

wird, und daß deshalb auf eine gewisse Dichte hingearbeitet wird. Die Endtemperatur dürfte in diesen Retorten etwa 650° betragen; so kommt es, daß zum mindesten ein Teil des Teers eine nachträgliche Zersetzung erleidet. Dafür spricht die verhältnismäßig niedrige Teerausbeute, die oben genannt wurde, auch der geringe Paraffingehalt findet wohl darin seine Erklärung.

Schließlich haben alle Forscher, die sich mit dem Gegenstand beschäftigten, geringe Mengen von Naphthalin nachgewiesen, so Höring und auch Löbel. Auch Herr Föllmann konnte in dem Teer neuerer Herstellung nach Glaser¹⁾ einen Naphthalingehalt von 0,3% feststellen, was dafür sprechen dürfte, daß eine nachträgliche Veränderung von Teilen des Teers stattgefunden hat.

Man kann also sagen, daß der Teer, der bei der Verkohlung von Torf in Retorten nach den technisch geübten Verfahren hergestellt wird, wohl dem Urteer in seinen Eigenschaften nahesteht, aber nicht als eigentlicher Torfurteer zu betrachten ist.

2. Teer aus Gaserzeugern.

Die Teergewinnung bei der Vergasung von Torf in Generatoren ist neueren Datums. Sie ist vor dem Kriege nur wenig beachtet worden. Bei den Anlagen für die Gewinnung von Kraftgas, bei den Sauggasgeneratoren und ähnlichen, hat man im Gegenteil stets versucht, durch geeignete Maßnahmen den Teer möglichst vollkommen zu zerstören und in Gas überzuführen, hat ihn also als lästiges Nebenprodukt betrachtet. Beachtenswerte Mengen sind erst mit der Einführung des Mondgasverfahrens erhalten worden, das im großen Umfang zum Betriebe einer Überlandzentrale im Schweger Moor bei Osnabrück eingeführt war. Auch hier ist das Verfahren schon 1913 den Schwierigkeiten, die großen Mengen Torf bei entsprechend billigem Preise zu gewinnen, zum Opfer gefallen. Immerhin gab die Anlage Gelegenheit, den Teer näher zu untersuchen. Es wurde aus der Tonne Torftrockensubstanz 80—90 kg wasserfreier Teer erhalten. Nach Notizen aus dem Jahr 1912 hatte dieser Teer einen Gehalt von 15,5% sauren Bestandteilen und 9,7% Paraffin. Unter 200° gingen 3% zwischen 200 und 300° etwas über 20% über.

Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Direktor Dr. Trenkler-Berlin ergab der Teer ein Oldestillat von 30—40% Öl und 30—45% Rohparaffinmasse bei einem Destillationsrückstand von 15—22%. Aus der Rohparaffinmasse wurden 10—14% gute harte Paraffinschuppen und außerdem 5—6% Weichparaffin erhalten. Das Tropföl hatte ein spez. Gewicht von 0,926 und einen Gehalt von 20—24% an sauren Bestandteilen. Es geht also aus diesen Untersuchungen hervor, daß beim Mondgasverfahren höhere Mengen an Paraffin er-

¹⁾ Mitt. d. Instituts f. Kohlenvergasung und Nebenproduktengewinnung 1920, Heft 1.

halten wurden, wie bei den obenerwähnten Verkohlungsverfahren, wobei allerdings die besondere Torfart, die vergast wurde, einen Einfluß ausüben konnte.

Von einer Tochtergesellschaft der englischen Mondgasgesellschaft wurden in Italien zwei Anlagen errichtet, die zur Vergasung von Niedermoortorf dienten. Nach einer im Jahre 1912 mir zugegangenen Untersuchung enthielt der dort erhaltene Teer nur 14% bis 300° übergehendes Rohöl, das 35% saure Bestandteile enthielt. Auf den Teer berechnet ergab sich ein Kreosotgehalt von 18—19%. Der Paraffingehalt dieses Teers war sehr hoch, er liegt über 25%.

