

Zur Kenntnis des thermischen Verhaltens von Steinkohle

I. Das Verhalten der Kohlen beim Erhitzen bis zum Erweichungsbeginn*)

Von Dr.-Ing. habil. HORST BRÜCKNER

Der Aufbau der Steinkohle aus hochpolymeren Kohlenstoffverbindungen ist im wesentlichen unerforschter kolloider Art. Die wesentlichsten Kohlebestandteile, Humine als Kondensationsprodukte von Zellgeweben und Proteinen, inkohlte Pflanzenüberreste mit zum Teil noch erhaltener Struktur, Kohlenwasserstoffe sowie die Rückstände der Harze und Wachse bilden Micellen, die untereinander durch lockere Brücken verbunden sind, zum Teil sind sie auch, soweit sie ein geringeres Molekulargewicht besitzen, in diese Micellarstruktur eingelagert.

Dieser Aufbau der Kohle bedingt, daß sie chemischen, physikalischen und thermischen Einflüssen gegenüber nur wenig beständig ist. Eine Trennung der Inhaltsstoffe der Kohle nach Gruppen ist infolge ihrer innigen Vermischung in der Micellarstruktur unmöglich, nur die in geringen Mengen enthaltenen rezenten Harze und Wachse können mit indifferenten Lösungsmitteln teilweise ausgezogen werden. Ihre Menge ist von der Art der angewendeten Lösungsmittel ziemlich unabhängig, so werden bei einer Korngröße der Kohle bis herab zu etwa 0,1 mm mit Äther, Trichloräthylen, Benzol oder Benzin Extraktionsausbeuten von i. allg. weniger als 1% erhalten¹⁾.

Bei Zerkleinerung der Kohle²⁾ auf eine Korngröße von 0,001 mm gelingt es, den Micellaufbau weitgehend zu zerstören, so daß durch Extrahieren mit Benzol bei 80° Extraktmengen erhalten werden, die früher nur durch mehrmalige Benzoldruckextraktion bei 285° nach F. Fischer, H. Broche u. J. Strauch³⁾ gewonnen werden konnten. Diese Erhöhung der Extraktausbeuten beruht jedoch nicht etwa auf der Bildung einer kolloiden Kohlenstoffsubstanz infolge der Feinstmahlung, sondern auf einer Aufspaltung der Makromoleküle. Dies wird dadurch bestätigt, daß durch die Einwirkung von hochgespanntem Wasserstoff unterhalb des Beginns der eigentlichen Zersetzung der Kohle bereits eine Hydrierung zu löslichen, sog. Pseudobitumina eintritt, die wie die natürlichen Bitumina aus verschiedenartig löslichen Anteilen bestehen. Bemerkenswert ist ferner, daß das Backvermögen der Kohlen nach Entfernung des natürlichen Bitumens durch die Neubildung von Pseudobitumen wiederhergestellt werden kann und daß man auf diese Weise sogar Magerkohlen die Eigenschaften von Kokskohlen verleihen kann.

In der Micellarstruktur der Kohle werden durch Kornzerkleinerung ungesättigte Bindungen freigelegt, an den Spaltstücken lagert sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Luftsauerstoff an. Diese Verwitterung der Kohle ist von Bedeutung bei der Lagerung. Während Stück- und Nußkohlen, soweit die Kohle nicht übermäßig viele Risse und Sprünge aufweist, ziemlich lagerungsbeständig sind, tritt bei Feinkohlen in verhältnismäßig kurzen Zeitabschnitten eine meßbare Änderung der Zusammensetzung und des thermischen Verhaltens ein.

So konnte P. Fuchs⁴⁾ bei der dreijährigen Freilagerung von oberchlesischer Nußkohle II (Korngröße 23—35 mm) nur eine Verminderung der Gasausbeute um 1,5% und bei der zehnjährigen Lagerdauer einer Stückkohle des gleichen Reviers (Korngröße 90—130 mm) eine Abnahme des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen um 3,5% feststellen.

Diese Wertverminderung wurde beobachtet, ohne daß die Kohle eine nennenswerte Erwärmung erfahren hatte. Sie ist im wesentlichen auf allmähliche Zermürbung durch die Einwirkung von Frost zurückzuführen, die mit zunehmender Lagerdauer um so stärker ansteigt. Das dabei gebildete Feinkorn ist zwischen den Kohlenstücken der ständigen Berührung mit Frischluft ausgesetzt, es vermag sich durch Oxydation zu erwärmen und kann in ungünstigen Fällen sogar zur Bildung von Brandnestern führen.

Die infolge der Verwitterung der Kohle sich ergebenden Änderungen in der Elementarzusammensetzung zeigt

Tabelle 1.
Änderung der Elementarzusammensetzung von Steinkohle bei einjähriger Verwitterung⁵⁾

Herkunft der Kohle	Beschaffenheit	Elementarzusammensetzung			
		C %	H %	O+N %	S %
La Louvière, Fettkohle	frisch	87,42	5,32	6,03	1,22
La Louvière, Fettkohle	verwittert	86,50	4,69	8,12	0,69
Ghin les Mons, Fettkohle	frisch	89,60	4,73	7,38	1,29
Ghin les Mons, Fettkohle	verwittert	86,60	4,18	8,26	0,96
Fontaine l'Évêque, Magerkohle	frisch	89,40	3,80	6,30	0,89
Fontaine l'Évêque, Magerkohle	verwittert	87,36	2,20	9,76	0,68

Die Oxydation der Kohle führt darnach neben einer Verminderung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes infolge Bildung von Kohlendioxyd und Wasser vor allem zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes infolge Absättigung ungesättigter Bindungen. Der Rückgang des Schwefelgehaltes ist bedingt durch eine teilweise Oxydation des Schwefels zu wasserlöslichen Sulfaten.

Für die Kohlelagerung ergibt sich daher folgendes: Völlig läßt sich eine Wertminderung der Kohle nur ausschließen durch Lagerung unter Luftabschluß (Wasser). Bei Trockenlagerung ist die in Bunkern einer Freilagerung vorzuziehen, da hierbei Luftströmungen und Temperaturwechsel stark eingedämmt werden können.

Bei der zumeist geübten Freilagerung der Kohle stellt das natürliche Vorkommen im unverritzten Feld das Vorbild dar, d. h. bei der dichten, keine leeren Zwischenräume aufweisenden Flözlagerung ist die Einwirkung von atmosphärischer Luft ausgeschlossen. Daraus ergeben sich folgende Forderungen: Getrennte Lagerung der verschiedenen Kohlenkörnungen (Stück-, Würfel- und Nußkohlen), Vermeidung von Unterkorn und weitgehende Vermeidung von Abrieb und Zertrümmerung bei der Beschickung des Lagers, getrennte Lagerung der Erbs- und Feinkohle, Feuchthalten der Kohle zur Bekämpfung der Selbsterwärmung und, falls möglich, Verminderung der Sonnenbestrahlung. Ebenso muß vermieden werden, daß sich die Kohle durch in der Nähe vorbeigeführte Abgaskanäle oder Dampfleitungen erwärmen kann. Schließlich ist in jedem Fall zwecks Verminderung des Lufteintritts auf eine dichte Packung an der äußeren Stapeloberfläche durch gleichmäßig große Stücke in senkrechter Anordnung zu achten.

