

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	781	Mededelingen van verschillende aard	796
Jubileumbijdrage.		Vraag en Aanbod.	796
Prof. Dr. D. W. van Krevelen, Vijftig jaar steenkoolchemie.		Aangeboden betrekkingen.	796
Personalia.	795	Agenda van Vergaderingen.	796
Verenigingsnieuws	795		
Mededelingen van het Secretariaat. — Secties.			

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Vijftig jaar Steenkoolchemie

door D. W. van Krevelen.

54 : 662.6/9

This article presents a survey of the petrographical and chemical coal research during the last 50 years and contains an exposition of the modern ideas on the coalification process and the chemical structure of coal.

Inleiding.

Ondanks de spectaculaire successen, die de chemie der natuurstoffen in de laatste halve eeuw heeft geboekt, is de structuur van een der belangrijkste — zij het een der fossiele — natuurproducten, de steenkool, nog grotendeels in raadselen gehuld. Dit feit op zichzelf reeds wijst op de bijzondere moeilijkheden, welke deze stof bij het onderzoek biedt.

Men weet thans met zekerheid dat steenkool zijn ontstaan dankt aan onvolledige afbraak, *inkoling*, van plantaardig materiaal. Steenkool verhoudt zich echter tot de levende plant als een ruïne, of liever, als een puinhoop tot een schoon gebouw. Zoals een gebouw is opgetrokken uit bouwelementen (stenen, cement, balken en planken, stuc-werk, dakpannen, etc.), elk met een min of meer karakteristieke samenstelling, zo bestaat ook elke plant uit weefsels (xyleem, phloëm, parenchym, epidermis, etc.), eveneens met een min of meer gedefinieerde chemische samenstelling. In de ruïne, de puinhoop, is van de harmonische opbouw niets of zeer weinig meer over; de herkenbare elementen liggen door elkaar heen, veel is door de tand des tijds volledig vergaan; uit losse brokstukken, resten van fundamente e.d., moet men trachten de oorspronkelijke bouw te begrijpen, te reconstrueren. Zo moet ook hij, die zich met de studie van steenkool bezig houdt, een weg trachten te vinden in de relictten (meestal van microscopische afmeting) van de oor-

spronkelijke plantenbestanddelen en zich een beeld trachten te vormen van de aard van de verschillende bouwelementen, welke „in de loop van de tijd” bovendien grondig in samenstelling zijn veranderd.

De grootste moeilijkheden bij het *chemisch* onderzoek schuilen in het feit, dat de steenkool een macromoleculair conglomeraat is en juist als gevolg van deze macromoleculaire geaardheid niet met de gewone werkwijzen, die op het laboratorium gebruikelijk zijn (zoals oplossen, kristalliseren, destilleren, chromatograferen) te scheiden of te zuiveren is.

Natuurproducten als cellulose, zetmeel, rubber, zijn eveneens macromoleculair; zij vertonen echter het onmiskenbare voordeel van een uniforme opbouw uit zeer eenvoudige bouwstenen. Door voorzichtige chemische afbraak (hydrolyse, ozonolyse, etc.) kan men van de bouw der brokstukken een beeld krijgen. Zodra het skelet van de bouwstenen ingewikkelder wordt en de opbouw minder streng uniform is, bieden ook stoffen uit de levende natuur reeds grote moeilijkheden bij het structuuronderzoek; lignine en, in zeker opzicht, eiwitten, zijn hiervan typische voorbeelden.

Hoeveel te begrijpelijker dus, dat de bouw van steenkool, evenals trouwens die van de hele klasse van de met steenkool zeer verwante humuszuren, voor de chemicus nog grotendeels in nevelen gehuld is. Toch beginnen zich in deze nevelen thans contouren te vertonen, welke de weg wijzen naar een meer gedefinieerd structuurbegrip.

In dit overzicht zullen wij trachten de ontwikkelingen in de opheldering van het structuurbeeld van steenkool gedurende de laatste halve eeuw te schetsen.

Stand van de kennis van steenkool omstreeks 1900.

Omstreeks 1900 waren de fundamentele strijdvragen over de genese van steenkool reeds beslecht. Het oudste twistpunt, nl. of steenkool ontstaan is:

a) uit plantaardig materiaal, dan wel

b) van vulkanische origine is, of

c) door „verdichting” van aardolie is gevormd was reeds aan het eind van de 18e eeuw door het werk van *von Beroldingen* en *Hutton* definitief ten gunste van de eerste opvatting beslecht. De tweede strijdvraag, nl. of landplanten dan wel de marine flora de bouwstoffen voor de steenkoolvorming hadden geleverd, werd in de tweede helft van de vorige eeuw ten gunste van de landplanten beslist, vooral dank zij het microscopische steenkoolonderzoek, dat omstreeks 1830 vrijwel gelijktijdig in Engeland en Duitsland een aanvang nam. Het derde vraagstuk, de opvatting van de vorming in situ (autochthonie) tegenover de transport-hypothese (allochthonie) was aan het eind van de vorige eeuw reeds in zoverre tot oplossing gebracht, dat voor de grotere kolenbekkens de vorming ter plaatse door de meeste onderzoekers werd aanvaard¹⁾. De geologie en haar dochterwetenschappen (stratigrafie, petrografie, palaeobotanie) konden zich nu gaan concentreren op de uitermate belangwekkende vraagstukken van de omstandigheden van de in-

koling en de invloed daarvan op de aard van het product.

Naast deze steenkoolgeologie werd ook reeds in de vorige eeuw de steenkoolchemie beoefend. Het is merkwaardig, dat het chemische steenkoolonderzoek vrijwel uitsluitend in Frankrijk werd uitgevoerd. Het oudste op kwantitatieve gegevens gebaseerde classificatie-systeem stamt van *Regnault* (1837) en aan het onderzoek van de pyrolyse, de solvolyse en de oxydatie van steenkool zijn de namen van *Delesse*, *De Marsilly*, *Frémy*, *Thénard* en *Berthelot* verbonden. Door hen werd reeds veel werk verricht, dat sterk anticipeert op onderzoekingen uit onze eeuw.

Toch kan men zeggen, dat met de laatste eeuwswisseling het *systematische* steenkoolonderzoek — over de gehele linie — pas is begonnen en dat de periode van de laatste vijftig jaar in hoofdzaak onze kennis van steenkool heeft opgeleverd.

Methodes van onderzoek.

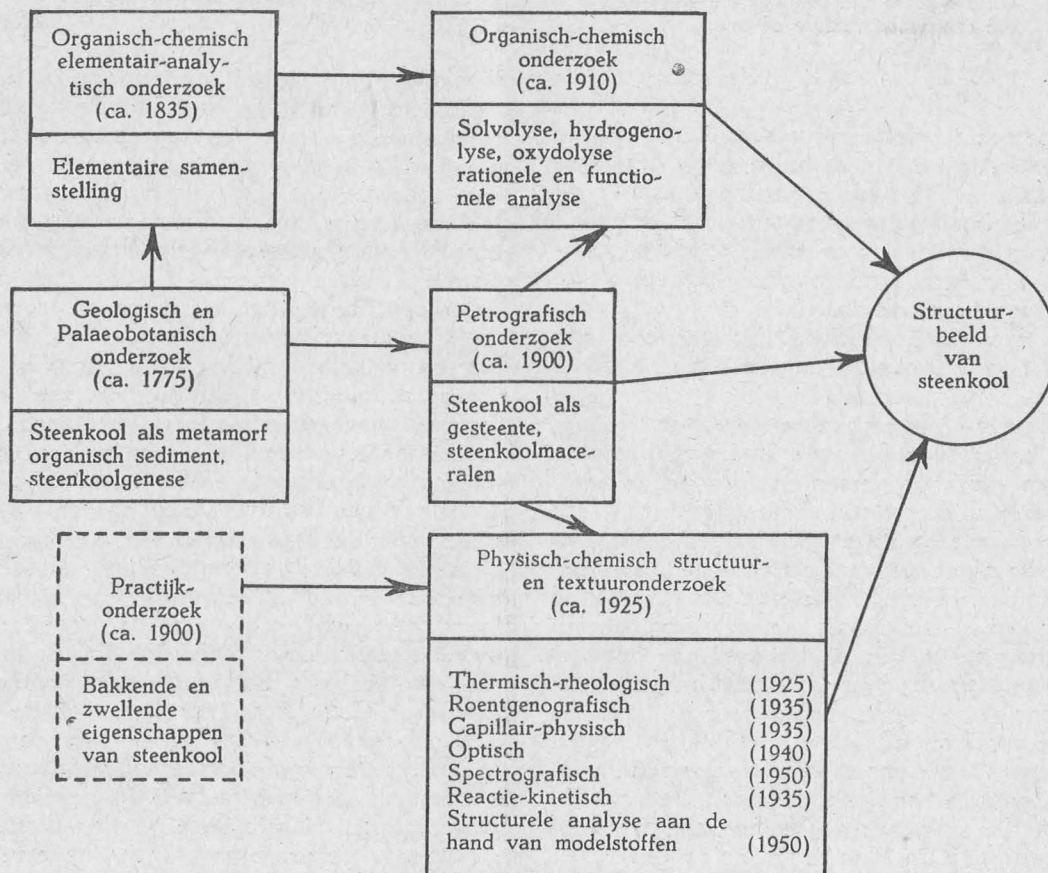
In schema 1 zijn de verschillende methodes van steenkoolonderzoek in hun onderling verband gegroepeerd.

Het eerst heeft zich het geologisch onderzoek ontwikkeld; de aanvang van het systematisch geologisch onderzoek valt vrijwel samen met het begin van de industriële revolutie, de periode dus, waarin steenkool van technisch belang werd. Vrij spoedig daarop volgden de eerste organisch-chemische onderzoekingen, in hoofdzaak analytisch van karakter. Omstreeks 1900

SCHEMA 1

METHODES VAN STEENKOOLONDERZOEK

(Jaartallen wijzen op het begin van het onderzoek volgens de er boven genoemde methode)



ziet men dan de grote expansie in de onderzoekingsmethodes; uit het geologisch onderzoek ontwikkelt zich de systematische steenkoolpetrografie, op organisch chemisch gebied begint de grote vlucht van de verschillende methodes van „rationele” analyse; uit praktijkbehoeften (cokesfabricage) en voorlopig nog empirisch van karakter ontstaat het rheologisch onderzoek. Na 1930 valt de opkomst van het fysisch-chemisch onderzoek.

