5 6 Prozent [illegible] als Kaviar enthält. Kaviar in Tro-[illegible] bis zu 6,4 % Größe. Der Kern [illegible] aber im Gegensatz zu unserem [illegible] wenig Kalk, mehr Eisen und Tonerde. [illegible] des Kaviars durch Grundanreicherung [illegible] bei uns schon in den Kaviarsalzlösungen des [illegible] $CaCO_3$ bilden, die dann zu Störungen [illegible] Versuchen sind allerdings größere Anstrengungen [illegible], die bei Temperaturen gerungen durch [illegible] Verhältnisse des zusammenziehen und [illegible] Vorgängen und evtl. den Zusatz von [illegible] Lösungen bei die Trennung von Kaviar sicher [illegible] die Möglichkeiten der in Frage kommenden [illegible] bei den hohen Drucken und Temperaturen zu [illegible] Ergebnisse solcher Forschungsarbeiten hatten nicht [illegible] Bedeutung Interesse, sondern wie man sieht, auch für [illegible] Vielleicht lassen sich auch Be-[illegible] der anorganischen Chemie unter Druck [illegible] jetzt die Technischchemie in der Lage ist, die [illegible] zu liefern. Die Ergebnisse dürften also [illegible] Interesse begegnen.-

gez. Hell

26. Betr. Levinrechtlicher
Gemeinschaft [illegible]

Trade No. [illegible]

Hochdruckversuche
Lu 1.

Kaiser
Abkommen etc.

Allgemeines.

betr. Kaviarölen 751

Die Löslichkeit von Salzen in Benzol unter hohem Druck und bei hoher Temperatur, auf die Dr. Voll, Ludwigshafen, hingewiesen hat, müsste durch Versuche im Großautoklaven geprüft werden. Der Zusammensetzung der Kaviarnaphthen nach ist eine [illegible] Löslichkeit dieser von Calciumcarbonat oder von [illegible] Hydroxyd zu erwarten.

Es wäre außerdem zu prüfen, inwieweit eine Hochdruckwirkung $CaCO_3$ in Wasserdampf durch CO_2 erzielt lässt, die Reaktionsprodukte im Vorheizer und in den Leitungen zu [illegible] lösen zu können.

Es erscheint nun auch denkbar, dass [illegible] in Benzolen durch Zuführung von Wasserdampf [illegible] gefördert wirksamer gestaltet lässt, somit [illegible] vollständiger würde und bei der [illegible] Alkali in das Wöchnuföl gelangen würde.

Auch wenn es möglich sein sollte, durch [illegible] das Kristallwachstum des Calciumcarbonats [illegible] so könnte doch das Sieden wegen auf die [illegible] Ofens nicht verzichtet werden.

[illegible]

TITLE PAGE

27. Über die Theorie der Kaviar-Bildung.
On the theory of the formation of "Caviar."

Frame Nos. 755 - 757

Hochdruckversuche
Lm 1

7. 6. 1944. Sohm/Pf.

BK 24

(20)

355

Über die Theorie der Kaviar-Bildung.

Zu dem Schreiben von Herrn Dr. Moll, Rheinbraun.

Kaviar

Herr Dr. Moll spricht in seinem Schreiben vom 3.5.44 meine Ansicht aus, daß die Kaviarbildung durch die Ausscheidung der im Wasserdampf bei 700 Ata/450° gelösten Salze verursacht wird. Er weist auf die Arbeiten von Prof. Otto Fuchs, Z. f. Elektrochem. 1941, Seite 102 und von Dr. Spillner, Chem. Fabrik 1940, Seite 405 über „Hochgespannter Wasserdampf als Lösungsmittel" hin, in den die Löslichkeiten verschiedener Salze im Wasserdampf von 70 - 225 Ata bei 407° nachgewiesen und quantitativ bestimmt worden sind.

Um sich ein Urteil über diese Ansicht zu bilden, ist es erforderlich, durch folgende kleine Rechnung sich über die Größen- und Mengenverhältnisse klar zu werden.

Ein Kohlecoken von 9 m³ setzt sich in etwa 60 Tagen voll mit $CaCO_3$-Abscheidungen in Bollenform, genannt Kaviar. Das sind etwa 8 to $CaCO_3$. In dieser Zeit werden 13 000 to Kohlebrei mit 26 000 000 m³ Wasserstoff (kalt, drucklos) hindurchgefahren. Die Summe des im Kohlebrei enthaltenen und des während der Reaktion entstehenden Wassers beträgt maximal 15 %.

Auf die 13 000 to Kohlebrei kommen demnach maximal 2 000 to Wasser = 2 600 000 m³ Wasserdampf (kalt, drucklos). Das ist bezogen auf Wasserstoff ein Molverhältnis

$$\frac{2\,600\,000}{26\,000\,000 + 2\,600\,000} = 9 \text{ Mol \% } H_2O.$$

Der Partialdruck von Wasser beträgt bei 700 At Gesamtdruck im Ofen max. 63 At. Nach den oben angeführten Arbeiten vermag bei 70 At 1 kg Wasserdampf bei 407°C abermur 8 mg NaCl zu lösen, vergl. Tabelle.

Tabelle.

Löslichkeit von Salzen in hochgespanntem Wasserdampf von Spillner.

P At	T	mg NaCl/kg Wasser	mg KCl/kg Wasser
75	407	8	
100	"	10	9
125	"	18	14
150	"	33	
175	"	57	
200	"	140	
225	"	380	
250	"	570	
275	"	1240	
280	"	(4000)	

Die Messungen scheinen sehr sorgfältig ausgeführt worden zu sein, so daß kein Grund vorliegt, sie zu bezweifeln. Fuchs und Spillner haben für ihre Messungen die Salze größter Dampflöslichkeit gewählt. Es ist also nicht anzunehmen, daß die Löslichkeit von Ca-Salzen in einer höheren Größenordnung liegen.

Unsere 2 000 to Wasserdampf können demnach unter den gegebenen Bedingungen nur 16 kg Salz lösen. Sie sind also auch nicht in der Lage, beim Durchgang 8 000 kg Salze abzuscheiden.

Herr Dr. Moll täuschte sich anscheinend in der Größe des Wasserdampfdruckes. In den beiden angeführten Arbeiten befinden sich auch die Werte vom kritischen Gebiet (373°C u. 227 at). Doch kommt dieses für unsere Bedingungen nicht in Betracht.

Es erscheint viel wahrscheinlicher, daß sich die Calciumsalze etwa huminsaures Ca oder ähnliche in der flüssigen Mischphase Oel - Wasser echt lösen. (Bei einem Druck von 70 at löst sich etwas Wasser in Öl auch unter den kritischen Bedingungen). Durch die Umsetzung der Calciumsalze zu $CaCO_3$ wird ihre Löslichkeit stark herabgesetzt und das $CaCO_3$ wird an irgendwelchen Keimen abgeschieden.

Aus dieser Annahme ergibt sich ein Weg zur Beseitigung der Kaviarbildung, der zu prüfen wäre. Entweder muß dafür Sorge getragen werden, daß das Ca von vornherein als unlösliches Salz in den Ofen kommt, oder es muß an einem stark dissoziierten Säurerest gebunden sein.

Dies ließe sich beispielsweise erreichen, indem man das Calciumsalz in Sulfat oder Phosphat umwandelt. Damit wäre eine Umsetzung, die mit einer starken Löslichkeitsänderung verbunden ist, ausgeschlossen, und es dürfte dann keine Kaviarbildung mehr auftreten.

Die Tatsache, daß bei einer Erhitzung von Kohlebrei mit Wasser unter Druck sich die Asche beim Abkühlen in der wässerigen Phase befindet, wie sie der Patentanmeldung Oz. 14 018 von Dr. Rank und Dr. Grassl zugrunde liegt, spricht nicht dagegen, daß die Salze in der flüssigen Mischphase Oel - Wasser gelöst sein können. Da sich erst beim Abkühlen die 2. flüssige Phase Wasser mit geringer Ölmenge bildet, kann die Trennung der Asche vom Öl erst nach der Bildung 2. Phase stattfinden. Auch die von der wasserhaltigen Ölphase bei der Hitze gelösten Salze werden bei der Bildung der 2. ölhaltigen Wasserphase von dieser gelöst übernommen werden.

Zusammenfassung:

Die von Herrn Dr. Moll vertretene Ansicht, daß die Kaviarbildung durch die starke Löslichkeit von Salzen in hochgespanntem Wasserdampf verursacht ist, wird angezweifelt. Der Wasserdampf hat nur einen Partialdruck von max. 75 At. und die darin gelöste Salzmenge ist um viele Zehnerpotenzen kleiner als die Kaviarbildung.

[illegible]

Coal Hydrocondition

TITLE PAGE

20. Beziehungen zwischen Kohlenanalysen und Hydrierverhalten.

The relationship between coal analyses and hydrogenation behavior.

Frame Nos. 7[illegible] - 70[illegible]

[illegible]

1) [illegible]

2) [illegible]

3) [illegible]

4) [illegible]

Auch hier [illegible]

Die junge [illegible]

5) [illegible]

Es wird die Arbeitshypothese aufgestellt, daß
Gehalt der Hüttenkohle an [illegible]
Bestandteilen, welche verhindern, daß [illegible]
Stoffgehalt, auf dem Wege [illegible]
finischer Kesselkohlen (Zeitgesetzen) [illegible]
ist, die bei der Abkühlung [illegible]
Grüneo ergeben, die in [illegible]
Kohlen sind die Zeitgesetzen [illegible]
Spaltung im Ofen vorwiegend [illegible]
Diese Hypothese bestätigt sich [illegible]
Saar-Kohlen unter sich, da [illegible]
der Durchschnittswerte [illegible]
parallel gehen.

Daneben dürfte [illegible]
Aschegehalt und CaO-Gehalt [illegible]

Der Einfluss der Asche ist verschieden
[illegible]
erscheint wichtig, die mineralogische
Substanz der Asche [illegible]
sicher verschiedenen [illegible]
als Aragonit oder [illegible]
den des Ca aus der organischen [illegible]
entsteht, [illegible]

V&Q
Wirkung

TITLE PAGE

29. Kohlenanalysen und Hydrierverhalten.
Coal analyses and hydrogenation behavior.

Frame Nos. 764 - 800

BOUDRIOUXVERSUCHE
Lau 1

764

Kohlenanalysen und Hydrierverhalten

Zusammenfassung

Auf der Grundlage der Ergebnisse von [illegible] zur Verarbeitung von Kohlen [illegible] ein und mittelalt [illegible] hydrierung zu technischen Zwecken [illegible] unternommen. Insbesondere [illegible] zwischen den Ausgangsmaterialien und den [illegible] zu unternehmen. Im Festpunkt [illegible] lyseendstufe der Kohlen [illegible]

Es standen die Ergebnisse von [illegible] Auch 2 Braunkohlen wurden [illegible]

Das Ergebnis der Untersuchung [illegible] nicht die überragende Rolle des [illegible] Kriterium für das Hydrierverhalten [illegible] bestätigt hat.

Dies ist mit darauf zurückzuführen, daß [illegible] scheiden der Kohlen - insbesondere der [illegible] Verhältnis-Reife stetig ansteigt [illegible] nahmen mit dem C-Gehalt [illegible] Inkohlungsgrad, die Sauerstoffzahl [illegible] wohl auch der Chlorgehalt [illegible] der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen [illegible] Kein Zusammenhang besteht [illegible] Gehalt an Schwefel und verschiedenen [illegible] an Benzol-Extrakt (Bitumen) [illegible]

Es wurde [illegible] Abhängigkeiten [illegible] und deren Hydrierverhalten [illegible] sich zu [illegible] der Hydrierergebnisse [illegible] mit steigender [illegible]

Im Hydrierverhalten [illegible]

1) Alle Kohlen [illegible] von etwa 400 - 474° zur Reife [illegible] worunter eine [illegible] bei anschließendem Asphalt [illegible] des Ofens [illegible] verwertbar ist.

2) Der Abbau der Kohle ist [illegible] ihres Fettgehaltes. Die [illegible] in dieser Reihenfolge [illegible] mit steigendem C-Gehalt [illegible] verbar.

3) Die Benzin- [illegible] wie bei Braunkohlen [illegible] stimmt. Niedrigere [illegible] der beiden Saarkohlen [illegible] hohen Gehalt an [illegible] wenig C- [illegible] unterschied [illegible]

AAA 101

4) Entgegen mehrfach geäußerten Ansichten [illegible] mit steigendem Sauerstoffgehalt [illegible] tert sich mit steigendem O-Gehalt. [illegible] Erfahrung, dass unabhängig von C-Gehalt [illegible] O-Gehalt zunimmt, lässt sich also [illegible]

Auch hier fallen die Saarkohlen [illegible] die wohl ebenso wie die Leistung [illegible] Die junge Gelsenbergkohle [illegible] wert eine Sonderstellung [illegible] offenbar also nicht nur [illegible] Günstiges Verhalten hängt [illegible] Alkalität - sie hat den geringsten [illegible] Kohlen - vielleicht in Verbindung [illegible] nassen.

5) Am kompliziertesten liegen die Verhältnisse [illegible] Eine einfache Beziehung zwischen O-Gehalt [illegible] nicht. Braunkohlen haben dieselbe Vergasung [illegible] mit 8-16 % mehr C. Innerhalb der Steinkohlen [illegible] sung mit steigendem O-Gehalt in Stanzen [illegible] sich erhebliche Unterschiede von Revier zu Revier [illegible] Steinkohle hat die gleiche Vergasung wie [illegible] um 3-4 % höheren O-Gehalt bzw. entsprechende [illegible] von Ruhrkohlen gleichen O-Gehaltes [illegible] Gasung. Die Saarkohlen schneiden [illegible] zu streuen.

Diese Unterschiede der Reviere [illegible] nähere Prüfung verwuten lässt, offenbar [illegible] mehrerer Ursachen auszuführen.

Es wird die Arbeitshypothese aufgestellt, dass [illegible] Gehalt der Ruhrkohle und Saarkohle an [illegible] stanzteilen, meist verbunden mit verhältnismässig [illegible] stoffgehalt auf das Vorhandensein [illegible] Seitenketten in der Kohlenmolekülstruktur [illegible] Abspaltung in der Phase [illegible] in das Gebiet der Kohlen [illegible] Seitenketten an kurzen Ketten [illegible] vorwiegend [illegible] unter sich die [illegible] Kohlen. Bei diesen könnte der [illegible] der kurzen Seitenketten [illegible]

Neben der [illegible] niedrige Alkalität [illegible] Gehalt derselben [illegible]

Der Einfluss der Asche [illegible] reaktionen und [illegible] genügend erfasst. Es erscheint wichtig, [illegible] der anorganischen Substanz der Kohle [illegible] z.B. die Wirkung des [illegible] nachdem, ob diese [illegible] Dolomit oder als Verbindung [illegible] der organischen Bindung [illegible] Ofen auftritt.

Bez. Kopf

Kohlenanalysen und Hydrierergebnisse

Im Laufe der letzten Jahre [illegible] mehrfachen Steinkohlen [illegible] gehenden Unterlagen geben in [illegible] die Möglichkeit, die bei der Kohlen[illegible] zutage kommende Kohlenqualität [illegible] zu notwendig, die Beziehungen zwischen den [illegible] wählbaren Hydrierverhalten [illegible] Hinblick darauf, daß versucht wird, die [illegible] neue Analysenzahlen auszuarbeiten. Ferner [illegible] Übertragung von Erfahrungen, die [illegible] gemacht worden sind, auf die Steinkohle [illegible]

Als Unterlagen standen die Vergasungskohlen [illegible] Steinkohlen und 2 Braunkohlen zur Verfügung. [illegible] nach Revieren und innerhalb dieser nach [illegible] aufgeführt sind. Um zu den Analysenwerten [illegible] kohle berechtigen zu können, wurde die [illegible] obwohl von ihr Hydrierergebnisse bei [illegible]

Kohlenart	Revier	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Steinkohle	Oberschlesien	1	12[illegible]	[illegible]
		2	[illegible]	[illegible]
		3	2[illegible]	[illegible]
		4	[illegible]	[illegible]
		5	[illegible]	[illegible]
		6	[illegible]	[illegible]
		7	[illegible]	[illegible]
	Ruhr	8	12[illegible]	[illegible]
		9	[illegible]	[illegible]
		10	[illegible]	[illegible]
	Saar	11	10[illegible]	[illegible]
		12	152	[illegible]
Braunkohle	Rheinland	3	220	[illegible]
	Mitteldeutschland	4	[illegible]	[illegible]
	Frankreich	15	1135	[illegible]

1) Geschätzt auf Grund der Analysen der [illegible] Proben.

I. Zusammensetzung der Kohlen

Allgemeine Gesetzmäßigkeiten

767

Die Analysen der Kohlen sind in der anhängenden Tabelle [illegible] Nachstehend werden die Kohlen bezgl. der Eigenschaften [illegible] verglichen. Dabei gelten sich einige Regel[illegible] Diese sind insofern nur mit einiger Vorsicht [illegible] nigkeit zu annehmen, als es sich nur [illegible] Kohlen handelt und dabei noch in wesentlichen [illegible] solchen, die als Hydrierkohle in Frage [illegible] denen Regelmäßigkeiten gelten könnten [illegible] Kohlen, die nur im Autoklaven oder gar nicht [illegible] worden sind, nachgeprüft werden.

c) C-Gehalt der Reinkohle.

