

ANWENDUNG DER DIFFERENTIAL-THERMISCHEN
UND DER THERMOGRAVIMETRISCHEN ANALYSE
ZUR UNTERSUCHUNG DER KOKSBILDUNG
BEI ORGANISCHEN MODELLVERBINDUNGEN

D. RUSTSCHEV

Chemisch-Technologisches Institut, Sofia-56-Darweniza, Bulgarien

(Eingegangen am 15. April 1970)

It has been stated on the basis of differential thermoanalytical and thermogravimetric studies on 12 organic compounds that a relatively small amount of coke residue is obtained from paraffin and aromatic hydrocarbons that sublime before the beginning of thermal decomposition. Heterocyclic compounds containing oxygen and nitrogen such as Brazan and Carbasol form a non-volatile solid phase containing hydroaromatic products rich in carbon due to polymerization and condensation processes. High molecular weight, high melting and high boiling aromatic compounds such as Truxen and Difluorenyl exhibit exothermal polymerization and polycondensation reactions before thermal decomposition and evaporation. From these compounds a great amount of solid, non-volatile residue is obtained.

Die vielfachen Versuche, welche in der Vergangenheit und besonders in den letzten Jahren durchgeführt wurden, um die differential-thermische und die thermogravimetrische Analyse zur Aufklärung des Mechanismus des Backens und der Koksbildung bei Kohle anzuwenden, führten bisher zu keinem wesentlichen Ergebnis [1–14]. Zur Untersuchung dieser Prozesse ist es notwendig, einfachere organische Modellverbindungen heranzuziehen. Bei der Thermolyse solcher Verbindungen werden Harze, Asphaltene und Karboide erhalten. Tilitschev [15] untersuchte eingehend die Kinetik der Bildung von Karboiden bei der thermischen Zersetzung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe. Er teilte diese nach abnehmender Neigung zur Koksbildung in sieben Gruppen ein, ausgehend von den ungesättigten Verbindungen vom Inden-Typ, bis zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne Seitenketten, wie Naphthalin oder Phenathren (Tab. 1).

Nach Brooks [16] und Kinney [17] bildet sich beim thermischen Abbau des Anthracens 9,9' Bianthryl, das sich in Bisanthren umwandelt. Lewis und Edstrom [18] unterwarfen verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe (Acenaphthylen usw.) einer differential-thermischen Analyse. Dieselbe Verbindung untersuchte auch Ruland [19], der ein Schema der dabei möglichen Verkokungsreaktionen aufstellte. Müller [20] verglich die thermischen Effekte bei der Depolymerisation und Polymerisation des Acenaphthylens und stellte fest, daß der Effekt bei der ersteren wesentlich geringer ist als bei der zweiten (Abb. 1). Er bewies, daß zur Depolymerisation weniger Energie nötig ist, da dieselbe vor sich geht, ohne bis zum Ausgangs-Monomer zu gelangen. Müller fand, daß die Bildung von Biace-

Tabelle 1

Kinetik der gebildeten Karboide bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen

Gruppe	Art der Kohlenwasserstoffe	Nötige Zeit zur Bildung von 1% Karboiden bei 450°, Minuten
I	Inden	16
II	Acenaphthen	36
	Anthracen	61
	Dibenzyl	66
III	Olefine	~ 100
IV	Paraffine (C ₂₅ H ₅₂)	144
V	α-Methylnaphthalin	400
VI	Dekalin	1 650
VII	Diphenylen	189 000
	Naphthalin	670 000

naphthyliden und das teilweise Hydrieren, welches unter Abgabe von Wärme geschieht, zu einer wesentlichen Verringerung der endothermischen Spitze der Depolymerisation führt. Besonders interessant ist der schwächere, jedoch deutliche exothermische Effekt bei 600°. Nach Müllers Ansicht wird dieser durch die frei-

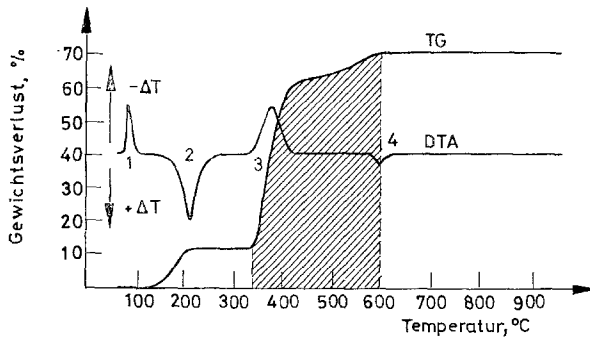


Abb. 1. DTA- und TG-Kurven von Acenaphthylen [20]

werdende Kristallisationswärme verursacht. Berkowitz [21] führte die differentialthermische Analyse des Truxens durch und verglich das erhaltene Thermogramm mit dem der Kohle; er gab jedoch keinerlei Aufschlüsse über den Charakter der Prozesse bei der thermischen Zersetzung.