Volgens de hier geschetste systematiek van onderzoek zullen nu de hoofdmomenten van de steenkoolresearch in de laatste halve eeuw worden nagegaan.

Genese en morfologie van de steenkool.

(Ontwikkeling van de steenkoolpetrografie).

De steenkoolpetrografie is van dusdanige invloed geweest op de steenkoolchemie, dat een korte beschrijving van de ontwikkelingsgang en de resultaten van deze dochterwetenschap van de geologie hier alleszins gemotiveerd is.

In het begin van onze eeuw hebben de grote steenkoolgeologen, C. E. Bertrand en B. Renault (Frankrijk), H. Potonié (Duitsland) en D. White (U.S.A.), die hun stempel zo zeer hebben gedrukt op de gehele verdere ontwikkeling van het geologisch steenkoolonderzoek, ook de grondslag gelegd voor de systematische steenkoolpetrografie.

De historie van deze steenkoolpetrografie is in hoofdzaak een ontwikkelingsgang van waarnemingsmethodes.

In het eerste decennium maakte men van slechts één methode gebruik; het microscopische onderzoek aan slijpplaatjes in *doorvallend licht*; dit in voortzetting van het werk van Hutton in de vorige eeuw. De Amerikanen, R. Thiessen (medewerker van White), J. Lomax en E. C. Jeffrey bereikten in de prepareertechniek der „thin sections” een ongekennde hoogte en Thiessen's invloed in de U.S.A. en Engeland is zo groot geweest, dat daar nog altijd vrijwel uitsluitend onderzoek in *doorvallend licht* gangbaar is. Een hoofdmoment uit deze eerste jaren was de monografie van White en Thiessen: „The origin of coal” (1913).

In 1913 begon H. Winter in Duitsland met het gebruik van het metaalmicroscop voor steenkoolonderzoek, d.w.z. onderzoek van gepolijste preparaten met *reflecterend licht* („Anschliff-Methode”). Deze techniek stond, wat zichtbaar making van details in de preparaten betreft, aanvankelijk sterk ten achter bij de oudere „Dünnschliff-Methode”. In de volgende tien jaren heeft echter de kunst van het *etsen* der preparaten zich snel ontwikkeld, waardoor beide methodes practisch gelijkwaardig werden.

Beide methodes ontwikkelen zich dan vrijwel naast elkaar verder, en merkwaardigerwijze waren er bijna geen onderzoekers die beide technieken toepasten; dit heeft helaas een grote verwarring in de petrografische nomenclatuur teweeggebracht.

In Engeland werden M. C. Stopes, C. A. Seyler, H. G. A. Hickling en C. E. Marshall de centrale figuren in de petrografie; in Amerika werden dit, naast Thiessen: H. Cady, A. T. Cross, L. C. Mac Cabe, G. C. Sprunk en R. M. Kosanke. In 1919 stelde Stopes een nomenclatuur voor (hierbij teruggrijpend op Fayol), die later de basis werd van de internationale naamgeving.

In de twintiger jaren valt dan de grote verdere verbetering in de reflectie-microscopie. Seyler in Engeland neemt deze methode over, evenals Duparque in Frankrijk, maar aan de Duitse steenkoolpetrografen bleef het voorbehouden deze methode tot haar grootste hoogte te ontwikkelen; in 1927 werd te Berlijn een speciaal laboratorium voor steenkoolpetrografie opgericht onder leiding van E. Stach, die in hetzelfde jaar de olie-immersie invoerde. Door Stach en zijn medewerker, F. L. Kühlwein, werd ook de fijnkorrel-analyse ontwikkeld, waardoor een kwantitatieve petrografische meting van de samenstelling van willekeurige steenkoolmengsels mogelijk werd. In 1932 onstond in Duitsland een tweede instituut: dat te Bochum, onder leiding van Kühlwein; tot zijn medewerkers behoorden Edw. Hoffmann, A. Jenkner, C. Abramski, W. Mantel en M. T. Mackowsky. (Na de tweede wereldoorlog werd het Berlijnse laboratorium overgebracht naar Krefeld, het Bochumse naar Essen).

In dezelfde jaren ontstond ook in Nederland een belangrijk centrum voor steenkoolpetrografie, nl. in het Geologisch Bureau te Heerlen onder directie van W. J. Jongmans (1926—1946). Tot Jongmans' bekendste petrografische medewerkers behoorden: R. G. Koopmans, G. Roos, P. A. Hacquebard, T. B. Haites, A. L. F. J. Maurenbrecher en S. J. Dijkstra. Het was aan de reputatie van Jongmans te danken, dat te Heerlen drie internationale congressen voor carboonstratigrafie werden gehouden, die op de ontwikkeling van de steenkoolpetrografie van grote invloed zijn geweest (resp. in 1927, 1935 en 1951).

Belangrijke gebeurtenissen uit de laatste jaren zijn nog: de ontwikkeling van de „gepolijste Dünnschliff”-methode door P. A. Hacquebard en M. Teichmüller, waarin de twee bestaande technieken voor petrografisch onderzoek worden gecombineerd en het verschijnen van de „Atlas für Angewandte Steinkohlen-petrographie”²⁾, geredigeerd door C. Abramski, M. T. Mackowsky, W. Mantel en E. Stach, waarin voor de eerste maal een volledig overzicht van beschikbare kennis en mogelijkheden van deze wetenschap in een voor ieder toegankelijke vorm werd geboden.

Na dit korte historische overzicht willen wij nu de resultaten beschrijven, waartoe het petrografisch onderzoek heeft geleid. Allereerst wat betreft de inkoling.

Volgens het huidige inzicht dient het inkolingsproces te worden onderscheiden in twee grote fasen: de *biochemische fase* of *diagenese* (*humificatie*) en de *geochemische fase* of *metamorphose*.

Wanneer plantenmateriaal afsterft, hangt het van de omstandigheden af wat ermee gebeurt. Het kan of volledig vergaan (*mineralisatie*), ofwel omgezet worden in veen (*humificatie*). Voorwaarde voor het ontstaan van dikke veenlagen is, dat het land zich in een langzame continue daling (*geosynclinale daling*) bevindt, waardoor het afgestorven plantenmateriaal door het water voor volledige afbraak kan worden beschermd. (Heeft deze geosynclinale daling niet plaats, dan kan slechts humus worden gevormd). De samenstelling van het gevormde veen hangt zowel af van de aard van het plantenmateriaal als van de heersende oecologische factoren. Bedekt het water ternauwernood de grond (*bosmoeras*), dan komt het afgestorven materiaal, dat in de weke bodem wegzakt, te liggen in een omgeving, waarin uiterst weinig stroming, dus uiterst weinig verversing van het water plaats heeft.

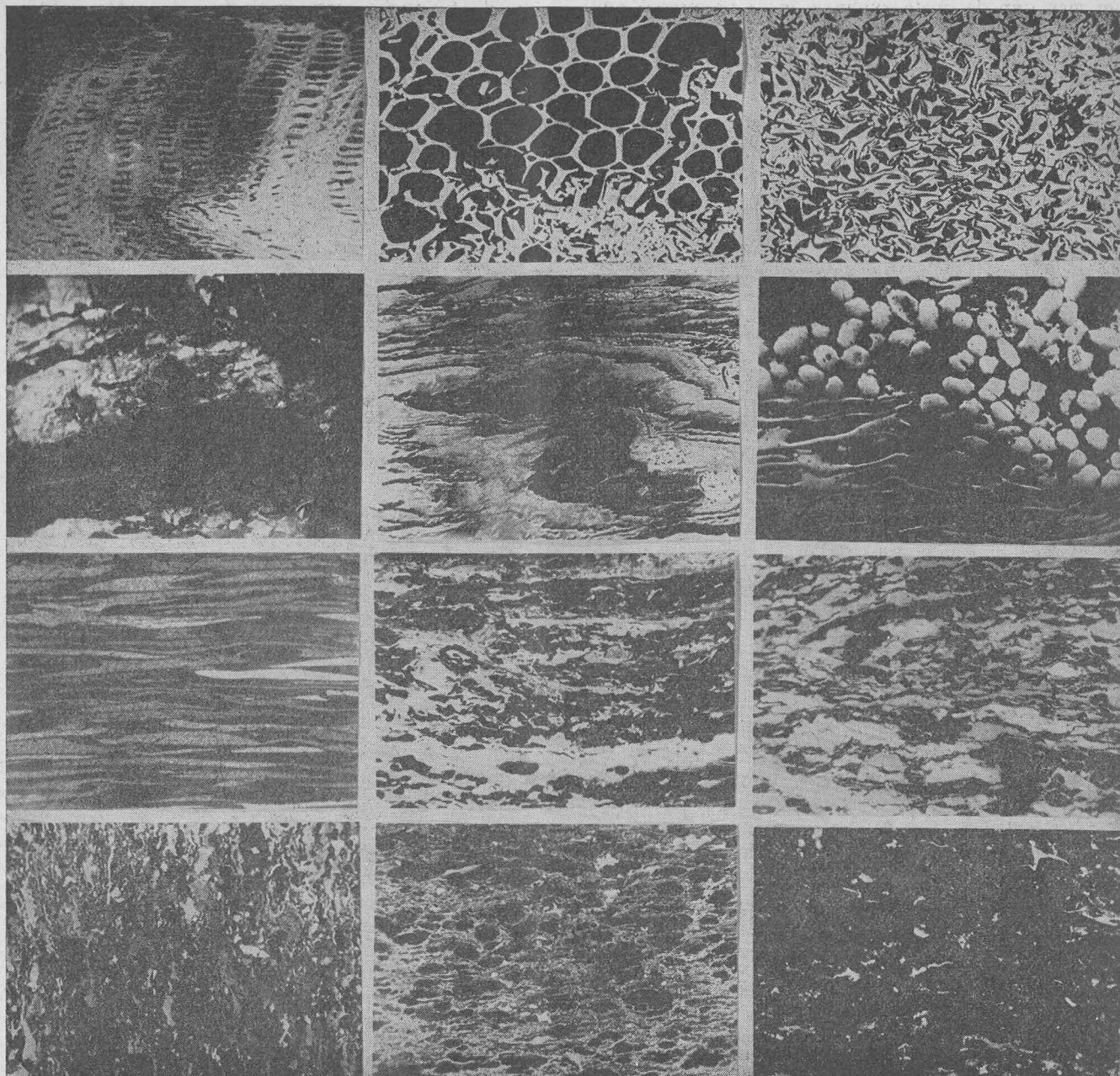


Fig. 1. Microfoto's van gepolijste steenkoolpreparaten in gereflecteerd licht. (Met toestemming van de uitgever overgenomen uit: Atlas für angewandte Steinkohlenpetrographie, Verlag Glückauf, Essen 1951.)