Die Wertverminderung bei gewöhnlicher Temperatur beruht, wie K. Bunte u. H. Brückner⁶⁾ zeigen konnten, auf einer Sorption von Sauerstoff, da die dichte Struktur und in Zusammenhang damit die nur geringe Oberflächenentwicklung eine rein physikalische Adsorption des Sauerstoffs durch die Kohle sehr unwahrscheinlich macht.

*) Bericht an den Reichskohlenrat, Berlin.

2) Strauch-Laut: Kohlenchemie, S. 191, Leipzig 1924.

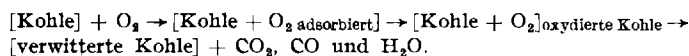
3) F. Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. 14, 181 [1933].

4) Ebenda 6, 33 [1925]. 5) Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. 19, 309 [1938].

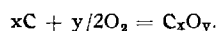
6) O. Stulzer: Die wichtigsten Lagerstätten der Nichterze, II. Kohle, Allgemeine Kohlengeologie, Berlin 1923.

*) Diese Ztschr. 47, 84 [1934].

Es ist vielmehr eine Absättigung ungesättigter Gruppen innerhalb der Micellarstruktur durch Sauerstoff anzunehmen. Dabei ist sehr wohl anzunehmen, daß der Sauerstoffbindung eine wenigstens teilweise physikalische Sauerstoffadsorption vorausgeht. Die eben genannten Verfasser konnten ferner nachweisen, daß bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Luft im Anschluß an die chemische Bindung des Sauerstoffs von der Kohle Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser abgespalten werden, etwa nach den folgenden schematischen Gleichungen:



Ferner wurde wahrscheinlich gemacht, daß ein, wenn auch geringer Teil der Kohlenstoffatome derartig locker gebunden ist, daß diese mit Sauerstoff direkt zu einem Kohlenstoffperoxyd „C_xO_y“ oxydiert werden, das zuvor von Lamb u. Elder⁷⁾ sowie von A. King⁸⁾ bei der Lagerung von Holzkohle nachgewiesen wurde:



Während dieses „Kohlenperoxyd“ in der Hitze unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfällt, zersetzt es sich bei gewöhnlicher oder nur schwach erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Carbonsäuren, z. B. Oxalsäure, die mit Permanganatlösung nachgewiesen werden können.

Es zeigte sich, daß die Sauerstoffaufnahme der Kohlen bereits bei gewöhnlicher Temperatur so stark ist, daß sie manometrisch gemessen werden kann. Zu diesem Zweck wurde feingepulverte Kohle (20 g, < 4900 Maschensieb) in einem mit Manometer und Gaszuführungsrohr nebst Hahn versehenen 1-l-Erlenmeyerkolben, der mit Luft gefüllt ist, bei Zimmertemperatur stehengelassen und die Sauerstoffaufnahme der Kohle zunächst täglich, darauf in größeren Zeitabständen, aus dem Druckabfall unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und des Barometerstandes berechnet. Nach 60 Tagen wurde der Versuch abgebrochen und das Restgas analysiert. In Tabelle 2 enthalten Spalte 1–4 die Rohanalysen der Kohlen, Spalte 5 und 6 die Sauerstoffaufnahme und Spalte 7–10 die Restgasanalysen.

Tabelle 2.
Sauerstoffaufnahme von Kohle aus Luft und Zusammensetzung des Restgases nach 60 Tagen.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kohle	Wasser %	Asche %	Koks- rück- stand %	cm ³ absor- biert von 20g Kohle nach 1 Tag	60 Tagen	Gaszusammensetzung			
						CO ₂	O ₂	CO	N ₂
Eschweiler Koks- kohle Gleichzeit- grube	1,0	9,1	81,0	1,5	42	0,5	13,2	0,2	86,1
Gaskohle Heinitz	1,5	5,4	70,4	1,0	18	0,3	18,6	0,3	80,8
Heinitz Glanzkohle	1,3	1,9	65,8	5,5	69	0,2	12,2	0,2	87,4
Heinitz Glanzkohle	2,3	1,5	64,6	7,5	84	0,4	10,8	0,2	88,6
Heinitz Mattkohle	1,5	4,8	64,8	4,0	59	0,0	14,2	—	85,8
Heinitz Faserkohle	0,9	9,2	80,8	0,5	17	0,0	19,0	—	81,0
Oberschles. Staubkohle	4,6	12,2	64,2	21,0	112	0,9	8,1	0,3	90,7

Im einzelnen wurde bei der Lagerung von feingepulverter Kohle (Korngröße < 0,09 mm) bei 20° von K. Bunte u. H. Brückner je Gramm Kohle nach 60tägiger Lagerung eine Sauerstoffaufnahme bis zu 6 cm³ festgestellt, ohne daß diese damit bereits ihren Endwert erreicht hätte. Bei diesen Ergebnissen ist noch zu berücksichtigen, daß die untersuchten Kohlen zwar sofort nach Erhalt der Proben im Gasinstitut, nicht dagegen sofort nach der Förderung in der Grube zur Untersuchung gelangen konnten, so daß während des Transports bereits die Möglichkeit einer Voroxydation bestand. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß von den petrographischen Kohlebestandteilen das Sauerstoffaufnahmevermögen in der Reihenfolge Glanzkohle > Mattkohle > Faserkohle stark abfällt.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 157 [1931].

⁸⁾ J. chem. Soc. London **1933**, 842.

Die Abspaltung von Carbonsäuren, berechnet als Oxalsäure (C₂H₂O₄·2H₂O), betrug nach eintägiger Lagerung bei 20° an Luft und nachfolgendem Auszug mit Wasser bis zu 0,25 mg/g Kohle.

Die Verwitterung der Kohle durch Sorption von Sauerstoff führt aber nicht nur zu einer brenntechnischen Wertverminderung, sondern vor allem zu einer Veränderung der Verkokungseigenschaften. K. Bunte u. H. Brückner zeigten, daß während der Lagerung von feingepulverten Backkohlen bei gewöhnlicher Temperatur nahezu parallel mit der Sauerstoffaufnahme eine Abnahme der Backfähigkeit, eine Verminderung der Plastizität und der Ausbeute an gasförmigen Entgasungsstoffen stattfindet. Ferner verschiebt sich der Entgasungsbereich nach um etwa 10–20° höheren Temperaturen.

Die Einwirkung des Sauerstoffs wird durch Erhöhung der Temperatur stark beschleunigt⁹⁾, so daß Backkohlen ihr Back- und Blähvermögen vollständig verlieren können. Die meisten Kohlen erfahren dabei eine Gewichtsabnahme und eine Heizwertverminderung, die nach K. Peters u. W. Picker¹⁰⁾ bei μ -Kohle (Kornfeinheit < 0,001 mm) bis zu 7% bzw. 21% beträgt. Diese Oxydation vollzieht sich auch bei erhöhter Temperatur um so schneller, je feinkörniger die Kohle ist. Ferner wird Glanzkohle schneller und stärker oxydiert als Mattkohle, Faserkohle wird dagegen kaum verändert.