In zahlreichen früheren Berichten [illegible] dass der C-Gehalt insbesondere bei [illegible] auf das Hydrierverhalten hat. Aus diesem [illegible] Eigenschaften in Curvenblättern gegen den C-Gehalt [illegible] aufgetragen. Dabei wurde in vielen Fällen ein [illegible] bar. Dennoch ist es nicht notwendig und [illegible] Eigenschaften als den C-Gehalt, wie z.B. den [illegible] ohne Berücksichtigung des C-Gehaltes [illegible]

Zwischen den Originalkohleproben und den [illegible] stehen bezgl. des C-Gehaltes Unterschiede, die auf [illegible] Vorbehandlung erfolgte Anoxydierung [illegible] Die C-Gehalte der Originalkohleproben [illegible] punkt ist im Anhang ausgeführt.

b) Disponibler Wasserstoff (Bild 1)

Mit zunehmendem C-Gehalt steigt der Gehalt [illegible] nehmen auch die bituminreiche mitteldeutsche [illegible] fränkische Übergangsöle mit unverhältnismäßig hohem [illegible] gehalten. Bei den Steinkohlen werden in [illegible] schlesischen Kohlen übertroffen durch die [illegible] Glanzkohlen. Auch die schlesische Kohle [illegible] 1118 (Glückhilf-Schacht) [illegible] ierer - allerdings berücksichtigten [illegible] besonders hohen H-Gehalt hervorragen [illegible] an entspricht, liegt der Gehalt an disponiblem [illegible] bergkohle.

c) Sauerstoffgehalt (Bild 2).

Mit steigendem C-Gehalt [illegible] der Sauerstoff [illegible] Braunkohlen reicher als [illegible] Steinkohlen. [illegible] Sauerstoffanteil besitzen die [illegible] bei den C-ärmeren Kohlen [illegible] % C [illegible] kein wesentlicher Unterschied [illegible]

d) Inkohlungsgrad (Bild [illegible])

Der Inkohlungsgrad I [illegible] aus den Werten der Elementaranalyse (% auf [illegible])

$$I = [illegible] - 48 H + 2,1 C + [illegible]$$

Nach dem Urlauber ist bei Werten unter 0,5 als Kohle mit Kobalt bei Werten über 0,5 als Stahlkohle anzusprechen. Infolge der Zugabe Klirfusamm der H-Gehalte auf den Inhalt reagiert mit die Oberfläche ohne mikrobiologische Brennkohle mit 0,4 dem niederfrequent ordnung liegt mit 0,5 Gewan auf der Grenze der Kohlenstoffen. Im Stahlkohlen haben einen Elektron Inhalt [illegible] 5 % höheren C-Gehalt, Eisen Vorgleichsmenge [illegible] die Gleichung auf, die Gewichte [illegible] C-Gehalt noch unwahrscheinlich [illegible]

e) Gehalt an flüchtigen Bestandteilen

Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen [illegible] Veränderungen sehr hohe [illegible] darunter vor allem die Zusammen-Kohle und Kohlen mit mehr Abbau als [illegible] die Zusammensetzung [illegible] und Zyanoverbindungen 05

f) Gewicht

In den Werten die Schwankungen [illegible] die Kohlenwasserstoffe [illegible] alut durch Zersetzung [illegible] mitentscheiden [illegible] liegt zwischen Gehalten. Der Gehalt [illegible] den Schmelzkoksmischungen als C-Gehalt [illegible] K 1300 ist 98,0 % C. Eisen wegen [illegible] anomalen Durchschnittswerten [illegible] ma), K 1100 (Bochumer), K 1310 (Gelsenkirchen/Ruhr). Minimum [illegible] beachte bei Steinkohlen auch deren [illegible]

g) Eigengewicht (Seite 6)

Die Menge des mit Dampf durch [illegible] magenprozentuen Brennstoffen [illegible] nuebenen. Bei allen Steinkohlen und [illegible] ola in der Zielkohle [illegible] ne Unterschiede zwischen den Kohlen [illegible] r den Vorkriegszeiten nicht bekannt.

h) Quellgewicht (Seite 7)

Bei der Extraktion mit Benzol-Methanol-Gemisch [illegible] mohlende, aufquellende oder kronenartige Kohlen [illegible] Steinkohlen nicht direkt [illegible] Leuchtgas oder Koks [illegible] Kovlere wird nicht durch Bestimmung [illegible] (Prodamgrund) und die Quellungsbestimmung [illegible] Im Wasser bei Kohle-Kohle, Bestimmung [illegible] (K 1174) [illegible]

i) Quellgewicht (Seite 9)

[illegible] Kohle und Kohlen unter [illegible] Mischungen mit 1 und 4,5 % Wasser [illegible] Vitrosia Pittsburgh und die [illegible] Bosscaen [illegible]

j) Gewicht an Kleinkohlen (Seite 8)

Mischkohle Brennkohle ist Produkte [illegible] Kohle und Kohlen mit Kohle [illegible] Zusammenhang [illegible] Kohlen, die [illegible] Vitrosia Pittsburgh und die [illegible] Bosscaen [illegible]

o) Gehalt an CaO und MgO (Bild 12)

Wie Bild 12 zeigt, ist die Alkalität überwiegend abhängig von [illegible] der Trockenkohle an CaO + MgO (1 MgO äquivalent 1,39 CaO berechnet). Indessen scheint es Ausnahmen zu geben, wie die [illegible] Gräfin Johanna und möglicherweise die Lignite [illegible] niedrigeren Schmelzeverbrauch [illegible] lassen.

Dabei ist bei den Steinkohlen der Verhältnis [illegible] von einigermassen konstant, abgesehen von den Saarkohlen, [illegible] Asche weitgehend andere zusammengesetzt [illegible] tiv viel Magnesium und wenig Calcium enthält. [illegible] vergleichen Anlaßung der [illegible] Kohlen (Bra nkohlen) enthalten verh[illegible] wie aus der nachstehenden kleinen Tabelle hervorgeht.

Kohlenart	Kohlenalkalität CaO
Braunkohlen	229
	143
	1135
Steinkohlen	1262
	1118
	1203
	11[illegible]
	1130
	1[illegible]
	1[illegible]
	1[illegible]
	121[illegible]
	1[illegible]
	1[illegible]
	1[illegible]
	1[illegible]
	1[illegible]

Der Wert der [illegible] 1262 [illegible] lert für [illegible] 1152 wurde [illegible] liert.

p) Gehalt an Alkalien.

Durch hohen Gehalt an rund [illegible] % K2O [illegible] Braunkohlen [illegible] (0,15 %) und der [illegible] allein noch [illegible] 1).

II. Bewertungsgrundlagen der [illegible]

Die Analysenmerkmalen der Kohlen [illegible] oder vermutlich genetisch und [illegible] individuell gewichtet anzuwenden.

niedrige Werte f[illegible] | Werte [illegible] f[illegible]

C-Gehalt der Reinkohle
O-Gehalt der Reinkohle
Inkohlungsgrad
Asche
Alkalität
CaO
Alkalien

In der folgenden Tabelle ist [illegible] Eigenschaften sich die einzelnen Kohlen gegenüber [illegible] oder dem allgemeinen Gang besonders [illegible] sind in verschiedener Ganzheit und [illegible] Bei geringeren Unterschieden sind [illegible] unedlere Werte [illegible] verschieden.

Kohle Nr.	besonders günstig	[illegible]
1262 1118 1265	[illegible] Teer, [illegible]	[illegible]
1197 1180 1160 1174	Asche, Alkalität Teer, Alkalität Bitumen	[illegible]
1216	Disp. H, Inkohlungsgrad, (Flüchtiges), Teer, Chlor, (Schwefel), Bitumen, Alkalität	[illegible]
1090	Disp. H, Inkohlungsindex (Flüchtiges), Bitumen, (Chlor), Schwefel, Alkalität	[illegible]
1086	Inkohlungsgrad, (Chlor), (Schwefel), Bitumen, Alkalität	[illegible]
1060 1152	Disp. H, (Flüchtiges), Teer, (Chlor), Schwefel Disp. H, Inkohlungsgrad, Flüchtiges, Chlor, Schwefel)	[illegible]
229 143	Flüchtiges Disp. H, Schwefel, Bitumen, Asche Teer, Flüchtiges, Inkohlungsgrad	[illegible]
1135	Schwefel, Teer, Flüchtiges (Bitumen, [illegible])	[illegible]

III. Hydrierversuche [illegible]

Sämtliche genannten Kohlen wurden [illegible] 10-l-Ofen bei 500 atü mit Eisenkontakt [illegible] verarbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse [illegible] Tafelle 2. sind daher weitgehend miteinander [illegible] allerdings der Umstand mit [illegible] Reaktionstemperaturen nicht immer völlig [illegible] meisten Versuche nur wenige Wochen liefen, [illegible] nitzkohle, die mehrere Monate lang gepr[illegible] der ersten Fahrzeit eingesetzt. Die später erhaltenen [illegible] ren etwas ungünstiger, weil sich das Kontaktöl durch den lang[illegible] Fahren noch verschlechtert hatte, und wohl deshalb, [illegible] weniger weit entaschte Kohle verwendet wurden [illegible]

1) Temperaturverhalten (Bild 13)

Dass die Temperaturen - mit Ausnahme des Versuchs [illegible] der Zweckkohle - doch sehr nahe beieinander liegen und [illegible] 468 bis 474° streuen, ist nicht etwa von vornherein beabsichtigt gewesen, sondern ist bestimmt durch das Verhalten des Kohlestoffes und durch die weiteren Verarbeitungsbedingungen. Das Ziel unserer Feststellung war die Versuchsbedingungen [illegible] Auffindung der "richtigen" Verarbeitungsweise kurz in ihren wesentlichsten Punkten umrissen.

An sich erschiene es zunächst zweckmässig, [illegible] mit möglichst hohen Temperaturen zu arbeiten, denn dies [illegible] die Bedingungen [illegible] niedrigeisiedenden für die Weiterverarbeitung in den hierfür geeigneten Öfen, d.h. die Leistung, und erleichtert den Abbau der Asphalte, die bei Überschreiten bestimmter Konzentrationen [illegible] die Rückstandsaufarbeitung, die der Engpass der Hydrierung bildet, zum Erliegen bringen. Die Erfahrung hat bewiesen, dass die [illegible] Eigenschaften der Kohlen, insbesondere die der Steinkohlen, unterschiedlich sowohl bezüglich der Leistung wie der Asphaltabbaues nicht genügende Reaktionsgeschwindigkeit [illegible] Temperatur etwa 465° einsetzen, dagegen die Umsatzgeschwindigkeit [illegible] bei weniger Temperaturzugabe [illegible] gen zu wenige Grade in erheblichem Masse [illegible] und zwar derart, dass der Ofen schliesslich [illegible] Neigt kurz [illegible] 2 [illegible] V = der 480° [illegible] Durchgehen neigt. Die Durchschnittstemperatur von 470° - 474° ergibt sich also aus dem Bestreben heraus, den Ofen bei [illegible] Leistung und ausreichendem Asphaltabbau eine genügende Sicherheitsreserve zu belassen. Im übrigen kann besonders bei Kohlen, die aber zur Bildung gasförmigen Kohlenwasserstoffe neigen, auch in Sicherheitsbereich die Vergasung derartig hohe Werte annehmen, dass sich die Einstellung einer relativ hohen Reaktionstemperatur wegen des stark steigenden Wasserstoffverbrauches [illegible] Temperatur gehört bei ein und derselben Kohle [illegible] Fahrweise ein bestimmter Durchsatz und damit eine bestimmte [illegible] wenn das Rückführgleichgewicht erreicht ist, [illegible] grade nicht bestehen.[1]) Die Empfindlichkeit gegen Temperaturänderungen ist im Übrigen bei den einzelnen Kohlen verschieden. Ein Vergleich dieser Eigenschaften, wenn [illegible] mangels genügender Unterlagen vorerst [illegible]

Eine Ausnahme gegenüber allen übrigen Kohlen [illegible] das Temperaturverhalten dieser Kohle [illegible] Die Ursachen hierfür, [illegible] die ihren Analysenwerten nach [illegible] erwarteten Ergebnisse [illegible]

1) s. Zwischenbericht 2 (1941), V. Im Druck [illegible]

der Grob [illegible]
[illegible]drige Vergasung [illegible]
[illegible]peraturvergasung [illegible]
Beseitigung der Verg[illegible]
gefahren [illegible]
und de[illegible]
die [illegible]
sind.

Zusammenfassend ist [illegible]
zahlen ein sehr [illegible]
zeigen. Die wenigen [illegible]
sich hierin nicht [illegible]

c) Abbau (Bild 10)

Der Abbau erreicht bei [illegible]
er sich in der [illegible]
ne macht die schlechte Kohle der [illegible]
92,5 % Abbaus [illegible]
durch [illegible]
flächtigen Bestandteilen [illegible]
Diese Eigenschaften [illegible]
für den schlechten Abbau, denn die [illegible]
angezeigt werden, [illegible]
lagen die [illegible]
K 111d nach [illegible]
dem, [illegible]
Als Kulturing des [illegible]

[illegible] Kohle [illegible]
der [illegible]
Kohlenbestandteile und [illegible]
figbestandteile werden [illegible]
zu fast 100 % [illegible]
len haben [illegible]
abgesehen davon, [illegible]
ein schlechterer Abbau [illegible]
schlechteren und [illegible]
Vergleich [illegible]
le), dass der [illegible]
peraturerhöhung [illegible]

d) Teerausbeute (Bild 11)

Die Dehydrierung und [illegible]
C-Gehalt der Kohle [illegible]
nahezu [illegible]
die Steinkohlen [illegible]
hältnismäßig niedrig [illegible]
len auf. Diese [illegible]
von besonderer [illegible]
durch ihre [illegible]
in Höhere Wasserstoffe [illegible]
Kohlenstoffbindung [illegible]
Entweder war es an die [illegible]
Kohlen gebunden und damit [illegible]
vermochte den bindenden [illegible]
wäre besonders interessant, die [illegible]
solchen Substanz [illegible]

Kohlen zu vergleichen[1]. Je [illegible] ger eine Kohle ist, einen desto höheren Aschegehalt verträgt sie. Immerhin scheint der extrem hohe Gehalt an Asche von über 14 % bei der Schlesischen Braunkohle doch einen Leistungsverschlechternd gewirkt zu haben.

Dass die Castellengo-Abwehr-Kohle 1174 (Sfd. [illegible]) [illegible] und den übrigen Hydrierergebnissen [illegible] zeigt, schlesische Kohle der Preussengrube [illegible] gleichem C-Gehalt, ist wohl in erster [illegible] wie bei etwas niedrigerer, vielleicht sogar [illegible] verarbeitet wurde, zumal bei der K 1160 eine [illegible] höhung von 1 bis 2° eine wesentliche Verbesserung [illegible] Ausserdem war das Resultat der K 1174 [illegible] durch im Ofen verbliebene Kontaktreste [illegible] Versuch zur Kohleverarbeitung mit Zn[illegible] wiesen hatte. K 1174 war gegenüber der Vergleichskohle [illegible] ger im disp. H und im Gehalt an Schwefel und [illegible] Gehalt an Sauerstoff, flüchtigen Bestandteilen, [illegible] und damit wohl auch in der Aktivität, ferner [illegible] Da andererseits gerade die in der Leistung [illegible] durch hohe Werte für disp. Wasserstoff, flüchtige [illegible] teerausbeute (K 1069) und niedrigen Inkohlungsgrad (Z 11,2) bei [illegible] ragten, erscheint es erwiesen, dass alle diese Eigenschaften gegen über dem C-Gehalt und der Asche von ganz untergeordneter Bedeutung für die Leistung sind. Die Verhältnisse [illegible] ist durch die besonders hohe Reaktionstemperatur von 474° [illegible] Der Einfluss einer Temperaturerhöhung von rund 2° [illegible] buren Temperaturbereiche ist also von [illegible] der Aschegehalt.

4) Asphaltabbau.

Als Maß für den Asphaltabbau wurde der [illegible] vom Rücklauf an α-Asphalt gewählt [illegible] gen möglichst aufzuschalten, dem [illegible] ten α-Asphaltgehalt des Aufgabe[illegible] halt im Abschlamm bezogen auf das Abstromfassungsvermögen [illegible] schlamm (Gesamtkohlenwert) andererseits.

Da der Asphaltabbau häufig mit dem [illegible] Beziehung gebracht worden ist, erscheint [illegible] den α-Asphaltgehalt des Rücklaufes [illegible] tragen. Hierbei zeigt es sich (s. Bild 10), [illegible] deutlich gewusserten Ansichten bei den [illegible] mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohle [illegible] eigenartigerweise eine nahezu lineare [illegible] nur die Steinkohlen ohne Unterschied der [illegible] vielleicht allerdings auffällig, sogar [illegible] gliedern. Endlich die rheinische Braunkohle [illegible] Asphaltwert auf. Die an der Braunkohle [illegible] mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohle [illegible] riger wird, lässt sich also nicht auf [illegible] Verhalten der Steinkohlen übertragen. Damit [illegible] mit steigender Decarboxylierung, die [illegible] kohlung ist, [illegible] artigen Körper zeigen.

1) Prof. Dr. Zedlitz will sich dieser Aufgabe unterziehen.

Besonders niedrige Asphaltwerte wies noch K 1100 (lfd. Nr. 5) infolge der hohen Reaktionstemperatur von 474° auf. Eine Steigerung um 390 senkte den Asphaltgehalt des Rückstandes von ursprüngl. 8,5 % auf 6,5 %. Der gleichfalls etwas niedrige Wert der Schlackenkohle K 1100 (lfd. Nr. 6) liegt fast noch im Bereich der Analysenstreuung. Auch hier war die Temperatur etwas höher als bei den Vergleichskohlen. Auch bei den Fällen fest die grosse Temperaturempfindlichkeit der Asphaltreduktion hervor.