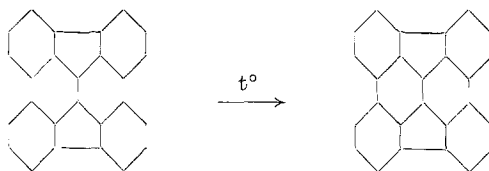
Arbeitsmethode

Zur Untersuchung der Prozesse, welche bei der Koksbildung vor sich gehen, wurden differential-thermische und thermogravimetrische Experimente an 12 organischen Modellverbindungen durchgeführt, die in der Mehrzahl aus Steinkohlenteer isoliert wurden. In Tab. 2 sind ihre Formeln und einige ihrer physikalischen Konstanten angegeben (Molekulargewicht, Schmelz- und Siedetemperatur). Bei diesen Versuchen wurde eine von der Firma Netzsch hergestellte Apparatur verwendet. Es wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $7.5^{\circ}/\text{min}$ gearbeitet, welche mit Hilfe eines Temperatur-Steuergerätes (406 D. R. P. 1,197,536 – geliefert von derselben Firma) konstant gehalten wurde. Um das Thermo-Element (Platin-Platin/Rhodium) zu schützen und ein entsprechendes Medium zur Übertragung des Wärmeeffekts zu sichern (und zwar auch nach der Zersetzung und nach dem Entweichen des größeren Teiles der ungefähr 0.4 g betragenden Probe von organischen Verbindungen), waren sie vorher mit Kaolin, benutzt als inertes Etalon, im Verhältnis 1 : 4 vermischt worden.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen machten es möglich, das Gewicht der Koksrückstände der thermischen Zersetzung der verwendeten organischen Modellverbindungen bis zu 800° (sogenannte Koksanzahl) und die zur Bildung von 1% Koks nötige Zeit beim Erhitzen bis zu dieser Temperatur, mit einer Geschwindigkeit von $7.5^{\circ}/\text{min}$, zu bestimmen.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Die erhaltenen Versuchsergebnisse (Tab. 2) zeigen, daß bei der thermischen Zersetzung von Truxen und Difluorenyl die größte Menge von Koks gebildet wird (71.1 bzw. 17.48%). Diese organischen Verbindungen bilden ein kondensiertes System von aromatischen Kernen oder können leicht in solche verwandelt werden, nach dem von Zander [22] vorgeschlagenen Schema:



Deshalb beträgt die Zeit zur Bildung von 1% Koks bei Truxen nur 1.5 Minuten und bei Fluorenyl 6.0 Minuten. Verhältnismäßig rasch verläuft die Koksbildung auch bei Chrysen, Pyren und Brasan, welche ebenfalls ähnliche kondensierte aromatische Systeme bilden. Zur Bildung von 1% Koks sind unter den gegebenen Verhältnissen bei den genannten Verbindungen 26.3, 27.3 bzw. 51.5 Minuten nötig. Die thermische Zersetzung von η -Dokosan, 2,6-Dimethylnaphthalin, *o*-Phenylphenol und 2-Hydroxy-4-Methylhydrochinolin unterscheidet sich grundlegend von jener der besprochenen Verbindungen. Ihre Koksanzahlen sind außerordentlich niedrig – von Spuren bis 0.110% – während die nötige Zeit zur

Tabelle 2

Physikalische Konstanten und Koksbildungsfähigkeit
der verwendeten organischen Verbindungen