Bei einer Steigerung der Oxydationstemperatur der μ -Kohle auf 225–250°¹¹⁾ erfolgt Bildung von Benzolcarbonsäuren, die sich beim Abkühlen des Luftstromes als nadelförmige farblose Kristalle absetzen. Auf diese Weise wurden bei einem vierwöchigen Erhitzen von μ -Kohle auf 250° etwa 0,7 Gewichtsprozent sublimierte Benzolcarbonsäuren erhalten. Diese Erscheinung steigerte sich bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 300°; oberhalb 350° trat Zündung und Verbrennung der μ -Kohle ein. Daraus wird geschlossen, daß die Sauerstoffeinwirkung auf die Kohle zunächst zur Bildung carbonyl- und carboxylhaltiger Verbindungen führt.

Durch Erwärmen¹²⁾ von Kohlen bei 105° in Luft über eine längere Zeitdauer vollzieht sich bereits langsam eine Umwandlung in alkalilösliche dunkel gefärbte Huminsäuren. Gleichzeitig tritt eine Gewichtszunahme der Kohlen ein, während ihr Heizwert abnimmt und Koks- und Backvermögen verlieren.

Die Verwendung von reinem Sauerstoff zur Voroxydation bei erhöhter Temperatur dagegen ist nur in beschränktem Maße möglich. K. Bunte, H. Brückner u. W. Bender¹³⁾ zeigten, daß Steinkohle in Sauerstoffatmosphäre je nach ihrem Inkohlungsgrad bei 165–240° zündet. Die Korngröße der Kohle beeinflusst die Zünd- und Verpuffungstemperatur geradlinig, u. zw. derart, daß bei feinkörniger Kohle die Zündtemperaturen tiefer liegen als bei grobkörniger Kohle. Bei frischen Kohlen steht die Zünd- und Verpuffungstemperatur mit dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in unmittelbarer Beziehung, bei gealterten Kohlen liegen sie höher als bei frischen Kohlen. Die Einwirkung von Sauerstoff¹⁴⁾ auf Kohle bei 100° läßt sich ebenfalls durch Zusätze nur wenig beeinflussen, bei 200° und 250° wirken Eisenchlorid, Manganchlorid und Natriumcarbonat befördernd auf die Sauerstoffsorption unter gleichzeitiger Temperatursteigerung. Hemmend wirken unter gleichen Bedingungen dagegen Bariumchlorid, Aluminiumsulfat, Natriumborat sowie saures Natrium- und Ammoniumphosphat.

Ein Erhitzen von Kohle in Stickstoffatmosphäre führt ebenfalls bereits zu einer Depolymerisation der Kohle-

⁹⁾ S. W. Parr, Fuel Sci. Pract. **5**, 901 [1925]; weiteres Schrifttum s. bei O. Künle, Brennstoff-Chem. **9**, 295 [1928]; s. ferner unter ¹⁰⁾.

¹¹⁾ P. Fischer, K. Peters u. W. Cremer, Brennstoff-Chem. **14**, 184 [1933].

¹²⁾ D. J. W. Kreulen, ebenda **8**, 149, 241, 340 [1927].

¹³⁾ Gas- u. Wasserfach **81**, 178, 200 [1938]. ¹⁴⁾ H. E. Newall, Fuel Sci. Pract. **17**, 292 [1938].

substanz. *G. Coles* u. *J. I. Graham*¹⁵⁾ zeigten, daß eine zunehmende Vorerhitzung im Vakuum oder in Stickstoff bei 300° zu einer Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff bei 100° führt. Diese Erhöhung der Oxydierbarkeit wird um so größer, je älter die Kohle ist.

Damit wird zugleich die Elementarzusammensetzung der Kohle durch das Vorerhitzen wesentlich verändert, da von der aufgelockerten Micellarstruktur begierig Sauerstoff aufgenommen wird. Im einzelnen wurde z. B. von *O. Künle* (s. o.) beim Erhitzen einer sächsischen Kohle und Abkühlen in Luft folgende Änderung der Elementarzusammensetzung (bezogen auf Reinkohle) festgestellt:

Tabelle 3.
Veränderung der Elementarzusammensetzung einer sächsischen Steinkohle nach Erhitzen bis 400°.

Erhitzungs- temperatur °C	C %	H %	O %	N %	S %	Ver- hältnis C:H	H _a kcal/kg
Ausgangskohle	81,87	5,52	9,93	1,71	0,97	14,8	8037
225	75,53	3,48	18,61	1,48	0,90	21,7	6601
275	78,10	3,80	15,78	1,48	0,84	20,6	7004
325	81,69	4,11	11,82	1,58	0,80	19,9	7500
370	83,77	4,15	9,57	1,71	0,80	20,2	7890
400—450	84,69	3,74	9,33	1,50	0,74	22,7	7706

Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der Kohlen nach der Vorerhitzung ergaben hinsichtlich Porosität, Gasdurchlässigkeit sowie Adsorptionsvermögen für Stickstoff und Kohlendioxyd keine wesentlichen Veränderungen. Es zeigt sich somit auch hierdurch, daß die Vorerhitzung vor allem die chemischen Eigenschaften beeinflusst hat, d. h. daß eine Depolymerisation der Kohlesubstanz eingetreten ist, die zur Freilegung von Bruchstücken von ungesättigtem Charakter geführt hat.

Die Verminderung der Verkokungsfähigkeit von Backkohlen durch Voroxydation wirkt sich vorteilhaft aus bei stark bitumenhaltigen Gaskohlen. Diese lassen in frischem Zustand infolge ihres hohen Blähgrades und starken Schwindens einen nur schwammigen, wenig festen Koks erhalten. Daher wird bei dem *Bruay*-Verfahren¹⁶⁾ durch Luftoxydation bei 300—350° ein Teil der zu verkokenden Kohle zuvor gealtert („angelassen“) und erst daraufhin dem anderen Teil vor der Verkokung zugesetzt. Diese Voroxydationstemperatur darf noch nicht bis zum eigentlichen Erweichen gesteigert werden, anderenfalls würde die Magerungswirkung des Schwelkokes das beabsichtigte Maß überschreiten.

Zu einer Bestätigung dieser Angaben führte eine Nachprüfung durch *G. Lorenzen*¹⁷⁾ unter Verwendung einer stark schäumenden Gaskohle (Gehalt an flüchtigen Bestandteilen 33,5%). Als günstigste Voroxydationsdauer wurden 2 h bei 300° ermittelt, wobei 40% der Gesamtkohle vorbehandelt und daraufhin vor der Kammerverkokung mit den restlichen 60% Frischkohle vermischt wurden. Unter Verminderung der Schaumbildung wies der Versuchskoks eine feinporige feste Beschaffenheit auf. In noch vermehrtem Maße kann eine Verbesserung der Klopfestigkeit durch kurzes Erwärmen der Kohle ohne Luftzusatz auf etwa 20° unterhalb des Entgasungsbeginns erzielt werden. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur für die Mitteltemperaturverkokung bitumenreicher Gaskohlen, nicht aber für die Hochtemperaturverkokung, da im letzteren Fall die heiße vorgewärmte Kohle bei ihrer Einfüllung in die Kammer sofort zur Entzündung gelangen würde.

