universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die chemische Technologie der Brennstoffe

Preßkohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgas, Generatorgas, Gasfeuerungen

Fischer, Ferdinand

Braunschweig, 1901

Entgasung der Steinkohlen

urn:nbn:at:at-ubi:2-3860

Peches die verbleibenden öligen Rückstände behufs ihrer Zersetzung und zur Neubildung solcher werthvollen aromatischen Kohlenwasserstoffe in die glühenden Retorten bezw. glühenden Koksöfen eingeleitet werden, wobei man die entstehenden Destillate, welche nun wiederum werthvolle aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, condensirt. Die bei der Aufarbeitung von Steinkohlentheer nach Gewinnung des darin enthaltenen Benzols, Toluols, Xylols, Naphtalins und Anthracens, sowie nach Abtrennung des Peches verbleibenden öligen Rückstände werden in die glühenden Retorten der Leuchtgasfabrikation oder in die glühenden Koksöfen, welche mit Absaugevorrichtungen versehen sind und noch glühenden Koks enthalten, eingeführt, was durch Einfließenlassen in Form eines feinen Strahles oder durch Einleitung in Dampfform geschehen kann. Die entstehenden Dämpfe, welche in Folge der hierbei eintretenden Zersetzung nunmehr werthvolle aromatische Kohlenwasserstoffe von genannter Art enthalten, werden durch die Ableitung bezw. durch geeignete Absaugevorrichtungen aus den Erhitzungsräumen entfernt und können einfach der vorhandenen Condensation zugeführt werden, wonach dem Condensat in bekannter Weise die werthvollen Kohlenwasserstoffe entzogen werden. Nach dem Zusatzpatente Nr. 105 582 mischt man die öligen Rückstände mit der Kohle und führt sie zusammen mit der Kohle ein.

Entgasung der Steinkohlen.

Menge und Beschaffenheit der bei der Entgasung der Steinkohlen erhaltenen Producte hängen ab von der Beschaffenheit der Kohlen und der Art und Dauer der Erhitzung derselben.

Verf. (Bd. I, S. 519) hat gezeigt, daß die procentische Zusammensetzung der Kohlen einer Grube, ja desselben Flözes schwanken kann. Dementsprechend wird auch die Koksausbeute einer Kohlensorte nicht ganz gleichmäßig ausfallen. Remy[1]) macht über die Verkokungsfähigkeit der Kohlen von vier Flözen des Saargebietes folgende Angaben (s. umstehende Tabelle).

Fleck und Hartig[2]) meinen, die Eigenschaft der Kohlen, zu backen und dichte, feste Koks zu liefern, sei hauptsächlich von der Menge des disponiblen Wasserstoffs abhängig und trete nur schwierig ein, sobald auf 1000 Thle. Kohlenstoff weniger als 40 Thle. disponibler Wasserstoff komme. Die Menge der aus den Steinkohlen zu erzielenden Gase soll unter gleichen Verhältnissen dem nicht disponibeln Wasserstoff proportional wachsen. Sie unterscheiden:

Auf 1000 Thle. Kohlenstoff:

Disponibler Wasserstoff	Nicht disponibler Wasserstoff	
bis 40	bis 20	= Sinterkohlen und Anthracit,
"	über 20	= Gas- und Sandkohlen,
über 40	bis 20	= Backkohlen,
"	über 20	= Back- und Gaskohlen.

[1]) Fischer's Jahresber. 1899, 3. — [2]) Hartig, Steinkohlen Sachsens (Leipzig 1860), S. 231.

Kohlenart	Gehalt an Kohlenstoff (bei 90° getrocknete aschenfreie Kohle) Proc.	Gehalt an disp. Wasserstoff (bei 90° getrocknete aschenfreie Kohle) Proc.	Aschengehalt Proc.	Gas-Ausbringen aus 100 kg lufttrockener roher Kohle: Cubikmeter	Gas-Ausbringen aus 100 kg lufttrockener roher Kohle: Lichtstärke	Koks-Ausbringen aus der aschefreien leichten Kohle (Mittelwerthe) Proc.	Beschaffenheit des Koks (Backfähigkeit der Kohle)
Saargebiet.							
Hangende Flözpartie	75,33—76,92	2,29—2,38	7,94	23,063	4,80	62,37	Sandig — Keine Backkohle.
Hangende Flammkohlenpartie (Mittlere Flözpartie)	75,34—82,14	1,34—3,29	7,14	24,411	10,22	64,40	Sandig und zum kleinen Theil gesintert. — Keine Backkohle.
Liegende Flammkohlenpartie (Mittlere Flözpartie)	73,64—84,38	1,83—3,65	6,77	25,908	11,77	63,14	Sandig, zum größeren Theil gesintert und schon etwas backend (backende Sinterkohle).
Fettkohlenpartie (Lieg. Flözpartie)	75,46—85,64	2,39—4,46	5,28	27,453	13,12	66,51	Ausnahmsweise Sand-, öfters Sinter-, vorzugsweise Backkohle.

Diese Angaben sind ebenso wenig zutreffend als die Eintheilung der Steinkohlen nach dem Sauerstoffgehalte[1]). Wie die Zusammenstellungen Bd. I, S. 506, 508, 512 und 514 zeigen, kann die nach der Tiegelprobe (Bd. I, S. 120) erhaltene Koksausbeute nicht mit den Elementaranalysen in Zusammenhang gebracht werden, da bei fast gleicher procentischer Zusammensetzung der Kohlen sehr verschiedene Koksausbeuten erhalten wurden[2]).

Maßgebend ist also weniger die procentische Elementarzusammensetzung der Kohle als die Constitution derselben.

Die Steinkohle wird vielfach als einheitliche Substanz angesehen, für welche man sogar Constitutionsformeln aufgestellt hat[3]). Krämer[4]) hält dagegen die Steinkohle für das Anhydrid hochcondensirter Glycole und Glycolsäuren und deren Oxy- und Amidoabkömmlinge. Da die Steinkohle nicht nur aus der Cellulose der Pflanzen[5]), sondern auch aus deren Saftbestandtheilen (denen der organische Schwefel und Stickstoff entstammt) unter den verschiedensten Einflüssen entstanden ist[6]) (Bd. I, 564 u. 580), so haben wir in der Kohle (wie im Theer) zweifellos eine sehr große Anzahl der verschiedensten Verbindungen in den verschiedensten Mengenverhältnissen[7]). Leider ist über diese noch sehr wenig bekannt (Bd. I, S. 525). Das so sehr verschiedene Verhalten der Kohlen beim Entgasen und auch beim Lagern an der Luft wird aber hierdurch erklärlich.

Beim Lagern verlieren die Steinkohlen, wie Bd. I, S. 583 bis 592 ausgeführt, an Brennwerth, besonders aber mehr oder weniger rasch an Werth für Kokereien und Gasanstalten, indem sie einen viel weniger festen Koks und minderwerthiges Leuchtgas liefern; Gasanstalten haben auch mit Selbstentzündung zu rechnen.

Es liegt nahe, die Bd. I, S. 589 angegebenen Widersprüche über den Einfluß des Schwefels auf Lagerungsverlust und Selbstentzündung der Kohlen auf die verschiedenen Zustände des Schwefeleisens in der Kohle zurückzuführen, da Markasit meist leichter verwitterbar ist als Pyrit und Magnetkies ($Fe_7 S_8$). Welche dieser Formen in der Kohle vorherrscht, ist zweifelhaft, da deutliche Krystalle wohl nur in Spalten vorkommen können, welche für die Kohle als solche nicht maßgebend sind. Zudem giebt es Markasite, welche an der Luft ebenso beständig sind als Pyrit. Versuche des Verf.[8]) bestätigten, daß die Oxydation der Kohle meist viel rascher erfolgt als die des Schwefeleisens, während in nasser Kohle das Eisensulfid wesentlich schneller oxydirte. Zu berücksichtigen ist ferner, daß manche Kohlen und Koks den größten Theil ihres Schwefels in organischer Verbindung enthalten, wie schon Bradbury (1877) und Helm (1882) zeigten (vergl. Bd. I, S. 116); Crace Calvert (1886) bestätigte dieses[9]).