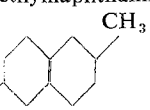


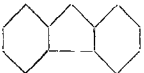

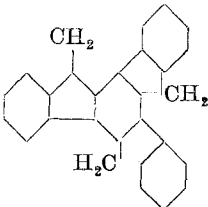
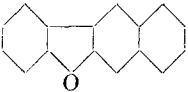
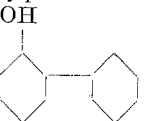
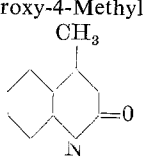
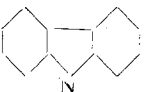
Nummer, Benennung u. Formel	Molekulargewicht	Schmelztemp. °C	Siedetemp. °C	Kokszahl %	Nötige Zeit zur Bildung v. 1% Koks, Minuten
1. η -Dokosan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$	310.61	44.9	380	0.092	1177
2. Naphthalin 	128.18	80	218	0.110	963
3. 2,6-Dimethylnaphthalin CH_3 	156	111	262	0.031	3419
4. Fluoren H_3C 	166	116	297.9	0.192	552
5. Difuorenyl 	330.43	249	ca. 500	17.485	6
6. Pyren 	202.24	150	394	3.903	27.2
7. Chrysen 	228	255	441	4.025	26.3
8. Truxen 	342	369	über 550	71.063	1.5

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nummer, Benennung u. Formel	Molekulargewicht	Schmelztemp. °C	Siedetemp. °C	Kokszahl %	Nötige Zeit zur Bildung v. 1% Koks, Minuten
9. Brasan 	218.24	205	395	2.064	51.5
10. o-Phenylphenol 	170.2	59	285.7	Spuren	unendlich
11. 2-Hydroxy-4-Methylchinolin 	159.18	240	390	0.038	2790
12. Carbazol 	167.21	245	353	0.985	108

Bildung von 1% Koks sich von 963 Minuten (bei Naphthalin) bis unendlich (bei Phenylphenol) bewegt. Das Verhalten der besprochenen Verbindungen ist erklärlich, wenn man ihre Struktur und ihre physikalischen Eigenschaften in Betracht zieht. Bei dem normalen Paraffin-Kohlenwasserstoff η -Dokosan verläuft der thermische Abbau unter Kettenspaltung und Bildung von neuen Paraffin- und teilweise Olefin-Kohlenwasserstoffen mit niedriger Kohlenstoffzahl und Freisetzung von Wasserstoff. Als Resultat der Polymerisation der Olefin- und Diolefin-Kohlenwasserstoffe kann man Naphthen- und aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten, die später hochkondensierte aromatische Verbindungen und Koks ergeben. Die letzteren Prozesse verlaufen jedoch in sehr geringem Ausmaß, und daher beträgt die Ausbeute an Koks bei η -Dokosan nur 0.093%, während zur Bildung von 1% Koks 1177 Minuten notwendig sind.

Die niedrigen Kokszahlen bei Naphthalin und 2,6-Dimethylnaphthalin (0.110 bzw. 0.031%) und der langsame Verlauf der Koksbildung (1%, 963 bzw. 3419 Minuten) sind wahrscheinlich durch die Sublimation eines beträchtlichen Teiles dieser Verbindungen noch vor Beginn der thermischen Zersetzung und des damit verbundenen Vorganges der Koksbildung verursacht.

Was das o-Phenylphenol und das 2-Hydroxy-4-Methylchinolin anbelangt, können ihre niedrigen Kokszahlen (Spuren bzw. 0.038%) und die außerordentlich langsame Koksbildung ebenfalls auf Sublimation beruhen. Die Heteroatome können für die niedrige Koksausbeute nicht verantwortlich sein, da bei Carbazol

und Brasan die Koksbildung normal verläuft, ebenso wie bei den übrigen Modellverbindungen von ähnlichem Aromatisierungsgrad, welche kein Sauerstoff- oder Stickstoff-Heteroatom besitzen.