Völlig aus dem Rahmen fällt der Asphaltwert der jungen Braunkohle (lfd. Nr. 9). Diese liegt in dieser Hinsicht einem Sonderfall ein, und da die beiden anderen Ruhrkohlen sich gut in die allgemeine Abhängigkeit einfügen, erscheint es fraglich, ob es richtig ist, diese Kohle als Prototyp der Ruhrkohlen z.B. den schlesischen Kohlen gegenüberzustellen. Sie zeichnet sich durch ihren hohen Schwefelgehalt und vor allem durch ihre sehr niedrige Alkalität aus. Es besteht kein besonderer Anlass dazu, ihren guten Asphaltabbau allein dem Schwefelgehalt zuzuschreiben, da die Saarkohle 1002 (lfd. Nr. 11) bei normalem Asphaltwert noch sehr Schwefel enthält und an ein Versuch zur Verarbeitung von Steinkohle in 10-l-Ofen[1] mit Schwefel in Form von H_2S keine Verbesserung der Resultate erbracht hatte. Dagegen berechtigen frühere Versuche an Steinkohlen mit niedrigem Kontakten zu dem Schlusse, dass die Alkalität von ausgesprochenem Einfluss auf die Asphaltreduktion ist. K 1090 enthält entsprechend seiner Alkalität an wenigstens Ca und Mg von allen Vergleichskohlen. Der Asphaltwert K 1090 liegt hier mit 6,7% im übrigen besonders niedrig. In anderen Ähnlichen Versuchen mit der gleichen Kohle wurden noch etwas höhere Asphaltzahlen bis zu 8,0 % gefunden.

Da der Sauerstoffgehalt der Kohlen mit steigendem C-Gehalt allgemein regelmässig abnimmt, muss der Asphaltspiegel bei steinkohlen mit zunehmendem C-Gehalt stetig ansteigen. Dass dieser der Fall ist, zeigt Bild 16. Durch niedrige Asphaltwerte fallen darin die gleichen Kohlen auf, wie in Darstellung 15, sodass sich in dieser Hinsicht keine Betrachtungen erübrigen. Dagegen heben sich hier die Saarkohlen durch relativ schlechten Asphaltspiegel hervor, was mit ihrer niedrigen Leistung in Einklang steht und wie dieses als Folge ihrer Asche erklärt werden muss. Es erscheint danach zweckmässiger, bei der Beurteilung von Kohlen künftig den Asphaltspiegel mit dem C-Gehalt der Reinkohle anstelle mit dem C-Gehalt in Beziehung zu setzen.

Bei Braunkohlen könnte ausser dem Sauerstoffgehalt vielleicht auch der Inkohlungsgrad eine Schätzungsgrundlage für den Asphaltabbau werden.

2) Vergasung. (Bild 17)

In Bild 17 ist die Vergasung gegen den C-Gehalt der Reinkohle aufgetragen. Es zeigt sich folgendes:

a) Eine einfache, für alle Kohlen gleichmässig geltende Beziehung zwischen Vergasung und C-Gehalt besteht nicht. Braunkohlen haben dieselbe Vergasung wie junge Steinkohlen, die 6-14% weniger enthalten.

---

1) Zusammenstellung 20 7941 vom 24.10.42.

b) Bei Steinkohlen nimmt die Vergasung mit steigendem C-Gehalt in starkem Masse zu.

c) Dieser Anstieg verläuft stetig bei Steinkohlen [illegible] Kohlen zwischen den beiden. Schlesische Kohlen haben dieselbe Vergasung wie Ruhrkohlen, welche 3-4 % mehr C aufweisen, bzw. [illegible] Kohlen unterscheiden sich von Ruhrkohlen gleichen C-Gehaltes durch eine um 6-7% höhere Vergasung. Die Saarkohlen schwanken zwischen diesen beiden Grenzwerten zu streuen oder etwa die Mitte zu halten, da man annehmen kann, dass die ältere Saarkohle K 1152, die in neutralisiertem Zustand verarbeitet wurden war, in nichtneutralisiertem Zustand ebenso wie die K 1060[1]) eine höhere Vergasung liefern würde[2]).

Die Prüfung, durch welche Eigenschaften sich die Kohlen mit niedriger Vergasung (alle Ruhrkohlen und K 1152) von den hoher Vergasung liefernden unterscheiden, ergibt leider keine einfache Erklärung für die Vergasungsunterschiede. Die Kohlen mit niedriger Vergasung zeichnen sich aus durch:

hohen disponiblen H
niedrigen Inkohlungsgrad,
relativ hohen Chlorgehalt, aber nicht in [illegible] Fällen (K 1216) bei 0,2 % liegt,
hohen Schwefelgehalt, den aber auch die Viktoria Pittingen (K 1060) besitzt,
relativ hohe Urteerausbeute.

Die meisten dieser Kohlen heben sich auch durch verhältnismässig hohen Gehalt an Flüchtigen (ausser K 1060) und auch durch geringen O-Gehalt (ausser K 1216) hervor.

Diese Unterschiede lassen darauf schliessen, dass wesentliche Verschiedenheiten in der Struktur der organischen Substanz der Kohlen bestehen, und dass diese für das unterschiedliche Vergasungsverhalten in der Hauptsache verantwortlich sind.

Den Versuch einer Erklärung stellt die Arbeitshypothese dar, dass der hohe Wert für disponiblen H, die hohe Urteerausbeute, der hohe Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und damit verbunden das meist niedrige Gehalt an O auf das Vorhandensein verhältnismässig langer paraffinischer Seitenketten an den aromatischen Grundbausteinen der Kohle zurückzuführen sind. Diese Ketten bilden bei der Abspaltung im Ofen in der Hauptsache Moleküle von einer Grösse, die in das Gebiet der Öle fällt. Bei den Kohlen mit hoher Vergasung dagegen sind die Seitenketten so kurz, dass bei der thermischen Spaltung vorwiegend gasförmige KW entstehen.

Ein relativ guter wenn auch für sich allein nicht völlig ausreichendes Kriterium stellt der disponible H dar. Die [illegible] Kohlen haben im Mittel den Wert 4,0, die Ruhrkohlen 4,79. Auch bei den Saarkohlen eilmt diese Beziehung, da die K 1060 mit für ihren C-Gehalt höher aber noch unter der schlesischen liegenden Vergasung den Wert 4,45, die K 1152 mit ihrem den C-Gehalt nach [illegible] hohen Aschegehaltes sehr niedrigen Vergasung den Wert 3,30 für den disponiblen H aufweist. Ferner lässt sich die Abhängigkeit zwischen disponiblem H und Vergasung durch folgenden Vergleich von Kohlen praktisch gleichen C-Gehaltes erkennen:

1) Vgl. Zusammenstellung 14 4611 Erhnig vom 18.4.39
2) Die hier eingesetzten Vergasungswerte für Saarkohlen wurden durch weitere Versuche bestätigt.

Revier	Oberschlesien	Saar	Ruhr
Kohle Nr.	4180	1060	1216
disp. H	4,0	4,15	[illegible]
Vergasung %	29,4	22,5	18,9

Bei den oberschlesischen Kohlen unterscheidet diese Beziehung nicht sondern verkehrt sich in das Gegenteil. Dort ist, wenn man die verwendete Hypothese beibehalten will, ein höherer disponibler H ein Zeichen für eine grössere Anzahl kurzer Seitenketten, die mehr davon vorhanden sind, desto mehr werden bei der Verflüssigung abgespalten und geben Vergasung. Die Hypothese bedingt danach die Voraussetzung, dass die deutschen Kohlen entweder aus verschiedenen Pflanzenstoffen entstanden sind, oder, was wesentlich wahrscheinlicher ist, dass die schlesischen Kohlen eine Inkohlung durchgemacht haben, bei der sie "frühzeitig" ihre langen Paraffinketten verloren haben. Sie müssten also besonders scharfen Bedingungen ausgesetzt gewesen sein.

Wie bereits vermerkt, zeichneten sich Kohlen niedriger Vergasung auch durch einen niedrigen Inkohlungsgrad aus. Wenn man die Vergasung gegen den Inkohlungsgrad aufträgt (Bild 18), dann ist zwar keine deutliche Scheidung nach Revieren sehr zu erkennen, aber die Durchschnittskurve verläuft derartig steil, dass sie für Vergasungsschätzungen der Vergasung nicht brauchbar ist. Wohl aber wird man den Inkohlungsgrad (Bild 3) als Grundlage für Voraussagen über den Charakter einer Kohle bezgl. ihrer Vergasung mit heranziehen können.

Der ungünstige Einfluss eines hohen Aschegehaltes auch auf die Vergasung ist bekannt, und vor allem hier am Beispiel der K 1116 mit relativ sehr hoher Vergasung deutlich. Wie aber die schlesischen K 1180 und 1197 zeigen, vermag auch eine weitgehende Entaschung auf 2,1 und 3,2 % den Grundcharakter der organischen Kohlensubstanz nicht zu verschleiern. Das gleiche dürfte auf die Alkalität und damit den Calziumgehalt der Kohlen zutreffen, worin die hier genannten schlesischen Kohlen ebenfalls absolut niedrige Werte haben. Dass ihr Säurebindungsvermögen bezogen auf % Glührückstand noch ein charakteristischer Unterschied zwischen schlesischen Kohlen einerseits und Ruhr- und Saarkohlen andererseits liegt, zeigt Bild 19. Daraus ist sich auch erkennen, dass die Alkalität der Asche mit steigendem C-Gehalt stetig abnimmt, was damit zu erklären ist, dass mit fortschreitender Inkohlung das ursprünglich an Huminsäuren gebundene Ca frei wird und herausgewaschen wird.

Wie weit der Chlor- und Schwefelgehalt der Kohlen katalytisch wirksam wird, liesse sich nur durch systematische Versuche erklären.

Jedenfalls ist klassicher anzunehmen, dass die Höhe der Vergasung einer Kohle meist nur das Zusammenwirken mehrerer Ursachen zurückgeführt werden muss. Es ist wahrscheinlich, dass auch die mineralogische Struktur der anorganischen Bestandteile der Kohle von erheblichem Einfluss ist.

Bei Beurteilungen der Vergasungen und ihrer Zusammenhänge darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass diese Werte etwas unsicherer sein müssen, als die übrigen Hydrierresultate, da die Vergasung sich aus 4 Gasmessungen, 4 Gasanalysen und 4 Podbjelniak-Analysen sowie 1 Siedekurve errechnet.

A n h a n g :

Berichtigung von Elementaranalysen.

Elementaranalysen, die die wichtigste Bewertungsgrundlage für Kohlen bilden, stehen zur Verfügung

1) von Proben der Originalkohle (Kohlekartel Dr. Gieg)
2) falls diese entascht wurde, von der entaschten Kohle (Kohlekartel Dr. Gieg)
3) bei den Versuchen der letzten Zeit von der mit Kontakt (Eisensulfat) getränkten und anschließend getrockneten Kohle, wie sie zur Analysebung verwendet wurde (sog. Ofenproben)

Die Unterschiede zwischen 1) und 2) wurden hier nicht näher untersucht. Gelegentlich scheint die Entaschung mit einer nicht unbeträchtlichen Anoxydierung verbunden zu sein. Der genaue Vergleich der Ofenproben mit den jeweils in Betracht kommenden Analysen 1) oder 2) der Kohlekartel zeigte, daß der C-Gehalt der bei den Versuchen verwendeten Kohlen im Mittel (10 Fälle) um 1,2 % niedriger lag, während der Sauerstoffgehalt im Durchschnitt um 1,5 % angestiegen hatte. Die Kohlevorbehandlung, insbesondere wohl die Trocknung, ist also stets mit einer recht beträchtlichen Anoxydierung verbunden, die möglicherweise durch das aufgetrknete Eisensulfat noch katalytisch beschleunigt wird. Die übrigen Werte, insbesondere der Wasserstoffgehalt, ändern sich dagegen nur wenig, wie folgende Angaben der mittleren Abweichungen zeigen (= Unterschied zwischen Ofenprobe und Originalprobe). Auch die rechnerisch sich ergebenden Veränderungen der Elementaranalysenwerte durch den Kontakt (Eisensulfat)

	Δ	1,2% Eisensulfat entsprechen
O a.RK %	- 1,3	
H a.RK %	0,02	
C a.RK %	+ 1,9	rd. + 0,2[illegible]
N a.RK %	0,19	
S fl. a.RK %	+ 0,12	rd. + 0,1[illegible]
H disp. a.100C	- 0,05	
Inkohlungsgrad	- 0,007	

Die Vermutung, daß Kohlen mit besonders [illegible] besonders leicht oxydieren - es ist bekanntlich [illegible] aus einer "Oxydationsstufe" auf die Hydrierung [illegible] könnte vielleicht an Hand der statistischen Auswertung der vorhandenen Analysen von Original- und entaschten Kohlen geprüft werden.

Es spricht vieles dafür, daß einigen Anteil der Kohlen [illegible] Hydrierverhalten in Beziehung zu setzen, in das sie [illegible] den Ofen gelangt ist. Dann würde aber der an sich [illegible] Kreis der zu betrachtenden Kohlen noch [illegible]

weil nicht von allen gefahrenen Kohlen Ofenproben [illegible] worden sind. Ferner würde der Anschluß an gleichartige [illegible] chungen, die anhand von Autoklavenversuchsergebnissen [illegible] werden, erschwert. Aus diesen Gründen wurden wie bisher [illegible] der "Kohlekartel" aufgeführt, die [illegible] tigen waren, wo offenbar Analysenfehler vorliegen, wie [illegible] 3 ersichtlich ist.

Anlage 2

Zur Berichtigung von Elementaranalysen

Kohle Nr.	11		2			
Herkunft	Grafin Johanna		[illegible]			
Eingangsdatum	21.1.1935		21.[illegible]			
Probe	Original	Ofen	[illegible]			
Vorbehandlung		getrocknet	[illegible]			
C a. RK %	80,10	78,12	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
H " " "	5,26	5,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
O " " "	11,[illegible]	14,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
N " " "	1,56	1,54	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
S fl. a. RK %	0,77	0,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
H disp.	0,007	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Inkohlungsgrad	0,481	0,5[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Die Berichtigungswerte sind [illegible]

780

Kohlenart	
REVIEW	
Kohle Nr.	
Herkunft	
Datum der Elementar-Vorbehandlung	
Analysen: % C a.RK	
% H " "	
% O " "	
% N " "	
% S gesamt a.RK	
% Cl " "	0,01
H Glüh. a. 10[illegible] C	2,90
Inkohlungsgrad	
% S gesamt a. RK	0,[illegible] 1,1 1)
% Pflanzenreste a. RK	0,2[illegible]
% Urteerausbeute	7,81
% Bitumen (Benzol)	[illegible]
% " (Benzol-Alkohol)	[illegible]
% Asche a. RT 1)	
Aschenanalysen (Asche a. RT 1)	
% SiO_2 a. T.Z.	0,1
% Fe_2O_3 " " "	0,[illegible]
% Al_2O_3 " " "	0,[illegible]
% CaO " " "	1,00
% MgO " " "	0,1[illegible]
% TiO_2 " " "	0,02
% K_2O " " "	[illegible]
% Na_2O " " "	0,0[illegible]
% SO_3 " " "	[illegible]
% P_2O_5 " " "	0,01
% Cl " " "	
Inertinit (Asche)	[illegible]

1) [illegible]
2) [illegible]
3) [illegible]
4) [illegible]

Tabelle 1.

[illegible]lgenalysen.