Linkerkolom (van boven naar beneden): vitriet (glanskool) met houtstructuur; duriet (doffe kool) met zwarte megaspore en lichte micrinietpartijen; fijnkorrelige micrinietlaagjes in grondmassa van vitriniet; cannel-kool (zwarte sporen en lichte micriniet).

Rechterkolom (van boven naar beneden): ontledingsfusiet; fossiele sklerotia van schimmels; duriet; boghaedkool, vrijwel geheel uit alginiet bestaande.

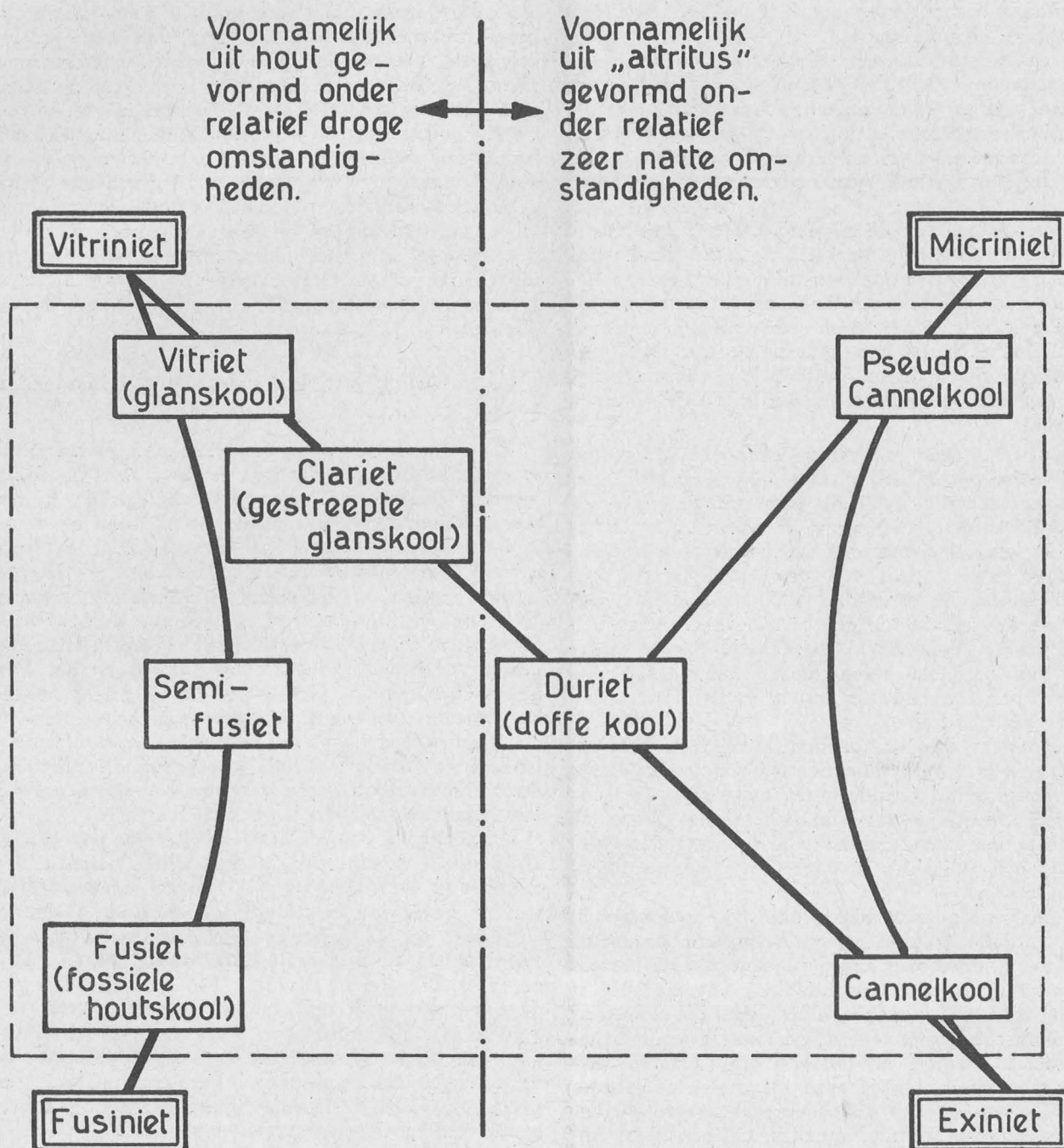
Middenkolom (van boven naar beneden): fusiet (fossiele houts-kool); clariet; duriet met veel micriniet; boghaedkool.

In dergelijk stagnerend moeraswater is de zuurstofconcentratie zeer laag, de zuurgraad relatief hoog, zodat de biologische activiteit gering is: het plantenmateriaal, vooral hout, wordt vrijwel gemummificeerd. Overspoelt het water daarentegen de grond (open moerasvegetatie), dan is het water meer zuurstofhoudend, het milieu vrijwel neutraal en heeft er een sterke biologische afbraak plaats. Alleen de meest resistente delen (bladhuiden, sporen-membranen, harsen, wassen, etc.) blijven behouden in de laag rottingslik.

Deze extreme omstandigheden leiden tot twee ge-

heel verschillende steenkooltypen, nl. glanskool (clariet) in het eerste, doffe kool (duriet) in het andere geval. Het spreekt echter vanzelf, dat alle denkbare overgangen mogelijk zijn, temeer omdat ook de aard van het gesedimenteerde plantenmateriaal van plaats tot plaats kan verschillen. Ook tijdens dit humificatieproces kunnen de omstandigheden zich wijzigen. Bij de vervening van een meertje of lagune zijn de omstandigheden eerst zeer nat; naarmate de verlanding toeneemt worden ze droger. De meeste steenkolen zijn echter gevormd ten gevolge van uitgestrekte dalingen van het land. Meestal begon daar-

SCHEMA 2
VERBAND TUSSEN GESTEENTETYPEN EN MACERALEN VAN STEENKOOL



Legenda:

- gesteente typen maceralen
- geleidelijke overgangslijnen, waarvan de maceralen als limietgevallen kunnen worden beschouwd.

bij de veenvorming onder betrekkelijk droge omstandigheden (woudmoeras) om te eindigen door volledige verdrinking (dit is echter geen algemene regel). Enkele bijzondere soorten steenkolen zijn ontstaan in open plassen, bijv. de cannel kool (door bezinking van drijvende sporenmassa's) en de boghead kolen (uit afgestorven algenkolonies).

Na verdrinking van een veenlaag en afzetting van sedimentlagen gedurende de daaropvolgende periode kon zich een nieuwe vegetatie ontwikkelen met als gevolg nieuwe veenvorming en dit proces kon zich vele malen herhalen. Behalve de geosynclinale daling speelt ook de „inklink” van onderliggende lagen een rol.

De eerste fase van de inkoling is dus in hoofdzaak bepaald door oecologische factoren (zuurgraad, temperatuur, redoxpotentiaal) en eindigde met een bedekking door een sedimentlaag (na verdrinking). De veenlaag wordt onder zo'n sedimentlaag samengeperst en is er bovendien onderhevig aan chemische omzettingen (dehydratatie e.d.). Een dergelijke bedolven veenlaag verandert in turf en op den duur in bruinkool.

Voor het ontstaan van echte steenkool is echter nog een *metamorphose* nodig. Het lijkt nog altijd het meest waarschijnlijk, dat de temperatuur hierbij de belangrijkste factor is geweest. Houdt men bijv. rekening met het feit, dat in onze streken de oudste steenkollagen eens bedekt zijn geweest door een gesteentepakket van meer dan 5000 m, dan kan men reeds uit de gemiddelde geothermische gradiënt (ca. 35° C per km) gemakkelijk berekenen, dat de kolenlagen tenminste aan temperaturen van ca. 200° C onderworpen zijn geweest, terwijl de druk meer dan 1000 at heeft bedragen.

Onder deze omstandigheden hebben de thermodynamisch instabiele humificatieproducten opnieuw allerlei chemische veranderingen ondergaan en is de eigenlijke steenkool tot stand gekomen. Door de enorme tectonische krachten van de grote gebergtevormingen is zelfs hier en daar grafiet of grafitoïdekool ontstaan.

Uit het voorgaande blijkt, dat steenkool opgevat moet worden als een gemetamorfoseerd organisch gesteente. Evenals een anorganisch gesteente bestaat uit optisch homogene bestanddelen, de mineralen, is ook de steenkool opgebouwd uit optisch homogene microscopische componenten, de „maceralen”. Feitelijk is het zo, dat met elk oorspronkelijk plantenweefsel morfologisch één of meer maceralen corresponderen. Zo kan uit hout door langzame anaerobe inkoling het maceraal vitriniet ontstaan, het hoofdbestanddeel van de glanskool. Door zeer snelle en gedeeltelijk aerobe inkoling ontstaat het maceraal fusiniet (fossiele houtskool). De ingekoolde sporen-membranen en bladhuiden noemt men exiniet, ingekoold humeus rottingslik levert vooral micriniet. De twee laatstgenoemde maceralen zijn de hoofdbestanddelen van de doffe kool (duriet). De verschillende petrografische gesteentetypen en maceralen zijn afgebeeld in fig. 1.

Samenvattend krijgen wij nu het in schema 2 weergegeven overzicht.

Uiteraard is de hier beschreven verkregen kennis van grote wetenschappelijke betekenis.

Men kan zich echter afvragen wat de praktische betekenis is van deze petrografische classificatie. Deze is tweërlei.

Enerzijds blijkt het mogelijk om op grond van de petrografische opbouw steenkollagen te identificeren (parallelisatie), hetgeen van belang is wanneer proefboringen worden verricht in een nog onontgonnen deel van een op zichzelf reeds bekend mijngebied.

Anderzijds heeft de steenkool al naar gelang zijn petrografische samenstelling zeer variërende eigenschappen. Vitriniet is bijv. een typische cokesvormer; fusiniet en micriniet daarentegen niet, deze gedragen zich bij de cokesbereiding als vrijwel inerte stoffen; exiniet vormt bij verhitting wel bitumineuze afbraakproducten, maar is op zichzelf een slechte cokesvormer. Aangezien de maceralen in hardheid van elkaar verschillen, heeft men door een vernuftige combinatie van maalwerktuigen en zeefmachines steenkolen petrografisch kunnen scheiden; op deze wijze was het mogelijk om uit niet-cokesvormende kolen fracties af te zonderen, waaruit goede cokes kon worden bereid (Saargebied, Lotharingen).