In den Abb. 2–10 sind einige differential-thermische und thermogravimetrische Kurven der Modellverbindungen dargestellt, die einen tieferen Einblick in

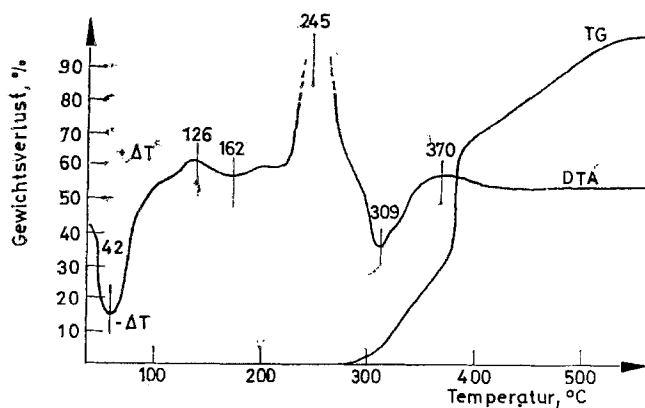


Abb. 2. DTA- und TG-Kurven von η -Dokosan

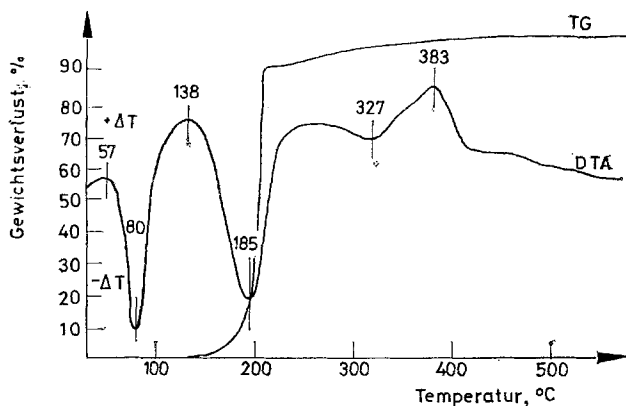


Abb. 3. DTA- und TG-Kurven von Naphthalin

den Mechanismus ihrer thermischen Zersetzung und der Koksbildung vermitteln. Recht interessante Schlüsse lassen sich beim Vergleich der Kurven von η -Dokosan mit denen von Naphthalin (Abb. 2 und 3) ziehen. Die differential-thermischen Kurven beginnen bei beiden Verbindungen mit einem endothermischen Effekt (Maximum bei 42 bzw. 80°), der den Schmelzprozeß anzeigt. Charakteristisch für η -Dokosan ist der darauffolgende exothermische Effekt mit dem Maximum

bei 245°, während die Gewichtsabnahme der Probe infolge von Verdampfung und thermischer Zersetzung erst bei 290° beginnt und zum Auftreten des darauffolgenden endothermischen Effekts mit einem Maximum bei 309° führt. Besonders intensiv vermindert sich das Gewicht von η -Dokosan von 380 bis 390°, wobei bis 600° nur 0.092% festen Rückstandes zurückbleiben. Die bei 160° beginnende Sublimation des Naphthalins verläuft mit besonders hoher Geschwindigkeit zwischen 190 und 210° und bedingt den endothermischen Effekt mit dem Maximum bei 195°. Es ist zu bemerken, daß bis 210° die Probe ungefähr 90% ihres Gewichtes verliert. Dies ist auf Sublimation zurückzuführen, da die Siedetemperatur des Naphthalins 218° beträgt. Bei 400° ist die Menge des festen Rückstandes nur 1% und die Koksanzahl bei 800° beträgt 0.110%.

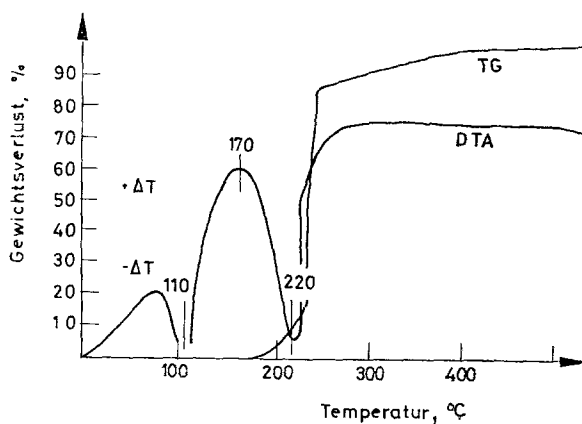


Abb. 4. DTA- und TG-Kurven von 2,6-Dimethylnaphthalin

Bei 2,6-Dimethylnaphthalin (Abb. 4) sind die Prozesse denen des Naphthalins ähnlich. Der endothermische Effekt bei 110° beruht auf dem Schmelzen, der bei 220° auf Sublimation, die bei ungefähr 180° beginnt. Der Rückstand beträgt bei 240° 14%, die Koksanzahl 0.031%. d. h. sie ist ungefähr dreimal kleiner als beim Naphthalin.