[illegible] h 1. e																		
1180 Leuthen	1160 Preuß-hen	1174 Cantel-langu Abuchr	1216 Zweckel	1060 [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible].3.40 ent-acht	12.12.39 entsäuert	2.10.39 entsäuert	5.3.41	26.7.37	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
81,00	83,47	83,46	82,11	83,94	80,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
5,07	5,13	5,19	5,44	5,53	5,24	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10,51	9,37	9,85	10,23	9,08	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2,31	1,66	1,03	1,26	2,30	1,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,31	0,32	0,45	0,75	1,12	0,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,019	0,049	0,070	0,21	0,15	[illegible]	0,15	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
3,97	4,29	4,44	4,66	4,87	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,577	0,588	0,567	0,560	0,568	0,[illegible]	0,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0,40	0,58	1,09	1,20	0,[illegible]	1,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	31,09	30,48	39,11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	13,96	12,[illegible]	14,74	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0,43	0,44	0,38	0,7[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	5,89	2,[illegible]0	4,82	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible],2	3,4	4,1	[illegible]	2,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10,6	13,3	15,1	[illegible]	4,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,93	0,[illegible]	1,[illegible]	1,37	1,15	1,[illegible]	1,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,37	0,42	0,[illegible]	0,[illegible]	0,[illegible]	0,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,97	0,90	1,10	1,[illegible]0	0,[illegible]0	1,[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,27	0,39	0,[illegible]0	0,31	0,0[illegible]	0,11	0,1[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,13	0,17	0,23	0,0[illegible]	0,0[illegible]	0,0[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,04	0,04	0,0[illegible]	0,04	0,0[illegible]	0,0[illegible]	–	0,0[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,0[illegible]	0,03																	
0,06	0,04	0,07	0,0[illegible]	0,07	0,1[illegible]	0,1[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,37	0,40	0,57	0,[illegible]	0,0[illegible]	[illegible]	0,13	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0,05	0,04	0,0[illegible]	0,01	0,01	0,0[illegible]	0,02	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
–	–	Spuren	–	–	–													
5	6	7	8	9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible]ebe

5) gemahlt
6) Gehalt [illegible] le (Oberkorn) [illegible]
1,2 [illegible] Eisenoxydhydrat
7) [illegible] Asche [illegible]
8) Durchschnittswerte

Kohleart								
Xavier								
Kohle Nr. Herkunft	1162	1110	1163	11[illegible]				1100
Datum der Einsatzes	1.[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]				
Kohlevorbehandlung								
Verarbeitungsbedingungen								
Ofentemperatur °C	471	420	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ergebnisse:								
Asbest %	30,8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
B1-+B1-Leichtöl	0,36	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
% Vergasung a. Rich.-V.	16,5	[illegible]	20,0	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
% Asphalt in Rückstand[1]	5,7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Lfd. Nr.	1	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Bohrlochtiefe Nr.	2 [illegible]	[illegible]	[illegible]	2 [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Datum	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Bilanz Nr.	1-2	2 [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

1) Mit [illegible] Asphalt in Anführung [illegible]
2) Kondition[illegible]

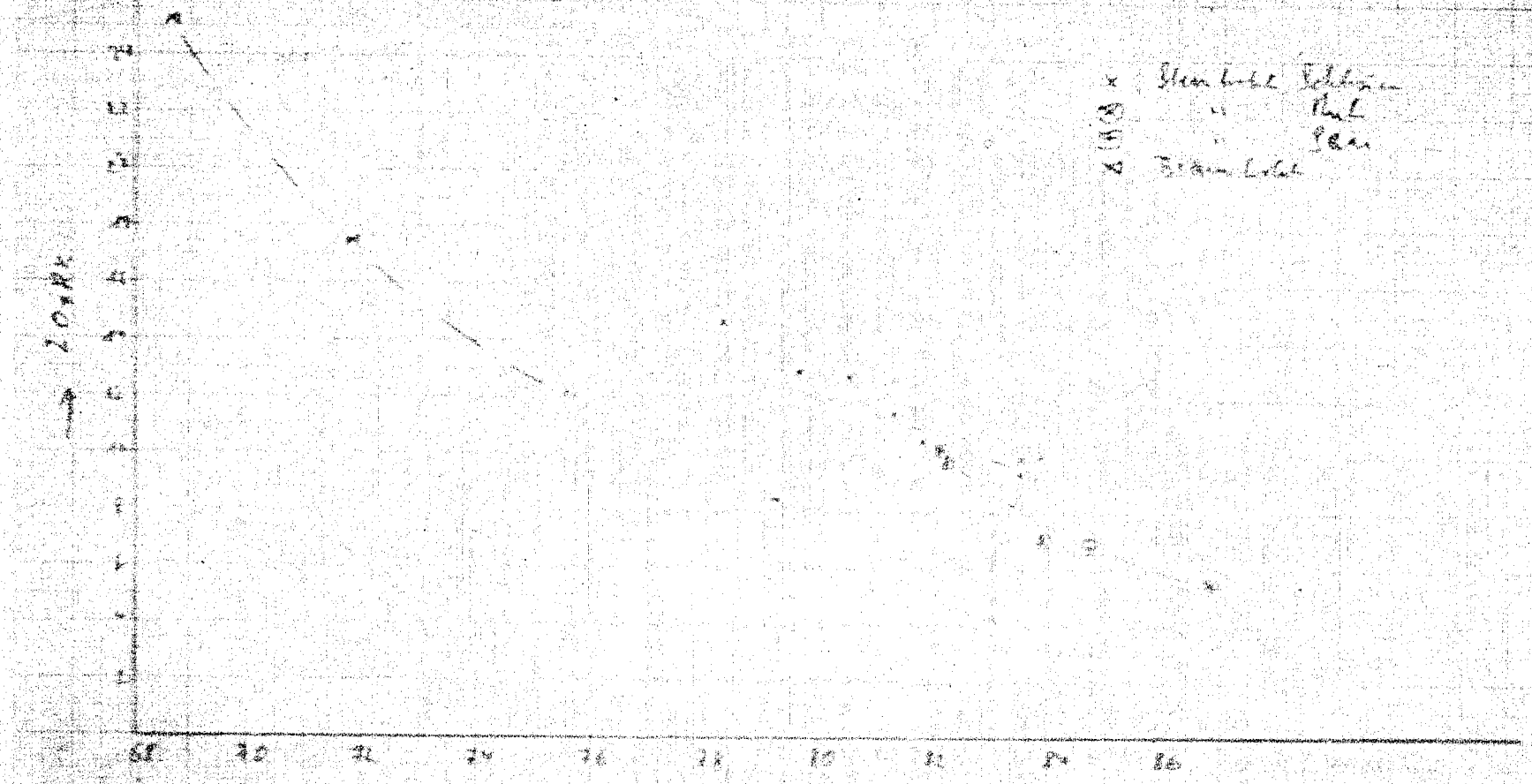
Bild 1

dispon. H hinsichtlich C + R K

1782

Bild 2

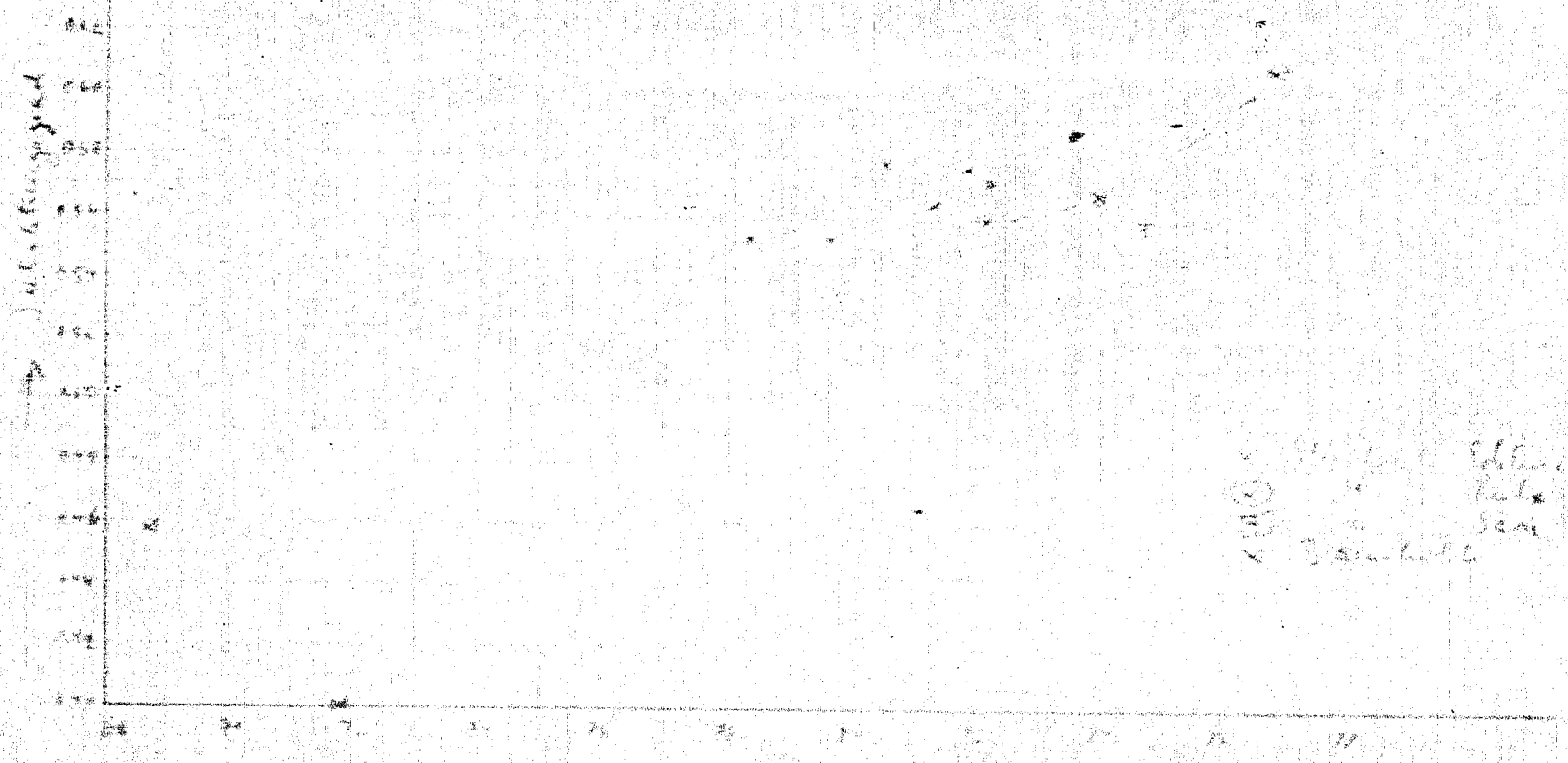
20 mR Röntgen auf C in R.K.



1183

Pl. 3

Interbedding and lenses of SC – PK



785

Bild 5
Wetterassistent 1944
I.C.a.R.K.
Wetterlage
Temperatur
Bewölkung
Niederschlag
Windrichtung
Windstärke
Luftdruck
Sonne
Mond
Sichtweite
Bemerkungen

786

Bild 5
Wetterassistent 1944
I.C.a.R.K.
Wetterlage
Temperatur
Bewölkung
Niederschlag
Windrichtung
Windstärke
Luftdruck
Sonne
Mond
Sichtweite
Bemerkungen

Bilanz Gesellschaft
Bahnen Gesellschaft und Bergwerk-Abteilung
Ruhrbahn
Hochbahn
Rhein
787
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Fig. 9
Bezirk der Flurbereinigungsbehörde
Flurbereinigungsgebiet
Bezirk der Flurbereinigungsbehörde
Legende
Badische Anilin- und Soda-Fabrik Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 3

Figur 5 (Gesamt-S minus S-Werte) und Fe_2O_3 gegen Coke R.K.

— — — — — from S in Fe R.K.

— · — · — · — Fe_2O_3 in % R.K.

⊠ Braunkohle
× Steinkohle BS
⊗ - - Fund
⊞ - - Jaus

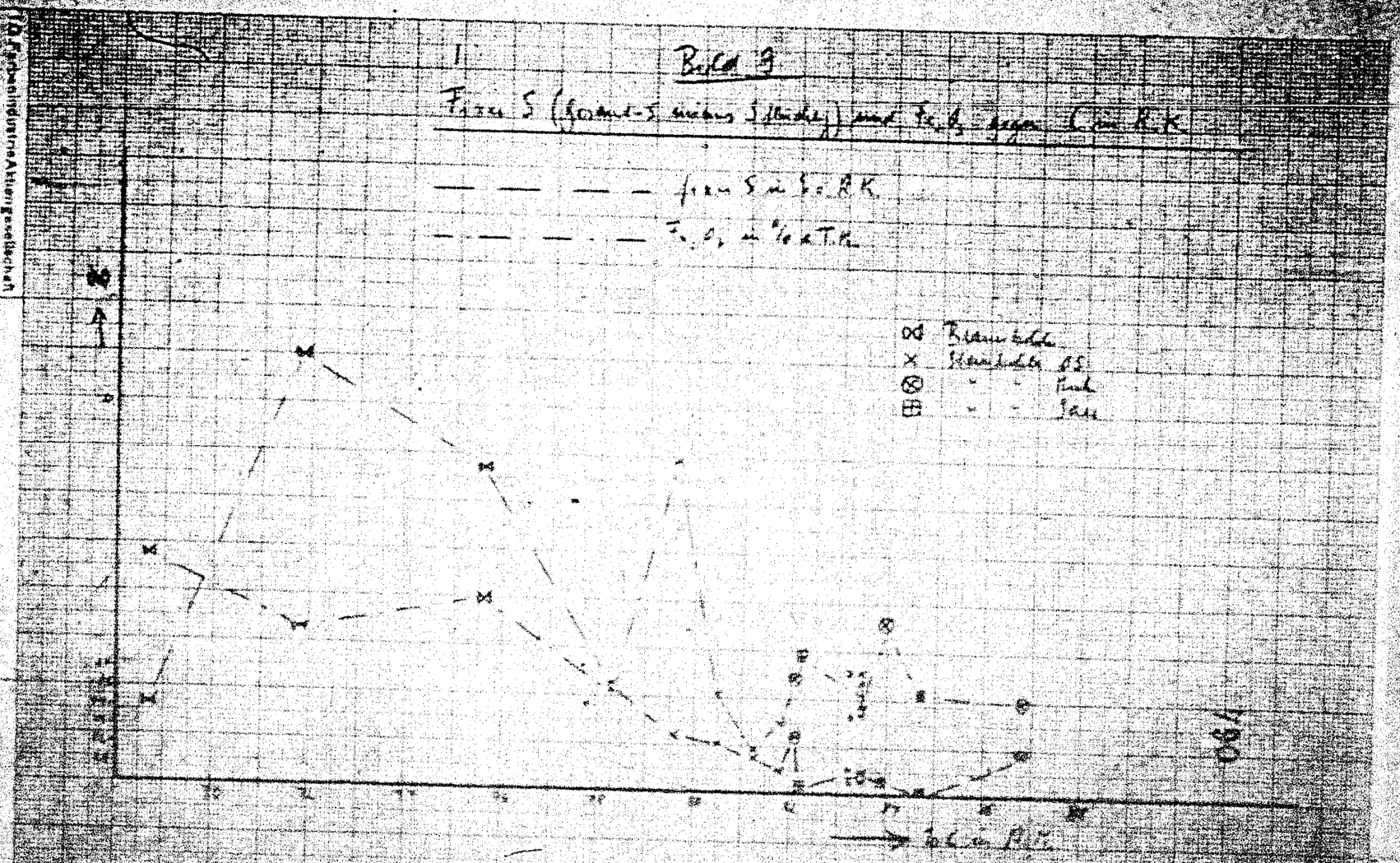
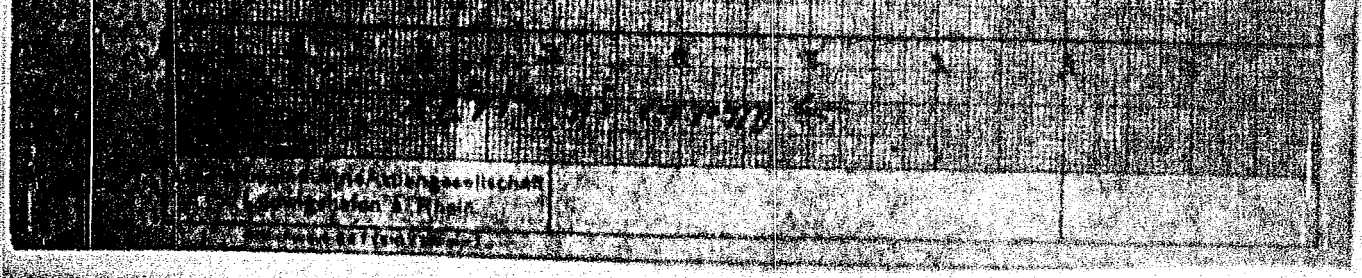


Bild 10
Abdampfen von CaRK
Bleiben trübe
Klar bleibt 05
" " " Faden
" " " Saen
TB1
%C + RK
Zeit - Th
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Bild 11
Abdampfen von CaCl2
Blaurot
Klar bleibt
Fest
TB2
%C + RK
Zeit - Th
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein



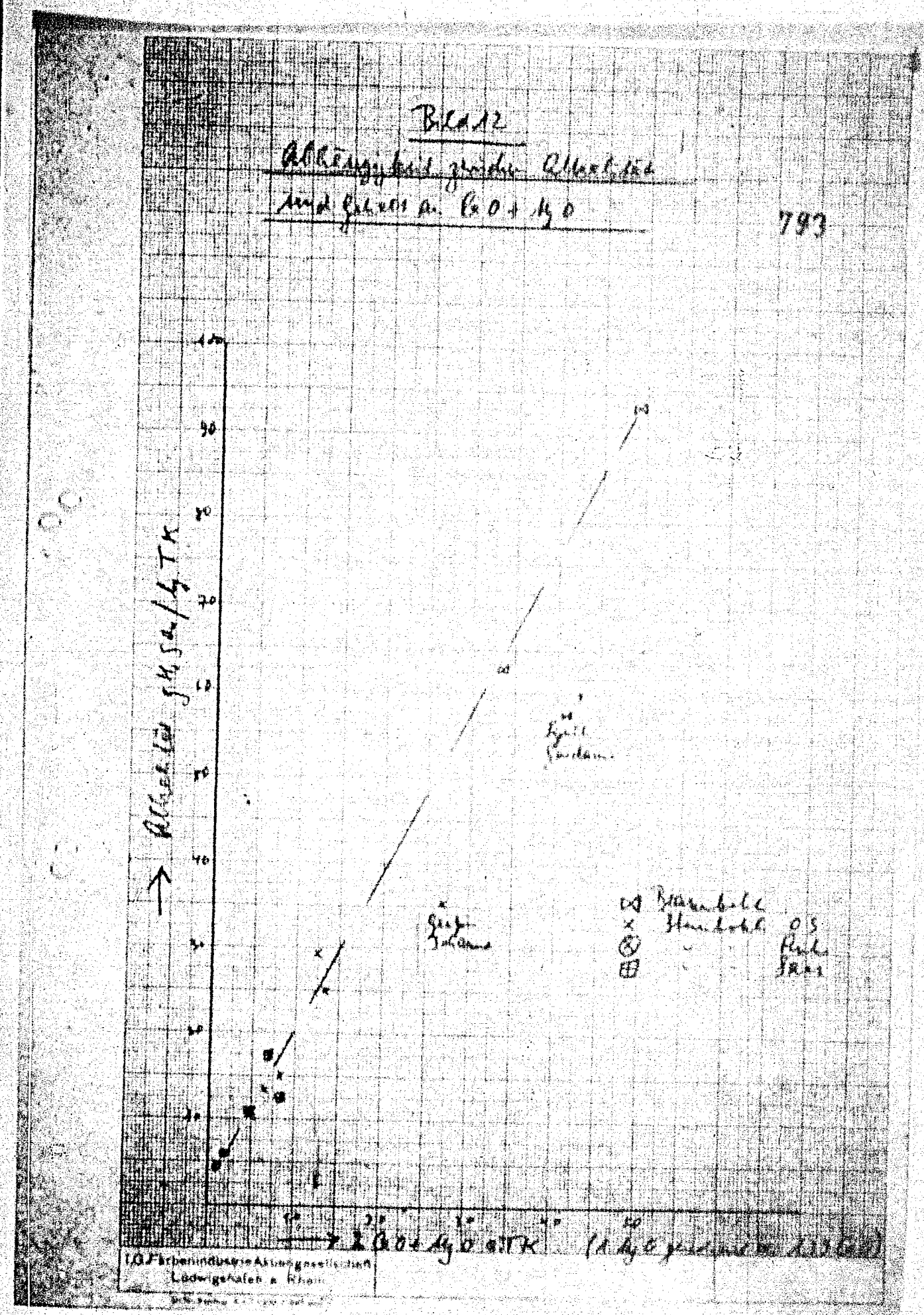

BiCaAl
Abhängigkeit zwischen Alkalität
und Gehalt an PbO + MgO
793
Alkalität g H2SO4/4 TK
PbO + MgO %
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Bild 13

