

und stellte es sich heraus, dass dessen Gehalt in allen derselben Oxydation an gehörenden Filtraten unverändert war und stimmte mit dem unter Berücksichtigung der eingetretenen Volumveränderung während der Oxydation berechneten  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt gut überein, ebenso in den normalen, wie in den anormalen Fällen. Somit kann in der verdickten, breiigen oder festen Masse der von mir untersuchten „steifen Chargen“ eine Bindung von  $\text{CaCl}_2$ , sei es in Form von Calciumoxychlorid, sei es in anderer Form, nicht stattgefunden haben und wird wohl im Allgemeinen in keinem Falle stattfinden.

Die Zusammensetzung des festen Breies durch directe Analyse konnte in Folge der grossen Schwierigkeiten, auf welche man nothwendigerweise durch das Wesen dieser sich so rasch verändernden Masse stösst, nicht mit erwünschter Genauigkeit ermittelt werden, trotzdem mir viel Material zu Gebote stand. Behufs Befreiung der verdickten Substanz von der anhaftenden Flüssigkeit saugte ich dieselbe zwar mittels Vacuum in einem Wasserstoffstrom so stark als möglich ab und sorgte dafür, dass das Entleeren des Breies aus den dicht verschlossenen Aufbewahrungsflaschen in den Filtrirapparat, sowie später das Herausnehmen äusserst rasch geschehen, um jede Oxydation an der Luft zu vermeiden; dennoch konnte ich während des Arbeitens durch das Dunklerwerden der Substanz wahrnehmen, dass ich einer Oxydation nicht ganz vorgebeugt habe. Ausserdem musste ich ja von einem Waschen des abgesaugten Breies absehen, um nicht dabei womöglich einen Theil des gebundenen Kalkes in Lösung zu bringen. An dem ungewaschenen Brei blieb aber wiederum viel Chlorcalcium haften, wodurch die genaue Feststellung des richtigen Kalkgehaltes der verdickten Substanz, auf den es ja ankam, nothwendigerweise beeinträchtigt wurde, trotzdem ich von einer Correctur, dem ermittelten Chlorgehalte entsprechend, nicht Abstand genommen haben.

In Folge dessen kann aus den erhaltenen Werthen vieler Analysen eine einheitliche Formel für die „verkittende“ Substanz der „steifen Chargen“ dennoch nicht abgeleitet werden und muss ich mich begnügen, so lange es mir nicht gelingen wird, die betreffende Verbindung direct auf synthetischem Wege rein darzustellen, folgende Zusammensetzung für den wasserfreien Zustand als wahrscheinlich anzuführen:

41,64 Proc.  $\text{MnO}$ , 25,51 Proc.  $\text{MnO}_2$ , 32,85 Proc.  $\text{CaO}$ , was einer Molecularzusammensetzung von 2  $\text{MnO}$ , 1  $\text{MnO}_2$ , 2  $\text{CaO}$  [ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 2  $\text{CaO}$ ] entsprechen würde.

## Zusammensetzung und Brennwerth chinesischer Steinkohlenproben.

Von

C. Haeussermann und Wilh. Naschold.

Wiewohl bereits von mehreren Seiten Mittheilungen über die Zusammensetzung chinesischer Steinkohlen gemacht worden sind<sup>1)</sup>, so erscheint es doch im Hinblick auf die Unvollständigkeit der vorliegenden Angaben nicht überflüssig, auch die neuerdings von uns ausgeführten Analysen einer Anzahl aus China stammender Steinkohlenproben zu veröffentlichen, zumal da wir in einzelnen Fällen die chemische Untersuchung durch die directe Brennwerthbestimmung ergänzt haben.

Die betreffenden Kohlenproben verdanken wir der Gefälligkeit des Herrn Regierungsbaumeisters G. Baur aus Stuttgart, welcher während der Jahre 1890 bis 1893 im Auftrag der Firma Fr. Krupp in Essen einen Theil von China bereiste und die Muster mit wenigen Ausnahmen an den Grubenorten selbst gesammelt hat.

Die meisten derselben entstammen der kohlen- und eisenerzreichen Provinz Shansi; daneben sind auch solche aus den Provinzen Honan, Hunan und Tshili oder Chili vertreten.