---

[1]) Fischer's Jahresber. 1889, 30. — [2]) Daß auch Zucker, Stärke und Gummi verschiedene Koksausbeuten geben, wurde bereits Bd. I, S. 577 erwähnt. — [3]) Fischer's Jahresber. 1899, 19. — [4]) Das. 1887, 113. — [5]) Bd. III, S. 418. — [6]) Bd. I, S. 564 u. 580; vergl. auch Wärmeverhältnisse in den Kohlengruben (Fischer's Jahresber. 1899, 6). — [7]) Fischer's Jahresber. 1899, 20. — [8]) Das. 1899, 13. — [9]) Drown (s. Franklin 1882, 201) behandelte die Kohle mit brom-

Zur Trennung des unorganischen von dem organisch gebundenen Schwefel setzte Verf. zu 20 g Kohlenpulver mit 300 ccm Wasser gemischt etwa 40 g Brom, so daß immer Brom im Ueberschuß blieb. Nun wurde abfiltrirt und ausgewaschen; Schwefelkies (bezw. Markasit) soll in Ferrisulfat übergeführt werden:

$$2\,FeS_2 + 15\,Br_2 + 16\,H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 30\,HBr.$$

Die Kohlen enthielten nach dem Trocknen meist 30 bis 36 Proc. Brom. Das Filtrat enthielt z. B. bei einer Probe Hohenlohehüttekohle 0,20 Proc. Eisen und 0,33 Proc. Schwefel als Schwefelsäure, Hardenbergkohle 0,36 Proc. Eisen und 0,51 Proc. Schwefel, Margarethekohle 0,56 Proc. Eisen und 0,88 Proc. Schwefel, also mehr Schwefel, wie FeS_2 entspricht; dagegen Anthracit Ludwig 1,01 Proc. Eisen und 0,65 Proc. Schwefel, Kohle Hardenberg 0,36 Proc. Eisen und 0,24 Proc. Schwefel. Entweder war hier Eisen auch in anderer Form vorhanden oder es war der Schwefel nicht völlig in Lösung gegangen. — Zur weiteren Verfolgung der Bromwirkung wurden je 20 g Kohle mit 300 ccm Wasser und verschiedenen Brommengen etwa zwei Stunden lang behandelt. Die Kohlen nahmen rasch Brom auf, oft rascher, als die Oxydation von FeS_2 erfolgte, anscheinend anfangs ohne, dann unter Austritt von Wasserstoff. Steinkohlen enthalten somit wechselnde Mengen ungesättigter Verbindungen, welche Brom anlagern, ferner Verbindungen, in welchen Brom einen Theil des Wasserstoffs ersetzt. Bei dieser Einwirkung des Broms auf die Kohle kann auch ein Theil des organisch gebundenen Schwefels als Schwefelsäure abgespalten werden. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, daß ein Theil der gebildeten Schwefelsäure wieder von der Kohle aufgenommen wird. Die Trennung des Sulfidschwefels von dem organischen mittelst Brom ist demnach unsicher. In nebenstehender Tabelle ist daher der Sulfidschwefel aus dem Eisengehalte der Asche berechnet, so daß die Zahlen theilweise zu hoch sein werden. Demnach ist in der Hälfte dieser Proben der größte Theil des Schwefels in organischer Verbindung vorhanden, nur der kleinere Theil ist als Eisensulfid bezw. Schwefelkies vorhanden, was bei den bisherigen Untersuchungen und Besprechungen der Selbstentzündungen nicht beachtet ist.

Das Verhalten der Kohlen gegen Brom erklärt die Beobachtung von Barrentrapp, Richters u. A. (Bd. I, S. 587), daß Steinkohlen an der Luft Sauerstoff aufnehmen, später aber Kohlensäure abspalten. Versuche mit den genannten Kohlen bestätigen dieses. Hardenbergkohle, einige Wochen unter

---

haltiger Salzsäure oder erwärmte mit einer Lösung von Brom in Natronlauge und säuerte dann an. Dadurch soll nur der Schwefel gelöst werden, welcher in Form von Pyrit oder von löslichen Sulfaten vorhanden ist, während die Kohle selbst nicht angegriffen, der organisch gebundene Schwefel somit nicht gelöst werden soll. — Später schloß auch Muck (Stahleisen 1886, 468) aus dem Schwefelgehalte von Koks, daß meist ein Theil des Schwefels in Koks und Kohlen organisch gebunden sei, ohne aber bez. Versuche selbst auszuführen (vergl. Z. anal. 1875, 17). L. Blum (Z. anal. 1888, 445) schloß aus dem Umstande, daß alle Schwefelbestimmungsverfahren auf nassem Wege für Koks zu geringe Werthe ergeben, auf das Vorhandensein organischer Schwefelverbindungen im Koks.

	Hohenlohe Ob.-Schl.	Hardenberg Westf.	Dorsfeld	Margarethe	Schürbank	Anthracit Ludwig
Immediatanalyse:						
Wasser	3,8	2,4	2,8	0,9	1,7	1,0
Asche	1,9	2,7	2,9	3,5	4,5	3,3
Koksausbeute	62,9	63,3	64,1	85,5	86,2	88,5
In der wasserfreien Kohle:						
Schwefel, flüchtig	1,43	1,86	1,65	2,14	2,74	1,70
„ in der Asche	0,07	0,02	0,03	0,02	0,09	0,05
„ gesammt	1,50	1,88	1,68	2,16	2,83	1,75
„ als Sulfid	0,24	0,46	1,26	0,65	1,64	1,28
„ organisch	1,26	1,42	0,42	1,51	1,19	0,47
Wasserfreie Kohle:						
Kohlenstoff	79,94	81,47	80,01	86,94	85,77	88,45
Wasserstoff	4,23	4,57	4,65	3,85	3,67	3,50
Stickstoff	1,39	1,50	1,49	1,49	1,47	1,30
Schwefel (flüchtig)	1,43	1,86	1,65	2,14	2,74	1,70
Sauerstoff	11,11	7,90	10,70	2,08	1,83	1,75
Asche	1,90	2,70	2,90	3,50	4,50	3,30

einer mit Quecksilber abgesperrten Glocke, absorbirte fast den sämmtlichen Sauerstoff ohne nennenswerthe Kohlensäurebildung; die ungesättigten Verbindungen nehmen Sauerstoff auf und dementsprechend an Gewicht zu. — Mit steigender Temperatur wächst die Verwandtschaft der Bestandtheile der Kohle zum Sauerstoff bedeutend. Nach den Versuchen des Verf. verhalten sich die Kohlen gegen atmosphärischen Sauerstoff sehr verschieden; die Elementarzusammensetzung der Kohlen bezw. der sogenannte disponible Wasserstoff sind hierfür nicht maßgebend, sondern die Art und Mengenverhältnisse der verschiedenen Gemengtheile der Kohlen. Die Kohlen nehmen lebhaft Sauerstoff auf unter steigender Abspaltung von Wasser und Kohlensäure. Wurden die Proben dann noch mehrere Tage in offener Schale auf 120 bis 150° erwärmt, so trat Gewichtsabnahme ein. Diese oxydirte Kohle nimmt nur noch sehr wenig Brom auf. Umgekehrt wird von bromirter Kohle weniger Sauerstoff aufgenommen als vor der Bromirung, so daß Sauerstoff und Brom in derselben Weise auf dieselben Gemengtheile der Kohle einzuwirken scheinen. — Kohlen, welche rasch Sauerstoff aufnehmen, also zur Selbstentzündung[1]) geneigt sind, werden demnach auch rasch und viel Brom aufnehmen. Wird dieses durch weitere Versuche der verschiedensten Kohlen allgemein bestätigt, so wird man im Stande sein, in wenigen Minuten festzustellen, ob eine Kohle besonders zu Lagerungsverlusten und Selbstentzündung geneigt ist.

[1]) Vergl. Fischer's Jahresber. 1899, 19.

Die Steinkohlen enthalten somit größere oder geringere Mengen ungesättigter Verbindungen, welche rasch Sauerstoff aufnehmen, dadurch an Gewicht zunehmen, aber an Brennwerth und Verkokbarkeit abnehmen. Je rascher diese Sauerstoffaufnahme erfolgt, um so mehr ist bei der Lagerung darauf zu achten, daß die entwickelte Wärme zweckentsprechend abgeführt wird, da mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Oxydation wesentlich zunimmt, die Gefahr der Selbstentzündung daher wächst. — Eine zweite Reihe von Verbindungen nimmt Sauerstoff auf unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser. Diese Oxydation, welche langsamer verläuft als die vorige, bewirkt Verminderung des Gewichtes und des Werthes der Kohle. Für die Selbstentzündung werden diese Bestandtheile der Kohle viel weniger in Frage kommen als die ungesättigten. Je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen dieser Verbindungen wird daher eine Kohle beim Lagern an der Luft an Gewicht zunehmen, unverändert bleiben oder an Gewicht abnehmen, immer aber wird sie mehr oder weniger an Werth verlieren. Bei trocken und kühl gelagerter Stückkohle wird dieser Verlust aber meist nicht bedeutend sein.

Es ist wiederholt beobachtet, daß Selbstentzündung eintrat, wenn nasse „grusige" Kohle, mit anderer Kohle bedeckt, 6 bis 7 m hoch gelagert wurde. Im Kohlenschuppen der Göttinger Gasanstalt kamen mehrere Selbstentzündungen vor, jedesmal da, wo durch eine Undichtigkeit des Daches die 6 bis 7 m hoch gelagerten Kohlen durchnäßt wurden. Seit das Dach sorgfältig dicht gehalten und die Kohlen nicht über 5 m hoch gelagert werden, ist keine Selbstentzündung mehr vorgekommen. — Wie bemerkt, nehmen einige Kohlen in feuchter Luft, mehr noch wenn sie mit Wasser genäßt sind, Sauerstoff etwas langsamer auf, andere aber rascher, indem hier Sauerstoff in wässeriger Lösung auf die ungesättigten Verbindungen einwirkt. Auch die Oxydation des beigemengten Schwefelkieses (bezw. Markasits) wird durch Näßen der Kohle wesentlich begünstigt, so daß in nassen Kohlen Kies die Selbstentzündung sehr wohl begünstigen kann; für trockene Kohlen ist dieses unwahrscheinlich. Da auch der organisch gebundene Schwefel nicht sonderlich zur Oxydation neigt, so ist der Einfluß des Schwefelkieses (bezw. Schwefels) auf die Selbstentzündung der Kohlen sehr überschätzt. — Zur Entzündung der Kohlen ist bekanntlich erforderlich, daß sie in Gegenwart von Sauerstoff auf die Entzündungstemperatur gebracht werden. Wird daher durch Kohle so viel Luft geleitet, daß die bei der Oxydation freiwerdende Wärme abgeführt und so die Erwärmung der Kohle bis zur Entzündungstemperatur verhütet wird, so wird eine solche Lüftung die Selbstentzündung verhüten. Da dieses aber praktisch nicht zuverlässig geschehen kann, so ist die künstliche Ventilation der gelagerten Kohlen immer bedenklich, weil oft die Selbstentzündung dadurch wesentlich begünstigt wird. Das sicherste Mittel wäre natürlich die völlige Abschließung des Sauerstoffs; leider ist diese nur in den seltensten Fällen möglich. Es ist daher besonders wichtig, die Erhitzung der Kohlen zu verhüten. Kohlen sollten daher trocken, vor Regen und Sonnen- oder anderer Hitze geschützt, in nicht zu hohen Haufen gelagert werden. — Deutschland fördert jährlich für 700 bis 800 Mill. Mark Steinkohlen, und doch ist die Chemie der Steinkohlen noch außerordentlich

wenig wissenschaftlich bearbeitet. Hoffentlich gelingt es, durch umfassende Untersuchungen der bromirten, oxydirten u. s. w. Kohlen diejenigen näheren Bestandtheile, welche das Verhalten der Kohlen an der Luft, Verkokbarkeit, Gasausbeute u. dergl. bedingen, nach Art und Menge festzustellen[1]).

In den Entgasungsproducten der Steinkohlen sind bis jetzt folgende Stoffe nachgewiesen (s. Tabellen S. 176 bis 178).

Wright[2]) erhielt aus derselben Menge Kohle, je nach der angewendeten Temperatur 8,25 bis 12 cbm Gas folgender Zusammensetzung:

Menge	8,25 cbm	9,7 cbm	12 cbm
Wasserstoff	38,09 Proc.	43,77 Proc.	48,02 Proc.
Kohlenoxyd	8,72 „	12,50 „	13,96 „
Methan	42,72 „	34,50 „	30,70 „
Schwere Kohlenwasserstoffe	7,55 „	5,83 „	4,51 „
Stickstoff	2,92 „	3,40 „	2,81 „

Eine Kohle, welche zur völligen Entgasung 6 Stunden erforderte, gab in den angegebenen Zeiten Gase folgender Zusammensetzung:

Nach	10 Min.	1 St. 30 Min.	3 St. 25 Min.	5 St. 35 Min.
Schwefelwasserstoff	1,30	1,42	0,49	0,11
Kohlensäure	2,21	2,09	1,49	1,50
Wasserstoff	20,10	38,33	52,68	67,12
Kohlenoxyd	6,19	5,68	6,21	6,12
Methan	57,38	44,03	33,54	22,58
Schwere Kohlenwasserstoffe	10,62	5,98	3,04	1,79
Stickstoff	2,20	2,47	2,55	0,78

[1]) Wie schon früher (Bd. I, S. 425) gezeigt, ist der Brennwerth von Eichenholz erheblich höher, als der Dulong'schen Formel entspricht. Folgende Brennwerthbestimmungen des Verf. bestätigen dieses auch für Fichte, Birke, Akazie (Robinia) und Buche:

		Fichte	Birke	Akazie	Buche
Proc. Zusammensetzung	Kohlenstoff	50,05	48,45	49,20	48,55
	Wasserstoff	6,04	5,95	5,91	5,85
	Sauerstoff (+ N)	43,21	45,26	43,10	45,04
	Asche	0,70	0,34	0,79	0,56
Brennwerth	W	4892	4805	4798	4802
	D	4566	4484	4478	4486

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen bedeuten Mittelwerthe von zwei oder drei Bestimmungen, Brennwerthe W gelten für flüssiges Wasser als Verbrennungsproduct, D für Wasser als Dampf von 20° (Fischer's Jahresber. 1899, 5).

[2]) J. Chem. Soc. 1884, 99; J. Gaslight 1888, 169; Fischer's Jahresber. 1888, 84.

Steinkohlen-Entgasung.

Siede-punkt	Kohlenwasserstoff		Andere neutrale Stoffe	Säuren	Basen
	Fettreihe	Aromatische Reihe			
Gase	Methan, CH_4	—	Wasserstoff	Schwefelwasserstoff, H_2S	Ammoniak, NH_3
	Aethylen, C_2H_4	—	Stickstoff		—
	Acetylen, C_2H_2	—	Cyan, CN	Cyanwasserstoff, CNH	—
	Acetylen, C_2H_6	—	Kohlenoxyd, CO	Kohlensäure, CO_2	—
	Propylen, C_3H_6	—	Kohlenoxysulfid, COS	—	—
	Propan, C_3H_8	—	—	—	—
	Allylen, C_3H_4	—	—	—	—
	Butylen, C_4H_8	—	—	—	—
	Butan, C_4H_{10}	—	—	—	—
18°	Crotonylen, C_4H_6	—	—	—	—
38	Pentan, C_5H_{12}	—	—	—	—
39	Amylen, C_5H_{10}	—	—	—	—
41	Cyclopentadien, C_5H_6	—	—	—	—
47		—	Schwefelkohlenstoff, CS_2	—	—
50	Valylen, C_5H_8	—	—	—	—
70	Hexan, C_6H_{14}	—	—	—	—
71	Hexylen, C_6H_{12}	—	—	—	—
79	Aethylalkohol, C_2H_6O	—	—	—	—
81	Hexoxylen, C_6H_{10}	Benzol, C_6H_6	—	—	—
82	—	—	Acetonitril, C_2H_3N	—	—
84	—	—	Thiophen, C_4H_4S	—	—
97	Heptylen, C_7H_{14}	—	—	—	—
98	Heptan, C_7H_{16}	—	—	—	—
100	—	—	Wasser, H_2O	—	—
111	—	Toluol, C_7H_8	—	—	—
113	—	—	Thiotolen, C_5H_6S	—	—
117	—	—	—	—	Pyridin, C_5H_5N

Siedepunkt	Kohlenwasserstoff: Fettreihe	Kohlenwasserstoff: Aromatische Reihe	Andere neutrale Stoffe	Säuren	Basen
119°	—	—	—	Essigsäure, $C_2H_4O_2$	—
124	Octan, C_8H_{18}	—	—	—	—
126	—	—	Pyrol, C_4H_5N	—	—
134	—	Aethylbenzol, C_8H_{10}	—	—	α-Picolin, C_6H_7N
137	—	Paraxylol, C_8H_{10}	Thyoxen, C_6H_8S	—	—
141	—	o- und m-Xylol, C_8H_{10}	—	—	—
142	—	—	—	—	αα-Lutidin β-Picolin
145	—	Styrol, C_8H_8	—	—	α-Dimethylpyridin, C_7H_9N
151	Nonan, C_9H_{20}	—	—	—	—
154	—	—	—	—	γ-Aethylpyridin, C_7H_9N
157	—	—	—	—	α-Lutidin, C_7H_9N
163	—	Mesitylen, C_9H_{12}	—	—	—
165	—	—	—	—	Collidin, C_7H_9N
169	—	Pseudocumol, C_9H_{12}	—	—	—
171	Decan, $C_{10}H_{22}$	Terpen, $C_{10}H_{16}$	Cumaron, C_8H_6O	—	—
175	Nonon, C_9H_{14}	Hermellithol, C_9H_{12}	—	—	—
179	—	Inden, C_9H_8	—	—	Collidine, $C_9H_{11}N$
182	—	—	—	—	Anilin, C_6H_7N
184	—	—	—	Phenol, C_6H_6O	—
188	—	—	—	Orthokresol, C_7H_8O	α-Parvolin, $C_9H_{13}N$
191	—	—	Benzonitril, C_6H_5ON	—	—
196	—	Durol, $C_{10}H_{14}$	—	—	—
199	—	—	—	Parakresol, C_7H_8O	—
201	Duodecan, $C_{12}H_{26}$	—	—	Metakresol, C_7H_8O	—
205	—	Naphtalinhydrür, $C_{10}H_{10}$	—	—	—
211	—	—	—	—	Coridin, $C_{10}H_{15}N$
218	—	Naphtalin, $C_{10}H_8$	—	m-Xylenol, $C_8H_{10}O$	—

Siede-punkt	Kohlenwasserstoff: Fettreihe	Kohlenwasserstoff: Aromatische Reihe	Andere neutrale Stoffe	Säuren	Basen
222°	—	—	Phenylsenföl, C_7H_5NS	—	—
225	—	—	—	o-Xylenol, $C_8H_{10}O$	—
230	—	—	—	—	Rubidin, $C_{11}H_{17}N$
237	—	—	—	—	i-Chinolin, C_9H_7N
239	$C_{14}H_{30}$	—	—	—	Chinolin, C_9H_7N
243	—	Methylnaphtalin, $C_{11}H_{10}$	—	—	Chinaldin, $C_{10}H_9N$
250	—	—	—	Benzoësäure, $C_7H_6O_2$	—
251	—	—	—	—	Viridin, $C_{12}H_{19}N$
254	—	Diphenyl, $C_{12}H_{10}$	—	—	—
257	—	—	—	—	Lepidin, $C_{10}H_9N$
260	$C_{15}H_{32}$	Acenaphtenhydrür, $C_{12}H_{12}$	—	—	—
264	—	Dimethylnaphtalin, $C_{12}H_{12}$	—	—	—
274	—	—	—	—	Cryptidin, $C_{11}H_{11}N$
278	—	Acenaphten, $C_{12}H_{10}$	—	α-Naphtol, $C_{10}H_8O$	—
280	—	—	—	—	Tetracolin, $C_{12}H_{13}N$
294	—	—	—	β-Naphtol, $C_{10}H_8O$	—
295	—	Fluoren, $C_{13}H_{10}$	—	—	—
305	—	Anthracendihydrür, $C_{12}H_{12}$	—	—	—
340	—	Phenanthren, $C_{14}H_{10}$	—	—	—
350	—	Reten, $C_{18}H_{18}$	—	Pyrokresol, $C_{15}H_{14}O$	—
355	—	—	Carbazol, $C_{12}H_9N$	—	—
über 360	Paraffin	Anthracen, $C_{14}H_{10}$	—	—	Acridin, $C_{13}H_9N$
	—	Methylanthracen, $C_{15}H_{12}$	—	—	—
	—	Fluoranthren, $C_{15}H_{10}$	—	(Rhodanammonium)	Octacolin, $C_{16}H_{21}N$
	—	Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$	Phenylnaphtyl-carbazol, $C_{16}H_{11}N$	—	—
	—	Pyren, $C_{16}H_{10}$	—	—	—
	—	Chrysen, $C_{18}H_{12}$	—	—	—
	—	Parachrysen (Picen), $C_{22}H_{14}$	—	—	—

Derselbe giebt folgende Vertheilung der Bestandtheile von 100 Thln. Derbyshire Silkstone-Kohle bei etwa 800° Destillationstemperatur:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
Koks	57,38	1,24	1,05	1,06	1,28
Theer	6,11	0,46	0,05	0,06	0,60
Gaswasser	0,08	1,06	0,12	0,22	8,30
Gas	7,56	2,85	Spur	0,36	1,46
In Reinigungsmengen	0,22	0,02	0,39	0,01	0,56
	71,35	5,63	1,61	1,71	12,20

100 k Kohle gaben somit 64,97 k Koks (mit 2,96 Asche), 7,27 k Theer, 9,78 k Gaswasser, 21,14 cbm Leuchtgas. Bei etwa 1100° entgast:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
Koks	57,95	0,70	0,77	0,47	1,24
Theer	4,78	0,38	0,06	0,05	1,18
Gaswasser	0,08	1,06	0,13	0,21	8,30
Gas	8,53	3,42	Spur	0,86	2,30
In Reinigungsmengen	0,38	0,04	0,74	0,02	0,93
	71,73	5,61	1,70	1,61	13,95

Erhalten wurden 31,21 cbm Leuchtgas, 64,10 k Koks, 6,47 k Theer, 9,78 k Gaswasser. Die Analyse der Kohlen ergab:

Kohlenstoff	75,71
Wasserstoff	6,27
Schwefel	1,72
Stickstoff	1,72
Sauerstoff	11,59
Asche	2,99

Wright zeigte ferner, daß die Menge der Naphta, der Leichtöle und Phenole mit Zunahme der Temperatur bedeutend abnimmt. Versuche über das Verhalten des Schwefels mit folgenden Kohlen

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,81	72,50	81,92
Wasserstoff	6,07	6,02	5,39
Stickstoff	1,78	1,32	1,28
Schwefel	2,42	1,16	1,97
Sauerstoff	7,81	11,92	6,88
Asche	3,11	7,08	2,56

ergaben:

	Gasausbeute aus 100 k Kohle	Schwefel in 100 cbm Gas nicht als Schwefelwasserstoff	Schwefel auf 100 Thle. Kohle, welcher im Gas nicht als Schwefelwasserstoff enthalten ist
I.	32,39 cbm	101,1 g	0,033
	30,02 „	84,5 „	0,025
	26,28 „	61,2 „	0,016
	23,33 „	43,8 „	0,010
	19,33 „	31,8 „	0,006
II.	31,19 „	92,7 „	0,029
	21,08 „	61,8 „	0,013
III.	28,00 „	72,6 „	0,020
	27,46 „	54,9 „	0,015
	21,89 „	46,5 „	0,010
	19,86 „	47,5 „	0,009

Die Schwefelverbindungen, welche nicht Schwefelwasserstoff sind, nehmen also mit steigender Temperatur zu.

Umfassende Versuche wurden durch die Pariser Gesellschaft ausgeführt, über welche Deville ausführlich berichtet [1]). Derselbe kühlte Leuchtgas auf — 22° und — 70° ab. Im Mittel zahlreicher Versuche wurden aus 1 cbm Leuchtgas bei — 22° 16,5 g Kohlenwasserstoffe abgeschieden, bei — 70° noch 23,5 g, zusammen 40 g Rohbenzol [2]). Das Leuchtgas enthielt demnach im Mittel 1,1 Vol.-Proc. Benzol und Toluol, entgegen den Angaben Berthelot's (Bd. I, S. 286). Das abgeschiedene Rohbenzol hatte folgende Zusammensetzung:

Benzol	73,1
Toluol	13,0
Xylol und höhere	8,8
Rückstand	4,0
Verlust	1,1

Bei der Untersuchung über das Verhalten der verschiedenen Kohlensorten bei der Destillation theilt Deville die Gaskohlen nach ihrem Sauerstoffgehalte in fünf Typen:

I.	Typus	von	5,0	bis	6,5	Proc.	Sauerstoff
II.	„	„	6,5	„	7,5	„	„
III.	„	„	7,5	„	9,0	„	„
IV.	„	„	9,0	„	11,0	„	„
V.	„	„	11,0	„	13,0	„	„

[1]) Journ. de l'éclair., Juli 1886; Journ. usines à gaz 1889; Journ. f. Gasbel. 1889, 652. — [2]) Nach Regnault ist die Tension des Benzols bei — 22° 5,1 mm; berechnet man nun das dieser Spannung s entsprechende Volumen v, welches das Volumen V irgend eines Gases bei 760 mm Druck sättigt, so hat man $v : V = s : 760$ oder $v : 100 = 5{,}1 : 760$, und hieraus $v = 0{,}67$ Vol.-Proc. Hieraus ergiebt sich die Gewichtsmenge Benzoldampf, welche 1 cbm irgend eines Gases bei — 22° sättigt zu 23,5 g. Da bei — 70° die Tension des Benzols = 0 angenommen werden kann, so wird man auf diese Weise auch im Gase durch Condensation bis zu dieser Temperatur alles Benzol und um so mehr alle Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe erhalten, als deren Tensionen niedriger sind wie die des Benzols.

Von den vielen Versuchen, welche im Laufe von 12 Jahren auf der Versuchsanstalt in La Vilette ausgeführt wurden, sind im Folgenden nur die Mittelwerthe, welche sich für obige Kohlentypen ergeben, zusammengefaßt. Die Tabellen zeigen die Schwankungen der Zusammensetzung der Kohle, wie der Destillationsproducte mit dem Sauerstoffgehalte derselben. Im Allgemeinen sind die sauerstoffreichen Kohlen die aschenreichsten.

Elementarzusammensetzung der Kohlen.

Typen	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	78,47	78,48	76,85	72,93	67,86
Wasserstoff	4,49	4,85	4,83	4,84	4,69
Sauerstoff und Stickstoff	5,83	6,91	7,80	9,71	10,55
Hygroskopisches Wasser	2,17	2,70	3,31	4,34	6,17
Asche	9,04	7,06	7,21	8,18	10,73

Zusammensetzung der Kohlensubstanz.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	88,38	86,97	85,89	83,37	81,66
Wasserstoff	5,06	5,37	5,40	5,53	5,64
Sauerstoff	5,56	6,66	7,71	10,10	11,70
Stickstoff (angenommen)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Verkokungsprobe der Rohkohle:					
Flüchtige Bestandtheile	26,82	31,59	33,80	37,34	39,27
Koks	73,18	68,41	66,20	62,66	60,73

Berechnet man das Wasser, welches dem Sauerstoffgehalte der Kohlensubstanz entspricht, so zerfallen die obigen flüchtigen Bestandtheile auf asche- und wasserfreie Substanz bezogen in:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Berechnetes Wasser	6,25	7,49	8,67	11,36	13,16
Flüchtige Kohlenstoffverbindungen	23,23	26,39	27,75	29,30	30,83
	29,48	33,88	36,42	40,66	43,99
Der Schwefelgehalt ergab sich zu	0,77	1,06	1,18	1,02	1,04

Mit dem Sauerstoff nimmt das hygroskopische Wasser und die Menge der flüchtigen Bestandtheile zu. Im Folgenden sind die Resultate der Destillation obiger Kohlentypen zusammengestellt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
	cbm	cbm	cbm	cbm	cbm
Gas aus 100 k Kohle . .	30,13	31,01	30,64	29,72	27,44
Gas aus 100 k flüchtigen Bestandtheilen d. Kohlensubstanz	33,13	33,37	33,07	32,59	30,75
Gasproduction in den einzelnen Destillationsperioden:					
Proc. des gesammten producirten Gases:					
in der 1. Stunde . . .	24,9	25,0	24,7	24,1	23,4
„ „ 2. „ . . .	29,9	28,4	29,2	29,6	26,9
„ „ 3. „ . . .	28,8	28,6	29,8	29,4	29,0
„ „ 4. „ . . .	16,4	18,0	16,3	16,9	20,7
Temperatur des Ofens . .	1326,7°	1328,3°	1212,3°	1282,3°	1222,6°

Zusammensetzung und Leuchtkraft des Gases:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlensäure	1,47	1,58	1,72	2,79	3,13
Kohlenoxyd	6,68	7,19	8,21	9,86	11,93
Wasserstoff	54,21	52,79	50,10	45,45	42,26
Sumpfgas und Stickstoff .	34,37	34,43	35,03	36,42	37,14
Aromat. Kohlenwasserstoffe	0,79	0,99	0,96	1,04	0,88
Schwere Kohlenwasserstoffe[1])	2,48 } 3,27	3,02 } 4,01	3,98 } 4,94	4,44 } 5,48	4,66 } 5,54
Aromat. Kohlenwasserstoffe in Gramm für 1 cbm Gas	29,67	37,02	35,96	38,94	33,02
Specif. Gewicht des Gases	0,352	0,376	0,399	0,441	0,482
Gasverbrauch für 1 Carcel Liter	132,1	111,7	103,8	102,1	101,8
Lichtmenge (Carcel) aus 100 k Kohle	227	278	295	291	269

Nebenproducte.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Koks aus 100 k Kohle . hl	1,970	1,966	1,778	1,696	1,627
Gewicht von 1 hl Koks . k	36,3	34,4	36,5	35,9	35,7
Koks aus 100 k Kohle . k	71,5	67,6	64,9	60,9	57,8
Koksstaub für 100 k Koks .	11,09	9,71	12,64	15,94	20,0
Condensationsproducte:					
Theer aus 100 k Kohle . k	3,902	4,652	5,079	5,478	5,592
Gaswasser a. 100 k Kohle k	4,584	5,567	6,805	8,616	9,861
	8,486	10,219	11,884	14,094	15,453

[1]) Unter „schwere Kohlenwasserstoffe" sind stets die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe verstanden.

Die Koksausbeute nimmt mit der Sauerstoffzunahme ab, die Condensationsproducte nehmen dagegen zu. Unabhängig vom Sauerstoffgehalte sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Schwefelgehalt der Kohle und der Aschengehalt der Kohle. — Die Kohlen vom Typus III sind die besten Gaskohlen. Sie liefern reichliches und gutes Gas und guten Koks. Die Kohlen vom Typus I und II geben viel Koks, dagegen ein schlechtes Gas. Typus IV und V giebt ein Gas von oft sehr großer Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechten Koks.

Entgasungsversuche bei verschiedenen Temperaturen ergaben:

	Destillation bei Rothglut	
	dunkel	hell
100 k Kohlen geben Gas . . . . . cbm	19,71	28,79
100 k „ „ Theer . . . . . k	8,78	4,94
Vol.-Proc. Kohlensäure im Gas	4,3	3,0
Schwere Kohlenwasserstoffe (außer Benzol)	6,73	5,31
Aromat. Kohlenwasserstoffe bei — 22° condensirt . g	10,725	15,593
Constante . . . . . g	23,500	23,500
Summe . . .	34,225	39,093
Aromat. Kohlenwasserstoffe aus 100 k Kohle . . k	0,674	1,125
Schwere Kohlenwasserstoffe aus 100 k Kohle . . Ltr.	1326	1439

Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Gas wächst also mit der Destillationstemperatur. Dagegen wechseln die Benzolmengen im Theer derart, daß sie mit denen im Gas trotzdem das Gleichgewicht wieder herstellen können. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe vertheilen sich wie folgt:

Für 100 k Steinkohle	Bei niederer Temperatur k	Bei hoher Temperatur k'
Im Gas	0,674	1,125
Im Theer	0,175	etwa 0,050
	0,849	1,175

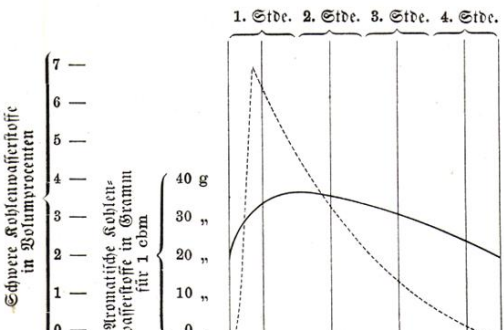
Die Temperaturerhöhung bewirkte sonach eine Zunahme von 0,326 k. — Es wurde ferner gezeigt, daß die ersten Kohlentypen I und II viel reicher an Benzol sind als IV und V. Ebenso ist das Gas, welches bei hoher Temperatur erzeugt wird, viel reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen, und diese wiederum viel reicher an reinem Benzol als das bei niederer Temperatur erzeugte Gas, wie folgende Tabelle zeigt:

Bezeichnung	Kohlenwasserstoffe bei Rothglut	
	dunkel	hell
	Proc.	Proc.
Siedepunkt zwischen 80 und 90°	39,76	57,6
„ „ 90 „ 105°	28,10	20,9
„ „ 105 „ 140°	27,10	16,8
„ über 140°	5,04	1,7

Dieser Unterschied spricht sich auch in der Leuchtkraft aus, indem die Lichtgebung von 1 g der aromatischen Kohlenwasserstoffe in den bei hoher Temperatur erzeugten Gasen viel größer ist als in denen, welche bei niederer Temperatur entstehen.

Der Verlauf der Entwickelung der aromatischen Kohlenwasserstoffe während der einzelnen Destillationsperioden wurde sowohl im Gas nach den Condensationsapparaten, als direct in der Retorte geprüft. Folgende Schaulinien (Fig. 197) zeigen diesen Verlauf. Die ausgezogene Curve stellt den Verlauf der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gramm für 1 cbm Gas, die punktirte Curve den der schweren Kohlenwasserstoffe in Volumprocenten dar. Man kann den Verlauf der Curven erklären, wenn man mit Berthelot annimmt, daß mit steigender Temperatur in der Retorte die schweren Kohlenwasserstoffe auf einander einwirken und das Benzol bilden. Das Benzol erreicht auf diese Weise nach 30 bis 45 Minuten seinen Höchstwerth, welcher sich bis zur Mitte der Destillation ziemlich erhält. Versuche mit höheren Temperaturen ergaben, daß, wenn man bereits gereinigtes Gas vom Beginn der Destillation, am Fabrikationsgasmesser entnommen, erhitzt, eine nur sehr geringe Veränderung zu bemerken ist. Bei einer Ueberhitzung des Gases, wie es aus der Retorte kommt, zeigt es sich, daß im Allgemeinen das Benzol widerstandsfähiger gegen Zersetzung ist wie die anderen Kohlenwasserstoffe.

Fig. 197.



Bunte und Binder[1]) versuchten Kohlen folgender Zusammensetzung:

[1]) Fischer's Jahresber. 1897, 95.

	Westfälische Kohle Consolidation	Englische Kohle Boldon	Saarkohle Heinitz I	Böhmische Kohle Thurn und Taxis	Sächsische Kohle Bürgergewerkschaft	Plattenkohle
Kohlenstoff	78,94	80,18	77,18	71,97	68,75	67,41
Wasserstoff	5,22	5,01	4,97	5,36	4,91	5,98
Sauerstoff + N + S	7,59	8,47	9,27	10,18	11,05	8,87
Wasser	1,64	0,74	2,00	5,61	7,79	3,33
Asche	6,62	5,61	6,48	6,88	7,50	14,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zusammensetzung der Kohlensubstanz.

Kohlenstoff	86,04	85,63	84,44	82,25	81,16	81,95
Wasserstoff	5,69	5,35	5,43	6,12	5,80	7,27
Sauerstoff + (N + S) . . .	8,27	9,02	10,13	11,64	13,04	10,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Versuchsretorte wurde mit 150 k Kohlen geladen, die Ofentemperatur mit Prinsep'schen Legirungen bestimmt.

Kohle	100 k Kohle gaben					100 k Kohle geben Gas	Temperatur im Ofen
	Koks	Theer	Gaswasser	Gas	Verlust		
	k	k	k	k	k	cbm	
Westfälische . . .	71,4	4,09	4,44	16,95	3,12	30,33	1360 bis 1385°
Saarkohle	68,3	5,33	6,90	17,71	1,76	30,18	1205 „ 1290
Böhmische	63,3	5,79	9,06	18,52	3,33	28,47	1240 „ 1350
Zwickauer	62,7	5,22	11,89	15,81	4,38	25,46	1180 „ 1240
Plattenkohle . . .	56,3	8,81	6,45	25,72	2,72	30,38	1180 „ 1350

Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes der Kohle macht sich namentlich auf das Gaswasser geltend. Der Kohlensäuregehalt des Gases bei der westfälischen Kohle betrug anfangs 4 Proc. und fiel auf 1,4 Proc., bei Saarkohle 4,5 bis 1,7 Proc., böhmische Schwarzkohle 6,2 bis 1,6 Proc. und Plattenkohle 5,6 bis 1,5 Proc. Die Zusammensetzung des gereinigten Gases war folgende:

Westfälische Kohle (Consolidation).

Beginn der n ten Viertelstunde	2	5	9	13	16	Mischprobe
Kohlensäure, CO_2	1,8	2,0	1,1	0,7	0,7	1,2
Schwere Kohlenwasserstoffe, C_mH_n	6,0	4,2	2,4	1,4	1,2	3,2
Kohlenoxyd, CO	8,3	7,4	6,8	6,6	6,7	7,2
Wasserstoff, H	37,1	48,9	53,5	58,2	61,1	48,9
Methan, CH_4	45,4	36,9	34,2	29,6	27,6	35,8
Stickstoff, N	1,4	0,6	2,0	3,5	2,7	3,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Saarkohle (Heinitz I).

Beginn der n ten Viertelstunde	1	5	9	13	16	Mischprobe
Kohlensäure	4,0	3,4	2,0	2,0	1,8	2,0
Schwere Kohlenwasserstoffe	9,4	5,6	4,3	2,4	1,7	4,4
Kohlenoxyd	9,4	8,3	8,1	8,2	8,8	8,6
Wasserstoff	28,3	42,6	49,0	56,6	55,3	45,2
Methan	46,6	35,0	31,7	28,7	27,2	35,0
Stickstoff	2,3	5,1	4,9	2,1	5,2	4,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Böhmische Kohle (Littitz bei Pilsen).

Beginn der n ten Viertelstunde	1	5	9	13	16	Mischprobe
Kohlensäure	3,8	3,0	1,4	1,1	1,0	3,0
Schwere Kohlenwasserstoffe	8,8	5,0	2,1	1,1	0,8	4,4
Kohlenoxyd	11,0	10,3	10,0	9,3	10,9	10,0
Wasserstoff	30,3	43,1	50,3	60,3	58,9	45,2
Methan	41,4	35,8	30,2	23,4	20,9	33,0
Stickstoff	4,7	2,8	6,0	4,8	7,5	4,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Sächsische Kohle (Bürgergewerkschaft Zwickau).

Beginn der n ten Viertelstunde	2	5	9	13	16	Mischprobe
Kohlensäure	3,4	3,0	1,9	1,2	0,8	2,2
Schwere Kohlenwasserstoffe	8,7	5,5	2,5	1,3	0,5	4,0
Kohlenoxyd	10,5	10,2	9,3	9,0	8,7	9,5
Wasserstoff	28,6	42,1	50,9	56,6	63,3	45,3
Methan	46,9	37,1	32,4	28,7	23,6	35,9
Stickstoff	1,9	2,1	3,0	3,2	3,1	3,1

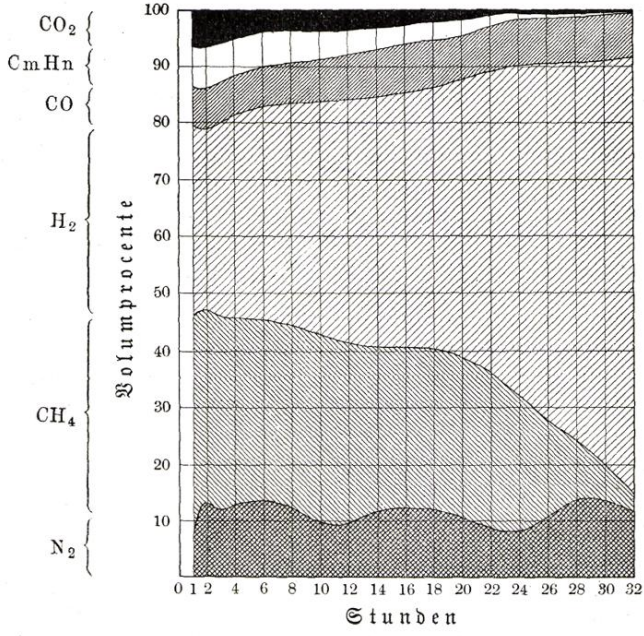
Böhmische Plattenkohle.

Beginn der n ten Viertelstunde	3	5	9	13	16	Mischprobe
Kohlensäure	4,4	4,0	3,1	1,9	1,1	3,2
Schwere Kohlenwasserstoffe	15,2	11,8	6,0	2,4	1,4	9,9
Kohlenoxyd	7,5	7,6	6,9	10,7	11,9	8,3
Wasserstoff	23,3	31,3	44,9	55,9	54,6	39,6
Methan	46,4	45,1	36,9	24,5	24,3	37,1
Stickstoff	3,2	0,2	2,2	4,6	6,7	1,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Der Kohlensäuregehalt des gereinigten Gases ist mit dem aus der Retorte austretenden Gase nicht in Parallele zu stellen, da ein Theil des CO_2 in den Reinigungsapparaten abgeschieden wird, und zwar ein größerer oder geringerer Theil, je nach der Menge des auftretenden Ammoniaks.

C. Schmidt[1]) untersuchte das Gas aus einem Otto-Ofen neueren Systems mit Unterheizung ohne Vorwärmung der Luft auf Zeche „Mathias

Fig. 198.



Stinnes“ bei Essen a. d. R. Die Proben wurden aus einer Ofenkammer während des regelmäßigen Betriebes entnommen. Die Schwankungen im Stickstoffgehalt des Gases rühren daher, daß in Folge von Rissen in der Ofen-

[1]) Journ. f. Gasbel. 1899, 244.

wand schon geringe Druckschwankungen von 0,5 mm Wassersäule beim Absaugen des gebildeten Gases verschieden große Mengen Verbrennungsgase aus den Heizcanälen in die Ofenkammer dringen lassen. Die verwendete Kohle enthielt 13,5 Proc. Wasser, die trockene Kohle 7,5 Proc. Asche. Die Ofenfüllung betrug 62 hk trockene Kohle, welche in 32 Stunden verkokt war. Die Ausbeute an Koks betrug im Mittel von einigen Monaten 73 Proc., Theer 4 Proc., schwefelsaures Ammoniak 1,5 Proc. Für Theer und Ammoniak sind dies Werthe, wie sie nur selten im Ruhrkohlenrevier erzielt werden. Die Kohle enthielt 1,47 Proc. N, der Koks 1,168 Proc. N; 21,7 Proc. des Kohlenstickstoffs waren demnach in NH_3 umgesetzt, 58 Proc. im Koks geblieben. Die Ofentemperatur in den Wandcanälen des Ofens betrug unten 1250°, oben 1050°. Die Temperatur wurde mittelst des thermo-elektrischen Pyrometers nach Le Chatelier gemessen. Die Analysen zeigt Fig. 198, S. 187.

Sehr mannigfaltig sind die Umsetzungen der ursprünglichen Destillationsproducte durch Hitze. Die älteren Versuche, besonders die von Berthelot, wurden bereits Bd. I, S. 284 besprochen. Schultz [1]) fand, daß beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren Wasserstoff, Acetylen, Diphenyl, Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol, Triphenylen, Picen und hochsiedende Oele entstehen. Toluol giebt nach Gräbe Benzol, Anthracen, Diphenyl und Phenanthren. Entsprechende Versuche mit Braunkohlentheeröl, Erdöl u. dergl. bestätigen, daß besonders die gegen Hitze am beständigsten Kohlenwasserstoffe: Methan, Acetylen, Aethylen und Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, besonders Benzol und dessen Homologe, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Chrysen entstehen. Je höher die Hitze, um so mehr wird von diesen Verbindungen gebildet (vergl. Bd. I, S. 286).

Ferko [2]) leitete die Dämpfe verschiedener Verbindungen durch ein glühendes Eisenrohr. Benzol und Aethylen gaben, unter Abscheidung von Kohle und Freiwerden von Wasserstoff Diphenyl, dann Styrol, Phenanthren und Anthracen:

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_6H_5 . C_2H_3 + 2\,H_2,$$
$$2\,C_6H_6 + C_2H_4 = C_{14}H_{10} + 3\,H_2.$$

Toluol lieferte namentlich Benzol, dann Naphtalin, Diphenyl, Anthracen, Styrol und wenig Phenanthren; Kohle wurde nur wenig ausgeschieden. Mit Toluol und Aethylen wurden größere Mengen derselben Stoffe erhalten. Naphtalin gab Dinaphtyl; Naphtalin und Aethylen gaben Dinaphtyl und wenig Phenanthren und Acenaphten. Aethylbenzol lieferte Benzol, Toluol, Styrol, Naphtalin, Diphenyl, Phenanthren und Anthracen.

Methan durch ein auf 1100° erhitztes Platinrohr geleitet lieferte nach Lewes [3]) 3,2 Proc. ungesättigte Kohlenwasserstoffe und 1,8 Proc. Acetylen. Aus Aethylen wurden bei Beginn der Einwirkung der Hitze zunächst Acetylen und Methan gebildet: $3\,C_2H_4 = 2\,C_2H_2 + 2\,CH_4$, dann polymerisirt das Acetylen sich zu Verbindungen complicirterer Zusammensetzung: $3\,C_2H_2$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 682; 1873, 415; 1876, 547; 1878, 95. — [2]) Das. 1887, 105. — [3]) Proc. Chem. Soc. 1892, 47; J. of Gaslight. 1894, 329.

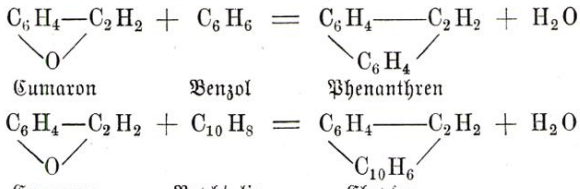
$= C_6H_6$, welche durch weitere Polymerisation und gegenseitige Einwirkung eine große Zahl weiterer Verbindungen entstehen lassen. Steigt die Temperatur noch weiter, so setzt sich das bei der ersten Einwirkung gebildete Methan in Acetylen und Wasserstoff um: $2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$, und wenn die Hitze die Zersetzungstemperatur des Acetylens erreicht hat, welche mit dessen Verdünnungsgrad variirt, findet keine Polymerisation desselben mehr statt, sondern das Acetylen zerfällt direct in Kohlenstoff und Wasserstoff.

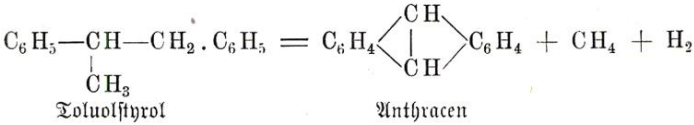
Aethylen mit Wasserdampf gemischt und durch ein rothglühendes Porcellanrohr geleitet giebt nach Coquillion[1]) Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Wird reines Aethylengas durch eine dunkelroth glühende Glasröhre geleitet, so bildet sich nach Norton und Noyes[2]) unter Abscheidung von Kohle: Benzol, Naphtalin, wahrscheinlich Anthracen, ferner Methan, Aethan, Propylen, Butylen und Crotonylen; letzteres entsteht: $2\,C_2H_4 = C_4H_6 + H_2$.

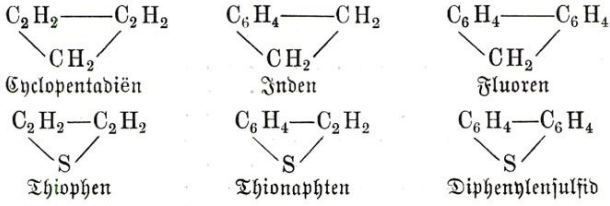
Phenol über glühende Kohle geleitet giebt nach Smith[3]) Benzol und Kohlenoxyd, Phenol und Wasserstoff giebt Benzol, Kresol liefert Toluol.

Nach G. Krämer[4]) haben sich die hochmolecularen Kohlenwasserstoffe aus Cumaron und Styrol durch pyrogene Condensation gebildet; z. B.:

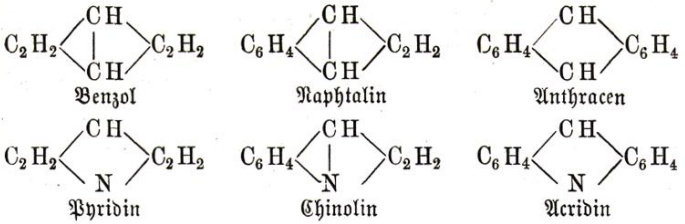




Die aus den ursprünglichen Spaltungsproducten Methan, Aethylen, Acetylen, Formaldehyd und Ammoniak meist durch secundäre Rückbildung entstehenden Producte pyrogener Zersetzung fügen sich zu poly- besonders trimolecularen Verbindungen zusammen, welche unter weiterer Wasserstoffabspaltung Veranlassung zur Bildung hochmolecularer Verbindung geben; z. B.:



[1]) J. usines à gaz 1890, 355. — [2]) Amer. Chem. Journ. 8, 362. — [3]) Fischer's Jahresber. 1890, 112. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, 84, 3169, 3269 und 3276; 1896, 552.



Das Verhalten des Stickstoffs der Kohle bei der trockenen Destillation ist auch praktisch wichtig (S. 145). Foster[1]) erhitzte Durhamkohle:

Kohlenstoff	84,34 Proc.
Wasserstoff	5,30 „
Stickstoff	1,73 „
Schwefel	0,78 „
Sauerstoff	4,29 „
Wasser	1,14 „
Asche	2,42 „

Dabei wurden

als Ammoniak entwickelt	14,50 Proc.
„ Cyan entwickelt	1,56 „
„ freier Stickstoff entwickelt	35,26 „
Im Koks blieben zurück	48,68 „

Foster erhitzte nun den Koks im eisernen Rohre und leitete Dampf hindurch; von 100 Thln. Stickstoff im Koks bildeten jetzt noch 61,6 Thle. Ammoniak, 35 Proc. blieben im Koks zurück, 3,4 Thle. als Rest unbestimmt. Dabei verlor aber der Koks 42 Proc. am Gewicht. — Bei der Destillation von 250 k englischer Kohle bestimmte er auch die Mengen des von 45 zu 45 Minuten gebildeten Gases und Ammoniaks:

Zeitabschnitt	Gasproduction	NH_3-Production
45 Min.	19,82 cbm	11 g
45 „	14,44 „	16 „
45 „	13,31 „	30 „
45 „	13,03 „	20 „
45 „	15,01 „	24 „
45 „	4,81 „	8 „
60 „	2,83 „	2 „
5 Std. 30 Min.	83,25 cbm	111 g

Cl. Winkler[2]) untersuchte die Kohlen und die daraus gewonnenen Koks der Koksanlage in Deuben. Die eingesetzte Beschickung von 50 hl oder 4061 k Steinkohle hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	58,44 Proc.
Wasserstoff	3,75 „
Sauerstoff	5,99 „
Stickstoff	1,08 „
Schwefel	1,92 „
Asche	10,05 „
Wasser	18,77 „

[1]) J. Chem. Soc. 1883, 105. — [2]) Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1884.

und lieferte:

15,0 hl	oder	719,5 k	guten Koks
33,0 „	„	1359,5 „	Cinder
2,3 „	„	144,0 „	Koksasche
50,3 hl	oder	2223,0 k	

Im Verhältniß dieser Gewichte wurde die Durchschnittsprobe zusammengesetzt, welche bestand aus:

Kohlenstoff	72,88	Proc.
Wasserstoff	0,48	„
Sauerstoff	2,31	„
Stickstoff	0,56	„
Schwefel	2,56	„
Asche	18,36	„
Wasser	2,85	„

Demnach lieferten 100 Thle. obiger Steinkohle bei der Verkokung:

53,2 Thle. Koks [1])

mit			entsprechend	
Kohlenstoff	39,91	Thle.	68,3	Proc.
Wasserstoff	0,26	„	6,9	„
Sauerstoff	1,27	„	21,2	„
Stickstoff	0,31	„	28,7	„
Schwefel	1,40	„	72,9	„
Asche	10,05	„	100,0	„
Wasser	—	„	0,0	„
	53,20	Thle.		

46,8 Thle. flüchtige Producte

mit			entsprechend	
Kohlenstoff	18,53	Thle.	31,7	Proc.
Wasserstoff	3,49	„	93,1	„
Sauerstoff	4,72	„	78,8	„
Stickstoff	0,77	„	71,3	„
Schwefel	0,52	„	27,1	„
Asche	—	„	0,0	„
Wasser	18,77	„	100,0	„
	46,80	Thle.		