Atlas gegen °C = R K

Oberflächenwasser

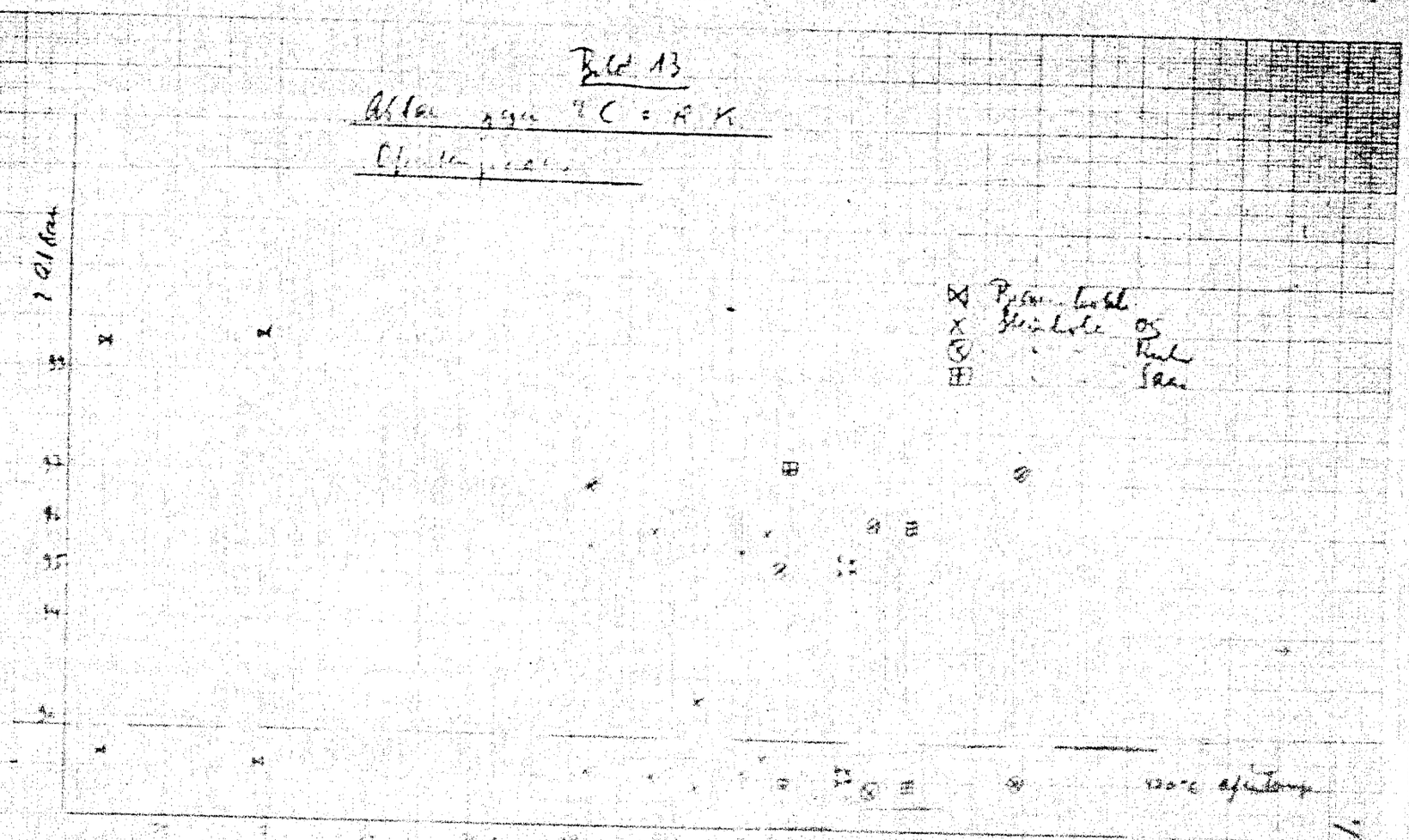


Bild 14

Brell-Leistung bezogen auf C-Gehalt der RK

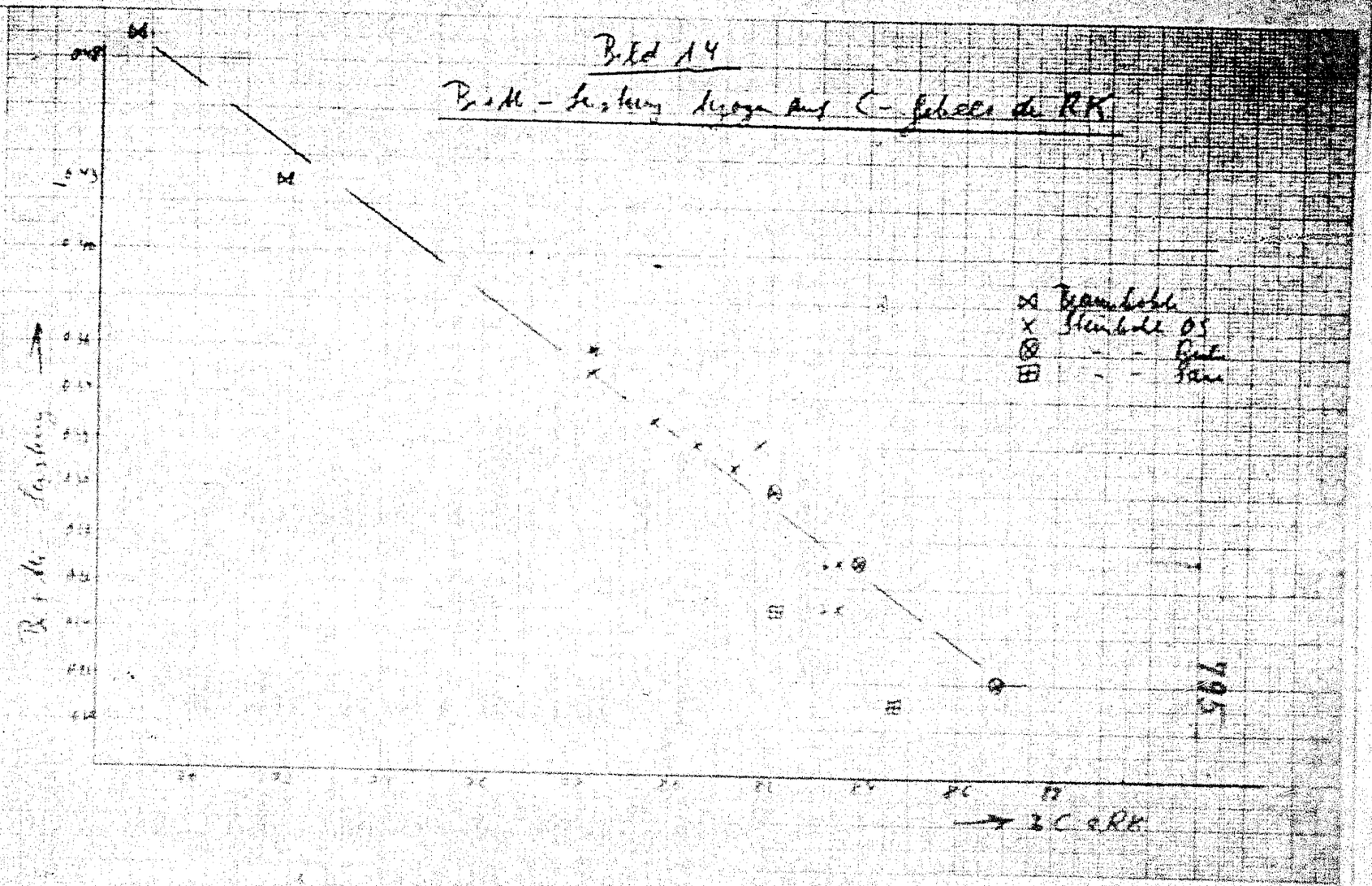
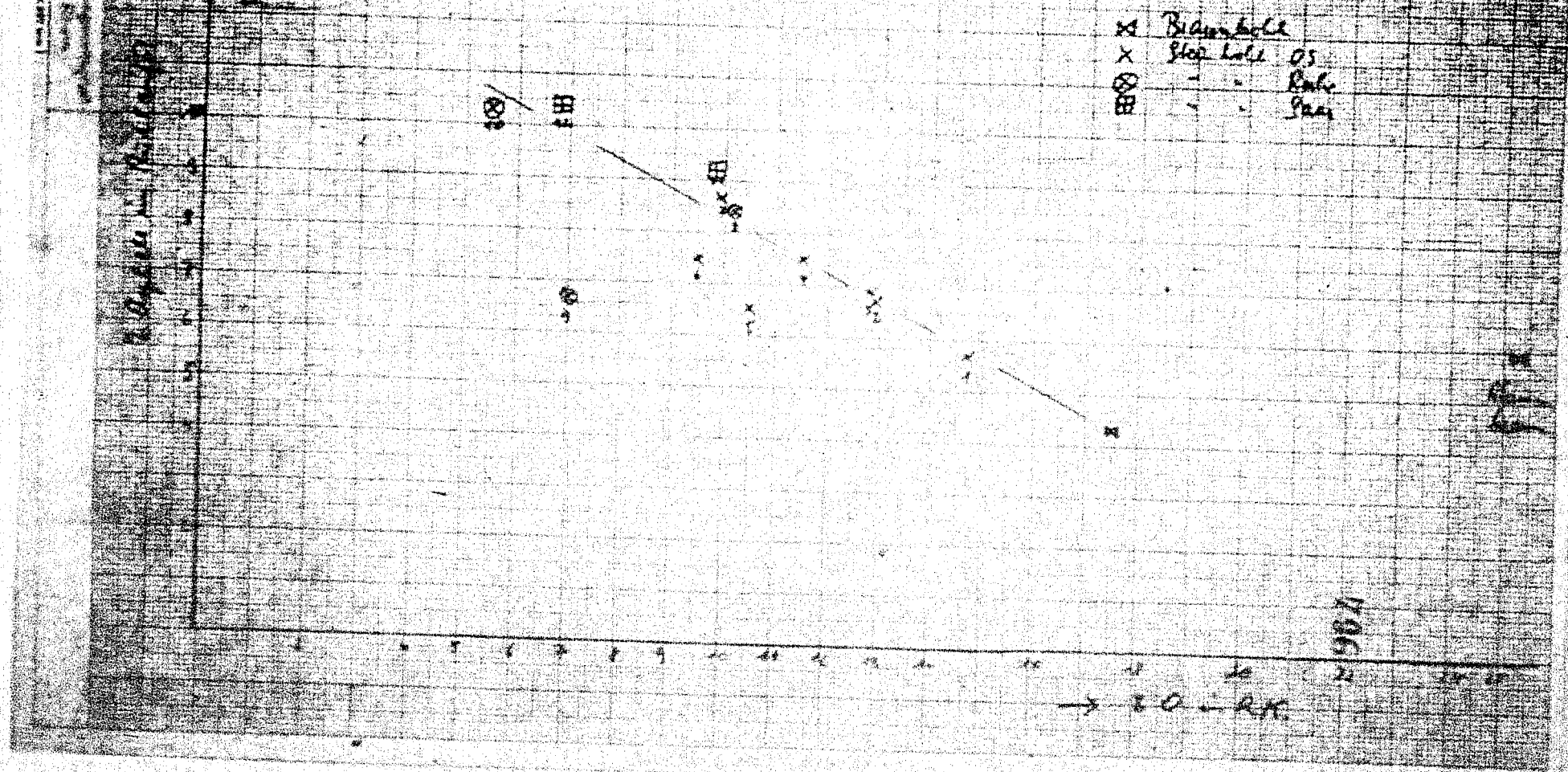
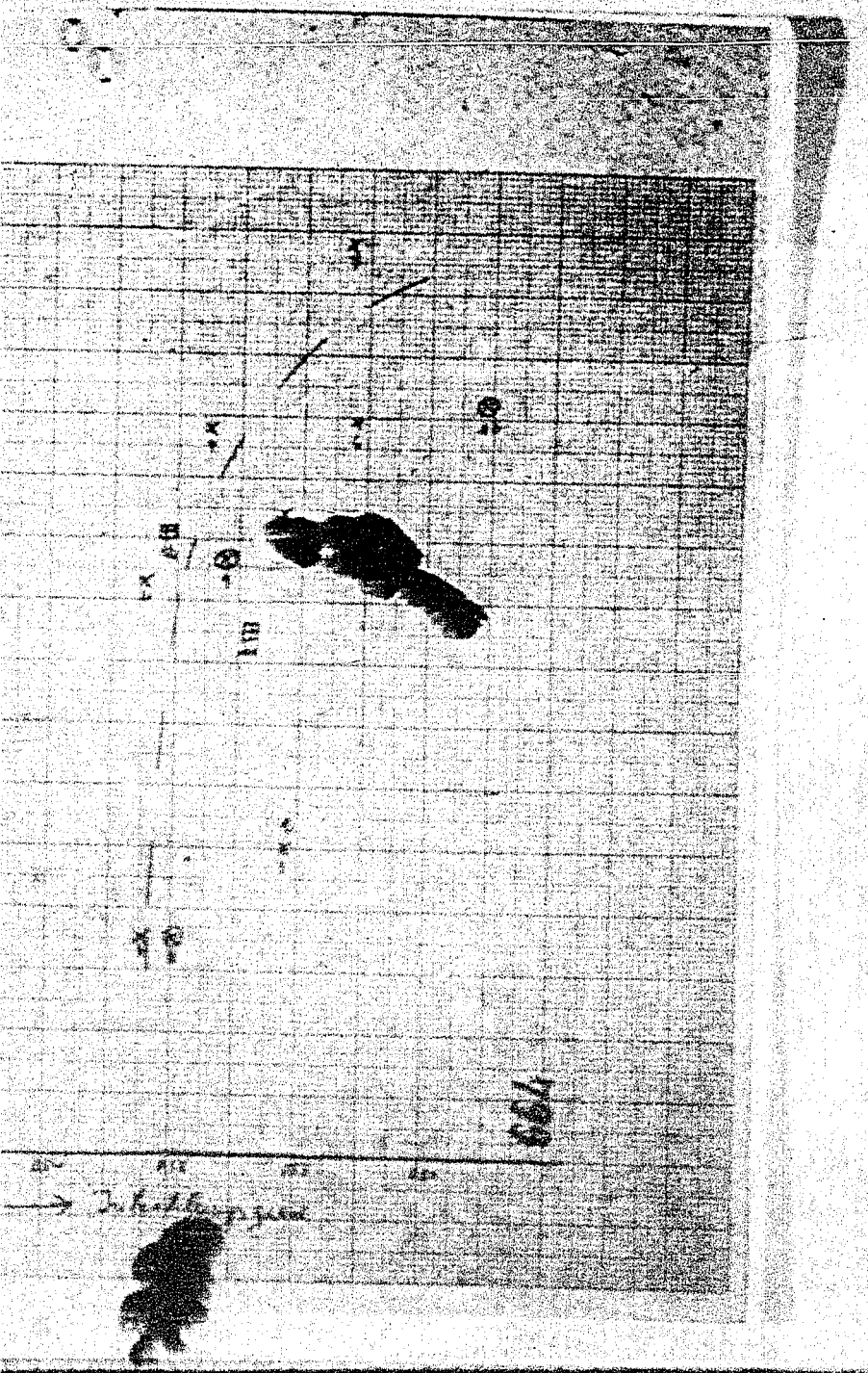
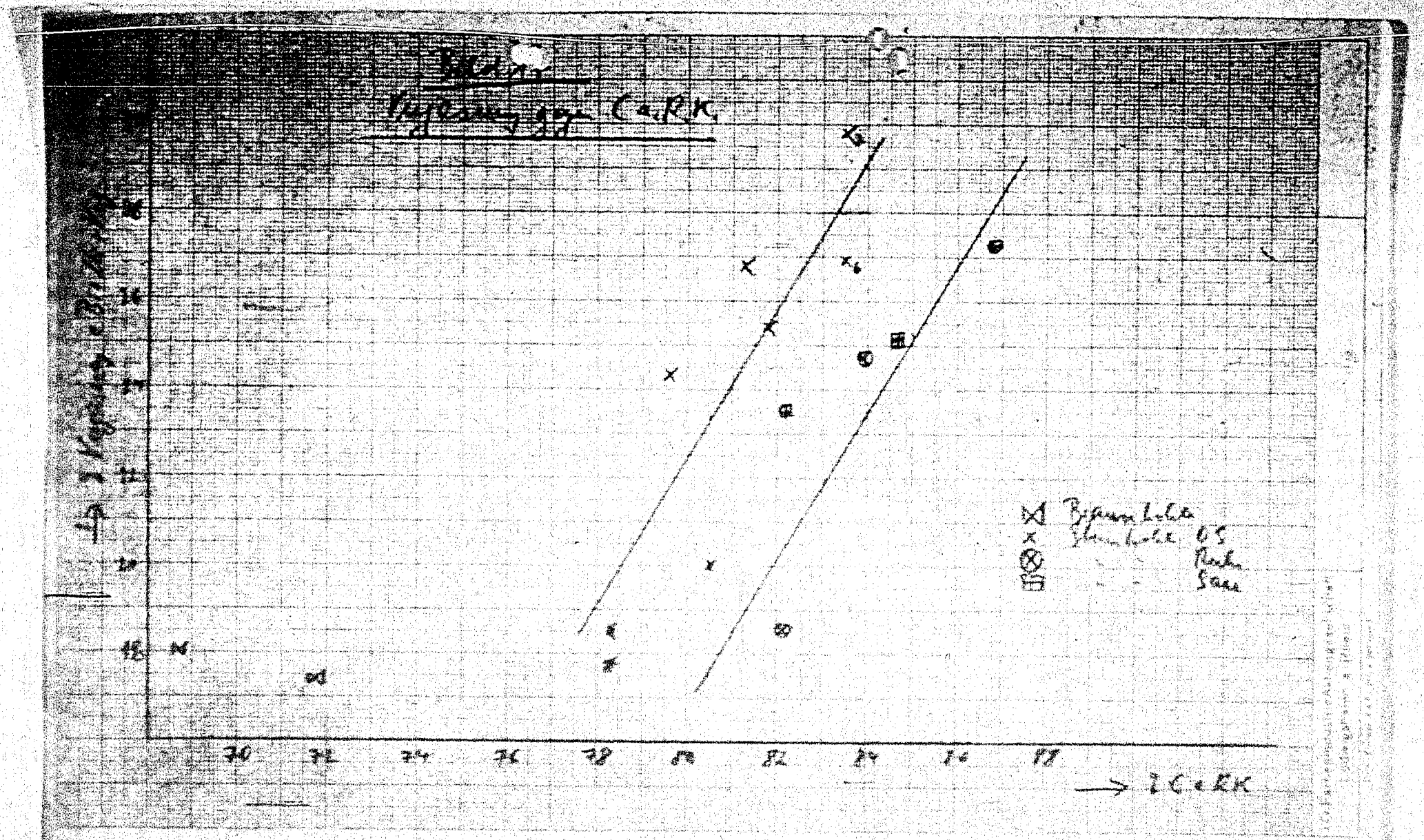