Eine Depolymerisation der Kohle kann bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur mechanisch durch Zerkleinerung, sondern auch durch die Einwirkung von Pyridin oder Pyridindampf erzielt werden, der in die Micellarstruktur der Kohle eindringt und sie auflockert. Die Adsorptionsfähigkeit von Kohle für Pyridindampf nimmt mit steigendem Inkohlungsgrad (C/H) ab, während zwischen der Höhe der

Adsorption von Pyridin und dem Gehalt der Kohlen an flüchtigen Bestandteilen keine Regelmäßigkeit besteht¹⁸⁾.

Infolge dieser Solvatisierung der Micellen wird ein wesentlich größerer Anteil der Kohlesubstanz in Pyridin löslich (bis zu 25%)¹⁹⁾. Dieser Extrakt kann nach dem Trennungsgang von *Wheeler* in α -, β -, und γ_{1-4} -Bestandteile unterteilt werden. Die koksbildenden Eigenschaften einer Kohle oder eines Kohlungsmisches hängen im wesentlichen nicht von der Beschaffenheit der Restkohle (α -Bestandteile), sondern von deren Gehalt an β - und γ -Bestandteilen ab, insbes. an β - und γ_{3+4} -Anteilen, die allein backende Eigenschaften aufweisen, während die γ_{1+2} -Anteile nur die backenden Eigenschaften verstärken. Die letzteren sind als Kohlenwasserstoffe in einem sehr weitgehenden Maße destillierbar und befördern daher nur die Solvatisierung der Kohle aufbauenden Micellen. Das Erweichungsverhalten der Kohlen wird schließlich zusätzlich beeinflusst von der Beschaffenheit der in Lösungsmitteln unlöslichen α -Bestandteile, insbes. von deren Benetzungsfähigkeit, die wiederum von ihrem Sauerstoffgehalt abzuhängen scheint.

Die während des Erhitzens der Kohle vonstatten gehenden Vorgänge wurden von einer größeren Zahl von Forschern untersucht²⁰⁾. Dabei ergab sich übereinstimmend folgendes. Bis zu einer Erhitzungstemperatur von 150° wurden im wesentlichen nur Nässe, hygroskopisch gebundenes Wasser und okkludierte oder adsorbierte Gase (Kohlendioxyd) abgespalten. Im Temperaturbereich von 250—300° erfolgt daraufhin infolge des Beginns der Depolymerisation eine Abspaltung geringer Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe, die erstmalig von *E. Börnstein*²¹⁾ sowie von *H. A. J. Pieters* u. *H. Koopmans*²²⁾ beobachtet wurde.

Nach Steigerung der Temperatur über 300° bis 400° wird die Zersetzungstemperatur der Kohle erreicht, infolge der durch thermische Einflüsse bedingten starken Depolymerisation wird die Micellarstruktur der Kohle allmählich vollständig zerstört. Zunächst erfolgt im wesentlichen nur eine Abspaltung gasförmiger Stoffe, wie CO₂ und H₂S; bei einer um etwa 20° höheren Temperatur wird die Koksbildungszone erreicht, die bei Backkohlen mit einem Erweichen der Kohle verbunden ist.

Die Erhitzung einer englischen Kohle durch *V. Stone* u. *M. W. Travers*²³⁾ bei einem Druck von 0,01—0,001 Torr führte bei 350° zu einer Gewichtsabnahme von 9,4—10,7%, bei 365° bis zu 13,2%. Dabei wurden 4—6% flüssiges Kondensat neben der Abspaltung von H₂S, CO₂ und gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhalten. Dieses bestand aus einer rotbraunen, weich-pechartigen Masse, die in Benzol zum überwiegenden Teil, in absolutem Alkohol vollkommen löslich war.

Bemerkenswert war hierbei vor allem, daß die Ausbeute an Kondensat nach Erreichen der Endtemperatur nicht beendet war, bei Gleichhaltung der Temperatur konnte im Verlauf von mehreren Tagen noch kein Stillstand erreicht werden. Die erhaltene Kondensatmenge entsprach etwa der Extraktmenge bei der Druckdestillation der Kohle mit Benzol. Die gleichzeitige Gasbildung zeigt eindeutig, daß durch die Erhitzung bereits eine chemische Veränderung der Kohle eintritt.

Die Höhe der Zersetzungstemperatur der Kohle wird im wesentlichen von deren Inkohlungsgrad und von der Lagerstätte bestimmt. Sie beträgt bei deutschen Kohlen i. allg. 350—430°²⁴⁾, bei Walliser Kohlen 300—500°²⁵⁾ und bei englischen Gaskohlen 290—365°²⁶⁾.

¹⁵⁾ *K. Bunde, H. Brückner u. H. G. Simpson*, *Fuel Sci. Pract.* **12**, 268 [1933].

¹⁶⁾ Wichtig ist bei der Anwendung der Pyridinextraktion von Kohle die Verwendung eines vollkommen wasserfreien Extraktionsmittels. Andernfalls wird die Extraktausbeute sehr stark herabgesetzt, z. B. bei einem Wassergehalt des Pyridins von 10% um 67—90%. Dies gilt vor allem für die β -Bestandteile. (*L. Malankowicz*, *Chim. et Ind.* **28**, 1277 [1932].)

¹⁷⁾ Zusammenfassung des Schrifttums s. *R. Holroyd u. R. V. Wheeler*, *Fuel Sci. Pract.* **9**, 9, 40, 76, 104 [1930]; vgl. ferner *H. A. J. Pieters*, ebenda **10**, 484 [1931].

¹⁸⁾ *J. Gasbeleuchtung* **48**, 667 [1906].

¹⁹⁾ *Brennstoff-Chem.* **13**, 261 [1932].

²⁰⁾ *J. Soc. chem. Ind.* **52**, 686 [1933].

²¹⁾ Teilweise unveröffentlicht, s. auch *K. Bunde u. H. Löhr*, *Gas- u. Wasserfach* **77**, 242, 261 [1934].

²²⁾ *Illingworth*, *Fuel Sci. Pract.* **1**, 33 [1922].

²³⁾ *R. Holroyd u. R. V. Wheeler*, ebenda **9**, 9, 40, 76, 104 [1930].

¹⁵⁾ *Fuel Sci. Pract.* **12**, 304 [1933].

¹⁶⁾ *Pamart*, *Chaleur et Ind.* **15**, 329 [1934].

¹⁷⁾ *Diss.*, Berlin 1935.