Vor einigen Wochen hatten wir Gelegenheit, einen Vergasungsversuch mit Hochmoortorf in einem Generator der J. Pintsch A.-G. in deren Versuchsanstalt in Fürstenwalde durchzuführen. Die Untersuchungen der bei diesem Versuch erhaltenen Schwellprodukte ist noch nicht abgeschlossen. Vorläufig kann mitgeteilt werden, daß der Torf, der bei einem mittleren Gehalt von 30% Wasser im Laboratorium etwa 10% Teer gab, beim genannten Vergasungsversuch 6% Teer lieferte. Eine vorläufige Untersuchung des Teers nach der von Fischer gegebenen Prüfungsmethode, die Herr Dipl.-Ing. Göbell durchgeführt hat, ergab:

Benzinunlösliches ²⁾	23%
mit Wasserdampf flüchtiges Leichtöl	11%
Dicke Öle	31%
Paraffin	12%
Saure Bestandteile	8%

Die Untersuchungen an Vergasungsteer aus Torf zeigen also, daß der Paraffingehalt im allgemeinen höher ist, wie bei den Verkohlungssteeren. Die Ergebnisse über die Phenole sind nicht durchsichtig. Auch werden erhebliche Mengen an viskosen Ölen erhalten.³⁾

Daraus ergibt sich die Aussicht, daß die Vergasung des Torfes zu einem sehr wertvollen Teer führen dürfte. Freilich ist dabei die Voraussetzung, daß die Vergasung des Torfes mit Nebenproduktengewinnung in größerem Umfang durchgeführt werden müßte, damit die Verarbeitung dieses Teers nach den Methoden, die seiner besonderen Natur angepaßt sind, vorgenommen werden kann. Man darf auch sehr wohl annehmen, daß dieser Brennstoff noch eigenartige Produkte liefern dürfte, die einer besonderen Verwendung zugänglich gemacht werden könnten. Da gleichzeitig, infolge der Brennstoffnot, die Ausbildung besserer Methoden zur Torfgewinnung eine Verbilligung des Torfes bringen wird und bereits angebahnt hat, ist die Hoffnung berechtigt, daß mit der Vergasung des Torfes ein neuer nützlicher Weg für die Torfverwertung gegeben ist, der gleichzeitig mithilft, ein Kleines zur Lösung der so wichtigen Aufgaben der Mineralölindustrie beizutragen.

²⁾ Durch Flugasche stark verunreinigt.

³⁾ Die Untersuchungen zum Studium der angeschnittenen Fragen, insbesondere die genannten der Herren Dipl.-Ing. Föllmann und Göbell werden fortgesetzt.

BENZIN AUS SCHWEREN KOHLENWASSERSTOFFEN.

von PROF. DR. R. VON WALTHER, FREIBERG i. S.

Die gewaltige Entwicklung der Verwendung von Öl-motoren in den letzten 20 Jahren für den Automobil-verkehr, für Flugzeuge, Motorboote, landwirtschaftliche Maschinen u. dgl. hat die Nachfrage nach leichten Motorbetriebsmitteln und den Verbrauch derselben ge-

radezu ins Riesenhafte gesteigert. Als Betriebsmittel für Leichtmotoren beherrschen das Benzol und vor allen Dingen das Benzin das Feld. Das Benzin, jahrzehntelang nur ein Nebenprodukt der Petroleumindustrie, ist jetzt zu dem wichtigsten Hauptprodukt geworden. Die