Ontwikkeling van het chemisch steenkoolonderzoek.

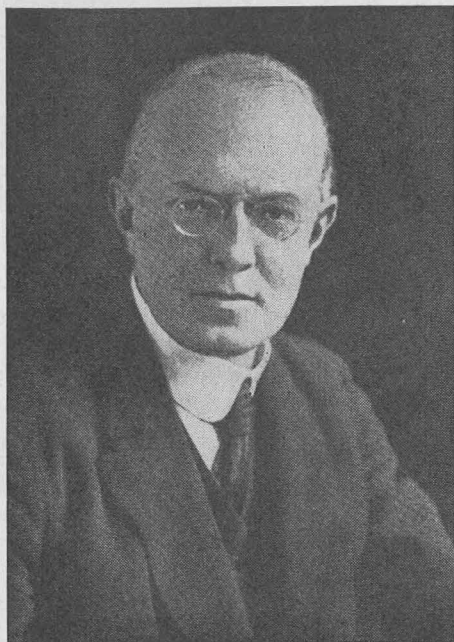
Pas van ca. 1910 af kan men van systematisch chemisch steenkoolonderzoek spreken. Kort na elkaar worden dan in de belangrijke industriële landen researchinstituten voor steenkoolonderzoek gevormd; in 1910 wordt het Bureau of Mines in de U.S.A. opgericht, dat te Pittsburgh zijn Central Experimental Station vestigt; in 1913 wordt in Duitsland het Kaiser Wilhelm Institut für Kohleforschung te Mühlheim gesticht; in Engeland ontstaan het Home Office Experimental Station te Eskmeals (1911) en het Fuel Research Station te Greenwich (1917); in Frankrijk het Station d'Essais te Montluçon. Voornamelijk in deze centra, voorts aan enkele universiteiten (Imperial College te London, Leeds, Manchester, Sheffield, Berlijn) werd in de eerste decennia het merendeel van het chemische steenkoolonderzoek verricht.

Wanneer wij uit de „klassieke” periode van 1910—1935 enkele dominerende namen willen noemen, dan zijn het in het algemeen die van de researchleiders van de genoemde instituten: W. A. Bone (Imperial College), R. V. Wheeler (Eskmeals), Fr. Fischer (Mühlheim), F. S. Sinnatt (Greenwich), A. C. Fieldner (Pittsburgh), E. Audibert (Montluçon). Elk van deze mannen heeft een „school” gevormd, welke een grotere of kleinere rol heeft gespeeld in de ontwikkeling van de steenkoolchemie. Slechts F. Bergius, de grondlegger van de steenkoolhydrogenering, was een geheel op zichzelf staande figuur, die zijn baanbrekende onderzoekingen ook uit eigen middelen bekostigde.

Bone, Wheeler en Fischer waren de typische tegenwoordigers van de zuiver chemische stijl uit genoemde periode. Hun werk was vooral gericht op het constitutie-onderzoek van steenkool met organisch-chemische methodes. Vele van hun medewerkers, S. G. Ward, R. J. Sarjant, G. W. Himus (leerlingen van Bone), R. Holroyd, J. S. Haldane, R. Lessing, R. A. Mott, W. Francis (medewerkers van Wheeler) en H. Tropsch, W. Fuchs, H. Broche, W. Gluud, O. Roelen (medewerkers van Fischer) hebben een internationale bekendheid verworven.

Audibert, Sinnatt en Fieldner zijn de exponenten van de meer technologische stijl. Ook zij hadden vele medewerkers, van wie wij noemen L. Delmas, C. Arnau

(van Audibert), J. G. King, J. H. Jones (van Sinnatt), W. A. Selvig, J. D. Davis, R. E. Brewer (van Fieldner). Door hun werk is ons inzicht in de mogelijkheden van steenkool voor de verschillende toepassingsgebieden zeer verrijkt.



R. V. Wheeler.

Uit de jaren, direct na de eerste wereldoorlog, noemen wij verder o.a. G. E. Foxwell en S. R. Illingworth in Engeland en E. Hoffmann, F. Korten en P. Damm in Duitsland, die bijdroegen tot het inzicht in de cokesbereiding.

Omstreeks 1930 werd de inmiddels verzamelde kennis over de chemische constitutie van steenkool samengevat in een drietal belangrijke monografieën, nl. van de hand van W. Fuchs³⁾, G. Stadnikoff⁴⁾ en W. A. Bone & G. W. Himus⁵⁾. Ook vallen in deze jaren de drie Internationale Congressen over bitumineuze steenkool te Pittsburgh (1926, 1928, 1931), welke van grote betekenis zijn geweest.

De jaren 1930—1935 zijn ondanks (of door?) de economische crisis zeer vruchtbaar. Voortbouwend op het werk van Audibert en gebruikmakend van de nieuwe inzichten, die de steenkoolpetrografie had opgeleverd, wordt op vele plaatsen, o.a. in industriële researchlaboratoria het *rheologisch* karakter van steenkool in studie genomen. Nieuwe onderzoekingsmethododes ontstaan, waaraan de namen van H. Nedelmann, K. Gieseler, R. Kattwinkel, G. Lambris, H. Hoffmann, K. Hoehne, H. Macura (Duitsland), J. D. Davis (U.S.A.), T. Gray en J. G. King (Engeland), H. Cassan (Frankrijk), A. Gillet (België), D. J. W. Kreulen, H. A. J. Pieters en H. Koopmans (Nederland), W. Swietoslawski en B. Roga (Polen), L. M. Sapozhnikow (U.S.S.R.), e.a. verbonden zijn.

Dan verandert in Europa de stijl van het onderzoek. Beginnend in Engeland, daarna ook in de andere landen, krijgt de research een sterk *fysisch-chemische* inslag. Hierop is uiteraard de grote vlucht van de fysische chemie van invloed geweest. Nieuwe centra van onderzoek ontstaan te Newcastle (Northern Coke Research Association), waar H. L. Riley met zijn röntgen-analytisch onderzoek successen boekte en in de in 1938 opgerichte British Coal Utilization Research

Association (Leatherhead) waar D. H. Bangham de centrale figuur van de steenkoolresearch wordt. Met een kring van medewerkers (W. Hirst, F. A. P. Maggs, C. G. Cannon, M. Griffith, I. G. C. Dryden, R. Franklin) maakte Bangham studie van de fysische opbouw van steenkool en van de betekenis daarvan voor de chemische eigenschappen⁶⁾. Na de laatste oorlog heeft ook in Duitsland (M. Th. Mackowsky, A. Dahme) Frankrijk en in ons land (D. W. van Krevelen en medewerkers) het onderzoek een sterk fysisch-chemisch karakter gekregen.

De organisch-chemische stijl heeft na 1935 vooral in de Verenigde Staten zijn zwaartepunt gevonden. Hoofdfiguren zijn daar H. H. Lowry, directeur van het in 1931 opgerichte Coal Research Laboratory (voornaamste medewerkers: H. C. Howard, R. A. Glenn) en H. H. Storch, centrale figuur van het U.S. Bureau of Mines op steenkool-chemisch gebied (voornaamste medewerkers: L. L. Hirst, M. Orchin, C. H. Fisher).

Van bijzonder belang voor de steenkoolchemie in het algemeen was de verschijning in 1945 van het standaard-werk: „Chemistry of Coal Utilization”, uitgegeven door H. H. Lowry, een encyclopaedisch verzamelswerk, dat de gehele literatuur tot 1940 refereert.

Na deze historische terugblik willen wij de hoofdmomenten van het onderzoek zelf de revue laten passeren en de resultaten ervan samenvatten.



Fr. Fischer.

A. Organisch-chemisch steenkoolonderzoek.

1. Chemische theorieën over de steenkoolgenese.

Gedurende vrij lange tijd heeft men aangenomen, dat cellulose het eigenlijke uitgangsmateriaal voor de steenkoolvorming was. Deze opvatting werd versterkt, toen Bergius zijn proeven over de kunstmatige inkoling van cellulose deed (1912); door deze stof in een autoclaaf met stoom te verhitten, verkreeg hij

zwarte producten, die in vele opzichten op steenkool geleken.

L. C. Maillard ontdekte eveneens in 1912 dat uit suikers en aminozuren gemakkelijk huminezuren kunnen worden gevormd; ook dit wees in de richting van de steenkoolgenese uit cellulose. J. Marcusson vond, dat ook de met koolhydraten zo verwante furaanverbindingen zich gemakkelijk in humine omzetten onder invloed van zuren.

In 1921 verrasten Fr. Fischer en H. Schrader de wetenschappelijke wereld met hun theorie, dat cellulose bij de steenkoolvorming geen of slechts een ondergeschikte rol heeft gespeeld, doch dat lignine als de eigenlijke moedersubstantie moet worden beschouwd. Als steun voor hun opvatting brachten zij vele argumenten naar voren: in turfafzettingen werd een groter ligninegehalte geconstateerd dan in hout; lignine is tegen volledige microbiologische afbraak (mineralisatie) beter bestand dan cellulose; tijdens de ontleding van plantenmateriaal neemt het cellulosegehalte af, welke afnemings echter niet parallel verloopt met de toeneming van het huminezuurgehalte; deze paralleliteit is wel bij lignine aanwezig; het ligninegehalte in de plant is voldoende om de vorming van de humuszuren kwantitatief te verklaren; humuszuren leveren dezelfde oxydatieproducten als lignine, enz.

In de jaren daarop volgde een felle polemiek, waarin Fischer en zijn school in het ene, F. Bergius, J. Marcusson, E. Berl, S. Hilpert, F. Schütz, e.a. in het andere kamp waren geschaard.

S. A. Waksman aanvaardde Fischer's theorie met een kleine variatie; hij neemt aan dat humuszuren een condensatieproduct van lignine en eiwit-afbraakproducten zijn (ligno-proteïne-theorie). De situatie werd er niet eenvoudiger op, toen door Marcusson en Stadnikow werd aangetoond, dat ook wassen, harsen en vetten van grote invloed zijn geweest bij de steenkoolgenese.