Wie viel von dem bei diesem Versuche in die flüchtigen Producte übergegangenen Stickstoffe darin in Gestalt von Ammoniak enthalten war, ließ sich nicht ermitteln. Knublauch [2]) fand folgende Vertheilung des Stickstoffs auf die einzelnen Stickstoffproducte bei zwei westfälischen Kohlen und einer Saarkohle:

	Stickstoff auf Kohle bezogen:			Vom Stickstoff in Proc.:		
	Westf. Kohle I.	Westf. Kohle II.	Saarkohle	Westf. Kohle I.	Westf. Kohle II.	Saarkohle
Koks	0,4660	0,526	0,7510	30,0	35,6	63,9
Gas	0,8560	0,6964	0,1896	55,0	47,1	16,1
Ammoniak	0,1850	0,2086	0,1874	11,9	14,1	15,9
Cyan	0,0268	0,0268	0,0480	1,8	1,8	4,1
Theer	0,0212	0,0212		1,3	1,4	
Kohle	1,550	1,479	1,760	100	100	100

[1]) Vgl. Ammoniak in Koksofengasen: Stahl u. Eisen 1885, 418. — [2]) Journ. f. Gasbel. 1883, 440; 1895, 753.

Schilling[1]) entgaste Kohlen in einer Gasretorte. Folgende Tabelle zeigt die ermittelte Gasausbeute aus 150 k Kohlen innerhalb vier Stunden und den Ammoniakgehalt von 1 cbm Gas ohne oder mit 2,5 Proc. Kalkzusatz:

nte halbe Stunde	ohne Kalk				mit Kalk			
	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV	
	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g	Gas cbm	NH_3 g
				I. Westfälische Kohle.				
1	7,66	8,83	8,46	8,06	7,94	9,84	6,26	11,03
2	7,13	10,67	7,04	10,22	6,45	11,83	5,37	12,46
3	7,13	10,73	6,42	9,76	5,90	11,38	5,01	12,26
4	6,60	9,23	5,89	8,45	5,72	10,35	4,83	11,87
5	6,06	7,85	5,63	6,29	5,18	9,77	4,84	10,38
6	5,36	6,81	5,09	5,57	4,82	8,17	4,48	8,95
7	4,12	5,50	4,38	4,65	4,23	6,94	4,48	7,59
8	1,74	4,32	2,17	3,15	2,57	5,79	2,79	6,03
				II. Saarkohle.				
1	4,93	6,31	5,77	5,66	5,85	6,97	5,15	8,66
2	5,41	7,17	5,81	8,32	6,20	8,48	5,29	9,25
3	6,03	8,22	5,99	8,52	6,37	8,88	5,46	9,05
4	6,03	7,43	5,63	7,48	6,37	8,15	5,29	8,66
5	5,76	7,43	5,28	6,76	5,85	7,10	5,29	7,87
6	5,42	5,53	4,85	6,11	5,59	6,05	4,98	6,89
7	4,90	5,26	4,49	5,20	5,16	4,60	4,76	5,90
8	2,93	4,41	2,74	4,68	2,81	3,02	3,00	4,85
				III. Schlesische Kohle.				
1	5,56	9,56	4,77	9,37	5,43	10,29	5,49	10,63
2	5,56	12,48	5,54	11,65	5,96	12,93	6,03	13,19
3	5,73	12,48	5,96	12,99	6,13	12,86	6,46	13,46
4	5,91	11,82	6,05	11,38	6,22	11,61	6,46	11,75
5	5,65	10,56	5,62	9,84	5,87	9,83	6,29	10,57
6	5,47	9,56	6,14	9,17	5,61	7,72	5,85	8,27
7	4,87	7,04	4,33	7,36	4,91	5,67	4,89	6,24
8	2,46	5,05	2,45	5,82	2,82	3,63	2,72	4,79

Die Größe der Ammoniakausbeute ist zunächst von dem Stickstoffgehalte der Steinkohle, dann aber auch anscheinend von dem Sauerstoffgehalte der Kohlensubstanz abhängig, indem mit steigendem Sauerstoff die Ammoniakmenge abnimmt. Da ferner die Menge der bei der Destillation sich entwickelnden flüchtigen Bestandtheile mit dem Sauerstoff wächst, so folgt hieraus auch, daß die Ammoniakproduction umgekehrt mit steigender Menge der flüchtigen Producte abnehmen muß, d. h., daß die jüngeren Kohlen, welche am meisten flüchtige

[1]) Inaug.-Dissertation, München 1887.

Substanz und am wenigsten Kohlenstoff besitzen, am wenigsten Ammoniak liefern. — Die Gesammtvertheilung des Stickstoffs stellte sich für sämmtliche untersuchten Kohlen folgendermaßen:

	Westfälische Kohle		Englische Kohle		Schlesische Kohle		Böhmische Kohle	
	Procente		Procente		Procente		Procente	
	der Kohle	des Stickstoffs	der Kohle	des Stickstoffs	der Kohle	des Stickstoffs	der Kohle	des Stickstoffs
Stickstoff als Ammoniak entwickelt:								
Ohne Kalk	0,204	13,6	0,156	10,8	0,234	17,4	0,195	14,2
Mit Kalk	0,226	15,2	0,203	14,0	0,244	17,9	0,186	13,8
Stickstoff im Koks:								
Ohne Kalk	0,96	64,0	1,02	70,0	0,95	69,0	0,77	57,0
Stickstoff als Rest (unbestimmt):								
Ohne Kalk	0,336	22,4	0,274	19,2	0,186	13,6	0,395	28,8
Mit Kalk	0,314	20,8	0,227	16,0	0,176	13,1	0,404	29,2
Summe:								
Gesammtstickstoff . .	1,50	100,0	1,45	100,0	1,37	100,0	1,36	100,0

	Sächsische Kohle		Saarkohle		Plattenkohle		Braunkohle	
	Procente		Procente		Procente		Procente	
	der Kohle	des Stickstoffs	der Kohle	des Stickstoffs	der Kohle	des Stickstoffs	der Kohle	des Stickstoffs
Stickstoff als Ammoniak entwickelt:								
Ohne Kalk	0,077	6,4	0,155	14,8	0,182	12,4	0,106	2,07
Mit Kalk	0,142	11,9	0,171	16,2	0,188	12,7	0,103	19,9
Stickstoff im Koks:								
Ohne Kalk	0,86	72,0	0,85	80,0	0,56	38,0	0,23	44,0
Stickstoff als Rest (unbestimmt):								
Ohne Kalk	0,263	21,6	0,055	5,2	0,748	49,6	0,184	35,3
Mit Kalk	0,198	16,1	0,039	3,8	0,742	49,3	0,187	36,1
Summe:								
Gesammtstickstoff . .	1,20	100,0	1,06	100,0	1,49	100,0	0,52	100,0

Kohlen des Ostrauer Bezirks haben nach Jicinsky[1]) lufttrocken folgende Zusammensetzung:

Flöz	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche	Koksausbeute	Verkokungsgrad	Bemerkungen
Johann	81,74	5,53	6,18	1,31	5,24	67,0	gut	Gaskohle
Adolf	81,80	5,23	8,31	1,76	2,89	76,0	sehr gut	"
Günther	80,54	5,09	7,66	1,43	5,27	75,0	" "	Kokskohle
Franziska . . .	83,35	4,66	5,06	1,52	5,37	81,4	vorzügl.	"
Juliana	86,76	4,06	3,51	1,30	4,73	86,6	mittelmäßig	anthracit. Kohle

Der nutzbare Ammoniakstickstoff beträgt:

Flöz (Ostrau)	Gesammtgehalt an N in Proc. der lufttrockenen Kohle	Hiervon zu NH_3 Gewinnung verwendbarer N		Giebt NH_3 in Proc. von der Kohle	Umgerechnet auf $(NH_4)_2SO_4$	Gewinnbarer Theer in Proc.
		Vom Gesammt-Stickstoffgehalt	In Proc. von der Kohle			
Johann	1,31	0,140	0,184	0,244	0,94	1,7
Adolf	1,76	0,126	0,222	0,270	1,04	1,7
Günther	1,43	0,120	0,172	0,210	0,81	1,3
Franziska	1,52	0,089	0,135	0,165	0,64	2,6
Juliana	1,30	0,134	0,175	0,213	0,82	1,8

Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Wasserstoff. Nach Ramsay und Young[2]) beginnt unter den für die Zersetzung günstigen Bedingungen (d. h. bei Anwendung einer Eisen- oder Porcellanröhre oder einer Glasröhre, welche mit Asbest gefüllt ist) dieselbe schon bei 500°. Bei 780° ist dieselbe fast ganz vollständig. Bei Anwendung von Glasgefäßen zur Erhitzung beginnt die Zersetzung erst bei ungefähr 780°. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas die Röhre durchzieht, also die Dauer der Erhitzung, ist von sehr großem Einfluß auf die Zersetzung. Die Natur der Oberfläche des Erhitzungsgefäßes ist von großer Wichtigkeit für die Zersetzung. Die Zersetzung nimmt bedeutend zu, wenn die Erhitzungsfläche vergrößert wird.

Ammoniak über glühende Kohlen geleitet giebt Cyanwasserstoff.

Alle diese verschiedenen Umstände erklären die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Entgasungsproducte der Steinkohlen.

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1889, 527. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 157.