Untersuchungen von R. V. Wheeler²⁷⁾ über den Temperaturbereich der thermischen Zersetzung der einzelnen Bestandteile der Kohle hatten folgendes Ergebnis (Tab. 4):

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Werten, die von F. Gössling²⁸⁾ bei Untersuchungen ähnlicher Art erhalten wurden. Zusammenfassend ergibt sich, daß

Tabelle 4.
Temperatur der Zersetzung der Bestandteile der Steinkohle.

Bestandteil	Temperaturbereich	Flüssige Zersetzungsprodukte		Gasförmige Zersetzungsprodukte
		Eigenschaften	Menge	
Humineverbindungen	Zersetzungsbeginn nimmt mit dem Inkohlungsgrad der Humine zu, u. zw. von 240—365° für Kohlen mit 77—90% Kohlenstoffgehalt. Sämtliche Öle destillieren unterhalb 400° über.	Phenole und saure Öle, unges. Kohlenwasserstoffe, aromatische und hydroaromatische Verbindungen und Wasser.	Abnahme mit zunehmendem Inkohlungsgrad der Humine, 6—1% Wasser und 3—0,05% Phenole und Säuren für Kohlen mit 77—90% Kohlenstoffgehalt.	Paraffine und etwas CO + CO ₂
Freie Kohlenwasserstoffe	225—300°	Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in nahezu gleichen Mengen.	Ungefähr gleich dem ursprünglichen Gehalt an freien Kohlenwasserstoffen in der Kohle.	Paraffine in geringer Menge
Harze	325—375°	Harze und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.	Weniger als dem ursprünglichen Betrag an Harzen in der Kohle.	Paraffine und höhere Olefine.
Struktur zeigende Pflanzenteile (z. B. Sporen)	300—320°	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, neutrale oxydierende Verbindungen und Wasser	Ungefähr 30 Gew.-% der ursprünglichen Pflanzenteile in der Kohle	CO + CO ₂ und Paraffine in geringer Menge

Über den Reaktionsverlauf bei der Zersetzung der Kohlen haben R. V. Wheeler u. Mitarb. durch Erhitzen im Vakuum im einzelnen folgendes ermittelt: Im wesentlichen erfolgt eine thermische Zersetzung der Humine, die je nach dem Inkohlungsgrad 90—98% der Kohlesubstanz bilden. Sie ergeben an Zersetzungsprodukten gasförmige Paraffinkohlenwasserstoffe, Wasser, Phenole sowie flüssige aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe. Die inkohlten Pflanzenüberreste spalten im Temperaturbereich von 300—350° im wesentlichen CO₂-reiche Gase, Wasser, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und neutrale, Sauerstoff enthaltende Verbindungen ab. Der Zersetzungsbereich der rezenten Harze und Wachse liegt bei 325—375°, diese bilden im wesentlichen gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Bei Temperaturen über 400° werden daraufhin im wesentlichen nur noch Gase, wie CO, H₂ und gasförmige Kohlenwasserstoffe abgespalten.

Eine eingehende Untersuchung über das Verhalten der Kohlesubstanz im Temperaturbereich von 20° bis zur Zersetzungstemperatur haben ferner K. Bunte, H. Brückner u. H. G. Simpson²⁸⁾ durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden Proben einer Gaskohle (Saarkohle der Zeche Heinitz) jeweils 2 bzw. 20 h auf 250, 300, 350 und 400° erhitzt, daraufhin einer erschöpfenden Pyridinextraktion unterworfen und die löslichen Anteile weiterhin in β -, γ_1 -, γ_2 - und γ_{3+4} -Anteile getrennt. Diese Extraktions- und nachfolgende Trennungsmethode wurde gewählt, da angenommen werden konnte, daß die hierbei löslichen Anteile die am leichtesten erkennbaren Änderungen zeigen. Gegenüber sonstigen Lösungsmitteln wurde dem Pyridin der Vorzug gegeben, da es bereits bei nur wenig erhöhter Temperatur zu einer Depolymerisation der Kohle führt. Gleichzeitig wurden die Änderungen der Backfähigkeit der vorerhitzten Kohle durch Bestimmung der Backfähigkeitszahl ermittelt. In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Extraktausbeuten für die Ausgangskohle sowie für die vorerhitzten Kohlen, bezogen auf Reinkohle, zusammengestellt.

Tabelle 5.

Veränderungen des Gehaltes einer Gaskohle an α -, β - und γ -Bestandteilen bei 2- und 20stündigem Erhitzen auf 250—400°.

Bestandteil	Ausgangskohle	2 h erhitzt bei				20 h erhitzt bei			
		250°	300°	350°	400°	250°	300°	350°	400°
α	81,59	83,27	82,50	79,12	80,31	87,75	78,42	72,67	93,22
$\beta + \gamma$	18,41	16,73	17,50	20,88	19,69	12,25	21,58	27,33	6,78
β	11,04	9,85	10,24	11,83	9,55	6,63	10,81	14,51	1,59
γ	7,37	6,88	7,26	9,05	10,14	5,62	10,77	12,82	5,19
γ_1	3,69	3,35	3,24	3,18	5,14	2,65	4,16	4,75	2,46
γ_2	2,06	1,92	1,98	2,01	2,14	1,54	2,45	2,90	1,19
γ_3	1,62	1,61	2,04	3,86	2,86	1,43	4,16	5,17	1,54
Bindevermögen (nach Kattwinkel)	188	200	107	82	—	86	—	—	—
γ/β	0,67	0,70	0,71	0,76	1,06	0,84	0,99	0,88	3,26

²⁷⁾ Brennstoff-Chem. 20, 21 [1939].

²⁸⁾ Fuel Sci. Pract. 12, 222 [1933].

beim Erhitzen der Kohle auf etwa 250° trotz der dabei stattfindenden Depolymerisation eine Verminderung des Gehaltes an pyridinlöslichen Anteilen stattfindet, wobei der Anteil an β -Bestandteilen in jedem Falle zurückgeht, während der an sich wesentlich geringere Anteil an γ -Bestandteilen in einzelnen Fällen auch ansteigt. In dem Temperaturbereich bis 250° führt die Änderung in der Micellarstruktur daher noch nicht zum Freiwerden von so niedrigmolekularen Bestandteilen, daß diese löslich werden. Bei einer weiteren Steigerung der Erhitzungstemperatur auf etwa 360° wird der Anteil an β - und γ -Anteilen daraufhin wesentlich erhöht, u. zw. in um so vermehrtem Maße, je länger die Erhitzungsdauer ist. Nach Erreichen der Zersetzungstemperatur der Kohle (370°) wird infolge des Beginnens der eigentlichen Verkokungsreaktionen der Gehalt an β - und γ -Bestandteilen wieder sehr schnell vermindert.