De polemieken zijn na 1930 verstild; uiteindelijk is gebleken dat de tegenstellingen in hoofdzaak beruisten op een te eenzijdig uitgangspunt resp. een verkeerde probleemstelling. Fischer's theorie heeft ongetwijfeld geldigheid wanneer steenkool wordt gevormd onder omstandigheden van sterke microbiologische activiteit; hier zijn vooral lignine en de autolyseproducten der micro-organismen de bouwstenen voor de humuszuren. In een sterk toxisch milieu zal echter ongetwijfeld ook cellulose, zij het dan in de vorm van zijn hydrolyseproducten aan de humificatie deelnemen.

Voorts is wel komen vast te staan, dat bij aanwezigheid van micro-organismen koolhydraten kunnen worden omgezet in aromatische stoffen, terwijl omgekeerd de aromaatringen van meerwaardige phenolen (afgeleid uit lignine) in oxydatief (en alkalisch) milieu aan ringopening onderhevig zijn. Vele z.g. bewijzen over en weer zijn daarmee min of meer irrelevant geworden.

Samenvattend mag men concluderen, dat — van chemisch standpunt gezien — zowel de afbraakproducten van cellulose, als die van lignine en die van eiwitten, vetten, wassen en harsen aan de vorming van steenkool hebben deelgenomen. Het is voornamelijk van de omstandigheden afhankelijk geweest, welke bouwstenen hebben gedomineerd: voor de vorming van boghead kolen zijn dit zeker de vetzuren en vetalcoholen geweest, voor doffe kool in hoofdzaak de

lignine (naast de sporen en cuticulae), voor de glanskool zowel cellulose als lignine. In het algemeen is voor de humeuze steenkool echter de lignine van het meeste belang geweest. Hierop te hebben gewezen blijft de grote verdienste van Fischer en Schrader.

2. Solvolyse.

Tallose pogingen zijn gedaan om met allerlei oplosmiddelen identificeerbare verbindingen uit steenkool te extraheren. Deze pogingen hebben als geheel weinig succes gehad en het is zeer te betwijfelen of de stoffen, die geëxtraheerd werden, als zodanig in de steenkool aanwezig waren. De huidige opvatting is dan ook dat deze solvolyse berust op een peptisatie gevolgd door depolymerisatie.

Het feit, dat vele extractieresidu's geen cokesvormende eigenschappen meer bezaten, leidde tot vele onderzoeken om de verbindingen te isoleren, die klaarblijkelijk verantwoordelijk waren voor het bakkend vermogen. De scholen van Franz Fischer, R. V. Wheeler en W. A. Bone hebben in de jaren 1915—1930 zeer uitvoerige onderzoeken hieraan gewijd.

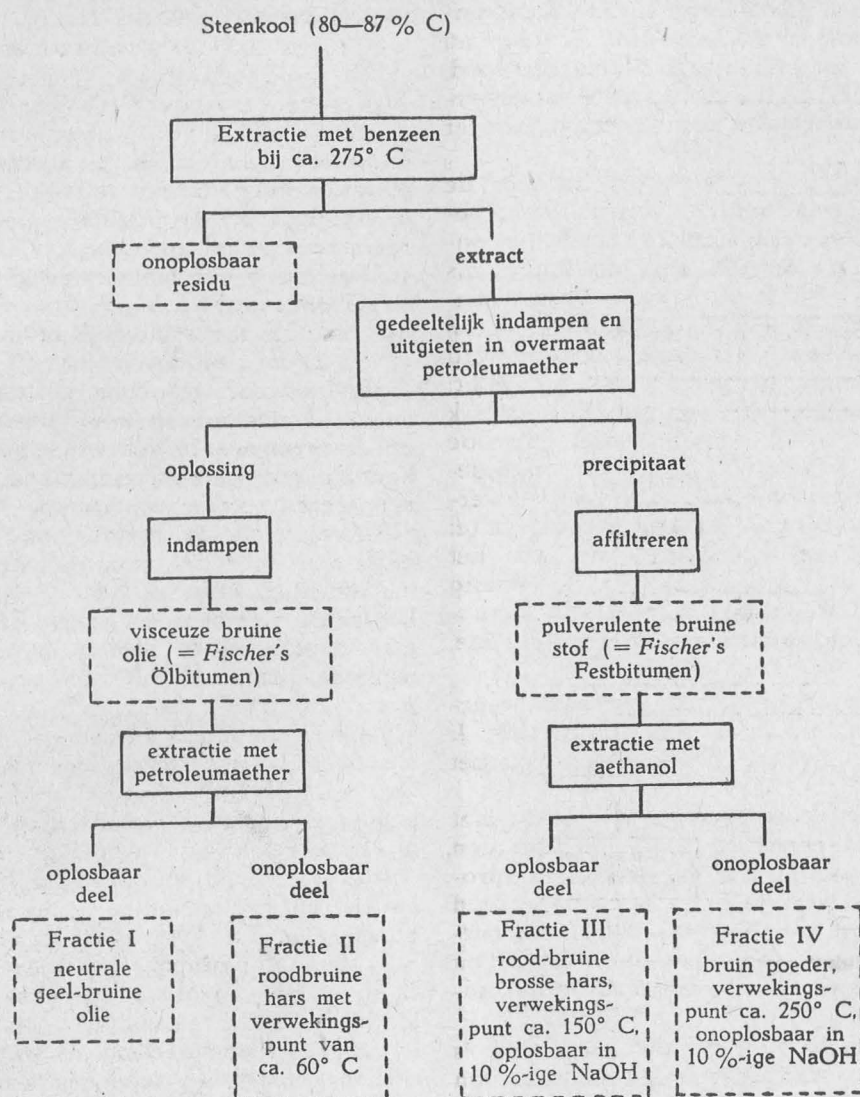
Fischer en Bone en hun medewerkers werkten in hoofdzaak met benzeen (onder druk bij ca. 265° C) als extractiemiddel. Schema 3 schetst de gevolgde methode; het bleek dat Fischer's Festbitumen resp. Bone's fractie IV de typische cokesvormende eigenschappen aan steenkool verleenden. Wheeler en zijn medewerkers concentreerden hun aandacht op het zeer specifieke oplosmiddel pyridine, dat een sterk peptiserende en depolymeriserende werking bezit, ook bij betrekkelijk lage temperatuur (schema 4). Later ontdekte I. G. C. Dryden, dat buiten pyridine ook andere stikstofverbindingen, nl. aminogroepen, gebonden aan alifatische ketens (bijv. aethyleendiamine) zeer sterke „oplosmiddelen” voor steenkool zijn, speciaal voor de „jonge” bitumineuze kolen. Klaarblijkelijk hebben deze oplosmiddelen op steenkool een analoge peptiserende werking als water op gelatine, gecombineerd met een depolymeriserende werking door de invloed van het basische karakter. Andere specifieke oplosmiddelen zijn phenolen, meerkernige aromaten en partieel gehydrogeneerde aromaten, zoals β -naphтол, phenanthreen (A. Gillet) en tetralol (H. Storch en M. Orchin). De verkregen extracten kunnen door toevoeging van andere oplosmiddelen partieel worden geprecipiteerd; in wezen is dit natuurlijk een scheiding naar molecuulgewicht. Merkwaardig zijn de betrekkelijk lage molecuulgewichten van de extracten, welke variëren van 350 tot 4000; blijkbaar bezitten dus de kleinste units in de steenkool molecuulgewichten van ca. 350, corresponderend met ca. 25—30 C-atomen.

Hoewel ogenschijnlijk het enorme werk, dat aan de steenkoolextractie is besteed, weinig resultaat heeft opgeleverd, is de verkregen kennis in verband met andere onderzoeken desalniettemin belangrijk: de solvolyse geeft steun aan de macromoleculaire opvatting van de steenkoolstructuur. De uiteindelijke theorie van de steenkoolstructuur zal o.a. de verklaring moeten geven van de specifieke solvolytische werking der stikstofbasen voor de jonge bitumineuze kolen en die van de gecondenseerde aromaten voor de z.g. vetkolen.

Van praktische betekenis is de solvolyse geworden als voorstadium voor de steenkoolhydrogenering.

SCHEMA 3

SOLVOLYSE-SCHEMA VAN BONE EN MEDEWERKERS



3. Pyrolyse.

Als methode voor structuuronderzoek heeft de pyrolyse — vanwege de drastische proefomstandigheden — uiteraard weinig waarde. Toch zijn enkele belangrijke bijzonderheden op te merken.

Allereerst blijkt, dat zelfs in hoogvacuum (zoals door *H. C. Howard* kon worden aangetoond) geen enkele fractie van de steenkool *zonder ontleding* wordt gedestilleerd. De bitumina, ontledingsproducten dus, die overkomen gelijken sterk op de producten die door solvolyse worden verkregen. Zonder ontleding kunnen zij niet worden geredestilleerd, zelfs niet in hoogvacuum.

Bij de pyrolyse van steenkool uit de jongste inkolingsstadia kunnen drie karakteristieke temperatuurgebieden worden onderscheiden: beneden 375° C wordt vrijwel alleen water en koolzuur afgesplitst, tussen 375 en 500° C ontstaan koolwaterstoffen en boven 500° C bestaan de kraakgassen in hoofdzaak uit waterstof en koolmonoxyde. Bij deze „jonge” kolen zijn de drie stadia duidelijk onderscheidbare en schijnbaar onafhankelijke reactieprocessen. Bij verder ingekoolde steenkolen ontstaan overlappingen,

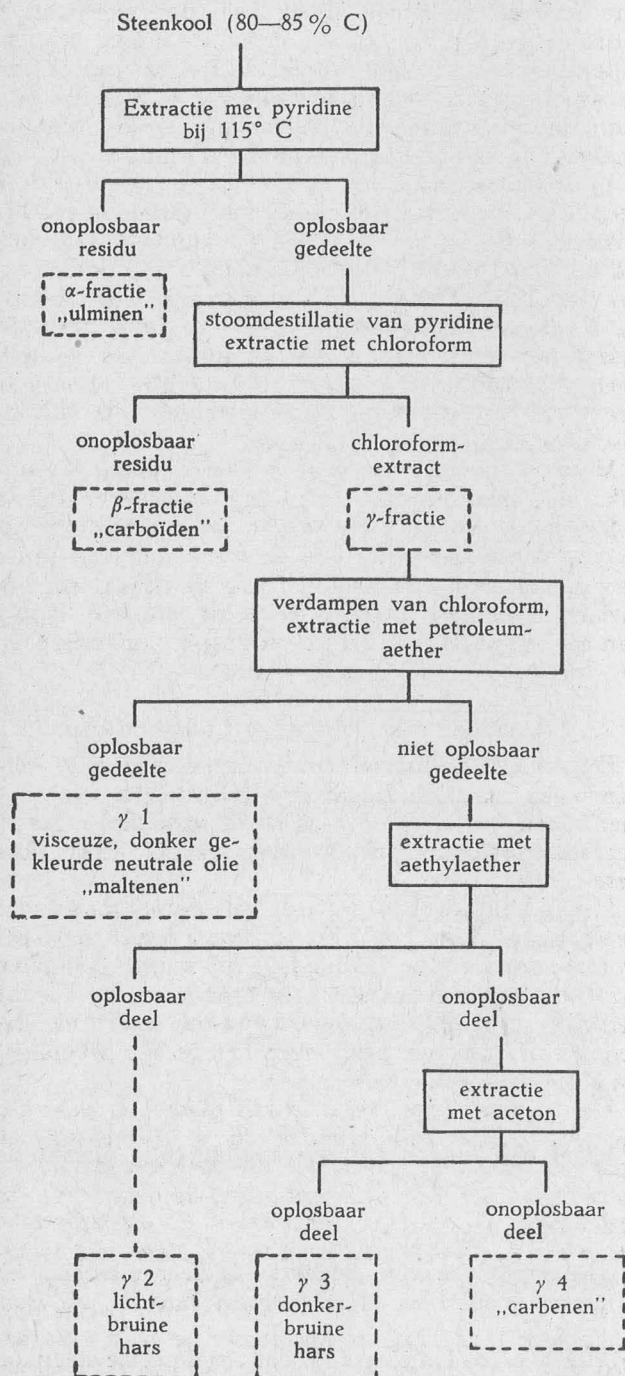
hoewel ook hier het derde stadium nog karakteristiek is.