Ausbringung des natürlichen Gehaltes des Rohpetroleums an Benzinen genügt dem heutigen Riesenverbrauch daran nicht mehr, und neue Wege zu einer vermehrten Gewinnung müssen ausfindig gemacht werden. In den Vereinigten Staaten beherrscht der Automobilverkehr die Straße und man sagt, daß dort auf je 50 Einwohner ein Auto zu rechnen sei. Hierzu kommt die gewaltige Zahl der übrigen Leichtmotoren, namentlich der eben genannten Art. Die nordamerikanischen Petroleumsorten sind bekanntlich besonders reich an Gasolin, die Zusammensetzung einer Durchschnittssorte zeigt z. B. folgenden Gehalt:

Benzin und Naphtha	etwa 7%
Brennöl	32%
Schweröl und Paraffinschuppen	39%
Rückstand und Verlust	22%

Trotz des eigenen Riesenverbrauches haben jedoch im Jahre 1913 die Vereinigten Staaten bei einer Produktion von 42 000 Millionen Liter Rohpetroleum eine Menge von etwa 825 Millionen Liter Benzin ausführen können. Es ist klar, daß diese Mengen nicht nur aus dem ausgebrachten natürlichen Benzingehalt des Rohpetroleums stammen, sondern in besonderen Verfahren erzeugt sein müssen. Hierzu ergaben sich verschiedene Wege:

1. die Isolierung von Gasolin aus den Erdgasen,
2. die Verwendung des einfachen Cracking-Verfahrens,
3. die Anwendung von Sondermethoden der Destillation, die sogenannte Druckdestillation,
4. Spaltung von schwereren Ölen mit Hilfe von Katalysatoren.

Die technische Isolierung von leichten und schweren Sorten von Gasolinen aus den Erdgasen durch Abkühlung oder durch einfache und stufenweise Kompression, resp. durch Anwendung beider Operationen in sich unterstützendem Arbeitsgange hat 1905—1910 in den Vereinigten Staaten großzügig eingesetzt und in kurzer Zeit dort eine wahrhaft „amerikanische“ Entwicklung genommen. Schon 1911 wurden allein in Kolorado, Kalifornien und Illinois durch 176 Anlagen gegen 31 Millionen Liter Gasolin aus 2½ Milliarden Kubikfuß Naturgas verflüssigt. Im Jahre 1918 war die Ausbringung auf über 1 Milliarde Liter gestiegen! Die junge Industrie hat auch in Europa Fuß gefaßt. Nicht alle Erdgase enthalten Benzine, bei vielen Quellen lohnt sich die Verarbeitung nicht, gewisse Sorten sind wiederum besonders reich daran, bis 7% und darüber.

Während die Abscheidung der Kondensate aus den Erdgasen rein physikalisch erreicht wird und vornehmlich gerade die leichtsiedenden und guten Benzine liefert, geht das Cracking-Verfahren von den schweren Ölen aus und erzeugt durch tiefere Eingriffe, nämlich durch Zersetzung der Öle im Siedeprozess bei Atmosphärendruck, aber durch Anwendung höherer Temperaturen, Spaltstücke gasiger Natur und Öle aus der Reihe der Benzine und des Leuchtöles und darüber. Eine Sonderausführung ist das Cracken unter Druck. Der Chemismus dieser Zersetzungsdestillation ist noch nicht vollkommen geklärt. Es tritt eine Spaltung der langketigen und hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe und von Olefinen ein in tiefmolekulare, wobei gleichzeitige Verschiebungen von Seitenketten und Umlagerungen wirksam sind und auch primäre Zwischenkörper noch weiterhin zerfallen. Die sich entwickelnden Gase sind heizkräftig und enthalten flüchtiges Benzin, welches durch Abkühlen und Kompression verflüssigt werden kann. Die zyklischen Kohlenwasserstoffe, so die der Baku-Erdöle, sind stabiler