Bild 15

Ta-Gehalten im Rinderbunker gegen 10 m R.K.






Bijlage
Uitslag van C.R.K.
Bijzondere leiding
Gemiddelde O.S.
Rechte
Saxe
70
72
74
76
78
80
82
84
86
88
→ 2 C.R.K.

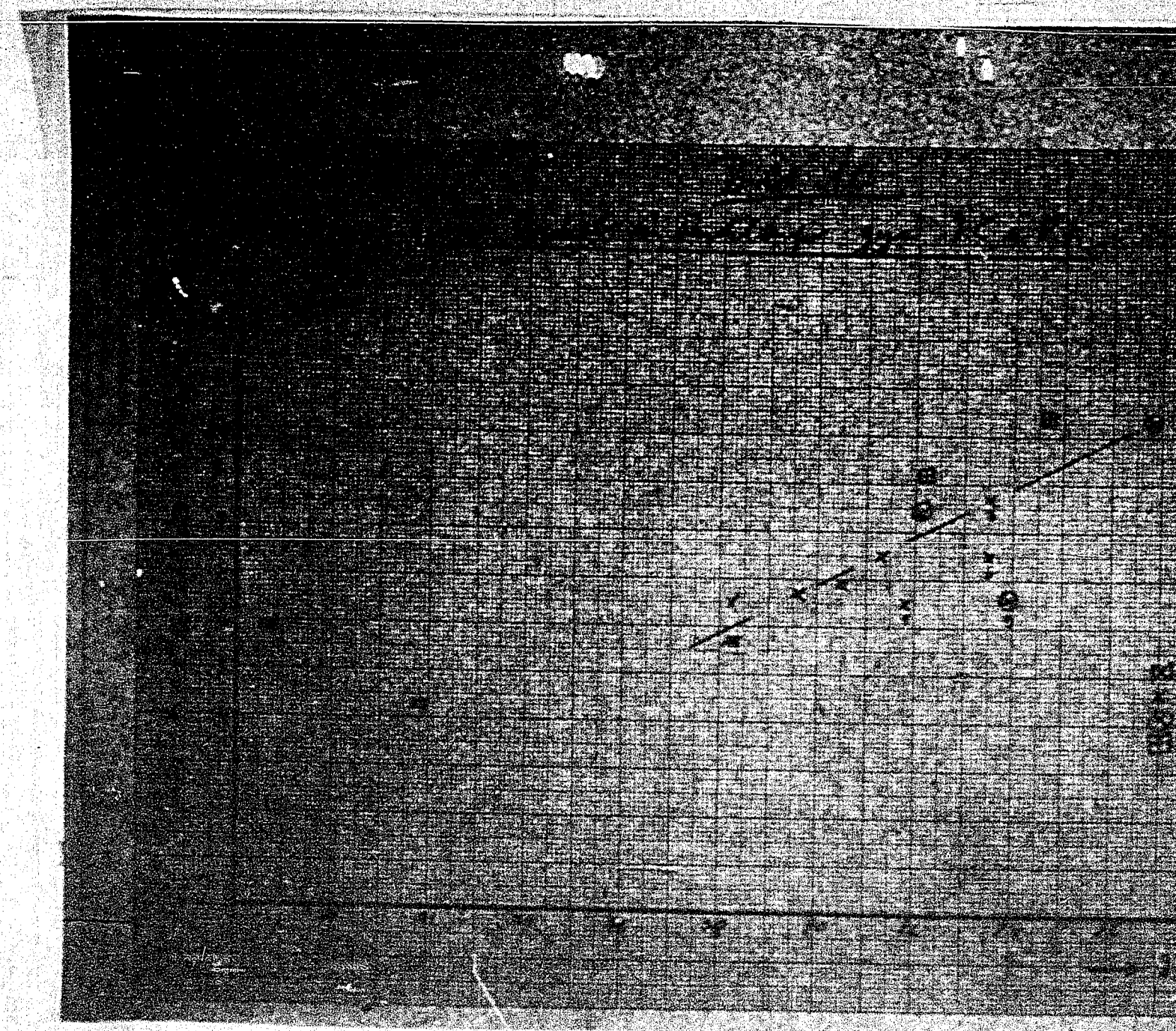
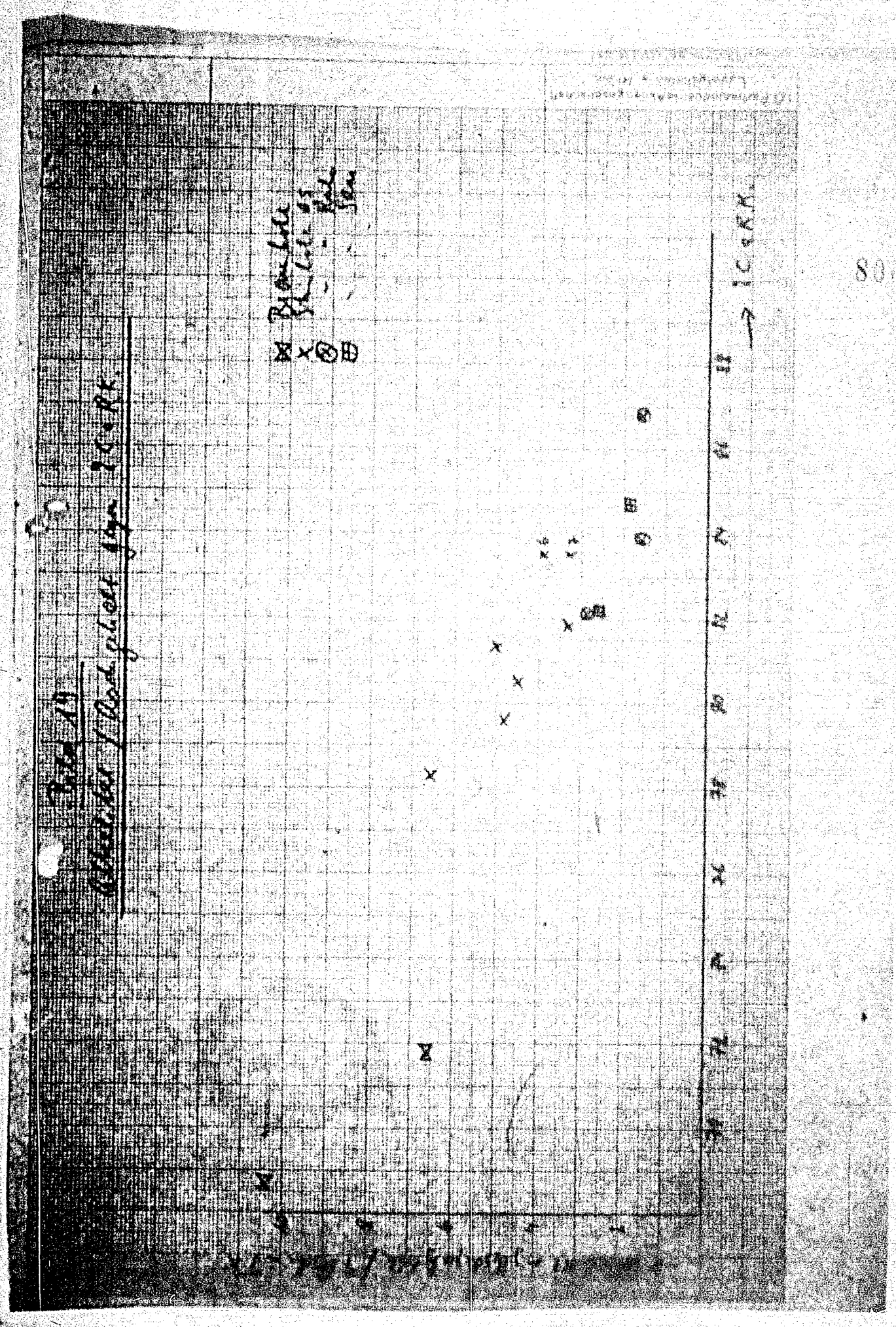


Bild 18

Abgleichung bezogen auf Inhaltsangaben

Pyrenäen
Steinbrüche OS
" Pfalz
" Saar

→ Inhaltsangaben



30. Die extrahierende Hydrierung von Steinkohle.
The extractive hydrogenation of bituminous coal.

Frame Nos. 801 - 807

Kochdruckversuche
Lu 558

Proc

B. von H[illegible]

Hochdruckversuche [illegible]
[illegible]

Ofen 451 v. 24.5. - [illegible].10.41
" 455 " 0.2. - 21. 3.42
" 451 " 14. 3. - 29. 4.42

Die Versuche wurden gemeinsam mit Herrn Dr. Hipkes und Herrn Dr. v. Muffling mit der Unterstützung durch die Herren Dr. Schiffer, Dr. Gieg, Dr. Rank, Dr. Meier, Dr. Simon, Dr. Wiesner, Dr. v. Fiser, Dr. Hirschberger, durchgeführt. Herr Dr. Leuchtenberger unterzog sich der mühevollen Arbeit der Tabellierung der Analysendaten.

Zusammenfassung

Es wird über Versuche berichtet, [illegible] Verfahrens zur Verarbeitung von [illegible] Anfallprodukt dienten. Die Zusammensetzung [illegible] barkeit und den verschiedenen Verfahrensbedingungen [illegible] gewonnenen Anfallprodukt und [illegible] mit reiner Mittelölanreicherung [illegible] Temperatur und hohem Druck [illegible] Anfallprodukt verarbeitet hat. Die Anwendbarkeit dieses als "extrahierende Hydrierung" bezeichneten Verfahrens auf Kohlen verschiedener Herkunft wird geprüft.

Einleitung

Das Ziel dieser Versuche war die Entwicklung einer Arbeitsweise, die es ermöglicht, den Anfall durch Filtration aufzuarbeiten und so zu bituminösen, aschearmen Produkten zu gelangen, die zur Herstellung von Elektrodenkoks dienen können. Zu diesem Zweck wurde von den bekannten und auch im 10 Ltr.-Ofen technisch durchführbaren Bedingungen der Unde-Extraktion ausgegangen und die Abhängigkeit der Filtrierbarkeit des Anfallprodukts von den angewandten Verarbeitungsbedingungen untersucht. Als Kohle wurde die oberschlesische der Heinitzgrube (K 1242), deren Eigenschaften genauestens untersucht worden waren, (vgl. Tabelle) ausgewählt. Im Anschluß hieran wurden auch Kohlen von Saar und der Ruhr auf ihre Eignung für diese Fragestellung untersucht.

Die Bedeutung dieses Problems liegt nicht nur in der Möglichkeit der Elektrodenkoksgewinnung, sondern vor allem auch darin, daß die Möglichkeit, den Anfall durch Filtration aufzuarbeiten, die Anwendung von Verarbeitungswegen gestattet, die vielleicht zu einer besseren Ausnützung des Rohstoffs auf billigere Weise führen. Schon um eventuellen Überraschungen von anderer Seite vorzubeugen, erschien wichtig, die Grundlagen für solche Möglichkeiten systematisch zu untersuchen.

I. Versuche bei 300 at.

1. Die Unde-Extraktion.

Die eigentliche Unde-Extraktion ist eine [illegible] Fahrweise, deren erfolgreiche Durchführung [illegible] mehrerer Bedingungen abhängt. So muß das Öl, das zur Anreicherung der Kohle benutzt wird, gut extrahierende Wirkung haben, [illegible] muß aromatisch sein. Die Verarbeitungstemperatur darf, um eine zu starke Aufhydrierung zu vermeiden, nicht zu hoch sein und es muß mit großer Verweilzeit gearbeitet werden. Außerdem muß eine Durchmischung der verschiedenen Reaktionsmassen [illegible] vermieden werden. Aus diesen letztgenannten Gründen ist der Schlangenofen die geeignete Apparatur zur Anwendung einer Unde-Extraktion und führt dort zu guten Ergebnissen, wenn es auch stets nötig sein wird, dem Prozeß einen Anteil frischen Anthracenöls zuzuführen.

Erheblich günstiger sind die Bedingungen bei der Durchführung der sogenannten Unde-Extraktion - die eigentliche Bezeichnung schon eine milde Hydrierung ist - im 10 Ltr.-Ofen. Der durch einen mit einem Rührer versehene Ofen sorgt für eine [illegible] Durchmischung aller Reaktionsmassen. Die [illegible] Temperaturverhältnisse erfordern im Allgemeinen [illegible] Anwendung [illegible] lich eine beträchtliche Rückführung von Abschlämmöl.

vollständige Durchmi[illegible]
Endprodukt der Hydrierung [illegible]
also einem System für [illegible]
Filterleistungen der Anfall[illegible]

In der nachfolgenden Tabelle [illegible]
Verarbeitung von Steinkohle [illegible]
Bedingungen aufgeführt.

Zu den in diesen Tabellen [illegible]
ersehen, daß es sich um [illegible]
filter handelt und die [illegible]
wendenden Dünnschichtfilter[illegible]
Die in der Tabelle aufgeführten [illegible]
einzelnen Versuchsperioden [illegible]
lichen Schwankungen der 100 [illegible]
durchgeführten kg-Filtrat[illegible]
werden. Den Werten kommt [illegible]
10 % zu.

Tabelle [illegible]

Vers.-Nr.	[illegible]
Ofen	[illegible]
Datum	[illegible]
Bil.-Nr.	[illegible]
Temp. °C	[illegible]
Reink.Da.	[illegible]
Eing.gas m³/kg Rk.	[illegible]
Anreibung	[illegible]
Kohle Abschlamm	[illegible]
Kontakt.	[illegible]
Druck	[illegible]
Abbau Bel.	[illegible]
Abbau Anr.-Öl bezw. Teer.Kum.	[illegible]
Ölgehalt % v.R'kohle	[illegible]
% Benzin	[illegible]
% Mittelöl	[illegible]
% Rückstand	[illegible]
Leistung (Bl. + B.)	[illegible]
Vergasung (% C v. C i.Rk.)	[illegible]
Anreibeöl-Bilanz	[illegible]
% Asphalt a.Rk.	[illegible]
Filterleistung v.Anfall	[illegible]

Zunächst wurde der Versuch [illegible]
Verw. Stein [illegible] Mittelöl [illegible]
[illegible] Kohle unter Zusatz [illegible]
0,4 kg Hetzmittel, [illegible] 300 at Druck
$FeSO_4$ [illegible] 7 aq (Gelbsalz) [illegible] %
unfiltrierbare Anfall [illegible]
Hydrierung, daß die [illegible]
Aufspaltung verhindert [illegible]
[illegible] Temperatur [illegible]
Kanne der Temperatur [illegible] Dicke-Kondensat
produkt klar [illegible]
vermindert, die Kohle [illegible]
wieder auf 4,5% [illegible] Die Temperatur
barkeit erreicht, aber [illegible]
durch Filtration [illegible]
m^2/h. Auch der Versuch [illegible]
angewendeten Salze. [illegible]
der Filtrierbarkeit bei.