Die Proben, 22 an der Zahl, sind mit den Nummern 1 bis 17 und 24 bis 28 bezeichnet, und ist in der nachstehenden Zusammenstellung der Grubenort sowie die Lage des letzteren näher angegeben. Ausserdem ist auch die dortige Verwendungsweise angegedeutet, soweit sie uns bekannt wurde.

- |  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. Li-feng bei Tsching-hua, Prov. Honan.   | } Ausge-<br>suchte<br>Stücke. |
| 2. Ebendaher.  |                               |
| 3. Shen-hou, Prov. Honan.  |                               |
| 4. Tai-chic bei Chi-chou-fu, Prov. Shansi.   |                               |
| 5. Tsing-yuan-hsien, Prov. Shansi.   |                               |
| 6. Li-chuän bei Pa-kung-chêñ, K'ao-ping-hsien, Prov. Shansi.                                     |                               |
| 7. Chi-hua-hsien, Pao-ching-fu, Prov. Hunan, dient als Schmiedekohle.                            |                               |
| 8. Lao-lung-K'on bei Pao-ching-fu, Prov. Hunan, dient zum Silberschmelzen.                       |                               |
| 9. Heng-chou-fu, Prov. Hunan. Wird in Hankow als Hausbrand benutzt.                              |                               |
| 10. Yung-ch'ou-fu, Prov. Hunan.  |                               |
| 11. Hsin-lung-K'on, Pao-ching-fu, Prov. Hunan. Wird zum Schmelzen von Silber und Bronze benutzt. |                               |
| 12. Ch'i-ling bei Chi-chon-fu, Prov. Shansi.   |                               |
| 13. Yao-tze-h'ou bei Yin-ch'eng, K'ao-ping-hsien, Prov. Shansi.                                  |                               |

<sup>1)</sup> Pumpelly, Geological Researches in China, Mongolia and Japan. 1886 p. 123.

Freiherr von Richthofen: China, II. Band, C. 1882 S. 783.