Nicht minder interessante Rückschlüsse auf die Koksbildungsprozesse sind durch Vergleich der differential-thermischen und thermogravimetrischen Kurven von Fluoren und Difluorenyl (Abb. 5 und 6) zu ziehen. Die Kurven des Fluorens weichen nicht wesentlich von denen des Naphthalins und des 2,6-Dimethylnaphthalins ab. Bei Difluorenyl ist das Bild anders. Der endothermische Effekt des Schmelzens zeigt sich mit seinem Maximum bei 233°, d. h. wesentlich unter der Schmelztemperatur dieser Verbindung (249°), da zugleich mit dem Schmelzen die exothermische Polymerisations- und Kondensationsprozesse beginnen, welche es der "versteckten Schmelzwärme" nicht erlauben, sich genau bei 249° zu melden und den gewaltigen exothermischen Effekt bedingen, welcher den endo-

thermischen verschlingt. Das Maximum dieses exothermischen Effekts liegt bei 308° , während die Gewichtsabnahme der Probe nach 310° beginnt. Das schließt den Ablauf anderer exothermischer Prozesse aus, wie z. B. Oxydation usw. Bis zur Siedetemperatur (500°) verliert Difluorenyl 68% seines Gewichtes und seine

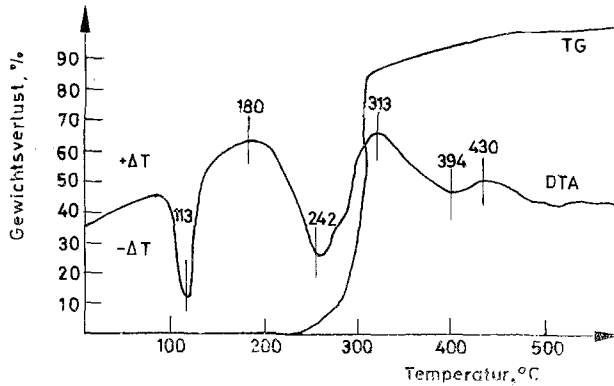


Abb. 5. DTA- und TG-Kurven von Fluoren

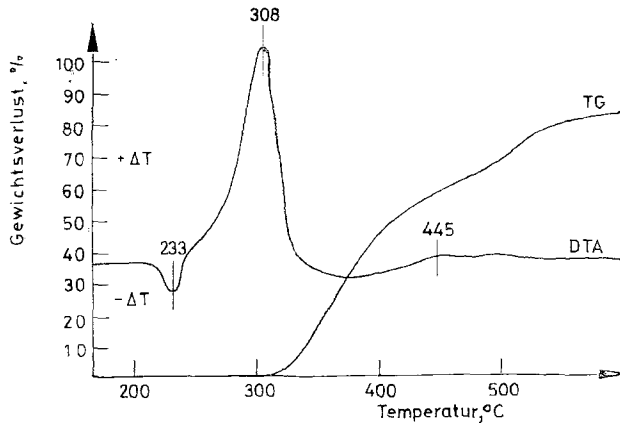


Abb. 6. DTA- und TG-Kurven von Difluorenyl

Kokszahl ist eine der höchsten, nämlich 17,48%. Es ist nicht unwichtig, zu bemerken, daß im Temperaturintervall über 400° ein exo- oder endothermischer Effekt fehlt, wenn die Koksbildung aus zerfallenden Pyrolyseprodukten des Difluorenyls erfolgt.

Beim Pyren (Abb. 7) beginnt die mit Gewichtsverlust verbundene Zersetzung nach 300° und führt zum Auftreten des endothermischen Effektes mit dem Maximum bei 340° . Bis zu 380° entweichen 84% des Probengewichtes in Form von Dampf-Gas-Produkten. Die übrigen 16% von festen, nicht flüchtigen Bestand-

teilen ergeben 3.90% Koks, dessen Bildung unter Auftreten von exo- und endothermischen Effekten bei 388 bzw. 415° verläuft.