4. Oxydolyse.

De oxydolyse van steenkool is zeer uitvoerig bestudeerd, vooral in de laboratoria van *W. A. Bone* en van *H. H. Lowry*.

Het is reeds lang bekend, dat oxydatie de steenkool oplosbaar maakt in alkaliloog; voortgezette oxydatie in waterig milieu (salpeterzuur, permanganaat) leidt tot een zeer complex mengsel van relatief laagmoleculaire organische zuren. *Bone* en medewerkers vonden, dat uit steenkool steeds benzeencarbonzuren konden worden geïsoleerd, waarvan de opbrengst steeg bij toenemende inkolingsgraad. Terwijl niet-aromatische stoffen als cellulose en suikers alleen alifatische zuren opleveren, wordt bij turf reeds ca. 20 % van de skeletkoolstof teruggevonden in aromatische zuren; bij anthraciet stijgt dit cijfer tot 50 %. *Hiermede is enerzijds het bewijs geleverd van de aromatische structuur van steenkool, anderzijds dat van toenemende aromatisering bij toenemende inkoling.* Uiteraard moet men verwachten, dat toenemende aromatisering gepaard gaat met toenemende ringcon-

SCHEMA 4 **SOLVOLYSE-SCHEMA VOLGENS** **WHEELER EN MEDEWERKERS**



densatie. Het merkwaardige feit doet zich echter voor, dat tot dusverre geen aromatische zuren met meer dan één benzeenring uit de mengsels van reactieproducten zijn geïsoleerd.

Minder drastische oxydatie leidt tot „geregenereerde humuszuren“. In ons land heeft vooral *D. J. W. Kreulen* belangrijke bijdragen geleverd over dit reactieproces. *Kreulen* toonde aan, dat naarmate de inkolingsgraad toeneemt het oxydatiemechanisme gecompliceerder wordt: de oxydatie gaat in verschillende trappen (stadia) verlopen.

S. G. Ward (Birmingham) verkreeg door verdere oxydatie van deze geregenereerde humuszuren complexe hydroxyzuren⁷⁾, waarvan enkele konden worden omgezet in benzeen-carbonzuren, andere in ali-

fatische zuren. Zijn conclusie is, dat de steenkool bestaat uit aromatische ringcomplexen, onderling verbonden door niet-aromatische „bruggen“, welke zuurstofatomen bevatten.

Tot een analoge conclusie komt *R. Belcher* op grond van experimenten, waarin steenkool electrolytisch werd geoxydeerd. *Belcher* vond, dat glanskool wordt omgezet zowel in „humuszuren“ als in organische, in water oplosbare, zuren. De eerste waren echter niet verder electrolytisch te oxyderen, zodat de direct gevormde organische zuren niet via humuszuren kunnen zijn ontstaan.

Vermelding verdient tenslotte een onderzoek van *R. E. Jones* en *D. T. A. Townend* over het allereerste stadium van de oxydatie. Hieruit bleek, dat beneden 70° C de zuurstof als „peroxyde“ aan het steenkooloppervlak wordt gebonden. Deze peroxyden ontleden onder afsplitsing van koolmonoxyde. Boven 70° C zijn de peroxyden instabiel en is kooldioxyde het voornaamste reactieproduct; oxydatie boven 70° C leidt tot geregenereerde humuszuren.

De studie van de oxydatie van steenkool is ook van grote praktische betekenis, nl. voor de verbetering van het inzicht in de verwerking van steenkool en de steenkoolbroei. Voorts is het mogelijk gebleken uit steenkool door oxydatie stoffen met ionenuitwisselende eigenschappen te bereiden.



H. H. Lowry.

5. *Hydrogenolyse.*

De hydrogenolyse van steenkool is uitvoerig bestudeerd in verband met de omzetting van steenkool in vloeibare brandstoffen. In het algemeen zijn de condities bij de technische hydrering echter zo drastisch, dat uit de aard der afbraakproducten nauwelijks conclusies over de structuur van steenkool zelf mogen worden getrokken.

Een zeer belangrijk systematisch onderzoek is uitgevoerd in het laboratorium van het U.S. Bureau of Mines door *H. H. Storch* en zijn medewerkers. Deze onderzoekers toonden aan, dat steenkool, resp. steenkoolbestanddelen met een koolstofgehalte hoger dan 89.5 % zeer moeilijk of niet te hydrogeneren zijn.

Hiertoe behoren dus ver ingekoolde steenkolen (gehalte aan vluchtige bestanddelen kleiner dan ca 16 %) en voorts de maceralen fusiniet en micriniet. Daarentegen zijn vitriniet, exiniet (relicten van sporen, blad-huiden, etc.) en resiniet gemakkelijk te hydrogeneren, mits zij niet te ver ingekoold zijn.

Belangrijk was ook, dat aangetoond kon worden, dat een belangrijk deel van de zuurstof in de steenkool (ca. 90 % van de zuurstof in bruinkool, ca. 60 % van de zuurstof in bitumineuze kool) bij hydrogenering gemakkelijk, d.w.z. reeds in de eerste stadia, verwijderd kan worden.

Uitvoerige onderzoeken van R. A. Glenn aan het Carnegie Institute of Technology, waarbij de hydrogeneringsproducten aan selectieve extractie en chromatografische analyse werden onderworpen, toonden aan dat de verkregen afbraakproducten buitengewoon gecompliceerde mengsels zijn. Reeds eerder was door B. S. Biggs, J. F. Weiler en C. D. Le Claire op hydrogeneringsproducten van steenkool de methode van de ringanalyse volgens Waterman toegepast; zij vonden dat de verkregen producten sterk cyclisch van karakter waren: op een molecuulgewicht van ca. 500 komen ongeveer 7 ringen per molecule voor.

De betekenis van de hydrogenolyse voor de kennis van de steenkoolstructuur is, dat ook *langs deze weg het aromatische karakter van de steenkool is bevestigd*, anderzijds dat kan worden vastgesteld, dat *in de loop van de inkoling bij een koolstofgehalte van ca. 90 % een duidelijke verandering optreedt in de structuur*. Blijkbaar wordt in dit gebied de ringcondensatie zo groot, en de structuur daardoor zo star, dat hydrogenering (evenals solvolyse) onmogelijk wordt.

B. Fysisch-chemisch steenkoolonderzoek.

1. Thermisch-rheologisch onderzoek.

Het rheologische karakter van steenkool bij verhitting is behalve voor het gedrag bij verbranding, uiteraard van groot belang voor de bereiding van cokes. Immers, voorwaarde hiervoor is dat de steenkool bij verhitting plastisch wordt, gaat „vloeiën” en zich daarna tot een „aaneengesmolten” massa verenigt.

Het thermisch-rheologische onderzoek was aanvankelijk geheel empirisch van opzet; het heeft echter het inzicht in het wezen van de cokesbereiding zeer beïnvloed. Aan de ontwikkeling van dit inzicht hebben vele onderzoekers medegewerkt, wier namen reeds eerder (blz. 786) zijn genoemd. Vooral E. Audibert en zijn school heeft op dit gebied werk verricht, dat met recht „klassiek” mag worden genoemd.

Karakteristiek voor elke steenkool is de temperatuur waar merkbare ontleding optreedt; deze temperatuur is echter geen fysische constante doch een functie van de verhittingssnelheid: bij hogere verhittingssnelheid verschuift het „ontledingspunt” naar hogere temperatuur. Bitumineuze kolen vertonen daarenboven het verschijnsel van *verweking*: bij een bepaalde temperatuur wordt de steenkool plastisch en gedraagt zich als een visco-elastische vloeistof. Dit „*verwekingspunt*” is weinig afhankelijk van de verhittingssnelheid. *Het is nu de onderlinge ligging van het verwekingspunt en het ontledingspunt, welke de geschiktheid van steenkool voor de cokesbereiding bepaalt*. Door ontleding ontstaan nl. onsmeltbare stoffen, die de viscositeit van de smelt sterk verhogen.

Ligt het ontledingspunt dus laag t.o.v. (soms zelfs lager dan) het verwekingspunt, dan zal geen goede cokesvorming mogelijk zijn. Ook wanneer de ontleding pas inzet als de „smelt” reeds zeer dun vloeibaar is, ontstaat geen goede cokes: er ontstaat een schuim. Allerlei apparaten zijn ontwikkeld om het proces van verweking en ontleding nauwkeurig te kunnen volgen: de dilatometer, de plastometer en de thermo-analytische balans zijn hiervan de bekendste.

In de laatste tijd is het gelukt voor enkele van deze verschijnselen een fysisch-chemische theorie te ontwikkelen, die het verband tussen inkolingsgraad, ontleding, fluiditeit en verhittingssnelheid ook kwantitatief verklaart (D. W. van Krevelen en medewerkers, A. F. Boyer). Hierdoor is tevens de brug geslagen tussen het zuiver empirisch onderzoek en de research over steenkoolstructuur. Het uiteindelijke structuurbeeld van de steenkool zal immers ook het rheologisch karakter moeten verklaren.