*Tabelle 1*

Laufende No.	100 Theile der Probe enthalten:						Umgerechnet auf wasser- und aschenfreie Substanz				Charakter	
	Hygro- skopisches H <sub>2</sub> O	C	H	Asche	O + S + N (Rest)	Koks flüchtige Be- stand- theile	wasser- und aschen- freie Sub- stanz	C	H	O + S + N (Rest)	Flüch- tige Be- stand- theile	
1	—	80,6	2,47	—	—	—	—	—	—	—	Vergl. No. 2.	
		82,02	2,5			96,05						
2	0,9	82,4	2,3	10,6	4,8	3,95	88,5	92,9	2,6	4,5	3,45	Sandkohle.
		82,2	2,4			12,2						
3	0,9	79,2	3,0	9,6	8,2	87,8	89,5	88,5	3,24	8,26	12,7	Sinterkohle.
						4,0						
4	1,0	85,7	2,5	8,1	3,7	96,0	90,9	94,3	2,64	3,06	3,3	Sandkohle.
		85,72	4,4			N = 0,98						
5	0,8	85,7	4,3	4,8		S = 0,51	87,4	90,8	4,5	4,69	12,5	Backende Sinterkohle. Heizwerthbest. ausgeführt.
		85,7	4,35			O = 3,66	12,6	94,4				
6	1,6	66,86	2,65									
		66,57	2,77	24,0	6,6		74,4	89,7	3,4	6,9	—	
7	1,2	80,17	4,32	7,5	8,0	85,1	91,3	87,8	4,57	7,63	15,0	Backende Sinterkohle.
		89,84	2,32			14,9						
8	2,0	89,80	2,44	2,9		N = 0,72	96,45	94,45	2,28	3,27	1,65	Sandkohle. Heizwerthbest. ausgeführt.
		89,82	2,38			S = 0,24	3,55	95,1				
9	2,2	77,64	2,67	14,0	5,7	93,3	88,8	92,65	2,9	4,45	4,7	Sandkohle.
		60,3	4,43			6,1						
10	1,85	60,7	4,36	20,0	15,1	63,3	78,15	77,41	5,37	17,22	44,6	Backkohle.
		60,5	4,40			36,7						
11	2,0	87,93	2,47	4,2	5,4	95,5	93,8	93,75	2,4	3,87	2,88	Sandkohle.
		78,0	2,72			4,5						
12	1,8	77,7	2,73	15,0	4,42	93,6	88,2	93,57	3,04	3,39	5,77	Sandkohle.
		77,85	2,73			6,4						
13	1,0	83,07										
		83,6	3,8	7,4	5,46	93,3	91,6	90,95	4,05	5,0	6,22	Sinternde Sandkohle.
		83,34				6,7						
14	0,6	51,6	2,46									
		52,5	3,04	34,2	10,55	84,6	65,2	80,5	4,1	15,3	22,7	Backkohle.
		52,5	2,75			15,4						
15	1,0	84,8	3,59									
		85,6	3,51	5,8	5,45	93,3	93,2	91,4	3,69	4,89	6,1	Sandkohle.
		85,2	3,55			6,7						
16	1,55	3,44										
		86,18	3,42	4,4	N = 1,08	93,2	94,05	91,63	3,47	4,9	5,6	Sandkohle. Heizwerthbest. ausgeführt.
		3,43			S = 0,8	6,8						
		76,7	4,34									
17	0,64	76,0	4,34	11,1	8,21	83,9	88,26	86,5	4,9	8,6	17,5	Backende Sinterkohle.
		76,35	4,34			16,1						
24	1,8	72,8	2,75									
		73,3	2,63	16,9	7,35	96,4	81,3	89,85	3,09	7,07	2,3	Sandkohle.
		73,05	2,7			3,6						
25	0,7	78,5	3,4	12,1	6,0	91,2	87,2	90,0	3,8	6,2	9,3	Sandkohle, ganz schwach sinternd.
		82,32	5,04			8,8						
26	0,57	82,8	4,95	3,82	N = 1,19	72,85	95,61	86,35	5,16	8,49	27,8	Backkohle. Heizwerthbest. ausgeführt.
		82,56	5,00		S = 0,5	27,15						
		5,00			O = 6,93							
27	0,6	67,9	4,3	19,2	8,6	72,0	80,2	84,7	5,2	10,1	35,0	Backkohle.
		79,25	4,7			28,0						
28	0,75	79,5	4,5	7,7	8,32	73,4	91,55	86,7	4,94	8,35	28,24	Backkohle.
		79,88	4,6			26,6						

14. Shen-hou bei Hsiang-shien, Prov. Honan.
15. Hu-i-h'on bei Shi-pa-tsui, Ping-ting-ch'on, Prov. Shansi.
16. Kua-ton-k'u bei Lo-ping-hsien, Prov. Shansi.
17. Hsiang-yüan, Prov. Shansi.
24. Shi-men-tsai bei Shan-hai-kuan, Prov. Thsili, sog. li-chá (stehende Kohle).
25. Ebendaher, sog. ming-chá (Glanzkohle).
26. Tang-shan. Zeche der Chinese Mining and Engineering Co. Flötz No. 5.
27. Ebendaher. Flötz No. 8.
28. Ebendaher. Flötz No. 9 (mächtigstes Flötz).

Zum Zwecke der Ermittlung der Zusammensetzung der Kohlen wurden das hygroskopische Wasser und die Asche<sup>2)</sup>, sowie der Kohlenstoff und der Wasserstoff<sup>3)</sup> direct bestimmt, während Sauerstoff + Schwefel + Stickstoff zusammen als Rest zu 100

für Kohlensubstanz sind in Tabelle 2 eingetragen, in welche außerdem der leichteren Übersicht wegen einige Daten aus Tabelle 1 aufgenommen wurden.

Aus den vorstehenden Zahlen haben wir zunächst den Heizwerth der Kohlen pro 1 k in Wärmeeinheiten nach der Dulong'schen Regel

$$p = \frac{8080 C + 34500 H \text{ disp.}}{100}$$

abgeleitet und dann weiterhin die Verbrennungswärme auch direct auf calorimetrischem Weg ermittelt, wobei wir uns der Berthelot-Mahler'schen Bombe bedienten. Die Anzahl der auf die eine wie auf die andere Weise gefundenen Wärmeeinheiten ist in Tabelle 3 mitgetheilt, aus welcher

Tabelle 2.