Bei der differential-thermischen Kurve von Chrysen (Abb. 8) beobachtet man ebenfalls einen exothermischen Effekt mit dem Maximum bei 414°, d. h. in jenem Intervall, in welchem sich die feste Phase des Halbkokes aus den zerfallenden

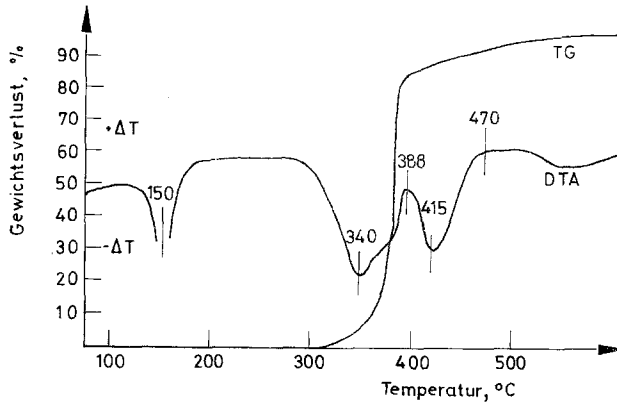


Abb. 7. DTA- und TG-Kurven von Pyren

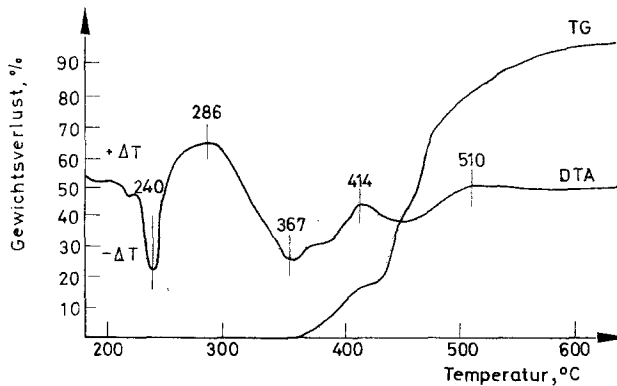


Abb. 8. DTA- und TG-Kurven von Chrysen

pyrolytischen Zersetzungsprodukten bildet. Diesem peak entspricht ein Plateau auf der thermogravimetrischen Kurve, das wahrscheinlich auf der Dominanz von Polymerisations- und Kondensationsprozessen gegenüber den Zerfallsprozessen in diesem Temperaturintervall beruht.

Das Truxen, welches von allen untersuchten Modellverbindungen das größte Molekulargewicht (342), die höchste Schmelztemperatur (369–370°) und Siedetemperatur (über 550°) aufweist, steht mit seinem kondensierbaren Gitter der Kohle am nächsten. Seine differential-thermische Kurve (Abb. 9) zeigt einen

gewaltigen exothermischen Effekt mit dem Maximum bei 288°, während die Gewichtsveränderung erst nach 435° beginnt. Bei Truxen wird die große Rolle, welche die im Intervall von ungefähr 200 bis gegen 430° vor sich gehenden, exothermischen Polymerisations- und Polykondensationsprozesse spielen, noch