als die paraffinischen Nordamerikas; die rumänischen und galizischen Öle sind zum Teil für das Kracken geeignet. Das Verfahren selbst ist alt und soll 1861 in einer Raffinerie in Newark in New Jersey zuerst beobachtet und ausgenutzt worden sein. Seine Beobachtung drängte sich wohl bei der genauen Festlegung des Siedeverlaufes der höhersiedenden Öle und deren Siedekurven von selbst auf. Dies einfache Kracken der schwereren Öle, was weiter nichts ist als eine Destillation des Materials unter gewöhnlichem Luftdruck mit entsprechender Erhöhungstemperatur, hat ursprünglich nur die Erhöhung der Leucht- und Schmierölfractionen, aber weniger die Vermehrung der Benzinausbeute bezoeken. Bestrebungen, aus den Erdölen durch das einfache Kracken Spaltprodukte aromatischen und hydroaromatischen Charakters zu erzielen, sind gleichfalls zu verzeichnen. Sie haben keinen industriellen Erfolg gehabt. Anders lagen die Verhältnisse bei der Durchführung der Krackspaltung unter extremen Temperaturen: dies führte zu der bekannten Ölspaltung auf Ölgas. Hierzu wurden und werden allerdings weniger die Erdöle, sondern vielmehr die Schiefer- und Braunkohlenteeröle ausgenutzt. Die Ölgasfabrikation hat ihren Anfang in England unter der Anregung des aufkommenden Leuchtgases und des vermehrten Lichtbedürfnisses der Fabriken und des Haushalts genommen. Sie ist in Deutschland schon in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts — also in der ersten Jugendzeit der mitteldeutschen Schwelindustrie — durch die Firma Hirzel und späterhin durch die Firma Pintsch (neben anderen) technisch ausgebildet worden. Als Rohmaterial für die Ölgasbereitung dienten bei uns vornehmlich die hierfür sehr gut geeigneten höheren „Gasöle“ der mitteldeutschen Braunkohlenschwelerei. Es ist selbstverständlich, daß sich die Leitung der führenden Firma auf diesem Gebiete der Industrie, die Riebeck'schen Montanwerke und damit auch Krey, um die Aufklärung des Chemismus, der technischen Durcharbeitung und Einführung des Verfahrens eifrig bemüht haben.

Ein besonders hohes, ja historisches Verdienst gebührt Krey jedoch durch die Ausbildung der Druckdestillation der Öle, nämlich durch die Erarbeitung der Erfindung des D. R. P. Nr. 37728, welches am 28. Februar 1886 von den Riebeck'schen Montanwerken eingereicht worden ist, des „Verfahrens zur Abscheidung von leichten Kohlenwasserstoffen und zur Gewinnung dickflüssiger oder asphaltartiger Öle aus Paraffinölen usw. durch Destillation unter erhöhtem Druck“.

Zwar lagen in jener Zeit schon Untersuchungen über Destillationen unter Druck vor, aber sie waren ohne Bedeutung und in Deutschland unbekannt geblieben. So hatte Williams 1861 ein englisches Patent zur Darstellung von Paraffin und flüchtigen Leuchtstoffen aus Torf und anderen bituminösen Rohstoffen unter einem Druck bis 20 Atmosphären und entsprechender Erhitzung unter gleichzeitigem Abdestillieren der Gase genommen. Später hat Young aus schweren Ölen Druckdestillate erzeugt und Peckham diese Angaben Youngs bestätigt. Als erste in Deutschland erschienene Publikation über dieses Thema hat wohl die Arbeit von Torpe und Young (Annalen 1873, Bd. 165, Seite 1) zu gelten, worin die Zersetzung von Paraffin in kleinstem Maßstabe durch Erhitzen des Materials in einem geschlossenen Schenkelglasrohr beschrieben ist. Auch Dewar und Redwood haben sich mit Druckdestillationen befaßt. Trotz dieser Vorarbeiten erscheint das Kreysche Patent als ein technisches Pionierpatent von hervorragender Bedeutung, welches für den Ausbau der Methoden zur Überführung hochsiedender Öle in tiefsiedende grundlegende Bedeutung gewonnen hat. Der