In Gegenwart dieser Versuche, [illegible] zu Beginnen von etwa 4 Wochen erstreckten, daß die Anwendung der Dicke-Verwendungsbedingungen im 10-Ltr.-Ofen [illegible]

2. Der Einfluß der Temperatur.

Im Hinblick auf das überraschende Ergebnis der vorangegangenen Versuche wurde [illegible] Temperatur [illegible] auf die Filtrierbarkeit des Anfalls genau untersucht. Die Zahlen dieser Versuche sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Vers.-Nr.	A II A II	A IV 1 und A IV 2	A V	A XI
Ofen	451	"	"	"
Datum	1.9.1.6.	24.1.5.	[illegible]	12.0
Bil. Nr.	2 und 3	[illegible] 7		12
Temp. °C	403	425	454	454
Reink.Ds.	0,4	0,5	0,4	0,5
Eing.gas m^3/kg Rk.	0,5	0,5	0,7	0,4
Anreibung	1:0,[illegible]	1:1	1:1	1:1
Kohle Abschlamm	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5
Kontakt:	1,2% $FeSO_4$ 7 aq	"		"
Druck	300	300	300	300
Abbau Bzl.	67	70	[illegible]	70
Abbau Anr.-Öl bezw. Teir.Krs.	75	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ölgewinn % v. R'kohle	1	[illegible]	18	[illegible]
% Benzin	[illegible]	2	8	2
% Mittelöl	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
% Rückstand	[illegible]	[illegible]	94	[illegible]
Leistung (Bl + Bit)	[illegible]	0,[illegible]	0,[illegible]	0,35
Vergasung (% C v. C i.Rk.)	[illegible]	[illegible]	10	6
Anreibeöl-Bilanz	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
% Asphalt a.Rk.	23	[illegible]	[illegible]	2
Filterleistung v. Anfall	[illegible] filtrierbar	50	170	100

Die Ergebnisse dieser Versuche [illegible] eine wesentliche Verbesserung der Filtrierbarkeit mit einer Steigerung der Temperatur. Hiermit parallel geht eine Verbesserung des Anbaues und bei sonst niemals gleichbleibenden Zahlen eine Erhöhung der Vergasung.

Diese Temperaturabhängigkeit der Filtrierbarkeit ist der deutliche Hinweis, daß die Möglichkeiten der Verarbeitung von Steinkohle auf filtrierbares Anfallprodukt in ganz anderer als der durch die Theorie der Extraktion festgelegten Richtung zu suchen seien.

II. Versuche bei 600 at

1. Der Temperatureinfluß.

Auch bei 600 at wirkt eine Erhöhung der Temperatur in Richtung einer verbesserten Filtrierbarkeit. Dies zeigen die Zahlen der in der Tabelle III zusammengestellten Versuche.

Tabelle III

Vers.-Nr.	A XIII	A VII 2 u. A X	D II
Ofen	451	"	"
Datum	6.2.	18.7.u.5.8.	5.4.42
Bil.-Nr.	1	11 und 14	30
Temp. °C	425	454	472
Reink.Ds.	0,5	0,5	0,6
Eing.gas m^3/kg Rk.	0,4	0,7	0,9
Anreibung	1:1	1:1	1:1
Kohle Abschlamm	1:0,5	1:0,3	1:0,5
Kontakt:	1,2% $FeSO_4$ 7 aq	"	1,2% $FeSO_4$ 7 aq 1,5% Bayermasse
Druck	600	600	600
Abbau Bzl.	67	60	69
Abbau Anr.-Öl bezw. Teir.Krs.	82	91	93
Ölgewinn % v. R'kohle	75	71	73
% Benzin	1	3	12
% Mittelöl	[illegible]	8	4
% Rückstand	99	87	84
Leistung (Bl + Bit)	0,5[illegible]	0,35	0,47
Vergasung (% C v. C i.Rk.)	2	6	7
Anreibeöl-Bilanz	-2	-3	+4
% Asphalt a.Rk.	23	20	12
Filterleistung v. Anfall	10	90	0

Dieser Einfluß der Temperatur ist bei 600 und 300 at gleich be-
trächtlich, wie dies durch die Kurventafel I veranschaulicht wird.
Wegen der oben angeführten Ungenauigkeit der Filtrationszeiten kann
auf Grund von 3 Punkten nur eine ungefähre Richtung der Punktlinie
angegeben werden, zumal sicher erscheint, daß der Temperatureinfluß
als in erster Näherung linear angenommen werden kann. Wenn die
3 Punkte, wie in dem Fall bei 300 at, wirklich genau auf einer
Geraden liegen, muß das als Zufälligkeit angesehen werden.

2. Der Druckeinfluß.

Mit der Erhöhung des Druckes auf 600 at ging die Filtrierbarkeit
des Anfalles bei sonst gleichen oder ähnlichen Bedingungen, wie die
nachfolgende Tabelle IV zeigt, auf 50 bis 60 % der bei 300 at
zurück. Dagegen wurde, wie auch sonst bei der Hydrierung, durch den
höheren Druck ein besserer Abbau und bei stärkerer Spaltung
geringere Vergasung erzielt.

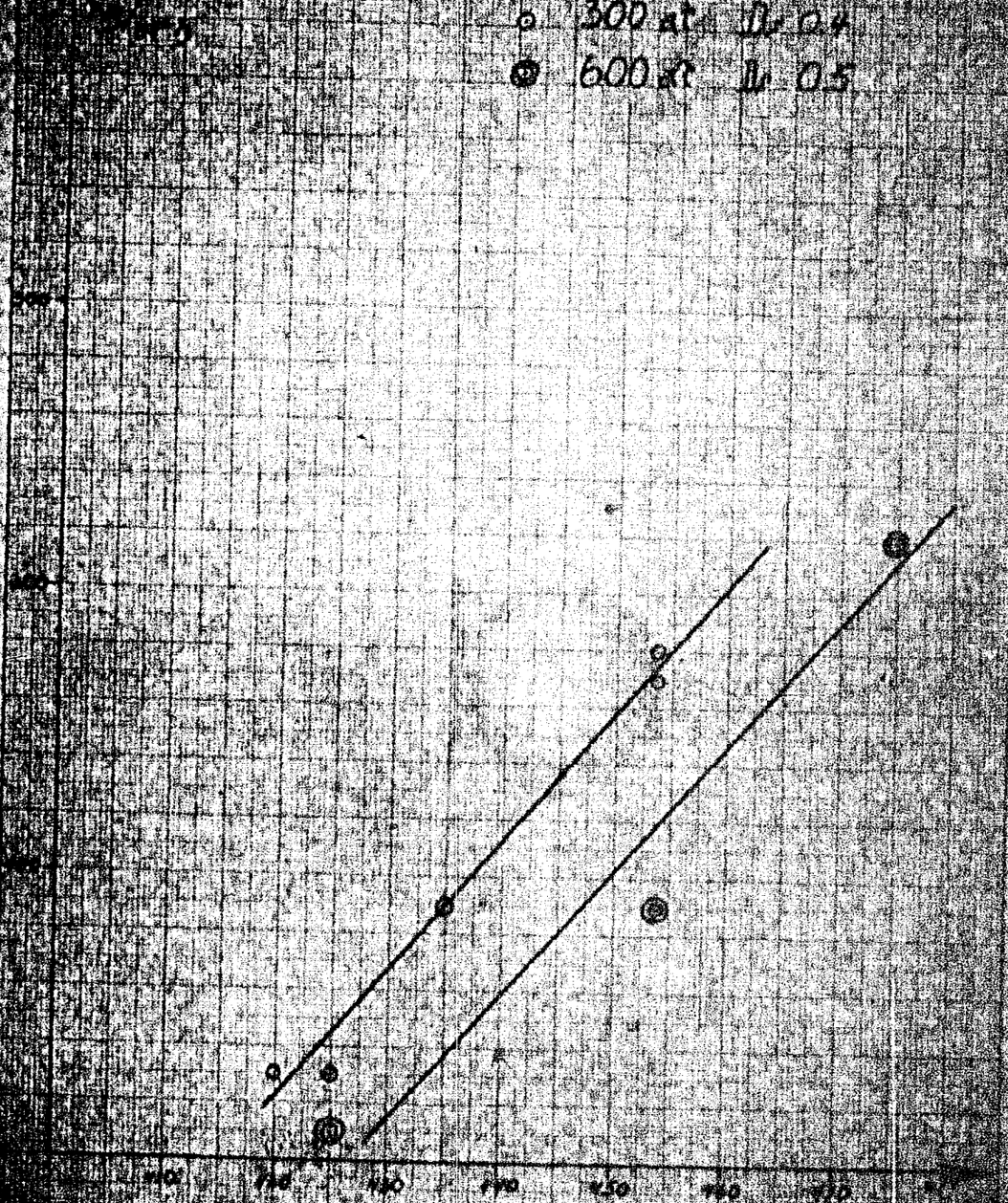
Tabelle IV

Vers.-Nr.	A V	A XI	A VII 2 und A X	A XII
Ofen	151	"	"	"
Datum	5.7.	13.8.	10./ 8.5.	31.[illegible]
Bil.-Nr.	8	15	11 und 14	16
Temp. °C	454	454	454	454
Reink.Ds.	0,4	0,5	0,5	0,5
Ring.gas m^3/kg Rk.	0,7	0,4	0,7	0,4
Anreibung	1:1	1:1	1:1	1:1
Kohle Abschlamm	1:0,5	1:0,3	1:0,3	1:0,3
Kontakt	1,2% $FeSO_4$ 7 aq		"	"
Druck	300	300	600	600
Abbau Bzl.	75	70	80	85
Abbau Anr.Öl bezw Tetr.Krn.	89	87	91	91
Ölgewinn % v.R'kohle	69	75	71	78
% Benzin	8	2	3	6
% Mitt-Öl	6	6	8	3
% Rückstand	54	58	57	91
Leistung (Bl + Bil)	0,26	0,35	0,36	0,36
Vergasung (% O v. O i.Rk.)	10	6	6	5
Anreibeöl-Bilanz	-8	-2	-5	+3
% Asphalt a.Rk.	19	22	20	31
Filtrierleistung v.Anfall	170	100	90	100

Wie ebenfalls die Kurventafel I zeigt, verschlechtert eine Druck-
erhöhung die Filtrierbarkeit ziemlich gleichmäßig in dem [illegible]
in Frage kommenden Temperaturgebiet.

Blatt 1

Temperatur-Einflüsse
bei der
exothermen Hydrierung



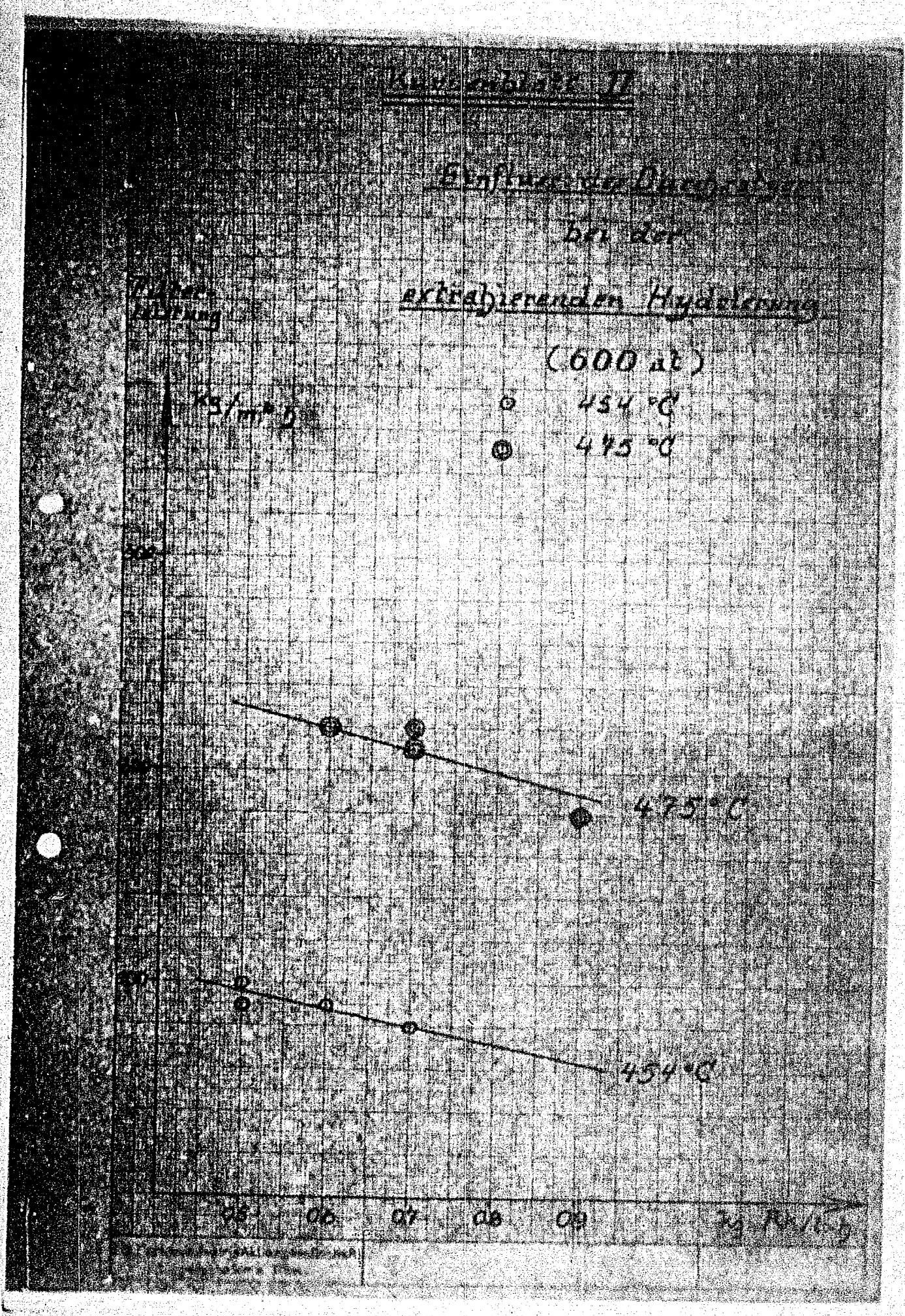
Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Versuchsstelle Leverkusen

Kurvenblatt II

Einflusse der Temperatur

bei der

extrahierenden Hydrierung



Dieser bedeutende E[illegible]
der Richtung der Er[illegible]
Aufhärtung eine V[illegible]
hat.

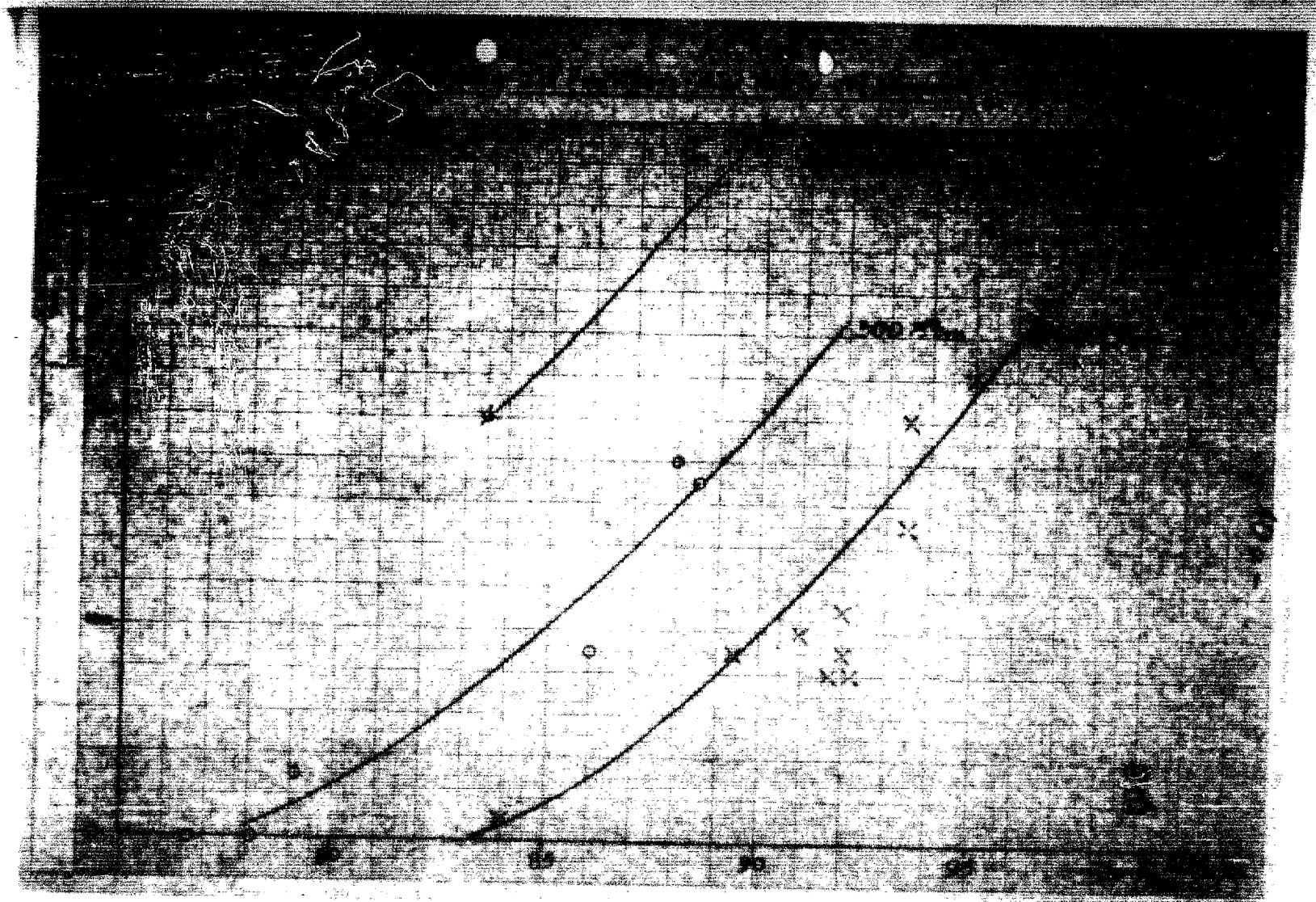
IV. [illegible]