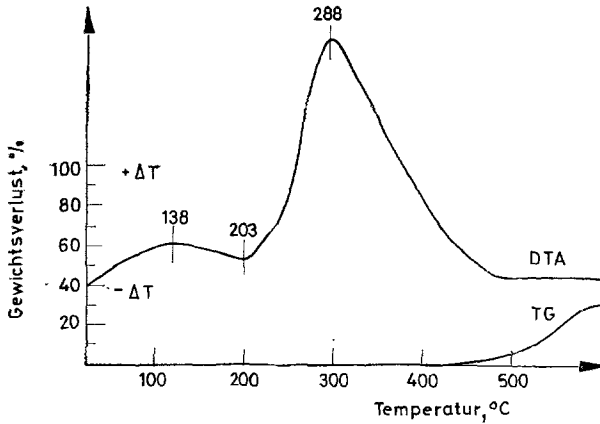


Abb. 9. DTA- und TG-Kurven von Truxen

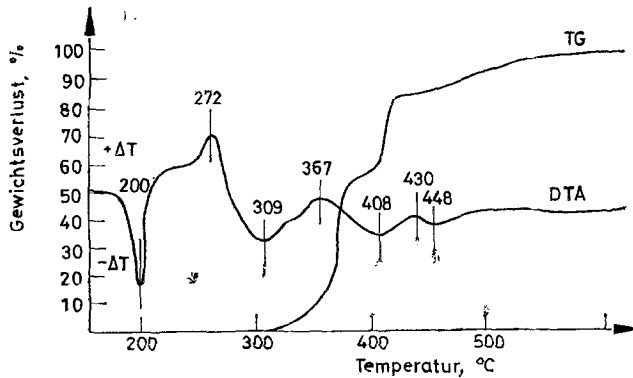


Abb. 10. DTA- und TG-Kurven von Brasan

deutlicher, als beim Difluorenyl. In diesem Temperaturintervall gibt es bei Brasan (Abb. 10) zwei exothermische Effekte mit Maxima bei 272 und 367°. Wenig unter 400° beobachtet man auf der thermogravimetrischen Kurve ein kurzes Aufhören der Gewichtsabnahme. Die Menge des festen Rückstandes beträgt hier 45%. Von 410 bis 420° nimmt das Gewicht stark ab und das feste Polymerisationsprodukt erreicht 16%, wobei es sich schon bei 600° in 2% Koksrückstand verwandelt.

Die thermogravimetrische Kurve des o-Phenylphenols und des 2-Hydroxy-4-Methylchinolins zeigen tatsächlich, daß im Intervall von 210 bis 270° bzw. 175

bis 230° eine beträchtliche Sublimation vor sich geht, wobei von den Proben kaum 12 bis 16% übrig bleiben. Schon bei 550° verdampft und zersetzt sich das o-Phenylphenol vollkommen, wobei nur Spuren von festen Rückständen bleiben. Die Koksanzahl von 2-Hydroxy-4-Methylchinolin ist ebenfalls eine der niedrigsten (0.038%). Auch das Carbazol sublimiert intensiv, gibt aber dessenungeachtet eine erhebliche Menge von festem kondensiertem Rückstand (Koksanzahl 0.985%).

Schlußfolgerung

Aus den Paraffin-Kohlenwasserstoffen sowie aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche vor der thermischen Zersetzung sublimieren, erhält man recht kleine Mengen von Koksrückständen. Die heterocyclischen aromatischen Verbindungen, welche Sauerstoff und Stickstoff enthalten, beteiligen sich normalerweise an den Polymerisations- und Kondensationsprozessen, welche zur Bildung der festen Phase von kohlenstoffreichen, nicht flüchtigen, hocharomatischen Produkten führen.

Der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand ist mit dem Auftreten eines endothermischen Effektes verbunden, dessen Maximum nahezu gleich der Schmelztemperatur der entsprechenden organischen Modellverbindung ist. Wegen des Ablaufes von exothermischen Polymerisations- und Kondensationsprozessen verschiebt sich manchmal der endothermische Effekt der "versteckten Wärme" des Schmelzens zu niedrigeren Temperaturen hin.

Bei den hochmolekularen, bei hohen Temperaturen schwer schmelzbaren und schwer siedenden aromatischen Verbindungen, wie Truxen und Difluorenyl, spielen sich noch vor ihrer mit Gewichtsverlust einhergehenden, thermischen Zersetzung und Verdampfung, intensive exothermische Polymerisations- und Polykondensationsprozesse ab, welche zur Bildung eines charakteristischen exothermischen Effektes mit Maxima bei 288 bzw. 208° führen. Aus diesen Verbindungen erhält man große Mengen von festem, nicht flüchtigem, kondensiertem Rückstand (Koksanzahl 71.06 bzw. 17.48%). Im Temperaturintervall über 400°, in welchem die Bildung der festen Phase des Koksrückstandes aus pyrolytischen Zersetzungsprodukten vor sich geht, fehlen bei einigen Modellverbindungen (Difluorenyl, Chrysen und Carbazol) erhebliche endo- und exothermische Effekte, während bei anderen (Pyren und Brasan) solche zu beobachten sind.

*

Den experimentellen Teil dieser Arbeit führte der Verfasser im Engler-Bunte Institut der T. U. Karlsruhe durch. Er dankt Herrn Prof. Dr. H. Pichler für die Leitung und der A. Humboldt Stiftung für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Literatur

1. H. HOLLINGS und J. COBB, *J. Gas Lightning* 126 (1914) 922; *Gas World* 60 (1915) 872.
2. B. K. KLIMOV, *Sb. Khimya i genezis tverdykh goryuchikh iskopaemikh* Izd., A. N. USSR (1953) DAN, 42 (1953) 5.
3. KH. A. ISKHAKOV, *Koks i khimya*, 10 (1965) 25.