Patentanspruch lautet: „Verfahren, durch Destillation unter Druck, welcher mindestens 2 Atmosphären beträgt, aus schweren, hellen oder dunklen Paraffinölen (Braunkohlen-teeölen), rohen Schiefer- und Erdölen, den bei Raffinierung der rohen Erdöle hinterbleibenden Residuen oder Petroleumrückständen resultierenden Teeren und allen sonstigen mineralischen Ölen leichte Kohlenwasserstoffe (Benzin- und Leuchtole) unter gleichzeitiger Erzeugung dickflüssiger Schmieröle oder asphaltartiger Öle darzustellen.“ Das Verfahren wurde in Destillierblasen aus Gußstahl mit vorgelegtem Kühler ausgeführt, die kleiner waren als die gewöhnlichen und zwischen Blase und Kühler ein Ventil enthielten, das sich bei eingesetzter Druckbelastung selbständig hob und dann den Zersetzungsdämpfen den Durchgang zum Kühler gestattete. Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, daß der Dampf schwerer Öle unter einem bestimmten Druck zersetzt wird. Eine Zersetzung durch eine Überhitzung der Dämpfe ist nicht beabsichtigt. Charakteristisch für den Verlauf der Operation ist, daß das Destillat bei annähernd konstantem spezifischem Gewicht übergeht und vom Überdruck abhängig ist. Ein und dasselbe Ausgangsmaterial (Paraffinöl) liefert also bei einem Druck von 2 Atm. ein rohes Leuchtoöl von höherem spezifischem Gewicht als bei einem Druck von 6 Atm., von ihm ist auch die quantitative Ausbeute und der Verlust durch Vergasung abhängig. Als Destillationsergebnisse führt das Patent folgende Daten an: ein schweres Paraffinöl vom spez. Gew. 0,912 (bei 17,5°), einer Engler-Viskosität von 2,5 und einer Absiedlung von 15 Vol.-% bis 300° ergab bei 3 Atm. Druck und Übergang bis 80% des Blaseninhaltes eine braune, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,800—0,820 spez. Gew., welches dem Rohphotogen des Braunkohlenteeres durchaus gleichwertig ist. Bei einer Abnahme von 25—30% Destillat hinterbleibt ein Residuum von 7—10 Viskosität vom spez. Gew. 0,930—0,950, welches ein ausgiebiges, gutes Schmieröl bildet. Der Verlust durch Bildung von Gasen beträgt je nach der Höhe der Abdestillation 4—18%. Weitere Beispiele belegen das Gesagte noch mehr. Auch von anderer Seite wurden die Ergebnisse des Verfahrens bestätigt, wobei sich zudem bei der Druckdestillation eines minderwertigen Gasöles die beträchtliche Erhöhung des Vergasungswertes des erzielten Druckdestillates ergab (Scheithauer 1888). Das Verfahren hat Krey in seiner Anwendung auf die sächs.-thür. Paraffinöle in dem Jahresbericht des Technischen Vereins der sächs.-thür. Mineralöl-industrie 1887 ausführlich geschildert. Es war vornehmlich auf die Gewinnung von Leuchtoöl (Solaröl) eingestellt. Tadellose Leuchtole als Produkte aus dem Kreyschen Verfahren waren schon 1888 auf der Weltausstellung in Brüssel ausgestellt und erwarben sich die goldene Medaille.

Freilich, ein wirtschaftlicher Erfolg und Vorteil entsprang aus dem Verfahren nicht; der Druck, den die damals stark zunehmende Leuchtoölkonkurrenz auf die Preise der mitteldeutschen Solaröle ausübte, war derartig, daß der Wert des Solaröls auf die Höhe des Wertes der Ausgangsmaterialien für das Kreysche Druckdestillationsverfahren herabgedrückt und dadurch das Verfahren unwirtschaftlich wurde. Doch zog alsbald die deutsche chemische Wissenschaft wertvollen Nutzen aus den Kreyschen Arbeiten. So stützte Engler seine Untersuchungen über den animalischen Ursprung des Erdöls apparativ auf die Angaben des Patentes Nr. 57728 (ab 1888), welch wichtige Versuche späterhin ihre Fortsetzung in denjenigen über die Naphthenbildung im Erdöl gefunden haben. Auch Krämer und Spilker haben in ähnlicher Form Druckspaltungen von Erdwachs und viskosen Ölen vorgenommen.