Die im Temperaturbereich bis 250° eintretende Verminderung des Gehaltes an β - und γ -Bestandteilen (damit in Einklang stehen im weiteren mitgeteilte Untersuchungen über den Quelldruck der Kohlen) ist wohl darauf zurückzuführen, daß diese Kohlebestandteile Kondensationsreaktionen mit den α -Bestandteilen (Restkohle) eingehen, wobei die gebildeten Moleküle durch Pyridin nicht zerlegt werden können. Bei weiterem Erhitzen auf 300—350° tritt dann infolge der Temperaturerhöhung eine thermische Spaltung der Makromoleküle (α -Bestandteile) und eine erneute Löslichkeit in Pyridin ein. Von den γ -Bestandteilen ergeben bei zweistündigem Erhitzen auf 250—350° nur die γ_1 -Anteile keine Erhöhung der Ausbeute. Dies beruht darauf, daß diese als im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehend in diesem Temperaturbereich abdestillieren beginnen.

Die in Tabelle 5 aufgeführten Werte über das Bindevermögen der vorerhitzten Kohlen zeigen, daß bei einer kurzzeitigen Erwärmung auf 250° das Bindevermögen zunächst ansteigt, um bei weiterer Temperatursteigerung daraufhin ziemlich schnell abzufallen. Daraus ergibt sich als Folgerung, daß der Temperaturbereich von 250° bis zum Erweichungsbeginn von der Kohle bei der Schmelzung und Verkokung möglichst schnell durchlaufen werden soll, damit die koksbildenden Eigenschaften der Kohle möglichst weitgehend erhalten bleiben. Gleichzeitig mit den grundlegenden Änderungen im Erweichungsverhalten von Backkohlen nach einer länger andauernden Vorerhitzung werden die Ergebnisse der Pyridinextraktion verändert.

Während nach Illingworth³⁰⁾ nur die γ -Anteile das Verkokungsverhalten einer Kohle bestimmen, erkannte bereits Foxwell³¹⁾, daß die β - und γ -Anteile den plastischen Zu-

²⁹⁾ Diplomarbeit Karlsruhe 1924 (unveröffentlicht).

³⁰⁾ Fuel Sci. Pract. 1, 65 [1922].

³¹⁾ Ebenda 3, 317, 345 [1924].

stand einer Kohle beeinflussen. Dies wurde durch *K. Bunte* u. *W. Morlock*³²⁾ dahingehend erweitert, daß die Koks- bildung vor allem von der Menge und dem Verhältnis der β - und γ -Anteile abhängt, da die γ_1 - und γ_2 -Anteile wäh- rend des Erweichens im wesentlichen abdestillieren.

Druckextraktionen von Steinkohle bei etwa 275° und 55 at wurden erstmalig von *F. Fischer* u. Mitarb.³³⁾ mit Benzol durchgeführt. Die erhaltenen Extraktmengen, die bis zu 8% der angewendeten Kohle betrug, konnten mit Petroläther in einen kakaobraunen, festen Stoff (Fest- bitumen) und in ein petrolätherlösliches Öl (Ölbitumen) zerlegt werden. Das letztere soll für die Verkokung aus- schließlich backende, nicht dagegen treibende Eigenschaften aufweisen, während das Treibvermögen durch den Gehalt an Festbitumen bedingt sein soll³⁴⁾. Gleichzeitig wirkt das Festbitumen stark verkittend und erweichend auf die Huminbestandteile.

Bei Ersatz des Benzols durch Xylol werden bereits höhere Extraktausbeuten erhalten³⁵⁾. Xylol erscheint ferner wegen seiner größeren Oberflächenspannung und seines ge- ringeren Dampfdruckes geeigneter als Benzol.

Ebenso wird bei einem Austausch des Benzols gegen Tetralin nach *E. Berl*, *W. Schmidt* u. *H. Schildwächter*³⁶⁾ die Extraktausbeute weiter gesteigert. Dem steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß sich das Tetralin nur schwierig aus der Restkohle und dem Bitumenextrakt entfernen läßt.

Mit Anilin und Phenol³⁷⁾ als polaren Lösungsmitteln werden bei Atmosphärendruck unter vergleichbaren Be- dingungen gegenüber den nichtpolaren Verbindungen Benzol und Tetralin größere Extraktionsausbeuten erhalten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen³⁸⁾, daß die po- laren Lösungsmittel ein größeres Dispergierungsvermögen gegenüber der Kohlensubstanz aufweisen.

Die Druckextraktion von Steinkohle läßt sich ähnlich der Pyridinextraktion in zwei Einzelschritte unterteilen. Infolge der thermischen Erhitzung findet zunächst eine Depolymerisation der Kohlemoleküle statt, worauf die ent- standenen Bruchstücke in Lösung zu gehen vermögen. Die Druckextraktion ist daher von *E. Moehle*³⁹⁾ mit Recht als eine sehr schonend verlaufende „Schwelung in Gegen- wart von Öl“ bezeichnet worden.

Der Extrakt enthält neben dem eigentlichen Bitumen noch feinverteilte Micellanteile der Kohle, die von den letzteren nach einem Vorschlag von *D. J. W. Kreulen*⁴⁰⁾ durch Ausflocken abgetrennt werden können. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Micellphase noch einen, wenn auch geringen Teil des Bitumens untrennbar fest- hält. Der wahre Bitumengehalt einer Kohle kann nach einem Vorschlag des gleichen Verfassers nach der Formel: 100 · % Schwelteaubeute (Kohle) / % Schwelteaubeute (Ölbitumen) bestimmt werden. Hierbei ist jedoch noch der Phenolgehalt des Schweltees (bzw. des Bitumens) in Abzug zu bringen, da die Phenole aus dem Humusanteil der Kohle entstehen.

Der Phenolgehalt des Schweltees aus Bitumen be- trägt im Mittel weniger als 2% und steigt nur bei Flamm- kohlen bis auf 7% an. Er kann auch entweder durch or- ganische Säuren vorgetauscht sein oder beruht auf einem geringen Restgehalt des Bitumens an Micellbruchstücken. Der Schweltee aus dem Huminanteil der Kohle enthält dagegen einen hohen Phenolgehalt (bis zu 36%), der bei der Anwendung der oben angegebenen Formel in Abzug

zu bringen ist. Der Bitumengehalt von Steinkohlen ver- schieden hohen Inkohlungsgrades wurde nach dieser Me- thode zu folgenden Durchschnittswerten bestimmt: Bog- headkohle 57%, Flammkohle 18%, Gaskohle 14%, Koks- kohle 10%, Eßkohle 5%, Magerkohle 3%.

Die Depolymerisation bei der Druckextraktion von Kohlen mit Tetralin oder dessen Gemischen mit Phenolen oder Naphthalin führt *A. Pott*, *H. Broche*, *H. Nedelmann*, *H. Schmitz* u. *W. Scheer*⁴¹⁾ zu besonders hohen Ausbeuten an löslichen Produkten, wenn die Extraktion kurz vor dem Beginn der Zersetzung der Kohle durchgeführt wird. Da- bei ergab sich ferner, daß sich daraufhin der Zersetzungs- beginn der Restkohle erhöht. Eine erneute Extraktion der letzteren bei einer entsprechend erhöhten Temperatur ergibt infolge des Eintritts weiterer Depolymerisations- reaktionen zusätzliche Extraktausbeuten. So wurde im einzelnen bei der Extraktion einer Ruhrgasflamkohle bei 320° eine Extraktausbeute von 58%, nach drei weiteren Extraktionen bei 320°, 380° und 410° eine Steigerung auf 64,3% erzielt. Wenn bereits während der ersten Extraktion die Temperatur allmählich auf die Zersetzungstemperatur der Restkohle gesteigert wird, die für jede Kohle einen charakteristischen Wert besitzt, so lassen sich durch eine einmalige Extraktion bis zu 80% der Kohle in lösliche depolymerisierte Stoffe überführen.

Depolymerisationsreaktionen der Kohle bilden somit die Grundlage für die Lösungsvorgänge bei der Einwirkung von Pyridin und bei der Druckextraktion sowie für die Abspaltung flüssiger Zersetzungsprodukte oberhalb 200°.

Die Depolymerisation der Steinkohle, die bereits durch Einwirkung von Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur in Erscheinung tritt und ebenso die Grundlage für die Druck- reaktion der Kohle bei erhöhter Temperatur bildet, kann auch auf rein thermischem Wege nachgewiesen werden. Sie bildet als der Quelldruck eine der grundlegenden Ur- sachen für das Treiben einzelner, insbes. älterer Koks- kohlen.

Die Untersuchungsgeräte, die bisher für die Be- stimmung der beim Erhitzen von Steinkohle auftretenden Drucke von *Korten*⁴²⁾, *H. Koppers*⁴³⁾, *P. Damm*⁴⁴⁾, *B. Hof- meister*⁴⁵⁾ sowie von *K. Baum* u. *P. Häuser*⁴⁶⁾ vorgeschlagen worden sind, sind den Verhältnissen der Praxis angepaßt, und die Versuchskohle wird in einer verhältnismäßig dicken Schicht angewendet. Infolge der geringen Wärmeleitfähig- keit der Kohle bildet sich dadurch ein Temperaturgefälle aus, in dem sich der im folgenden im einzelnen beschriebene Quelldruck und das Blähen der Kohle sowie das Schwinden des Schwelkokses überlagern. Um dies zu vermeiden, mußte daher für die Bestimmung des absoluten Quelldruckes ein Gerät geschaffen werden, in dem die Kohle in einer derart dünnen Schicht ausgebreitet ist, daß innerhalb der Schicht ein möglichst geringes Temperaturgefälle herrscht. Auf diese Weise war es möglich, den Quelldruck unabhängig von dem Erweichungszustand der Kohle und dem Schwin- den des Schwelkokses zu messen.

Zu diesem Zweck diente in einer Arbeit von *H. Imhof*⁴⁷⁾ ein Stahlzylinder mit einem Durchmesser von 35,7 mm, dessen innere Grundfläche genau 10 cm² beträgt. Dieser wird in einen von außen mittels Heizwicklung elektrisch beheizten Metallblockofen eingesetzt, so daß die zugeführte Wärme sowohl von der unteren Grundfläche als auch von der Seitenwandung und schließlich von oben auf die Kohle übertragen wird. Bei einer Einwaage von 10 g beträgt die Schichthöhe der mit einer Korngröße von 0,5–1 mm eingesetzten Kohle nach Zusammenrütteln durch Klopfen nur etwa 15 mm. Auf die Kohle wird ein Asbestplättchen aufgelegt, auf dem ein zur Abführung der entwickelten Gase mehrfach durchbohrter Stempel aufgesetzt ist. Letzterer ist über eine Hebelübertragung mit einem Zeiger versehen, der jede Veränderung der Höhe der Koksschicht mit einer 10fachen Vergrößerung anzeigt. Der Kolben ist ferner

³²⁾ Z. österr. Ver. Gas- u. Wasserfachmänner 25, 81 [1931].

³³⁾ Gesamte Abh. Kenntn. Kohle 1, 54 [1917].

³⁴⁾ *F. Fischer*, *H. Broche* u. *J. Strauch*, Brennstoff-Chem. 5, 299 [1924], 6, 33 [1925].

³⁵⁾ *D. J. W. Kreulen*, Chem. Weekbl. 31, 663 [1934].

³⁶⁾ Brennstoff-Chem. 7, 149, 181 [1926], 9, 105, 121 [1928].

³⁷⁾ *P.-E. Raaschou*, Danish National Committee, Nr. 10 [1930].

³⁸⁾ *E. S. Ashury*, Auszug in Brennstoff-Chem. 17, 167 [1936].

³⁹⁾ Diese Ztsch. 48, 509 [1935].

⁴⁰⁾ Chem. Weekbl. 31, 761 [1934].

⁴¹⁾ Glückauf 69, 908 [1933].

⁴²⁾ Ebenda 66, 652 [1920].

⁴³⁾ Ebenda 67, 353 [1931].

⁴⁴⁾ Ebenda 64, 1073 [1928].

⁴⁵⁾ Ebenda 66, 325, 365 [1930].

⁴⁶⁾ Ebenda 66, 1497, 1538 [1930].

⁴⁷⁾ Diss. Karlsruhe 1939.

mit einer durch einen Elektromotor drehbaren Welle verbunden, auf der ein Laufgewicht ruht. In der Nullage ist der auf der Kohle ruhende Stempel gerade entlastet. Sobald die Kohle sich jedoch ausdehnt, kann diese Volumenvergrößerung durch Einschalten des Stromes und Verschiebung des Laufgewichtes verhindert werden. Zunächst wird die Veränderung der Nullstellung des Gerätes in Abhängigkeit von der Temperatur durch einen Blindversuch über den gesamten Temperaturbereich festgestellt. Sobald daraufhin der Zeiger bei Prüfung einer Kohle eine Veränderung um 0,25 mm anzeigt, der einer Ausdehnung der Kohle um 0,025 mm entspricht, wird durch einen infolge der Verschiebung des Laufgewichtes bewirkten Druck die durch Quellung bewirkte Volumenausdehnung der Kohle auf den Sollstand zurückgeführt. Diese Verschiebung ergibt nach Eichung des Gerätes ein direktes Maß für den entstandenen Quelldruck.

Mittels dieser Methode konnte nachgewiesen werden, daß sämtliche backenden Steinkohlen im Temperaturbereich von etwa 50° bis 350–400° einen zum Teil stufenförmig ansteigenden Quelldruck aufweisen, der erst kurz vor dem Erweichungsbeginn der Kohle nahezu oder ganz auf Null zurückgeht. Dieser Quelldruck erreichte bei 10 g Kohleeinsatz 1,5–6 kg (0,15–0,6 kg/cm²). Als Beispiel

des Quelldruckes der Saar-Gaskohle Heinitz im Originalzustand ist darin verglichen mit dem nach Extraktion mit Petroläther und mit Benzol (Extraktausbeuten 0,4% bzw. 0,5%) erhaltenen Quelldruck. Nach der Extraktion mit Petroläther, bei der nur wachsartige Stoffe entfernt worden sind, wird der Quelldruck nicht vermindert, sondern er steigt gegenüber der nicht vorbehandelten Kohle sogar nicht unwesentlich an. Ebenso wird das Blähen durch die Extraktion nicht verändert, dies zeigt, daß die petrolätherlöslichen Bestandteile auf den eigentlichen Erweichungsvorgang ohne Einfluß sind. Dies wird ferner durch das Verhalten dieser extrahierten Kohle im Erweichungszustand bestätigt. Durch die Extraktion der Kohle mit Benzol wird dagegen der Quelldruck bereits erniedrigt, so daß anzunehmen ist, daß hierbei ein Teil der quellend wirkenden Stoffe entfernt worden ist. Zugleich wird auch der Blähgrad der mit Benzol extrahierten Kohle erheblich vermindert, nicht dagegen der mit Petroläther ausgezogenen Kohle. Beim Stehenlassen der Kohle

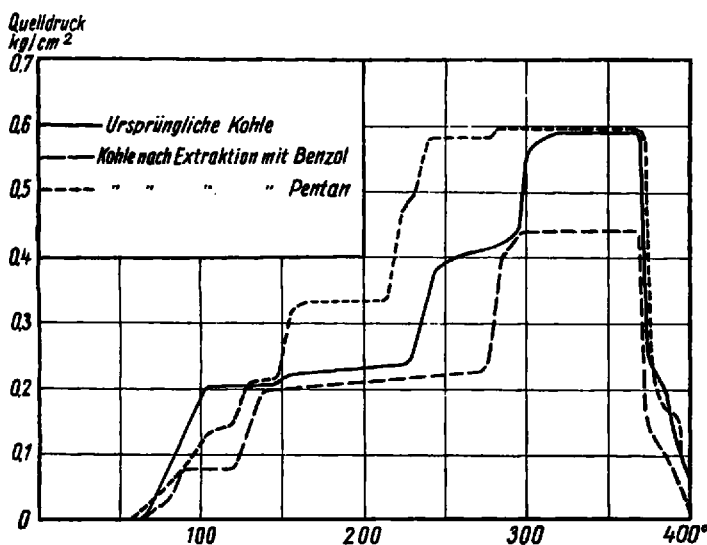


Abb. 1. Quelldruck einer backenden Gaskohle (Zeche Heinitz) im ursprünglichen Zustand und nach Extraktion.

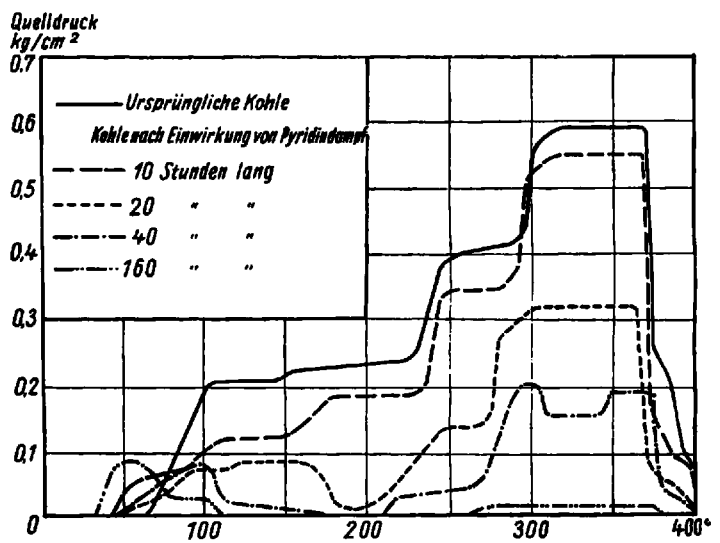


Abb. 2. Quelldruck einer backenden Gaskohle (Zeche Heinitz) nach Einwirkung von Pyridindampf.

ist in Abb. 1 der Quelldruck bei einer Saar-Gaskohle (Zeche Heinitz) dargestellt. Dieser Quelldruck ist treibenden wie nicht treibenden Kohlen gemeinsam, ohne daß sich im Verlauf irgendwelche auffallenden Unterschiede zeigten. Dagegen scheint nach Ansicht des Verfassers eine Parallelität zwischen der Höhe des Quelldruckes und dem Gehalt der Kohlen an mit Pyridin extrahierbaren Bestandteilen zu bestehen.

Nach weiteren Untersuchungen von H. Imhof (s. o.) wird durch ein vorhergehendes Erhitzen einer backenden Steinkohle im Stickstoffstrom bis 390° der Verlauf des Quelldruckes kaum verändert. Er wird erst dann vermindert, wenn die Vorerhitzung in Stickstoff die Temperatur des Erweichungsbeginns überschreitet. Dagegen wird der Quelldruck bei Einwirkung von Luft oder von Sauerstoff auf die Kohle sehr stark vermindert. Es genügt bereits eine vierstündige Vorerhitzung der Kohle im Luft- oder Sauerstoffstrom auf 150°, um den Quelldruck auf etwa ein Drittel herabzusetzen. Ebenso bewirkt Zusatz von 15% Koks zur Kohle eine Herabsetzung des Quelldruckes auf rd. die Hälfte bis ein Drittel.

Der Quelldruck der Kohle, der wahrscheinlich auf einer Depolymerisation der Kohlesubstanz beruht, wird durch die Einwirkung von nicht spezifisch quellend wirkenden Lösungsmitteldämpfen oder durch Extraktion nicht erheblich vermindert⁴⁸⁾. Der in Abb. 1 dargestellte Verlauf

in Benzoldampf (bei 20°) wird der Quelldruck über Monate nicht verändert, ebenso nicht z. B. in einer bei 20° mit m-Kresol gesättigten Atmosphäre.

Wesentlich andere Ergebnisse wurden bei der Einwirkung von Pyridindampf erhalten, der bereits bei gewöhnlicher Temperatur stark quellend wirkt. Zu diesem Zweck wurde die Kohle in einem Exsiccator bei 20° einer gesättigten Atmosphäre von Pyridindampf ausgesetzt; in bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen, von denen der Quelldruck bestimmt wurde. In dieser sich insgesamt über 160 h erstreckenden Versuchsreihe (Abb. 2) ist klar erkennbar, daß bereits Pyridindampf genügt, um in meßbaren Zeitabständen in derart starkem Maße depolymerisierend zu wirken, daß Quellerscheinungen beim Erhitzen bis 400° nicht mehr aufzutreten vermögen. Gleichzeitig durchgeführte Messungen des Blähgrades der der Einwirkung von Pyridindampf ausgesetzten Kohlen ergaben, daß das Blähvermögen, das erst oberhalb 400° in Erscheinung tritt, durch diese vorhergegangene Pyridindepolymerisation ebenso wie durch eine rein thermische Depolymerisation in nur geringem Maße verringert wird. Der Einwirkung von Pyridindampf nahezu gleich ist die Quellung der Kohle in flüssigem Pyridin. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind ein weiterer Beweis dafür, daß das Quellvermögen und das Blähen backender Steinkohlen vollkommen verschiedenartige Reaktionen zur Ursache haben.

Eingeg. 15. September 1939.)

[A. 78.]

⁴⁸⁾ Unveröffentlicht.