

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.

bedeutender Wärmeentwicklung verbunden ist. Inwieweit die untere Entgasungswärme, die praktisch allein maßgeblich ist, d. h. die Entgasung zu dampfförmigem Wasser und dampfförmigem Teer noch positiv bleibt, werden erst spätere Untersuchungen zeigen. Immerhin läßt das Verhalten des Holzes bei der Verkohlung darauf schließen, daß auch die untere Entgasungswärme des sauerstoffreichen Holzes noch stark positiv ist. Ein Vergleich mit der Wärmetönung bei der pyrogenen Zersetzung anderer organischer Substanzen wird voraussichtlich weitere Schlüsse darüber zulassen, in welcher Weise der Sauerstoff in der Kohlensubstanz gebunden erscheint, worüber bisher nur Vermutungen vorliegen.

Von besonderer Wichtigkeit für die Praxis hat sich in neuerer Zeit die Methode gezeigt, welche die bei der Entgasung der Kohle entstehenden Produkte nach Quantität und Qualität im Laboratorium zu untersuchen gestattet. Sie hat solange keine Bedeutung gehabt, als die Entgasung der Kohle in der Praxis nur unter Verhältnissen und Temperaturen vorgenommen wurde, wie sie im Laboratorium niemals reproduziert werden können. Sobald jedoch die Tiefentgasung durch die Arbeiten von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern so hohe praktische Bedeutung erlangt hat, sind diese Laboratoriumsproben, weil sie eben in dieser Beziehung gleiche Ergebnisse wie die Praxis liefern, von hohem praktischen Wert geworden, und da die Bedeutung der Kohlenchemie heute noch wesentlich in den bei der Entgasung gewonnenen Produkten, den sogenannten Nebenprodukten liegt, so sind diese Laboratoriumsmethoden für die Kohlenchemie bedeutungsvoll geworden. Es ist hier in erster Linie die Schwelprobe zu nennen, welche von Graefe⁴⁾ schon vor langen Jahren eingeführt worden ist und durch Franz Fischer und Schrader⁵⁾ durch Konstruktion des Aluminiumschwelapparates für Urteerbestimmungen einen hohen Grad der Vollkommenheit erlangt hat; ferner die „Röhrchenentgasung“ des Verfassers⁶⁾, welche die Bestimmung der Teermenge und des Gasheizwertes in einer expeditiven Form ermöglicht.

Diese Schwelproben gestatten aber noch nicht die Gewinnung des Teeres in solchen Mengen, daß sich die Teeruntersuchung unmittelbar anschließen könnte. Die Teeruntersuchung, wie sie früher an den Teeren der Gaswerke und Kokereien allgemein geübt wurde, gibt kein Kennzeichen für die Eigenschaften der Kohlensubstanz, sondern nach den neuen Erkenntnissen nur ein Kennzeichen für die Art der Entgasung oder für den Grad der Zersetzung, welche der Teer erfahren hat.

Für die Kohlensubstanz ist dagegen der bei der Tiefentgasung erhaltene Teer ausschließlich maßgebend und daher hat Franz Fischer durch seine Drehtrömmel ein Mittel geschaffen, laboratoriumsmäßig Urteer in solchen Mengen zu gewinnen, daß sie einer genaueren Untersuchung unterzogen werden können. Mangelt ein solcher Apparat, so genügt wohl auch die Erzeugung des Urteers in eisernen Röhren, welche in gewöhnlichen Ver-

⁴⁾ Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie 1908, S. 21.

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, S. 172.

⁶⁾ Hiller, „Eine neue Form der kohlenuntersuchung nach Strache“, Journal für Gasbeleuchtung Nr. 9 vom 26. Febr. 1916.

brennungsöfen allmählich erwärmt werden⁷⁾). Die Ausbeuten an Teer erweisen sich hierbei nahezu ebenso groß wie bei der Röhrchenentgasung, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Kohlengattungen Braunkohle von	Teerausbeute durch Röhrchenentgasung	Teerausbeute durch Schwelprobe im eisernen Rohr
Kakany	11,3	10,9
Breza	7,2	6,7
Zenica	8,1	7,8
Komotau	7,4	6,8
Nordböhm. Braunkohle .	7,2	6,2
Wolfsegg	7,3	7,0
Trifail	6,3	6,0
Ellyschacht	12,0	10,2

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die Teerzerersetzung bei der Schwelprobe im eisernen Rohr eine unbedeutende ist.

Die Untersuchung des Teeres selbst erstreckt sich zweckmäßig auf seine physikalischen Eigenschaften, seinen Gehalt an freiem Kohlenstoff, wobei die Methode von Hodurek⁸⁾ anzuwenden ist, weil die früher verwendeten Verfahren der Extraktion mit Toluol od. dgl. viel zu hohe Werte ergeben, ferner auf die Bestimmung der durch Benzin fällbaren Asphaltstoffe, der phenolartigen, in Lauge löslichen Bestandteile, der geringen Menge basischer Bestandteile, schließlich des Neutralöls, des durch Aceton abzuscheidenden Paraffins und des Gehaltes an Schmierölen.

Auch diese zeitraubenden Untersuchungen gestatten noch nicht tieferen Einblick in den Bau der Reinkohlensubstanz, wenn sie auch für die Praxis und namentlich für die Praxis der Kohlenverschmelzung und des Generatorbetriebes von großer Bedeutung sind. Die Zerlegung der Kohlensubstanz in verschiedene Bestandteile durch Extraktion besonders bei höherer Temperatur unter Druck, wie sie Franz Fischer und seine Mitarbeiter vorgenommen haben, gewährt zwar einen tieferen Einblick in die Kohlensubstanz, hat jedoch wiederum für die Praxis insofern eine geringere Bedeutung, als sich die Kohlenextraktion bisher doch im wesentlichen nur auf die Erzeugung des Montanwachses aus bitumenreichen Braunkohlen erstreckte.

Die eigentliche Kohlenchemie wird wohl erst dann zur vollen Blüte gelangen, wenn es möglich wird, derartige Abbauprodukte der Kohle noch vor ihrer Zerstörung durch die pyogene Zersetzung der praktischen Verwertung zuzuführen. Vorerhand ist ein wesentlicher Teil der Kohlenchemie noch immer durch die Gewinnung der Nebenprodukte bei der Entgasung und Vergasung in Generatoren gegeben. Die bisherigen Untersuchungsmethoden, die in neuerer Zeit sich, wie oben erwähnt, den praktischen Bedürfnissen angepaßt haben, ermöglichen aber bereits die Vorausberechnung der Wärmebilanzen⁹⁾ und vervollkommen die Möglichkeit der richtigen Auswertung von Versuchsdaten.

⁷⁾ Vgl. Strache und Dolch, „Zusammensetzung von Braunkohlenteeren“, Montanistische Rundschau 1919, Nr. 13—19.

⁸⁾ Mitteilungen des Institutes für Kohlenvergasung und Nebenproduktengewinnung 1919, Heft 2, S. 9, „Untersuchungen über freien Kohlenstoff in Steinkohlenteer und Pechen“.

⁹⁾ Vgl. Strache und Groß, „Die Berechnung des Nutzeffektes der restlosen Vergasung“, Braunkohle 1921, Nr. 42.