4. J. BREGER und W. WHITEHEAD, *Fuel*, 3 (1951) 472.
5. H. D. GLASS, *Economic Geology*, 49 (1954) 294.
6. P. I. KANAVETS und Mitarb., *Trudi JGJ AN USSR* 22 (1963) 325.
7. D. D. RUSTSCHEV, *Chim. Anal. (Paris)*, 43 (1961) 325.
8. M. F. KESSLER und H. ROMOVASKOVA, *Fuel*, 41 (1961) 16.
9. H. LUTHER und S. TRAUSTER, *Brennstoff-Chemie*, 44 (1963) 67.
10. D. BEDSON und W. TUPPER, *Economic Geology*, 52 (1957) 818.
11. E. AUDIBER, *Fuel*, 5 (1926) 229; *Rev. Industr. Min.*, (1926) 115.
12. M. WELTNER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 21 (1959) 1.
13. H. LUTHER, O. ABEL, U. KETT und K. TREANKNER, *Brennstoff-Chemie*, 41 (1960) 251.
14. O. ABEL und H. LUTHER, *Erdöl und Kohle*, 15 (1962) 90.
15. M. D. TILSCHEW, *Khimya krekinga GTTI* (1941).
16. B. BROOKS, *Ind. Chem.*, 18 (1926) 521.
17. C. KINNEY und Mitarb., *Ind. Eng. Chem.*, 49 (1957) 880.
18. J. LEWIS und T. EDSTROM, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2050.
19. W. RULANG, *Carbon*, 2 (1965) 365.
20. K. MÜLLER, *Dissertation. Inst. f. Chem. Technik. TH Karlsruhe* (1967).
21. N. BERKOVITZ, *Fuel*, 36 (1957) 355.
22. M. ZANDER, *Erdöl und Kohle*, 16 (1963) 944.

RÉSUMÉ — Des essais réalisés par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie sur 12 composés organiques ont montré que les hydrocarbures paraffiniques et aromatiques, qui se subliment avant la décomposition thermique, donnent assez peu de coke résiduel. Les composés hétérocycliques contenant de l'oxygène et de l'azote, comme le brazane et le carbazole, donnent, par un processus de polymérisation et de condensation, une phase solide de produits aromatiques, riches en carbone et non volatils. Les combinaisons aromatiques de haut poids moléculaire, à points de fusion et d'ébullition élevés, comme le truxène et le difluorénylène, sont le siège de phénomènes exothermiques de polymérisation et de polycondensation qui précèdent la décomposition thermique et l'évaporation. Ces composés produisent un résidu solide non volatil considérable.

ZUSAMMENFASSUNG — Auf Grund der differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Untersuchung von 12 organischen Verbindungen wurde festgestellt, daß aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen sowie aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, die vor Beginn der thermischen Zersetzung sublimieren, ziemlich wenig Koksrückstand erhalten wird. Die Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Verbindungen wie Brazan und Carbazol bilden durch Polymerisations- und Kondensationsprozesse eine feste Phase kohlenstoffreicher, nicht flüchtiger, hocharomatischer Produkte. Die hochmolekularen, schwer schmelzbaren und siedenden aromatischen Verbindungen, wie Truxen und Difluorenyl, zeigen vor der thermischen Zersetzung und Verdampfung exothermische Polymerisations- und Polykondensationsprozesse. Aus diesen Verbindungen erhält man viel festen, nicht flüchtigen Rückstand.

Резюме. — Исследованы путем дифференциального термического анализа и термогравиметрии 12 органических соединений, входящих в относительно небольших количествах в состав кокса, полученного из парафиновых и ароматических углеводородов, сублимировавших перед началом термораспада. Гетероциклические соединения, содержащие кислород и азот, такие как бразан и карбазол, образуют нелетучую твердую фазу, содержащую гидроароматические продукты богатые углеродом. Явление объясняется процессами полимеризации и конденсации. Ароматические соединения с высоким молекулярным весом и высокой температурой кипения, такие как труксен и дифлуоренил, обнаруживают экзотермические реакции, полимеризации и поликонденсации, происходящие раньше, чем термораспад и испарение. Эти соединения дают большое количество твердого нелетучего остатка.