Im Laufe der Jahre und im Wechsel der Konjunkturverhältnisse hat heutigen Tages die Druckdestillation von Ölen eine wichtige wirtschaftliche Bedeutung gewonnen, und zwar vornehmlich zur Erzeugung von Benzinen. Neben der Ausbringung von Gasolinen aus dem Erdgas ist es vor allen Dingen die Druckdestillation nach dem Kreyschen Vorschlage, die den gewaltigen Bedarf an Motorbenzin decken hilft. So arbeitet die Standard Oil Co. nach einem von Burton modifizierten Verfahren bei 4—5 Atm. Destillationsdruck und der Vorrichtung, daß das Druckventil hinter der Kühlslange angebracht ist. Hiernach erfolgt auch die Kondensation unter Druck. Eine große Zahl weiterer Vorschläge sind in dem vergangenen Jahrzehnt gemacht worden, um die Ausbeute, Vollwertigkeit und Wirtschaftlichkeit der Zerlegung von höhersiedenden Ölen und von Rückständen zu steigern. Sie beziehen sich teils auf Erhöhung des Druckes, teils auf die Vergrößerung des Reaktionsraumes, auf gute Kondensation und Zurückführung und Weitererhitzung der zu spaltenden Bestandteile, ferner auf die Mitverwendung von Druck gebenden Gasen und von Wasserstoff zur Druckerhöhung und als die Reduktion von Olefinen unterstützendes Agens. Snelling legte dar, daß die Benzinbildung als Vorgang der Druckspaltung wesentlich eine Gasreaktion ist und eines größeren Gasraumes als Reaktionsraum bedarf. Dies hatten Erfinder schon vor Snelling in ihren Apparaten konstruktiv verwirklicht, und es hatte dies auch schon die Genialität Kreys richtig erkannt. Man kann sagen, daß gegenüber dem Kreyschen Verfahren vom Jahre 1886 wirklich neue Ideen in der Anwendung der Druckdestillation nicht zutage getreten sind, alle Sonderverfahren gehen mehr oder weniger auf die Erkenntnisse Kreys zurück und erweisen sich im allgemeinen nur als technische Fortführungen und Verbesserungen des Pionierpatentes 37728.

Als neuartig ist nur das Berginverfahren anzusprechen, da es keinen reinen Krackprozeß, sondern einen gleichzeitig verlaufenden Spaltungs- und Reduktionsvorgang verkörpert. Es gestattet nicht nur die mittelschweren Öle, sondern auch die schweren und asphaltreichen Öle, die den reinen Druckspaltungen bei hohem Druck und hoher Temperatur wegen starker Gasverluste und Koksbildungen nicht mit Nutzen unterworfen werden können, hochprozentig in Benzine und leichte Öle überzuführen. Dieses Verfahren nach Bergius ist in den letzten Jahren vervollkommen und technisch durchgebildet worden, es verflüssigt sogar hochprozentige Steinkohle in Gegenwart von Wasserstoff bei einem Arbeitsdruck von 100—200 Atmosphären.