Laufende Nummer der Probe	Ilygroskopisches H <sub>2</sub> O	Procentgehalt an:						Auf wasser- u. aschenfreies Material reducire Kohlensubstanz	Procentgehalt an H <sub>2</sub> O	Disponibler H	Auf wasser- und aschenfreie Substanz berechneter Procentgehalt an:								
		C	H	N	S	Asche	O				Gesamt	Chemisch gebunden	C	H	N	S	O		
5	0,8	85,7	4,35	0,98	0,51	4,8	3,66	94,4	4,14	3,34	3,89	90,8	4,51	1,04	0,54	3,11	12,5	4,12	3,54
8	2,0	89,8	2,38	0,72	0,24	2,9	3,94	95,1	4,43	2,43	1,39	94,45	2,28	0,76	0,25	2,26	1,65	1,99	2,55
16	1,55	86,2	3,43	1,08	0,8	4,4	4,11	94,05	4,62	3,07	2,92	91,63	3,47	1,15	0,85	2,9	5,6	3,1	3,26
17	0,64	76,3	4,34	0,86	—	11,1	7,35	88,26	8,27	7,63	3,42	86,5	4,9	0,97	—	7,63	17,5	3,87	8,65
26	0,57	82,5	5,0	1,19	0,5	3,82	6,93	95,6	7,83	7,26	4,13	86,35	5,16	1,24	0,52	6,73	27,8	4,32	7,6

angenommen wurden. Die so erhaltenen Werthe wurden weiterhin auf wasser- und aschenfreie Substanz umgerechnet und ist außerdem die Koksausbeute, sowie der Gehalt an flüchtigen Bestandtheilen festgestellt worden. Im Anschluss hieran wurde auch der Charakter der Kohle (Gattung) auf Grund der Verkokungsprobe angegeben.

Die Resultate der Untersuchung der einzelnen Proben sind in vorstehender Tabelle 1 zusammengestellt.

Die untersuchten Kohlen sind überwiegend anthracitischer Natur; die Eigenschaft, stark zu backen, zeigen nur wenige Proben.

Zur Heizwerthbestimmung wechselten wir die Nummern 5, 8, 16, 17 und 26 aus, deren Schwefel- und Stickstoffgehalt nach Eschka bez. Kjeldahl ermittelt wurde. Aus den so vervollständigten Analysen liess sich dann der Gehalt an „chemisch gebundenem“ Wasser, an Gesamtwasser, sowie an disponiblem Wasserstoff berechnen. Die betreffenden Werthe für Rohkohle und

auch die Differenz zwischen dem direct gefundenen und dem berechneten Werth in Procenten des ersten zu entnehmen ist.

Tabelle 3.

Laufende Nummer der Probe	Heizwerth berechnet nach der Dulong'schen Regel	Heizwerth, calorimetrisch ermittelt	Differenz Proc.
5	8267	8230	— 0,45
8	7909	7856	— 0,7
16	7970	8121	+ 1,9
17	7349	7507	+ 2,1
26	8096	8438	+ 4,0

In Übereinstimmung mit den Angaben anderer Experimentatoren sprechen auch unsere Beobachtungen für die Brauchbarkeit der Dulong'schen Regel zur Berechnung des Heizwerthes von Steinkohlen für technische Zwecke. Soviel sich aus den vorliegenden Zahlen entnehmen lässt, ist auf die Grösse der Differenz zwischen dem gefundenen und zwischen dem berechneten Werth im Wesentlichen der Gehalt der Kohle an „chemisch gebundenem Wasser“ einerseits und an disponiblem Wasserstoff andererseits von Einfluss und steht diese Beobachtung durchaus im Einklang mit den herrschenden thermochimischen Anschauungen.

<sup>2)</sup> Wasser und Asche wurden nach Lunge's Taschenbuch für Soda-fabrikation (II. Aufl. S. 101) bestimmt.

<sup>3)</sup> Die Verbrennungen wurden mit einzelnen Ausnahmen doppelt (im Schiffchen) ausgeführt.