Voor de praktijk zijn deze onderzoeken belangrijk: men kan nl. door menging van verschillende kolensoorten en door keuze van de optimale verhittingssnelheid (afmeting van de oven en temperatuur van de wanden!) de kwaliteit van de cokes zeer beïnvloeden; immers hierdoor wordt de relatieve ligging van de temperatuur van verweking en ontleding en de fluiditeit van de „smelt” bepaald.

2. Onderzoek met behulp van Röntgendiffractie.

De eerste röntgenografische onderzoeken werden omstreeks 1930 uitgevoerd (C. Mahadevan e.a.) met behulp van de Debye-Scherrer-methode, welke bij het steenkoolonderzoek tot dusverre de meeste toepassing heeft gevonden.

Het systematisch onderzoek van de inkolingsreeks heeft aangetoond, dat het diffractiebeeld scherper wordt naarmate de inkolingsgraad stijgt. Bruinkool geeft een zeer diffuus beeld, anthraciet vertoont reeds een diffractiebeeld dat enige gelijkenis heeft met dat van grafiet; de overgang over het gehele inkolings-traject is zeer geleidelijk.

Het belangrijkste werk op dit gebied is geleverd door H. L. Riley en zijn medewerkers (Newcastle) en door R. Franklin (B.C.U.R.A.). Het beeld van de bouw van steenkool, dat door Riley op grond van dit onderzoek kon worden ontwikkeld is het volgende: *Steenkool is opgebouwd uit vrijwel platte molecuul-lamellen van gecondenseerd aromatisch karakter; zij vormen gezamenlijk een turbostratische structuur, d.w.z. een structuur, zoals munten in een geldzak. Geordende en ongeordende gebiedjes wisselen elkaar willekeurig af; de geordende gebiedjes of kristallieten bestaan uit een aantal equidistante lamellen op een onderlinge afstand van ca. 3.5 Å; deze lamellen zijn overigens volkomen willekeurig t.o.v. elkaar georiënteerd*. Naarmate de inkolingsgraad stijgt, neemt de ordening toe en eveneens de diameter der kristallieten.

Ook bij carbonisatie ontstaat een scherper diffractiebeeld. Op de mate van ordening, die hierbij verkregen kan worden, heeft het zuurstofgehalte van het uitgangproduct een grote invloed. Zuurstofrijke producten leveren bij pyrolyse een amorphe kool, die pas bij zeer hoge temperatuur ($> 2000^{\circ}\text{C}$) gegrafitiseerd kan worden.

Riley neemt verder aan, dat de macromoleculen van de steenkool een grote spreiding in molecuulge-

wicht hebben; bij verhitting worden de kleinere lamellen mobiel en gaan fungeren als „smeermiddel” tussen de grotere lamellen; op deze wijze wordt door *Riley* de verweking van steenkool verklaard.

3. Capillair-fysisch onderzoek.

Kennis van de variatie van de aard en de afmetingen van het inwendige oppervlak en de porositeit van steenkool is zoals van zelf spreekt van belang voor het begrip van vraagstukken van de reactiviteit, adsorptiecapaciteit, etc.

De school van *D. H. Bangham* heeft de studie van de microtextuur van steenkool tot haar voornaamste onderwerp gemaakt. Steunend op experimentele gegevens is door *Bangham* de theorie van de *micellaire bouw* ontwikkeld. Steenkool bestaat volgens hem uit min of meer bolvormige micellen met een afmeting van ca. 100 Å in het vetkoolgebied en van ca. 1000 Å bij anthraciet. In hoofdzaak zijn deze conclusies gebaseerd op metingen van de bevochtigingswarmte van steenkool, d.w.z. het warmte-effect dat optreedt als steenkool met een organische vloeistof als methanol in contact wordt gebracht. De grote waarden



D. H. Bangham.

(ca. 200 m²/g), die men op deze wijze voor het inwendige oppervlak vindt, zijn niet in overeenstemming met andere metingen, waarbij dit oppervlak wordt bepaald met behulp van stikstofadsorptie bij lage temperatuur, zoals o.a. in het laboratorium van de schrijver is aangetoond. *Bangham's* textuurbeeld komt daarmee op vrij losse schroeven te staan.

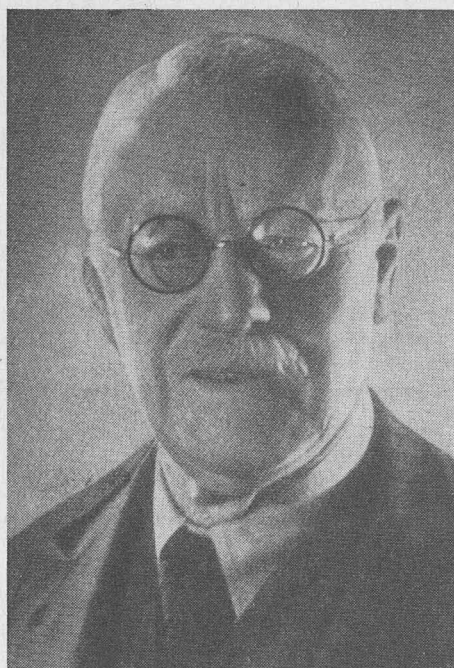
Het blijft echter *Bangham's* grote verdienste, dat hij door zijn werk een ongemeen stimulerende invloed heeft gehad op de beoefening van de steenkoolchemie en daardoor vele onderzoekers heeft geïnspireerd tot het inslaan van nieuwe wegen.

4. Optisch onderzoek.

Reeds in 1932 toonden *Edw. Hoffmann* en *A. Jenkner* aan, dat het reflecterende vermogen van steenkool een duidelijk functioneel verband vertoont met

de inkolingsgraad; naarmate de laatste hoger is, wordt de reflectantie groter.

In 1941 verraste *C. A. Seyler*, momenteel de nestor der steenkoolchemici, zijn vakgenoten door de ontdekking dat het reflecterend vermogen niet continu, maar sprongsgewijze stijgt met toenemende inkolingsgraad. Aangezien het reflecterende vermogen afhangt van brekingsindex en absorptie-index, en deze laatste grootheden in verband staan met de chemische structuur, was te verwachten, dat dus ook de chemische structuur bij de inkoling min of meer sprongsgewijze zou veranderen. *Seyler's* ontdekking is van verschillende kanten fel bestreden. Toch wijzen recente onderzoekingen erop, dat *Seyler* in principe gelijk heeft; alleen dient zijn formulering iets voorzichtiger gesteld te worden. Het bleek nl., dat in de frequentiekromme van het reflecterende vermogen als functie van de



C. A. Seyler.

inkolingsgraad duidelijke cumulaties worden waargenomen, waarvan de zwaartepunten samenvallen met *Seyler's* reflectietrappen. Het spreekt wel vanzelf, dat deze ontdekking voor de steenkoolchemie van belang is.

Het optische onderzoek toonde verder aan, dat naarmate de inkoling voortschrijdt er optische anisotropie gaat optreden, welke vooral bij anthraciet zeer duidelijk waarneembaar is.

5. Spectrografisch onderzoek.

Het spectrografische onderzoek van steenkool, steenkoolextracten en -hydrogeneringsproducten heeft tot dusverre betrekkelijk weinig resultaat opgeleverd. De opgenomen infraroodspectra (*M. Orchin*, *D. Hadzi*, *C. G. Cannon*) vertonen wel is waar enkele sterke absorptiebanden bij 12.35 en 13.4 μ , waarvan aanvankelijk verondersteld werd, dat zij karakteristiek waren voor de steenkoolstructuur. Verder onderzoek heeft echter aangetoond, dat deze banden niet specifiek zijn, doch in alle mengsels van polycyclische aromaten optreden; zij moeten als de resultanten van de individuele molecuulspectra worden beschouwd.

Het spectrografische onderzoek geeft dus wel een bevestiging van het algemene karakter van de steenkool: Polycyclisch, ten dele aromatisch en een heterostructuur van verschillende bouweenheden.

6. Reactie-kinetisch onderzoek.

Tot dusverre zijn de pyrolyse, de oxydatie en de hydrogenering van steenkool reactie-kinetisch onderzocht. Al deze reacties bleken in eerste benadering als eerste orde reacties behandeld te kunnen worden.

D. W. van Krevelen en zijn medewerkers en A. F. Boyer bestudeerden de thermische ontleding; het bleek hun mogelijk uit de reactie-kinetica een kwantitatief verband af te leiden tussen de (reeds eerder ter sprake gebrachte) ontledingstemperatuur en -snelheid enerzijds en de verhittingsnelheid en de inkolingsgraad anderzijds, dat proefondervindelijk werd bevestigd. Naarmate de inkolingsgraad hoger is, wordt de activeringsenergie van de ontleding groter. De waarde van deze activeringsenergie bedraagt in het gebied van de cokeskolen ca. 50 kcal en stijgt bij verdere inkolings snel.

D. J. W. Kreulen bestudeerde de oxydatie van steenkool met gasvormige zuurstof. Ook dit is in principe een eerste orde reactie, welke echter bij toenemende inkolingsgraad gecompliceerder van aard wordt; er treden dan verscheidene opeenvolgende reacties op. Ook hier stijgt de activeringsenergie met toenemende inkolingsgraad.

R. A. Glenn toonde aan, dat de hydrogenering kan worden opgevat als een primaire ontleding volgens een eerste orde reactie, waarbij waterstof wordt aangelegd aan de ontstane ontledingsproducten.

Langs geheel andere weg (plastometrisch onderzoek) is onlangs door J. Bronowski en medewerkers een fraaie bevestiging verkregen van de resultaten van het reactiekinetisch onderzoek door pyrolyse.