Inwieweit den Ölspaltungsverfahren mit Hilfe von Katalysatoren eine technische Bedeutung für die Zukunft zu kommt, muß erst die Entwicklung zeigen. Ihr Verfahren wurzelt in den Anregungen, die durch die Reaktion nach Friedel-Krafts den Chemikern gegeben worden ist. Bald nach dem Erscheinen der Arbeit genannter Autoren gibt Abel 1877 bekannt, daß ein Zusatz von 5—20% wasserfreien Aluminiumchlorids zu schweren Ölen bei Temperaturen von 110° und höher ölspaltend wirkt unter Erzeugung von Gasen, leichten und mittelschweren Ölen. Auch die Fähigkeit des Chlorides, den gebundenen Schwefel als Schwefelwasserstoff freizumachen, wird von Abel angegeben. Im Jahre 1896 beschreibt Geisler die erfolgreiche Zerlegung eines Elsässer Erdöls durch das gleiche Mittel und erhält mit 5 g des Katalysators aus 200 g Ausgangsmaterial 187 ccm schwefelfreies Benzin mit 1 g des Mittels eine Ausbeute von 95% eines schwefelfreien und leichten Benzins. Nach den Beobachtungen Geislers entfernt das Chlorid nicht allein den Schwefel

aus den Verbindungen, sondern auch die ungesättigten Verbindungen. Es sind mehrfache Modifikationen des Verfahrens beschrieben worden, so die Anwendung von Eisenchlorid eventuell mit gleichzeitiger Anwendung des Aluminiumchlorids usw. Die durch Katalysatorenwirkung

erzielten Benzine haben ohne Zweifel den Vorteil einer bemerkenswerten Reinheit für sich, sie besitzen keinen unangenehmen Geruch und verändern sich nicht an der Luft, da sie rein paraffinisch zu sein scheinen; dies sind Vorzüge wertvoller Art.

DIE BEDEUTUNG DER KOHLENANALYSE FÜR DIE KOHLENCHEMIE.

von DR. HUGO STRACHE, PROFESSOR FÜR TECHNOLOGIE DER BRENNSTOFFE

Leiter der Versuchsanstalt für Brennstoffe, Gasbeleuchtung und Feuerungsanlagen
an der Technischen Hochschule in Wien.

Es ist noch nicht lange her, seit die Elementaranalyse als die einzige Art der Kohlenuntersuchung angewendet wurde und der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff die einzigen Mittel waren, die zur Kennzeichnung einer Kohle verwendet wurden. Auch die Sammelwerke, welche ein gewaltiges Zahlenmaterial über die verschiedenen Kohlen zusammentrugen, stützten sich im wesentlichen auf die Elementaranalyse.

Wohl konnte aus dieser das Alter der Kohle durch den Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt erkannt werden, denn letzterer nahm mit dem Alter der Kohle zu und ersterer nahm ab. Es kann nicht verkannt werden, daß die Elementaranalyse auch heute noch hohen Wert besitzt, worauf Fritz Hoffmann¹⁾ neuerdings hingewiesen hat. Er hat auch betont, daß die Berechnung der Wärmebilanzen aus Versuchsergebnissen an Generatoren und anderen Feuerungsanlagen nur bei Kenntnis des Kohlenstoffgehaltes der Kohle richtig durchgeführt werden können.

Solange die Kohle ausschließlich Heizungszwecken diente, war wohl auch wenig Bedürfnis vorhanden, die Untersuchung der Kohle in anderer Beziehung zu ihrer Kennzeichnung mit heranzuziehen. Jedoch schon die umfangreiche Entgasung der Kohlen in Gaswerken und Kokereien, wie sie sich in den letzten Jahrzehnten des vorigen Jahrhunderts entwickelt hat, ließen neben der Elementaranalyse die Verkokungsprobe als allgemein verwendete Untersuchungsmethode entstehen. Sie läßt ja erkennen, wie sich die Kohle beim Erhitzen verhält und gibt daher die Grundlage für die Beurteilung aller Verwendungszwecke, welche eine Erhitzung der Kohle, ohne sie direkt zu verbrennen, voraussetzen. Bezieht man die von der Elementaranalyse und der Verkokungsprobe erhaltenen Zahlenwerte auf Reinkohle, so läßt sich schon ein besserer Schluß auf die Art der Kohlensubstanz ziehen. Aber immer noch ist das chemische Verhalten der Kohle durch diese Zahlen keineswegs gekennzeichnet.

Bei der beinahe ausschließlichen Verwendung der Kohle für Feuerungszwecke, wie sie durch so viele Jahrzehnte geübt wurde, war naturgemäß auch die Bestimmung des Heizwertes von größter praktischer Wichtigkeit. Hatte man zwar schon Formeln entwickelt, welche den Heizwert wenigstens annähernd aus der Elementaranalyse zu berechnen gestatteten, so war doch die exakte Bestimmung des Heizwertes in der Berthelot-Mahlerschen Bombe das einzige Mittel, um diese Heizwert-

bestimmungen unabhängig von allen theoretischen Erwägungen mit großer Genauigkeit und für alle praktischen Zwecke in genügender Schnelligkeit durchführen zu können. Auch der Heizwert der Kohlensubstanz zeigt sich abhängig vom Sauerstoffgehalt und demgemäß vom Alter der Kohle. Rechnet man den Heizwert der brennbaren Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, so ist die Summe dieser Heizwerte höher als der praktisch ermittelte Wert. Die oben genannten Annäherungsformeln zur Berechnung des Heizwertes berücksichtigen dies dadurch, daß sie den Begriff des disponiblen Wasserstoffes einführen, d. h. den Sauerstoff in Form von Wasser in der Kohle als vorgebildet annehmen. Da dies sicher nicht der Wirklichkeit entspricht, kann naturgemäß der aus der Elementaranalyse mit Hilfe dieser Formel errechnete Heizwert mit dem wirklichen Heizwert nicht übereinstimmen. Noch weniger wird aber der aus der Summe der einzelnen Heizwerte der Bestandteile errechnete Heizwert dem wirklichen Wert entsprechen. Die Differenz aus den letztgenannten beiden Werten ergibt die Bildungswärme der Kohlensubstanz aus den Elementen und diese würde immerhin einige Schlüsse auf die Art, wie die Elemente untereinander gebunden sind, gestatten. Zusammenstellungen über die so zu ermittelnde Bildungswärme der Kohlensubstanz aus den Elementen sind bisher nicht bekannt geworden, obwohl sie ein interessantes Zahlenmaterial liefern würden.

Einen genaueren Einblick über das chemische Verhalten der Kohle erhält man durch die Erhitzung bis zur Zersetzung, d. h. durch die Entgasung. Im Anschluß an die Bestimmung des Heizwertes sei hier hervorgehoben, daß die bei dieser Zersetzung (Entgasung) auftretende Wärmeföhnung von hoher praktischer Bedeutung ist, und daß schon von Jüptner auf den Begriff der Entgasungswärme hingewiesen wurde.²⁾

Eine exakte Bestimmung dieser Größe hat jedoch erst in jüngster Zeit Grau durchgeführt.³⁾

Er fand, daß auch die Entgasungswärme bezogen auf Reinkohle von dem Sauerstoffgehalt der Kohle bedingt ist. Sie ist bei Entgasung zu flüssigem Wasser und flüssigem Teer (obere Entgasungswärme) für Steinkohle in ganz geringem Betrag negativ. Bei jüngeren Kohlen und besonders bei Holz und Cellulose stark positiv (bis zu 270 Kal. je Kilogramm), d. h. je mehr Sauerstoff die Kohle enthält, desto mehr Wärme wird bei ihrer Entgasung frei, so daß die Entgasung der Cellulose, wie schon von anderer Seite nachgewiesen worden ist, mit

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung 1919, S. 106 und Braunkohle 1918, 5. April, S. 1 und 12. April, S. 11.

²⁾ Generatorstudien, Chemikerzeitung, Cöthen 1887. „Die Heizgase der Technik“, Verlag Felix 1920, S. 24.

³⁾ Brennstoffchemie Nr. 7, 1921.