1. G[illegible]
des Anfall[illegible]
[illegible]
[illegible] der K[illegible]
Erhärtung[illegible]
In dieser R[illegible]
Druck [illegible]
durch mehrere T[illegible]
D[illegible] verursacht [illegible]
Pfeiler[illegible]

Einen wesentlichen [illegible]
Kalt der Pfeilerpa[illegible]
[illegible]
[illegible]
Temperatur [illegible]
[illegible]
[illegible]

Es darf [illegible]
Anbau der P[illegible]
[illegible]
[illegible]
auf Pfeilerpartien. Der P[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

Al[illegible]
[illegible]
[illegible]
Hier [illegible]
[illegible]
Die K[illegible]
[illegible]
allerd[illegible]
Es [illegible]
[illegible]
[illegible]
als K[illegible]
[illegible]
In der T[illegible]
[illegible]



17

Tabelle IX

Vers. Nr.	B VII 1 und B VII 2 ohne Mittelölneubildung	B IV und B V mit Mittelölneubildung
Ofen	411	411
Datum	18. und 21.10.	14. und 21.10.
Bil. Nr.	21 und 25	21 und 25
Temp. °C	474	474
Reink. De.	0,9	0,7
E'ng.gas m^3/kg Rk.	0,6	0,6
Anreibung	1:1	1:1
Kohle : Abschlamm	1:0,5	1:1
Kontakt:	ohne	1,5 % $FeSO_4$ / 7 H_2O / 1,5 % Bauxitrotschlamm / 0,5 % MoO_3
Druck	600	600
Abbau Bzl.	75	75
Abbau Anr.Öl bezw. Tetr.Krn.	38	34
Ölgewinn % v. R'kohle	65	70
% Benzin	1	1
% Mittelöl	8	8
% Rückstand	57	58
Leistung (Bi + Bit)	0,14	0,17
Vergasung (% C v. C i. Rk.)	8	8
Anreiböl-Bilanz	-2	-2
% Asphalt a.Rk.	34	31
Filterleistung v. Anfall	340	210

Mit diesen Versuchen ist [illegible] eine neue Richtung eingeschlagen. Die hier angeführten Ergebnisse [illegible] noch nicht den optimalen Bedingungen. So ist [illegible] daß ein nicht hydrierend, sondern stark spaltender Kontakt verwendet wird, der zu besseren Ergebnissen, [illegible] bei höherer Mittelölneubildung, führt.

Verbindungsrohr

Kopfteil Rr.

Hemd (1)

⚹ C

Verschlußkappe (Kopfteil)

Ofen

Kopfteil ⚹ [illegible]

[illegible]

Tupfer C

Rohr D

Stopfen [illegible] Rr.

Auflagering

Kopfteil Abschlußrohr

Abbau Bat.

Abbau Ant.Gl (Tr.r.Kr.)

Clipsation ⚹ v. Bikonale

⚹ Bipa

⚹ Mittel

⚹ Rechteck

Leitung (Bi v Bi)

Verbindung (⚹ C v. C / Rr.)

Anreibebehälter

⚹ Aufhängung v. Bikonale

Filterelement v. Anfa

Es ergibt sich [illegible]
die [illegible] n [illegible]
hierzu der Lydit [illegible]
das Kohlen, die [illegible]
auf [illegible] bar [illegible]
der R[illegible]rung der [illegible]
Verwendung ihre [illegible]
[illegible] diese Verwe[illegible]
[illegible]

1) [illegible] 207941 [illegible]

Versuchsbeschreibung

Versuchsreihe

Versuchsbeschreibung

Normales 10 Ltr. [illegible]
Übergang zum Abscheider [illegible]
Übergang Ofen-Abscheider [illegible]

Die [illegible] eingebaute Ver[illegible]
von 1000 cm³.

Die Literung des Ofens [illegible]
von 7,58 Ltr. Der Ofenbe[illegible]
zahl von 52 Under[illegible]

Ofen 451 von 24.5.41 [illegible] 27.10.41.

Begründung: In Anschluß an einen Versuch [illegible] schlesischen Kohle der Hauptsorte [illegible] Kohle" (Brikettierraltrud), [illegible] hohen Durchsatz ohne [illegible] barkeit der Aufarbeitung [illegible] geführt werden, weil [illegible] und damit Primärprodukte [illegible] zu erhalten.

Versuchsbeschreibung

Der Ofen wurde nach [illegible] der Schlaggewichts-Literung [illegible] großem Durchsatz [illegible]

24.5. Ofen unter Druck 300 at. [illegible] Ua 1800° umgestellt auf K[illegible] technischen Gewinnung, [illegible] getrocknet und gemahlen [illegible] Mittelöl 200-300°C in Ver[illegible] (von vorhergehenden Versuch) [illegible] je kg Kohle. Die Temperatur [illegible]

25.5. Unverändert.

26.5. Unverändert.

27.5. Gas zurück auf 0,5 m³ je kg K[illegible]

Hierzu wollte durch V[illegible] Hydrierung eine V[illegible] zeit erreichen werden.

159 kg Ölreiteöl durch [illegible] 200-300°C) erhalten.

A I 28.5 1. Analyse (Kleine Dat[illegible]

157 kg Ölreiteöl [illegible]

1) $FeSO_4 \cdot 7\,aq$

A III,

A IV,1

A IV,2

A V

A VI

A VII.1

A VII,2 [illegible] 11. Analyse (Gross [illegible])

19.7. Unverändert. 10 kg Frischöl [illegible]

20.7. Durchsatz auf [illegible]
10 kg Frischöl [illegible]

Die weitere [illegible]
[illegible] Ab[illegible]
[illegible]

21.7. Unverändert [illegible]
30 kg Frischöl (F[illegible])

22.7. Unverändert.
15 kg Frischöl [illegible]

23.7. Unverändert.

A VIII 24.7. 12. Analyse ([illegible])

25.7. Durchsatz weiter [illegible]
40 kg Frischöl [illegible]

26.7. Unverändert. 20 kg Fr[illegible]

27.7. " 50 kg [illegible]

28.7. S[illegible] durch D[illegible]
um ca. 40 at wurde[illegible]
Erhöhung des Gasdr[illegible]
[illegible] werden. Die [illegible]
[illegible] (Kein Frischöl [illegible]
die Gefahr des [illegible]
[illegible]
Fahrzeiten).

A IX 29.7. 13. Analyse (Klein [illegible])
Durchsatz [illegible]

Die [illegible]
[illegible] Vorheizer [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible] die Gesamt-[illegible]
[illegible]
Durchgehen [illegible]
[illegible]
[illegible] D[illegible]

Die Gasmengen sind auf [illegible]
Hierbei [illegible]
[illegible]
[illegible]

A I

A II

25.9. Unverändert.
26.9. "
27.9. "

B V 28.9. 22. Analyse (kleine Untersuchung)
29.9. Durchsatz erhöht auf 0 kg Kohle/h; Alle[illegible] entsprechend.

Nachdem der Versuch mit Hydrierrückstand hat, daß die Filtrierbarkeit des Anfa[illegible] keinesfalls verschlechtert (eher verbessert) wird, wenn anreichernd Anreiböl vorhanden. Noch ein Versuch mit hohem Durchsatz durchgeführt.

30.9. Unverändert.
1.10. "
2.10. "
3.10. "

B VI 4.10. 23. Analyse

Die Anreibung der Kohle wird statt mit Kreislauf mit Filtrat vorgenommen und die Abschlammdichte verändert.

Der Versuch mit hohem Durchsatz hat gezeigt, daß die Filtrationsseit etwas, wenn [illegible] nicht erheblich schlechter wird und [illegible] als bestehen betrachtet werden. Es [illegible] ein Versuch durchgeführt werden, [illegible] Anreibung durch die Anreibung mit Filtrat (65 - 70% Mittelöl) zu ersetzen. Auf diese Weise soll die Destillation erspart [illegible] Abschlammdichteführung ganz oder teilweise vermieden werden.

Kohle : Anreiböl (= Filtrat) wie 1:1,5; Kohle : Abschlamm wie 1:0,5.

5.10. Unverändert.
6.10. "
7.10. "
8.10. "
9.10. Dagestellt auf Mittelölanreibung; Kohle : Mittelöl wie 1:1, die Abschlammdichteführung bleibt [illegible]

Die Anreibung mit Filtrat führt zu einer erheblichen Verschlechterung der Filtrierbarkeit, mit welcher Feststellung der Versuch als beendet angesehen werden kann. Es wurde festgestellt, daß die Filtrierbarkeit des Anfalls [illegible] nicht von der Menge des Pastes abhängt.

834

10.10. [illegible]

11.10. "

12.10. "

13.10. Unge[illegible] auf Kontakt [illegible] Nachdem [illegible] Tage [illegible] Mit dermaler Mischbildung [illegible] Kontakt [illegible] gemessen hatte, [illegible] Doch als Versuch [illegible] Kontakt [illegible] werden, um den Einfluß des Kontaktes [illegible] die Filtrierbarkeit zu prüfen.

14.10. Unverändert. Pumpenbohrungen.

15.10. "

16.10. " . Pumpenbohrungen.

17.10. " "

B VII,1 18.10. 24. Analyse (kleine Untersuchung)

19.10. Unverändert. Pumpenbohrungen.

20.10. "

B VII,2 21.10. 25. Analyse (große Untersuchung)

Dabei Temperatur [illegible], Temperatur [illegible] Kaltgefäßen.

Zur Versuch eine [illegible]

22.10. 4 Mal ausgesalzen. Das erste Ab[illegible] schwer [illegible] Verzögerung [illegible] Die anderen [illegible] Mengen [illegible]

Auf [illegible]

Die [illegible] wie Versuch [illegible] 2100 [illegible] der Lösung Einwaage [illegible] der Ofen war sauber, [illegible] Eisen [illegible] (60 g), [illegible] [illegible] letzten Zeit [illegible] Niederschlag des Ofens [illegible] Dampfentwicklung entstanden [illegible]

Versuchsreihe 0

Versuchsanordnung

Normalen 10 Ltr.-Ofen-System, wie [illegible] vorher [illegible] reihen, mit nicht isolierten Abschnitten [illegible] Schlange und Ofen wurden [illegible]

Volumen der Vorheizschlange [illegible]

Reaktionsvolumen [illegible] Ltr.

Ofen [illegible]

Begründung: Es sollte [illegible] auf filtrierbaren [illegible] Hydrierung geprüft werden.

Versuchsverlauf

0.2 Der Ofen [illegible] auf K[illegible] Bedingungen [illegible] zurückgeführt [illegible]

15.2. Ofen unter [illegible] über Dampf [illegible] aus K 1[illegible]

16.2. Bei 22 [illegible] von 20. [illegible] Kontaktes [illegible] Wasserstoffdruck [illegible] Temperatur [illegible] A[illegible]

17. [illegible]

17.2. [illegible]

18.2. [illegible]

19.2. [illegible]

1) Sumpfphase K
2) Baar-Kohle
3) Solvay-Öl

20.2. Unverändert, 50 kg Ammoniumsulfat eingesetzt (P 1[illegible])

21.2. " 50 kg " " "

22.2. "

23.2. Gasbunsen aufgenommen aus 0,5 x [illegible] kg Kohle.
Zu bilden zur Zusammenstellung wurden, ob die Filtrationsdaten sich mit der Verringerung der Gasbunsen verbessern.

24.2. Unverändert, 47 kg Ammoniumsulfat eingesetzt (P 1[illegible])

25.2. "

0.1 26.2. 25. Analyse (kleine Überschuss)

27.2. Störung durch Stromausfall, Ofen, [illegible] Anfahrbedingungen.
10 Stunden [illegible] auf [illegible]

28.2. Wieder [illegible] neuer.

1.3. Unverändert, 50 kg Ammoniumsulfat eingesetzt (P 1[illegible])

2.3. " 47 kg " " "

3.3. " 27 kg " " "

0.2 4.3. 26. Analyse (große Überschüsse)

5.3. Unverändert.

6.3. "

7.3. "

8.3. "

9.3. Umgestellt auf Aufarbeitung [illegible] aus Brüxer Teer.
Nachdem [illegible] Kreislaufbetrieb, [illegible] Filterstörungen [illegible] der Versuch [illegible] werden. [illegible] welchen Einfluß [illegible] gegen anderen Bergteer [illegible] hat.

10.3. Unverändert, IV + [illegible] (Ofen [illegible]
Wegen verdächtigen Verzuges [illegible] Innern des Ofens abgestellt werden.

11.3. Ofen 4 Mal abgeschlammt. Ausbeuteverluste [illegible]
Mengen gut. Die Verschlammung [illegible]
050 cc) gegen 10/0 vor [illegible]
Der Ofen wurde nicht [illegible]

Versuchsreihe D

Versuchsanordnung

Normales 10 Ltr.-Ofen-System wie bei den vorhergehenden Versuchsreihen mit nicht isolierten Abscheidern und Leitungen. Volumen der (neueingebauten) Vorheizspirale 1140 cm³. Reaktionsvolumen vor dem letzten Einbau am 21.2. (Versuch Brüxer Teer) 8,5 Ltr.

Ofen 451 von 14.3. - 20.3.42

Begründung: Nachdem der Versuch im Ofen 159 (XIII Versuchsreihe) gezeigt hatte, daß die Saarkohle sich bei der ersten Stufe der Hydrierung deutlich schlechter verhält als die Ruhrkohlen, so soll jetzt zunächst noch ein Versuch mit Ruhrkohle durchgeführt und dann die drei Kohlen noch intensiver vergleichend [illegible] um die Unterschiede genau festzulegen.

Versuchsverlauf.

14.3. Ofen unter Druck 100 at, [illegible] Anlauf [illegible]
Ab 11 mV mit Einlauf F 1214 1)

15.3. Bei 22 mV umgestellt auf Kohlenöl K [illegible]
getränkt mit 1,2% $FeSO_4$ [illegible] Std. getrocknet [illegible]
+ Rücklaufmittelöl vom Ofen 451 aus Versuch [illegible] Hydrierung von K 1742 3) + 1,5 % [illegible] kohl. in Filtrat aus Abscheider [illegible] zum Brei.

Abschlammrückführung 1:0,5.

Durchsatz 5,0 kg Kohle/h.

0,5 m³ je kg Kohle.

Höchsttemperatur für die Schlange [illegible]

29,0 mV, Abscheider 30 mV.

Die Aufarbeitung erfolgt in der [illegible]

Hydrierung Öl [illegible] Kohle durch Filtration [illegible]

Behandlung des Filterrückstandes [illegible]

Filtrate in Benzin ~200°, [illegible]

200-320° und Rückstand.

16.3. Unverändert.

17.3. " [illegible] 100 % Aufarbeitung [illegible] Kohle 2A [illegible] Kohle

---

1) Steinkohlenteeröl, Siedeg. 300 [illegible]
2) Ruhrkohle Auguste-Viktoria
3) Saarkohle.

838

18.3. Unverändert. 1.200 kg Anreichöl erzeugt
(aus Ka [illegible] verschiedener Kohle)

19.3. " 60 kg Anreichöl erzeugt
(aus K [illegible] verschiedener Kohle)
[illegible] auf eigenes Rohöl [illegible]

20.3. Unverändert.

21.3. " 60 kg Anreichöl [illegible]

22.3. " 30 kg " "

23.3. " 30 kg " "

D I, 1 24.3. 20. Analyse (Kleine Ueberschwemmung)
20 kg Anreichöl erzeugt (K [illegible])

25.3. Unverändert. Die Katalysatoren [illegible]
Schwefel vorgenommen.
20 kg Frischöl erzeugt (Ka [illegible])

Die Filterleistungen der [illegible]
dieser Kohle [illegible]
daher geprüft werden, ob [illegible]
der Entgasungsbedingungen [illegible]

26.3. Unverändert. 212,5 kg Anreichöl erzeugt (K [illegible])

27.3. " 75 kg " "

D I,2 28.3. 21. Analyse (große Ueberschwemmung)

29.3. Zweite Erhöhung der Temperatur des Reaktors vom Ausgangsgrade und der Zufuhrmenge [illegible] auf 61.

Die Art der Anreichung bei der [illegible]
Hydrierung beruhigt wegen [illegible]
des Festes in einem relativ [illegible]
Eintrittsgang zum Reaktionsbereich [illegible]
Schwierigkeiten. Insbesondere ist [illegible]
schleunt pusphar und führt zu [illegible]
Diese Schwierigkeiten werden [illegible]
hauptsächlich durch Ableiten des Festen [illegible]
günstigt. Um diese zu begegnen, sollte [illegible]
vor den Pumpen stärker gekühlt werden.

Nach der Abänderung umgestellt auf Kohlenöl [illegible]
K 1242 vom 28.4.41.

Alle Bedingungen wie zuvor.

Das überraschende Ergebnis der viel besseren [illegible]
Filterleistungen bei Kohlenöl soll durch [illegible]
Gegenversuch mit anderer Kohle erhärtet [illegible]
werden.

30.3. Unverändert.

31.3. " 55 kg Anreichöl erzeugt aus dem Anreichöl-
anfall vom 14.-20.3.42.