7. Structurele analyse met behulp van fysische constanten.

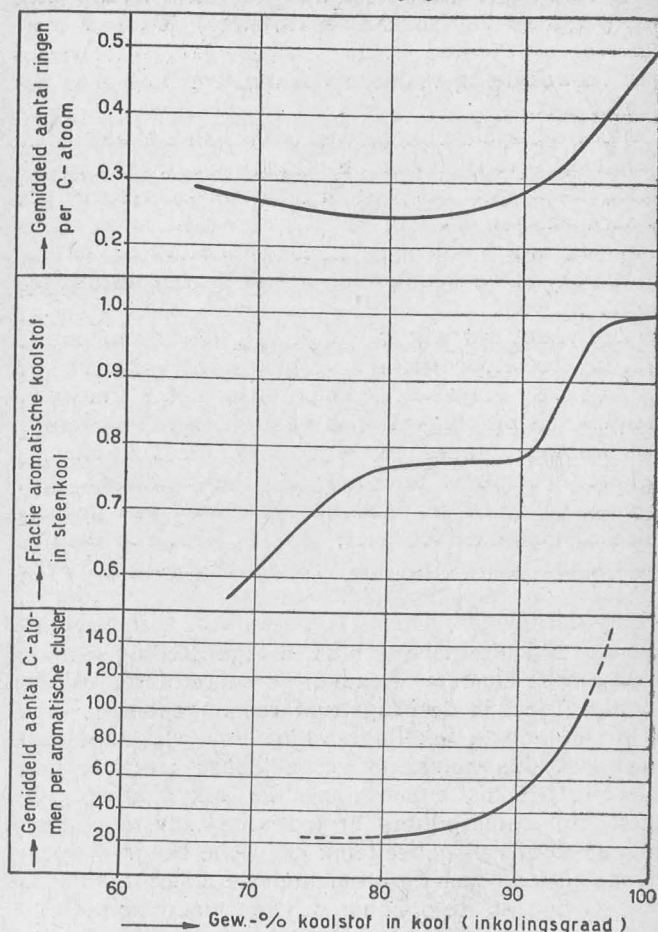
Op het verwante gebied van de aardolie is door H. I. Waterman en zijn school een methode van structurele analyse ontwikkeld, welke daar tot verrassend goede resultaten leidde. Het bleek mogelijk om uit combinaties van fysische constanten (brekingsindex, dichtheid, molecuulgewicht) van de aardolie een beeld van de chemische structuur af te leiden en hieruit weer andere eigenschappen te verklaren.

Door D. W. van Krevelen en medewerkers is een analoge methode voor het steenkoolonderzoek ontwikkeld. Uitgangspunt is daarbij de vooronderstelling, dat steenkool macromoleculair is. Voor niet cyclische macromoleculen is het specifieke volume te berekenen uit additieve bijdragen van de samenstellende atomen; voor cyclische macromoleculaire stoffen klopt de berekende waarde niet met de experimentele. Uit de gemeten afwijking is men in staat de cyclisatiegraad van het macromolecule af te leiden.

Het is nu gebleken, dat uit elementair-analyse en dichtheid niet alleen het aantal ringen per koolstofatoom kan worden afgeleid, maar ook het percentage aromatische koolstof in het macromoleculaire skelet. In fig. 2 is het resultaat van het onderzoek van de inkolingsreeks weergegeven. Het spreekt vanzelf, dat bij dit onderzoek alle metingen aan zo zuiver mogelijke vitriniten werden verricht.

Door nu behalve de dichtheid ook de brekings-

FIG. 2 Resultaten van de structurele analyse van steenkool als functie van de inkolingsgraad.



index, dus de specifieke refractie, in het onderzoek te betrekken, bleek het mogelijk om conclusies te trekken over de afmeting van de gecondenseerde aromatische groepen in het steenkoolmolecule, m.a.w. over het aantal C-atomen, dat tot een polycyclische cluster is vergroeid. Ook hiervan geeft fig. 2 een beeld.

Het bleek tevens mogelijk om vele eigenschappen, deels kwalitatief, deels kwantitatief, uit het verkregen structuurmodel te interpreteren.

Het huidige chemische structuurbeeld van steenkool.

Wanneer wij thans in het kort resumeren, wat de verschillende methodes van onderzoek gedurende 50 jaar hebben opgeleverd, dan kunnen wij het volgende constateren.

Het organisch-chemisch onderzoek heeft uitgewezen, dat steenkool voor een belangrijk deel aromatisch van structuur is: hierop wijzen de oxydatieproeven, waarbij aromatische zuren konden worden geïdentificeerd; tot dusverre zijn echter geen zuren met meer dan één benzeenkern geïsoleerd. De hydrogenolyseproeven hebben het cyclische karakter van steenkool duidelijk in het licht gesteld en wel het gecondenseerd polycyclische karakter. Klaarblijkelijk zijn dus ook de aromatische ringcomplexen in de steenkool gecondenseerd polycyclisch, zij worden echter in oxydatief milieu afgebroken tot zuren van het mellithzuurtype met slechts één aromatische kern. De röntgenanalyse wijst eveneens op platte polycyclische aromaatstruc-

turen. Het thermisch-rheologisch onderzoek wijst voorts uit, dat in de inkolingsreeks een traject bestaat (z.g. vetkolen), waar steenkool een plastisch karakter heeft, aan de dag tredend bij verhitting. Meer en minder ver ingekoolde kolen vertonen het verschijnsel van verweking bij verhitting in mindere mate of in het geheel niet.

De structurele analyse op basis van de fysische constanten van steenkool maakt een kwantitatieve berekening van het gemiddelde aantal ringen per koolstofatomen en van de fractie aromatische koolstof mogelijk. Verder geeft deze onderzoekingsmethode inzicht in de gemiddelde afmeting van de aromatische clusters.

Het beeld, dat wij op grond van het bovenstaande van de steenkoolstructuur krijgen is als volgt. Bij de humificatie worden de macromoleculaire bouwelementen van de plantaardige weefsels in het algemeen vrij grondig afgebroken. Van de houtbestanddelen is lignine het meest resistent. Afbraakproducten van lignine, cellulose en proteïne ondergaan een gecompliceerd condensatieproces, dat leidt tot een nieuwe macromoleculaire structuur, bestaande uit aromatische clusters en niet-aromatische, ten dele cyclische, „brug“-structuren. De niet aromatische structuurelementen zijn uiteraard (zulks in tegenstelling met de aromatische clusters) flexibel; de zuurstofatomen zijn voor een deel in de brugstructuren opgenomen.

In de jongste inkolingsstadia is de structuur van steenkool dus enigszins vergelijkbaar met die van kunststoffen als cumaronhars en alkydharsen. Zo heeft ook cumaronhars aromatische „clusters“ verbonden door een gedeeltelijk cyclische brugstructuur; echter bestaan hier de aromaclusters slechts uit één benzeenring en de opbouw van het macromolecule is in wezen één-dimensionaal. Bij jonge steenkool moeten wij aan een analoge grondstructuur denken, echter nu met groter aromatische clusters (met ca. 20 C-atomen) en meer-dimensionaal verbonden. Zo'n macromolecule is krachtens de vele phenolische OH-groepen peptiseerbaar in alkaliloog; dank zij de flexibele bruggen kan zo'n macromoleculair complex ook opzwellen in water en polaire oplosmiddelen.

Bij toenemende inkolingsgraad ten gevolge van metamorfose wordt de niet-aromatische fractie kleiner, tevens neemt het aantal ringen per C-atoom aanvankelijk iets af, de fractie aromatische koolstof echter toe, alsook de afmeting der aromatische clusters. Het is plausibel dat hier een aantal „bruggen“ tussen de aromaclusters wordt afgebroken. In dit licht is de toenemende plasticiteit goed te begrijpen.

Naarmate echter de inkolingsgraad toeneemt en daarmee parallel de afmeting der aromatische clusters, wordt ook de attractie-energie tussen deze clusters (en wel loodrecht op hun vlak) groter. Terwijl dus de gedeeltelijke afbraak van de brugbindingen de structuur losser maakt is er een tegengestelde

tendens in de vorm van toenemende interactie tussen de clusters wanneer deze in afmeting groeien. Het gebied der vetkolen is blijkbaar het gebied waar de resultante van deze tegenstrijdige invloeden minimaal is en de plasticiteit dus maximaal.

De platte bouw van de clusters maakt een natuurlijke laagsgewijze ordening mogelijk, welke zich optisch uit in de anisotropie en röntgenografisch in de vorm van „geordende“ gebiedjes.

Bij nog verdere inkoling worden de hydrophobe aromaclusters zo groot en de interactie zo sterk, dat noch solvolyse, noch hydrogenolyse, noch verweking meer mogelijk is. De bouw wordt steeds meer grafietoid, en ook röntgenanalytisch gaat het diffractiedigram steeds meer op grafiet gelijken.

Het ontworpen structuurbeeld is in staat om de eigenschappen van steenkool deels kwalitatief, deels zelfs kwantitatief te interpreteren.

Het zal aan het onderzoek van de komende jaren zijn voorbehouden om dit structuurbeeld verder te toetsen en te verfijnen.

Besluit.

Wij zijn hiermede aan het eind gekomen van onze beschouwing over de ontwikkelingsgang van de steenkoolchemie in de laatste vijftig jaar. Moeizaam is de weg geweest en niet zonder teleurstellingen. Maar onderzoekingswerk over steenkool heeft een typische charme en vrijwel geen onderzoeker, die eenmaal met dit werkgebied in aanraking kwam, heeft zich aan de aantrekkingskracht van het zwarte goud kunnen onttrekken.

Trouwens, het belang dat de wereld heeft bij deze delfstof — de huidige jaarproductie bedraagt niet minder dan 1500 miljoen ton en de energievoorziening, de metaalnijverheid en de chemische industrie zijn voor een belangrijk deel van steenkool afhankelijk — motiveert dit onderzoek en al het geduld dat er voor nodig is.

Ik wil eindigen met een woord van een der groten in dit domein van de chemie, *Richard Vernon Wheeler*: „When I am asked what particular research on coal would be of most practical value to those who have to sell it, equally with those who wish to use it, I have no hesitation in saying: *Research on the composition of coal*. There are many problems of the use of coal which are handicapped at the outset from lack of knowledge of what coal is. The problem of the composition of coal is so complex, however, that reasonably rapid progress cannot be made towards its solution save by a team of skilled research workers devoted to it. I can give no better advice to the controllers of any organisation concerned with „practical“ research on coal than that they should collect such a team and set them to work on the problem.”

1) In dit verband is het interessant, dat in 1846 hierover door de Hollandse Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem een prijsvraag werd uitgeschreven. Het antwoord van H. R. Goepfert, de vader der Duitse steenkoolpetrologie, werd bekroond; Goepfert stond de in situ-opvatting voor.

2) Uitgave Glückauf, Essen 1951.

3) Die Chemie der Kohlen, Berlin 1931.

4) Die Chemie der Kohlen, Stuttgart 1931.

5) Coal, its constitution and uses, London 1936.

6) Het werk van *Bangham's* school tot 1941 is samengevat in de belangrijke werken: „Ultra fine Structure of Coals and Cokes“ (B.C.U.R.A. 1944) en „Progress in Coal Science“, London 1950.

7) Correspondierend met de formule:

