

Anilins wurden erstmalig gewonnen, und zwei Jahre später wies Hofmann in demselben Steinkohlenteer die ergiebigste Quelle auch für das bis dahin so seltene Benzol nach\*); und war es nicht ein Schüler Liebig's, Zinin, der die Entstehung des Anilins aus Nitrobenzol entdeckte und damit für die Konstitution des Anilins Grundlagen schuf? Und war nicht 14 Jahre später A. W. v. Hofmann seinerseits die Ursache, daß sein junger Assistent Perkin in London den ersten Anilinfarbstoff entdeckte (1856)? Hatte nicht auch Mansfield (1849) auf Hofmann's Vorschlag das Problem der technischen Benzolgewinnung aus Steinkohlenteer gelöst? Eine Art geistiger machtvoller Fernwirkung ging von Liebig und seinem Gießener Laboratorium aus.

Ein neues Bild fesselt unsere Aufmerksamkeit. Es trägt das Datum 11. März 1890, Ort der Begebenheit ist Berlin. Es stellt die von der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Ehren der 25 Jahre des Bestehens der Benzoltheorie veranstaltete Kekuléfeier dar\*\*). Wir erblicken den Präsidenten der Chemischen Gesellschaft, A. W. v. Hofmann, den Festredner und ältesten Schüler Kekulé's A. v. Baeyer, dann den trotz seiner weißen Haare jugendlich frischen Jubilar A. Kekulé selbst. Dieses denkwürdige Benzolfest ist aber zugleich ein Fest der ganzen chemischen Wissenschaft, ein Fest der „geistigen Solidarität“ der Welt. Die englische London Chemical Society übergibt durch H. E. Armstrong ihre Glückwünsche, die russische Physiko-chemische Gesellschaft hat C. A. Bischoff entsandt, die italienischen Chemiker sind durch W. Körner vertreten. Die Société chimique de Paris, die amerikanische chemische Gesellschaft, die Chemiker der Schweiz usw. haben durch Adressen und Telegramme ihre Bewunderung für den Jubilar übermittelt. Neben den Bergen von Telegrammen und Glückwunschschreiben von einzelnen Gelehrten aus allen Ländern waren noch die Adressen der chemischen Industrie oder der Farbenindustrie, welche die Rückwirkung der Benzoltheorie auf die Entwicklung der künstlichen Farbstoffe besonders hervorhoben. —

Wir nähern uns der Gegenwart. Ein neues Erinnerungsbild steigt vor unserem geistigen Auge auf; man schreibt den 24. Juli 1906, es geht wiederum um eine internationale chemische Feier und zwar in der Royal Institution. Man begeht das 50 jährige Jubiläum der Teerfarbenindustrie und begrüßt den Mann, der sie vor 50 Jahren begründete: Sir W. H. Perkin. Auch der Verein deutscher Chemiker überbringt durch seine hervorragenden Mitglieder Duisberg und Delbrück, im Namen der gesamten deutschen Chemiker, dem Jubilar seine Glückwünsche. Ein besonderes Schaustück dieser denkwürdigen Feier war die winzig kleine Probe Benzol, welche Faraday zuerst aus Steinkohlengas isoliert hatte. Und als am Abend, auf dem Festessen, Meister Duisberg seine inhaltreiche und formvollendete Rede schloß, sagte er: „Wir wünschen der englischen chemischen Industrie von Herzen Gedeihen und Erfolg. Die hier anwesenden zahlreichen Vertreter der deutschen chemischen Industrie reichen mit großem Vergnügen ihre Hand willig und gern den Brüdern dieses Kanals, in der Hoffnung, daß nie Feindschaft uns trennen, sondern daß in unserm beiderseitigen Interesse und für das Wohlergehen der ganzen Welt Friede und Freundschaft zwischen uns bestehen möge. . . .“<sup>40)</sup>.

\*) Liebig's Ann. 55, 200.

\*\*) Ber. der Chem. Ges. 23, 1265, 1890.

<sup>40)</sup> C. Duisberg, Abhandlungen, Vorträge u. Reden, 375, 1923.

Ein vorletztes Bild aus der jüngsten Vergangenheit. Man schreibt die Tage vom 12.—16. Juni 1925. Wiederum vermögen wir ein Benzolfest zu erschauen. Es ist London, das durch die Royal Institution, Chemical Society, der Society of Chemical Industry und The Association of British Chemical Manufacturers die 100-Jahresfeier der Benzolentdeckung begeht. . . . Im grellen Licht der verzerrten Gegenwart ist für die Chemiker desjenigen Volkes, das durch einen Mitscherlich, J. v. Liebig, A. W. v. Hofmann, Kekulé, P. Griess, A. v. Baeyer usw. das Benzol erst zu einem wissenschaftlichen und technischen Machtfaktor gemacht hat, kein Platz bei dieser Feier der chemischen Welt.

Und einige Wochen später (1.—5. 9. 1925) flattert in Nürnbergs Flaggenschmuck anlässlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker eine eigenartige Fahne, von Meister Duisberg gestiftet: Sie zeigt den Farbton des ersten künstlichen Farbstoffes, jenes Mauvéins vom Jahre 1856, jedoch nunmehr — dank dem deutschen Erfindergeist — in den lichtechtesten Indanthrenfarben; auf violetter Grundlage prangt der Zaubersechsring des Benzols, in dessen Mitte die goldenen Buchstaben V. d. Ch. (Verein deutscher Chemiker) stehen. Ja, statt des vorhin erwähnten Urmysteriums, jenes geheimnisvollen Schlangenringes mit der Inschrift „Εν τὸ πᾶν“ ersteht der uns vertraute Benzolring mit dem leuchtenden Symbol V. d. Ch. Nun wohlan: In diesem Zeichen wollen wir siegen! [A. 218.]

## Zündpunkte und Reaktionsfähigkeiten von Verkokungsprodukten.

Von KARL BUNTE, Karlsruhe.

Mitteilung aus dem Gasinstitut Karlsruhe, vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker auf der Hauptversammlung in Nürnberg. (Eingeg. 9./10. 1925.)

Die Kenntnis der Gleichgewichte bei den für die Vergasung und Verbrennung wichtigsten Reaktionen setzt uns in die Lage, den Verlauf dieser Vorgänge bei praktisch unendlicher Reaktionszeit vorausszusagen.

Wie weit man sich aber in Wirklichkeit diesem Gleichgewicht nähert, darüber kann erst die Kenntnis der Geschwindigkeit, mit der sich die Annäherung an das Gleichgewicht vollzieht, eine Aussage ermöglichen. Clement, Adams u. Haskins\*) haben den Einfluß der Berührungszeit gezeigt (Fig. 1). In der Reaktionsgeschwindigkeit bei Mitbeteiligung einer festen Phase, kommt aber neben der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ausschlaggebend ein Faktor zur Auswirkung, den man als Reaktionsfähigkeit des festen Körpers bezeichnen kann, und der im wesentlichen von physikalischen oder mechanischen Eigenschaften abhängt.

Die letzte Grundlage der Erkenntnis der Vergasungsprozesse, die Ergänzung der Gleichgewichte durch die Reaktionsgeschwindigkeit blieb vergleichsweise lange ungeklärt, weil dieser Begriff der verschiedenen Reaktionsfähigkeit verschiedener Erscheinungsformen der festen Phase Koks erst heute beginnt sich herauszubilden. Das Fehlen dieses Begriffes hat manche Verwirrung angerichtet. Ich erinnere nur an die Diskussion zwischen Strache und Dellwik-Fleischer über den Wert der Blasegeschwindigkeit beim Wassergasprozeß und aus neuester Zeit an die Zweifel bedeutender Hochöfner, ob der Begriff der verschiedenen Verbrennlichkeit verschiedener Kokse überhaupt mehr sei als ein Schlagwort.

\*) Bull. 7 des Buro of Mines Washington 1911.

Die Hinweise von Belami 1885<sup>1)</sup> und Thörner<sup>2)</sup> 1886 auf die verschiedene Verbrennlichkeit von Koksen im Hochofenprozeß haben seinerzeit kaum Beachtung gefunden und blieben auch bei späteren eingehenden

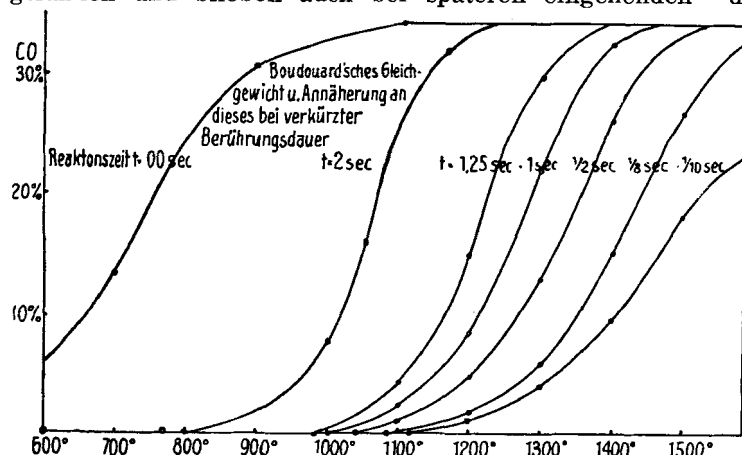


Fig. 1. Einfluß der Reaktionszeit auf die Annäherung an das Boudouardsche Gleichgewicht nach Clement, Adams und Haskins.

Studien über die Generatorprozesse vergessen. Auch aus dem klaren Hinweis von Clement, Adams u. Haskins<sup>3)</sup>, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Holzkohle größer sei, als bei Koks und Anthrazit wurden keine Folgerungen gezogen.

Auch die ähnlichen Feststellungen von Wüst und Ott (1906)<sup>4)</sup> wurden nicht weiter verfolgt. Im Jahre 1922 hat Dr. ing. E. h. Koppers<sup>5)</sup> das Augenmerk zunächst bei den deutschen Eisenhüttenleuten erneut in epochemachender Weise auf die unterschiedliche „Verbrennlichkeit“ verschiedener Verkokungsprodukte gelenkt, und seither sind die Erkenntnisse unter lebhafter Beteiligung zahlreicher Forscher rasch gefördert worden. Die Arbeiten, mit denen ich mit einigen meiner Mitarbeiter an der Aufklärung dieses Gebietes mich bisher beteiligt habe, möchte ich im folgenden zusammenstellen. Von anderen Gesichtspunkten ausgehend sind diese Arbeiten schon vor der Veröffentlichung von Koppers begonnen und führten auf anderen Wegen mit ihnen zusammen.

In der Gasindustrie wiesen vielerlei Gesichtspunkte darauf hin, sich mit den Verbrennungsvorgängen beim Koks näher zu befassen. Daß Gaskoks und Halbkoks sich in ihrer Entzündlichkeit verschieden verhalten, drängte sich selbst dem unbefangenen Beobachter auf. Daß Gaskoks in den damals stark zurückgestellten Zentralheizungskesseln leichter fortbrannte als Zechenkoks, mußte auf ähnlichem beruhen; daß gewisse Koks auf dem Wanderrost nur mit besonderen Mitteln zum Rückwärtszünden gebracht werden können, wies auf die gleiche Ursache hin, und endlich zeigte sich zu gleicher Zeit auch im Wassergasprozeß, den man wegen des unerträglichen Aschegehaltes der Gaskohlen vielerorts mit Zechenkoks statt mit Gaskoks durchführte, ein abweichendes Verhalten, das eng mit einer Zündreaktionsfähigkeitsskala Halb-, Gas- und Zechenkoks zusammenhängen mußte.

#### Zündpunkte.

Von dieser Seite her waren wir also an die Reaktionsfähigkeit herangetreten. Wir bestimmten zunächst den Zündpunkt der Verkokungsprodukte als Charakteristikum

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 1885.

<sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 1886, S. 71.

<sup>3)</sup> Bull. f. Buro of Mines 1911.

<sup>4)</sup> Stahl u. Eisen 1906, S. 841.

<sup>5)</sup> Stahl u. Eisen 1921, S. 1173 ff., 1922, S. 569.

für ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff<sup>6)</sup> und waren überrascht über die genaue Reproduzierbarkeit und die großen Abstände, die wir fanden. Wir bedienen uns dabei der in Fig. 2 dargestellten Einrichtung. Über Koks,

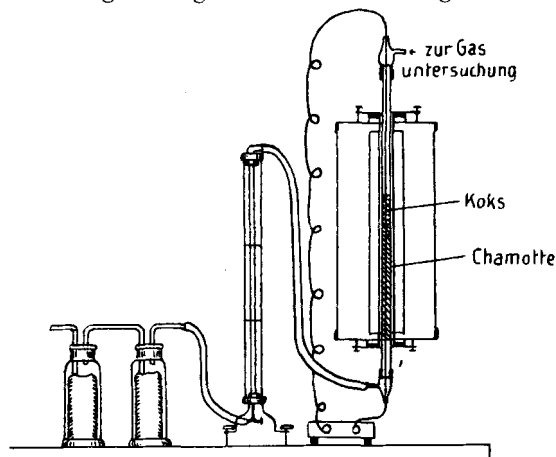


Fig. 2. Apparat zur Bestimmung des Zündpunktes von Verkokungsprodukten nach Bunte und Kölmel.

der in begrenzter Korngröße ausgesiebt ist, leiten wir im elektrischen Ofen einen Luftstrom, dessen Strömungsgeschwindigkeit nach einem Rotamesser geregelt wird. 3—4 mm über der beginnenden Koksschicht befindet sich die Lötstelle eines Thermoelementes. Die Temperatur des Ofens wird langsam und gleichmäßig gesteigert, 10° in der Minute, das Thermoelement zeigt zunächst nur dieses Steigen an. Im Augenblick, wo die Entzündung erfolgt, tritt zu der von außen zugeführten Wärme die Verbrennungswärme und die Temperaturkurve zeigt einen Sprung. Diesen Punkt bezeichnen wir als Zündpunkt. Die Zündpunkte sind bei Einhaltung gleicher Korngröße und gleicher Strömungsgeschwindigkeit sehr genau reproduzierbar, meist auf 0—3°. Treten unscharfe oder streuende Zündpunkte auf, so liegt kein einheitliches Material vor. Hierauf kommen wir noch zurück.

Die Zündpunkte einer Anzahl charakteristischer Verkokungsprodukte sind in der graphischen Darstellung Fig. 3 zusammengestellt. Sie läßt erkennen, daß die Abstände der Zündpunkte recht groß sind.

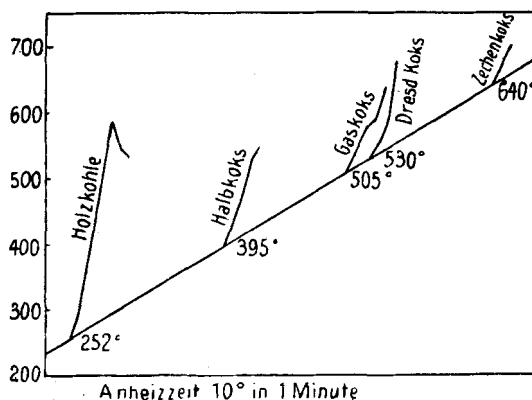


Fig. 3. Zündpunkte einiger Verkokungsprodukte.

Der Zündpunkt ist abhängig 1. von der Korngröße:

| Korngröße                | 0,5—1 mm | 1—3 mm | 3—5 mm |
|--------------------------|----------|--------|--------|
| Holzkohle . . . . .      | 215      | —      | 252    |
| Halbkoks . . . . .       | 327      | 350    | 395    |
| Gaskoks . . . . .        | 477      | 492    | 505    |
| Dresdener Koks . . . . . | 495      | —      | 530    |
| Zechenkoks . . . . .     | 590      | 612    | 640    |

Größeres Korn zeigt einen höheren Zündpunkt.

<sup>6)</sup> G. W. F. 1922, S. 594.

## 2. Von der Strömungsgeschwindigkeit der Luft:

| l/Std. | Zündpunkt | l/Std. | Zündpunkt |
|--------|-----------|--------|-----------|
| 10     | 515       | 40     | 457       |
| 15     | 505       | 50     | 442       |
| 20     | 483       |        |           |

Bei größerer Strömungsgeschwindigkeit wird der Zündpunkt erniedrigt.

## 3. Von der Sauerstoffkonzentration:

| Prozent O <sub>2</sub> | Zündpunkt |            |
|------------------------|-----------|------------|
|                        | Gaskoks   | Zechenkoks |
| 21                     | 505       | 590        |
| 45                     | 428       | —          |
| 100                    | 390       | 540        |

Diese Verhältnisse werden zurzeit von uns näher untersucht und es haben sich interessante Erscheinungen gezeigt, deren vollkommene Auswertung jedoch noch aussteht.

Die stark voneinander abweichenden Zündpunkte charakterisierten das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Verkokungsprodukte bei der Verbrennung. Ich konnte bereits in dieser ersten Arbeit mit Kölmel bestätigen, daß das Verhalten gegenüber Kohlendioxyd ebenso stark unterschiedlich ist (Fig. 4).

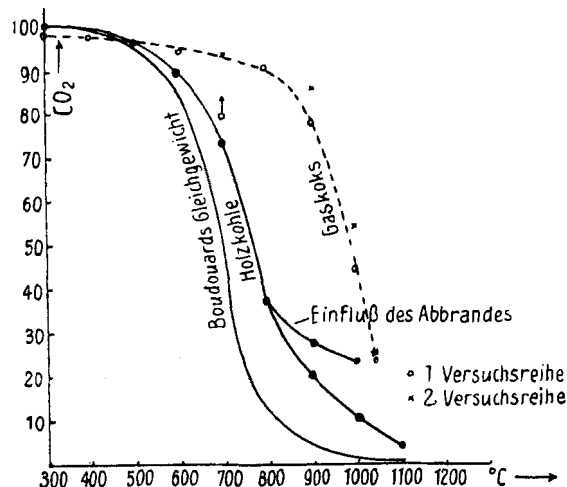


Fig. 4.

Gemäß dem endothermen Verlauf der Reaktion  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  war ihr Beginn nicht durch einen deutlichen Knickpunkt in der Temperaturkurve meßbar. Es wurde vielmehr der Verlauf der Reaktion bei steigenden Temperaturen mit Hilfe der Gasanalyse verfolgt. Jeder Temperatur entspricht bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit eine bestimmte Kohlenoxydkonzentration, und die Kohlenoxydkonzentration wächst mit steigender Temperatur. Die Kurven, welche diese Abhängigkeit der Kohlenoxydkonzentration von der Temperatur angeben, sind der Kurve des Gleichgewichts ähnlich; sie zeigen sich aber in analoger Weise nach der höheren Temperatur verschoben, wie die Zündpunkte der betreffenden Verkokungsprodukte.

Für dieses unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Verkokungsprodukte gegenüber Kohlendioxyd haben wir schon in der ersten Veröffentlichung die Bezeichnung *Reaktionsfähigkeit* eingeführt.\*)

Ich sprach, entgegen der damals noch vorwiegenden Anschauung, daß der Ausgasungsgrad für das verschiedene, damals in der Literatur sonst meist als *Verbrennlichkeit* bezeichnete, Verhalten der Koks-

maßgeblich sei, die Vermutung aus, daß Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit vielmehr gemeinsam in Abhängigkeit seien von einer verschiedenen Reaktionsfähigkeit, welche durch Feinheit der Auflösung der Koksstruktur bedingt ist. Diese Auffassung ergibt sich eigentlich von selbst, wenn man, wie einleitend gezeigt, die Reaktion  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  als Gleichgewichtsreaktion auffaßt und sich vergegenwärtigt, daß die Annäherung an das Boudouardsche Gleichgewicht von der Reaktionsgeschwindigkeit und diese wiederum im wesentlichen von der Reaktionsfähigkeit der festen Phase abhängig ist.

Da der Kohlenstoff bei den in Frage kommenden Temperaturen praktisch tensionslos ist, so können zwei Eigenschaften wirksam sein, chemisch die Zusammensetzung des Koks oder die Kohlenstoffmodifikation und mechanisch die Oberfläche, wie sie als Feinheit der mechanischen Auflösung sich geltend macht.

Den Einfluß der Feinheit der Auflösung des Kohlenstoffes in den verschiedenen Koksen habe ich kurz darauf mit Fitz untersucht.

## Adsorptionsfähigkeit.

Für die Feinheit der Auflösung der Koksstruktur mußte zunächst ein Maßstab, ja sogar ein Begriff gefunden werden. Das relative Porenvolumen ist dieser Begriff nicht, denn bei gleichem relativem Porenvolumen können ebensogut wenige Zellen mit dicken Wänden, als viele Zellen mit dünnen Wänden vorliegen. Auf das Verhältnis von Porenraum zu Koksmaße kommt es aber

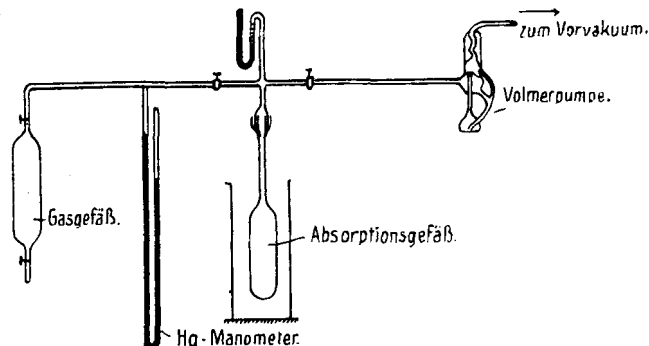


Fig. 5. Apparatur zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit.

hier nicht an, auch die Porosität, wie sie etwa als Durchlässigkeit bestimmt werden kann, ist nicht eigentlich maßgebend. Maßgeblich ist vielmehr das Verhältnis von Oberflächen zu Masse, also etwa die relative Porenfläche.

Zur Bestimmung des Verhältnisses Oberfläche zu Masse stützten wir uns auf die Oberflächenadsorption (Fig. 5). Jeweils 20 g der betreffenden Koksart wurden in einen langhalsigen Kolben von genau bestimmtem Volumen gebracht, zur vollkommenen Befreiung von adsorbierten Gasen bei der Temperatur des siedenden Schwefels im Hochvakuum mit der Vollmerpumpe abgepumpt, bis vollkommene Gasfreiheit erzielt war. Nach dem Abkühlen auf 0° ließen wir ein genau bekanntes Volumen des Versuchsgases aus dem Meßraum in den Kolben expandieren. Der Enddruck setzt sich zusammen aus dem berechenbaren Enddruck bei der reinen Expansion des Gases (vom Meßraum auf das Volumen Meßraum + Adsorptionskolben einschl. der Verbindungsstücke), abzügl. des Unterdrucks, welcher der adsorbierten Gasmenge entspricht. Indem man das Meßgefäß mehrfach wieder mit dem Versuchsgas auf Atmosphären Druck auffüllt und erneut expan-

\*) G. W. F. 1922, S. 594.

dieren läßt, erhält man eine Adsorptionsisotherme für 0° und verschiedene Enddrücke.

Diese Adsorptionsisothermen wurden zunächst für drei Koksarten aufgenommen, welche stark abweichende und etwa gleichweit voneinander liegende Zündpunkte ergeben hatten. Neuerdings wurde die Reihe durch Grude ergänzt.

| Koksart              | Korngröße<br>mm | Zündpunkt<br>° C | Adsorption bei<br>500 mm Enddruck |                    |
|----------------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|--------------------|
|                      |                 |                  | ccm CO <sub>2</sub>               | ccm H <sub>2</sub> |
| Zechenkoks . . . . . | 0,5—1           | 590              | 3,0                               |                    |
|                      | 1 —3            | 612              | 2,5                               |                    |
|                      | 3 —5            | 640              | 2,0                               | 1,5                |
| Geglühter Halbkoks . | 0,5—1           | 483              | 108                               |                    |
|                      | 1 —3            | 502              | 112                               |                    |
|                      | 3 —5            | 582              | 132                               | 5,0                |
| Halbkoks . . . . .   | 0,5—1           | 328              | 392                               |                    |
|                      | 1 —3            | 350              | 406,5                             |                    |
|                      | 3 —5            | 397              | 416,5                             | 9,5                |
| Grude . . . . .      | 3 —5            | 230              | 580                               |                    |

Die Adsorptionsisothermen für die Koksarten in je drei Körnungen ergänzt durch Grude von 3—5 mm, zeigt Fig. 6. Aus diesen Kurven können nun die vergleich-

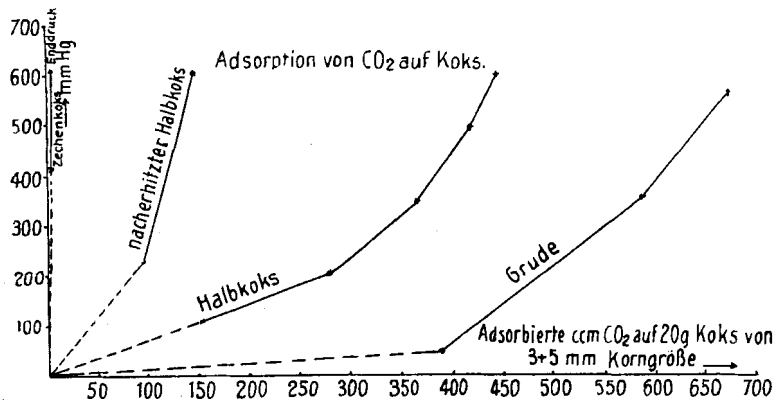


Fig. 6. Adsorption von CO<sub>2</sub> durch verschiedene Verkokungsprodukte bei 0° in Abhängigkeit vom Druck.

baren Adsorptionswerte bei übereinstimmendem Enddruck 500 mm Quecksilber entnommen werden.

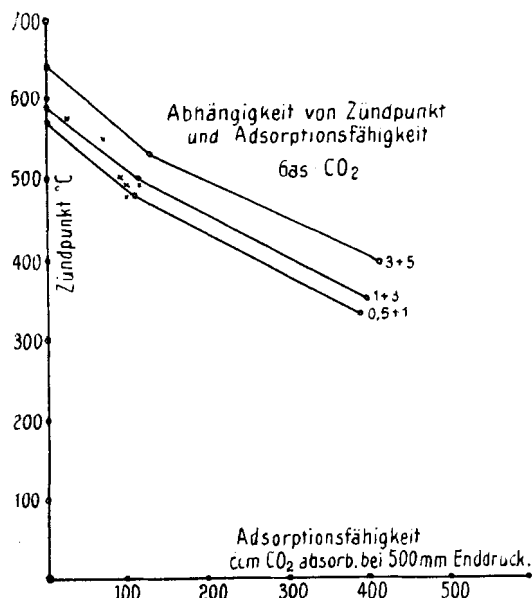


Fig. 7.

Trägt man in ein Koordinatensystem als Abszisse die adsorbierte Gasmenge bei 500 mm Enddruck, als

Ordinate die Zündpunkte ein, so erhält man das in Fig. 7 gezeigte Bild. Es entstehen drei parallel laufende Kurven, welche einen Streubereich begrenzen, innerhalb dessen nun auch eine Reihe anderer Verkokungsprodukte liegen. Daß die Zündpunkte für gröberes Korn im Verhältnis zu den Adsorptionswerten höher liegen, dürfte sich aus der weniger innigen Berührung des gröberen Korns mit dem Thermoelement, zum Teil auch aus der Wärmekapazität und einem Wärmefluß im Kokskorn erklären.

Wendet man statt Kohlendioxyd als Adsorptionsgas Wasserstoff an, so streckt sich die Kurve zur Geraden (Fig. 8). Die Erklärung ergibt sich vielleicht daraus, daß die Diffusion des Wasserstoffs in schwer zugänglichere Innenzellen leichter vor sich geht. Der zeitliche Verlauf der Adsorption deutet hierauf hin.

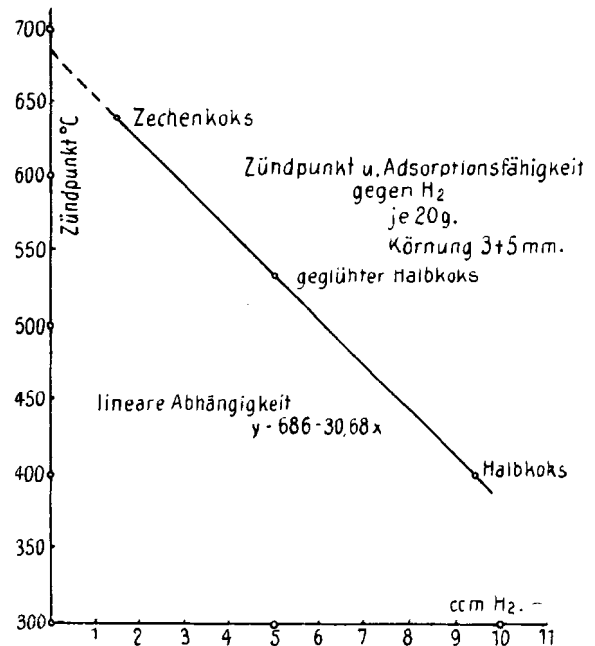


Fig. 8.

Der zeitliche Verlauf einiger Adsorptionen ist in Fig. 9 dargestellt. Man gewinnt den Eindruck, daß Adsorption und Diffusion in die inneren Zellen sich überlagern, so daß die Adsorption desto schneller den Beharrungszustand erreicht, je weniger sich die inneren Zellen an der Adsorption beteiligen.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, möge ausdrück-

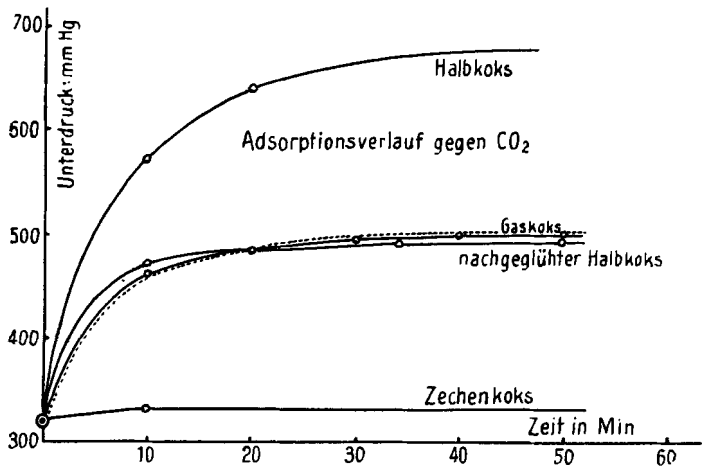


Fig. 9. Zeitlicher Verlauf der Adsorption.

lich betont werden, daß die Adsorption nur als Meßmethode für die relative Oberfläche angewandt, zu-

nächst aber nicht direkt als Erklärung der Reaktionsfähigkeit gedacht ist. Man wird kaum erwarten können, daß der Zusammenhang zwischen der durch die Adsorptionsfähigkeit bestimmbaren Feinheit der Auflösung der Koksmasse und der durch den Zündpunkt charakterisierten Reaktionsfähigkeit ein so absolut gesetzmäßiger sein müßte, daß man stets wie bei den drei Wasserstoffadsorptionswerten (Fig. 8) die Gleichung einer Kurve aufstellen könnte.

Es ist schon darauf hingewiesen, daß auch die chemische Natur der Koksmasse bzw. die Modifikation des Kohlenstoffs (amorph oder graphisch) neben der mechanischen Auflösung einen Einfluß ausüben muß und schließlich werden sich auch der von Bähr sehr wahrscheinlich gemachte katalytische Einfluß des Eisengehaltes und andere Begleiterscheinungen der Asche geltend machen. Daß aber ein unverkennbarer und überwiegender Einfluß der relativen Porenfläche vorliegt, scheint mir ausreichend belegt.

#### Reaktionsfähigkeit.

Über den Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit wurden in der mit Kölmel ausgeführten ersten Arbeit nur andeutende Feststellungen gemacht. Den vollgültigen Beweis erbrachte eine mit Ratzel ausgeführte Arbeit.

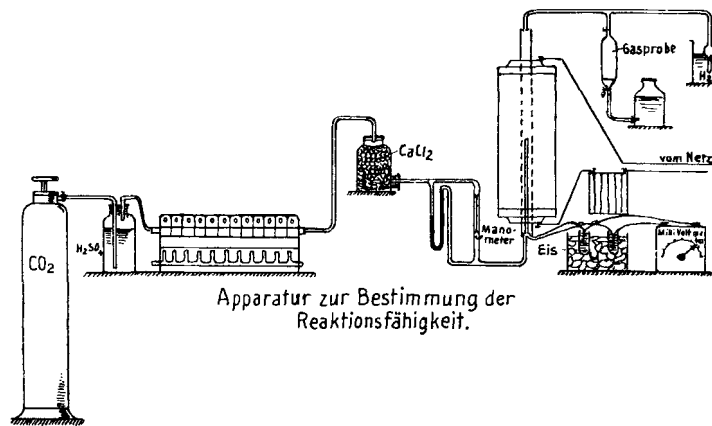


Fig. 10.

Verschiedene Beobachter sind bei ihren Arbeiten von dem Begriff der verschiedenen Verbrennlichkeit der verschiedenen Koksarten ausgegangen. Prüft man das Verhalten der Koksarten gegen Sauerstoff, so überlagern sich in der Beobachtung der Höhe der Kohlenoxydflamme oder im gasanalytischen Befund oder in der für die vollständige Verbrennung nötigen Zeit zwei Reaktionen, die Verbrennung und die Reduktion des Kohlendioxyds. Von diesen beiden Reaktionen steht noch nicht ohne weiteres fest, wie sie sich in den Gesamteinfluß teilen. Will man den meines Erachtens treffenderen und ausschlaggebenden Begriff der Reaktionsfähigkeit richtig erfassen, so scheint es mir besser, den zweiten Prozeß, die Reduktion des Kohlendioxyds rein herauszuschälen.

Durch eine stets gleiche Schicht des zu untersuchenden Koks wurde bei schrittweise steigenden Temperaturen reines Kohlendioxyd mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit geleitet. Die zugeführte Gasmenge pro Zeiteinheit mußte also der in der Koks-schicht bedingten Ausdehnung durch die Temperatur angepaßt werden. Die Zusammensetzung des Endgases an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd wurde gasanalytisch für die verschiedenen Reaktionstemperaturen festgestellt. Angewandt wurde der gleiche Ofen, wie er zur Zündpunktbestimmung

diente und ein Kohlendioxyd von 99,7 % Reinheit neben Stickstoff; die Versuchsanordnung zeigt Fig. 10.

Als Ergebnis erhielten wir die in Fig. 11 dargestellten Kurvendaten, die sich zunächst schon einmal in der Reihenfolge der Zündpunkte hintereinander ordneten. Die Ähnlichkeit dieser Kurvenschar mit den Kurven-

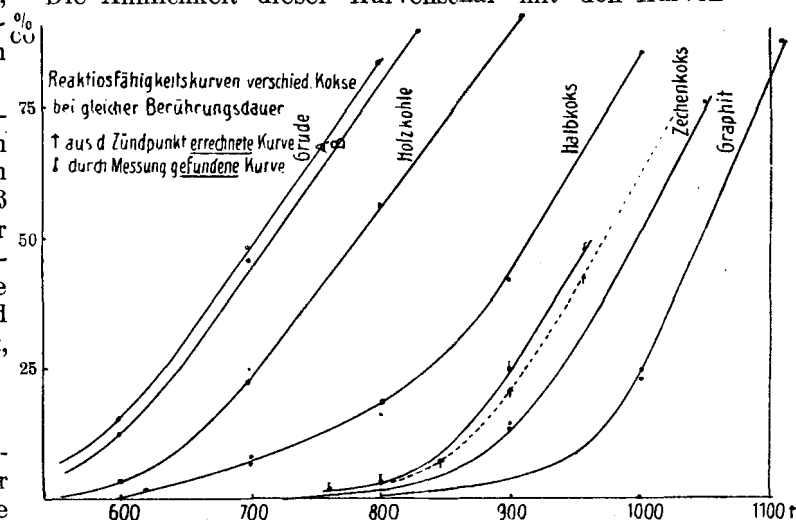


Fig. 11. Einfluß der Art des Koks auf die Annäherung an das Boudouard-Gleichgewicht bei gleicher Berührungsdauer.

schar, in welchen Clement, Adams und Haskins den Einfluß der Reaktionszeit bei gleicher Koksart darstellten (Fig. 1), tritt deutlich hervor.

#### Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit.

Legt man durch diese Kurvenscharen Schnittlinien bei 10, 20, 30, 40 usw. Prozent Kohlenoxyd, so erhält man die Temperaturen, bei denen je nach der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Koksarten die Annäherung an das Gleichgewicht gleich weit vorgeschritten ist. Wenn man diese Temperaturen gleicher Kohlenoxydkonzentration als Ordinaten anträgt über den Zündpunkten als Abszisse, so müssen sich Kurven ergeben, wenn zwischen Zündpunkten und Reaktionsfähigkeit ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht. Dies ist in Fig. 12 geschehen und

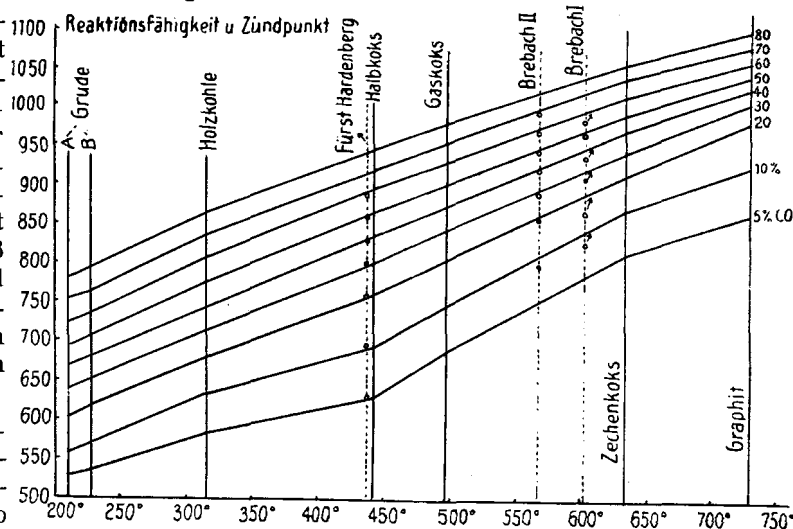


Fig. 12. Abhängigkeit zwischen Zündpunkt und Temperatur gleicher CO-Konzentration.

es zeigte sich, daß nicht nur eine gesetzmäßige Abhängigkeit, sondern eine beinahe vollständig direkte Proportionalität besteht.

Daß es sich tatsächlich um den Einfluß der Reaktionsfähigkeit, also um einen bei gleicher Reaktionsdauer zeitlich auf die Geschwindigkeit der Reaktion, also auf die Annäherung an das Gleichgewicht wirkenden Faktor handelt, konnte auf folgende Weise gezeigt werden.

Die bisher besprochenen Kurven wurden aufgenommen, indem außer der Korngröße die Schichtlänge des Kokes, die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds und die Konzentration des Kohlendioxyds beim Eintritt gleich gehalten wurden. Verändert man diese drei Größen in geeigneter Weise, so daß nur das Verhältnis zwischen Kohlendioxyd und Kohlenstoff, die in der Zeiteinheit in Berührung kommen, gleich bleibt, so ergibt sich der gleiche Umsetzungsgrad des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd. Die Tabelle VI zeigt dies bei Anwendung der verschiedenartigsten Verkoksprodukte und Temperaturen.

| % CO bei Schichthöhe  |       | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | 1    | 2    |
|-----------------------|-------|---------------|---------------|------|------|
| Strömungsgeschw.      |       | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | 1    | 2    |
| Konz. CO <sub>2</sub> |       | 100%          | 100%          | 100% | 50%  |
| Graphit               | 1080° | 72,5          | —             | 75,0 | —    |
|                       | 1000° | 27,5          | —             | 27,0 | —    |
|                       |       |               |               | 28,5 | —    |
| Zechenkoks            | 950°  | —             | 33,0          | 32,0 | 30,5 |
| Saarkoks              | 800°  | 17,8          | 19,0          | 16,5 | —    |
|                       | 850°  | —             | —             | 19,0 | —    |
|                       | 980°  | 80,8          | —             | 28,5 | 27,0 |
|                       |       |               |               | 79,0 | —    |

Wie genau die Punkte in die entsprechenden Kurven fallen, zeigt die graphische Darstellung (Fig. 13).

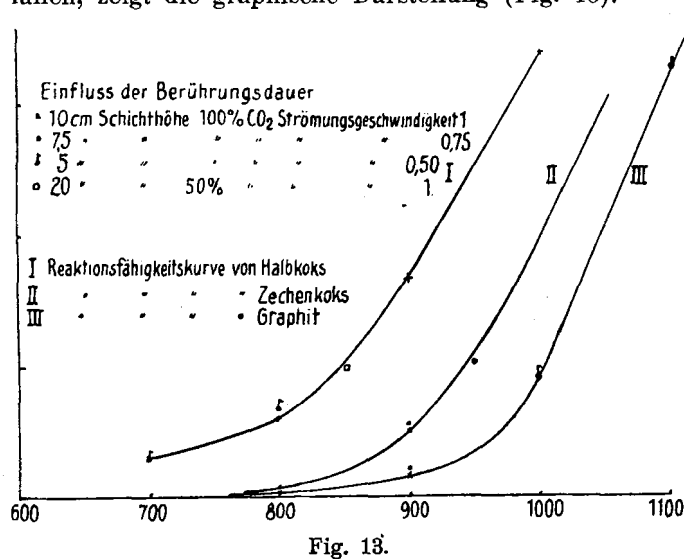


Fig. 13.

und aus dunklen, schwach erhitzten und hellen, stark erhitzten Stücken bestand. Durch Auslesen mit der Pinzette wurden sie getrennt und zeigten zwei verschiedene, nunmehr scharfe Zündpunkte bei 475° und 595°. Auf den Zündpunktsordinaten (gestrichelt in Figur 12 ein-

| Erwartete CO-Konzentration in %            | Reaktionstemperatur °C | Gefundene CO-Konzentration in % |
|--|------------------------|---------------------------------|
| Halbkoks Fürst Hardenberg, Zündpunkt 437°. |                        |                                 |
| 10,0                                       | 695                    | 11,0                            |
| 20,0                                       | 760                    | 21,0                            |
| 30,0                                       | 795                    | 31,2                            |
| 40,0                                       | 832                    | 40,0                            |
| 50,0                                       | 860                    | 49,6                            |
| 60,0                                       | 890                    | 58,4                            |
| Saarkoks Brebach II, Zündpunkt 567°.       |                        |                                 |
| 10,0                                       | 810                    | 8,2                             |
| 20,0                                       | 860                    | 19,3                            |
| 30,0                                       | 898                    | 28,2                            |
| 40,0                                       | 920                    | 38,1                            |
| 50,0                                       | 950                    | 47,5                            |
| 60,0                                       | 970                    | 56,3                            |
| Saarkoks Brebach I, Zündpunkt 602°.        |                        |                                 |
| 10,0                                       | 834                    | 7,5                             |
| 20,0                                       | 890                    | 15,0                            |
| 30,0                                       | 907                    | 26,5                            |
| 40,0                                       | 950                    | 35,0                            |
| 50,0                                       | 970                    | 48,0                            |
| 60,0                                       | 993                    | 56,0                            |

gezeichnet), wurden nun die Temperaturen abgelesen, bei welchen 10, 20, 30, 40 usw. Prozent Kohlenoxyd zu erwarten waren. Diese wurden am Ofen eingestellt und

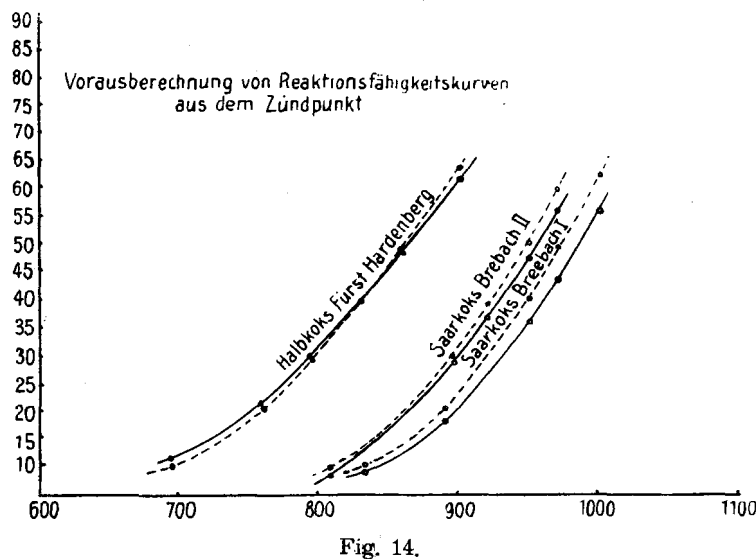


Fig. 14.

#### Voraussage der Reaktionsfähigkeit aus dem Zündpunkt.

Die schärfste Probe auf den Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit mußte aber die Voraussage der Reaktionsfähigkeit aus dem Zündpunkt ergeben. Wir konnten diesen Beweis in einer Form erbringen, der zugleich die Überlegenheit der Zündpunktbestimmung über die Aufnahme der CO-CO<sub>2</sub>-Kurve als Mittel zur Beurteilung eines Kokes zeigt.

Es lag uns ein Koks vor, der zunächst einen sehr verschleppten Zündpunkt ergab. An Stelle des gewohnten scharfen, sprunghaften Anstieges der Temperatur trat ein allmähliches Steigen der Temperatur ein. Bei näherem Ansehen erwies sich, daß der Koks uneinheitlich war

die Kohlenoxydkonzentration ermittelt. Tabelle VII zeigt die erwarteten und erhaltenen Kohlenoxydkonzentrationen bei den betreffenden Temperaturen und Fig. 14 gestrichelt die vorausgesagte und voll ausgezogen die tatsächlich gefundene Reaktionskurve.

Der Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit ist also zweifelsfrei erwiesen. Es kann aber auch kein Zweifel darüber bestehen, daß es sich um eine Reaktionsfähigkeit in dem eingangs gekennzeichneten Sinne handelt, also um eine Materialkonstante, welche die Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend beeinflusst.

Vorläufig steckt in dieser Materialkonstante noch der Einfluß der Körnung. Der Einfluß der Körnung ist bisher nur in einem vergleichsweise kleinen Abschnitt

(0,5–5 mm) untersucht. Diesen Einfluß in einem weiteren Bereich genauer zu untersuchen, sind wir an der Arbeit. Dieser Einfluß der Korngröße muß nun so festgestellt werden, daß man auf jede beliebige Korngröße inter- bzw. extrapolieren kann. Dann wird sich einerseits vermutlich die reine Materialkonstante herausarbeiten lassen. Diese Abhängigkeit andererseits von der Korngröße allein, im wesentlichen also vom Verhältnis Oberfläche zu Masse, wird alsdann erst ermöglichen, die Reaktionsgeschwindigkeiten bei großstückigem Koks, also im Generatorprozeß einerseits und bei extrem feinkörnigem Koks, also in der Brennstaubfeuerung andererseits voll zu erfassen. [A. 195.]

## Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits<sup>1) 2)</sup>.

Von Dr. WOLFGANG PONNDORF.

Mitgeteilt aus dem Laboratorium der Firma Anton Deppe  
Söhne, Hamburg-Billbrook.

(Eingeg. 26./9. 1925.)

Unter dem Titel „Austausch der funktionellen Gruppen zwischen zwei Molekülen. Übergang der Alkohol-funktionen in die Aldehydfunktion und umgekehrt“ hat A. Verley vor kurzem eine Arbeit veröffentlicht<sup>3)</sup>, deren wesentliche Ergebnisse ich bereits Ende 1924 in einer deutschen Patentanmeldung niedergelegt habe. Es wird in jener Arbeit gezeigt, daß man durch Aluminiumäthylat oder Magnesiumäthylat einen primären Alkohol und Aldehyd zum Austausch der Oxydationsstufen oder, wie Verley sich ausdrückt, zum Austausch der funktionellen Gruppen —  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  und —  $\text{CH}_2\text{OH}$  veranlassen kann. Es entsteht also z. B. aus Citronellal und Äthylalkohol durch Einwirkung von Äthylaluminat Citronellol und Acetaldehyd.

Zur Feststellung der Priorität dieser Beobachtung möchte ich vor der eingehenderen Beschreibung der Reaktion auf die vorhandene Literatur kurz eingehen.

Die ersten Beobachtungen über einen Austausch der Oxydationsstufen von primären Alkoholen und Aldehyden sind von Lüttringhaus in dem D. R. P. 384351 der Badischen Anilin- und Sodafabrik mitgeteilt worden. Allerdings ist der Verlauf der Reaktion dort nicht völlig erkannt worden, da nach

<sup>1)</sup> Drei hintereinander erschienene Arbeiten (Bl. 37, S. 537–548) veranlassen mich, früher und weniger vollkommen, als ich beabsichtigte, in dieser und demnächst folgenden Veröffentlichungen über Ergebnisse von Arbeiten zu berichten, welche ich in der Zeit v. 1922–1925 im Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne in Hamburg im Verfolg technischer Probleme ausgeführt habe.

<sup>2)</sup> Nachdem die vorliegende Arbeit abgeschlossen war, kam mir die Arbeit von A. Meerwein u. R. Schmidt (A. 444, 221) in die Hand, in der ebenfalls das Prinzip des Oxydationsstufenaustausches behandelt wird, und in der mit Äthylalkohol und Äthylaluminat und Magnesiumalkoholaten Aldehyde und Ketone reduziert werden. Da ich mit Äthylalkohol und Äthylaluminat nur im Anfangsstadium meiner Versuche im Jahre 1922 gearbeitet habe, möchte ich meine Arbeit nicht mehr umarbeiten und so ihre Veröffentlichung noch weiter verzögern, sondern gehe nur in Anmerkungen auf die Arbeit von M. u. S. ein, wenn sich meine Ansichten und Ergebnisse von denen von Meerwein und Schmidt unterscheiden.

<sup>3)</sup> Verley, Bl. 37, S. 537–541.

dem Patentanspruch aktiviertes Magnesium den Oxydationsstufenaustausch zwischen Aldehyden und Äthylalkohol bewirken soll<sup>4)</sup> u. <sup>5)</sup>.

Außerdem ist von C. H. Milligan und E. E. Reid<sup>6)</sup> durch Überleiten von Dämpfen von Äthylalkohol und Aldehyden über einen Cerkatalysator eine Übertragung von Wasserstoff an die Aldehyde bewirkt worden. Es ist so z. B. gelungen, Heptaldehyd zu Heptylalkohol zu reduzieren. Da dabei Äthylalkohol zu Acetaldehyd und Wasserstoff zerfallen sein muß, was ja nach den ähnlichen Versuchen von Nef<sup>7)</sup>, Ipatiew<sup>8)</sup> und Sabatier und Senderens<sup>9)</sup> bekannt ist, kann man dieses Reduktionsverfahren auch als einen Austausch der Oxydationsstufen betrachten. Zwischen diesen Versuchen mit Cerkatalysator, die auch nur bei wenigen Stoffen leidliche Ausbeuten lieferten, und dem Austausch der Oxydationsstufen zwischen Alkohol und Aldehyden mittels Aluminiumäthylat besteht ein grundlegender Unterschied darin, daß mit Cerkatalysator die Reaktion nur eindeutig verläuft, während durch Aluminiumalkoholat ein verschiebbarer Gleichgewichtszustand des Oxydationsstufenaustausches von Alkoholen und Aldehyden geschaffen wird, den man dann durch Herausnehmen eines Stoffes der höheren oder niederen Oxydationsstufe in beliebigem Sinne verschieben kann. Die Versuche von Milligan und Reid haben also einen ganz anderen Charakter und sind im wesentlichen eine eigenartige Reduktionsmethode<sup>10)</sup>.

Nachdem von Lüttringhaus der Austausch der Oxydationsstufen zum erstenmal bewußt beobachtet und beschrieben worden war, habe ich angegeben, daß Magne-

<sup>4)</sup> Ich habe mich gegen diese Anschauung bereits 1922 in einem Einspruch gegen die Erteilung des Patentes gewandt und den von der Ansicht des Anmelders abweichenden Verlauf durch ein Beispiel wahrscheinlich gemacht. Über die Bedeutung der Reaktion bin ich mir damals allerdings noch nicht klar gewesen. Es kam mir nur darauf an, nachzuweisen, daß nach dem Verfahren der B. A. S. F. Magnesiumäthylat im Gegensatz zu der Behauptung des Anmelders Träger der Reaktion sei, und daß bei Gegenwart von Alkoholat die Bildung von Alkohol aus Aldehyd nach den Arbeiten von Claisen und Tschischchenko zu erwarten sei. (B. 20, 646 [1887]; C. 1906, II, 1309 u. 1552.) Gegen die Erteilung eines solchen Patentes lagen geschäftliche Interessen vor, da nach einem ähnlichen Verfahren zur Zeit der Auslegung der Patentanmeldung der B. A. S. F. bereits im Betrieb der Firma Anton Deppe Söhne gearbeitet wurde.

<sup>5)</sup> Meerwein und Schmidt halten es für möglich, daß in genanntem Patent tatsächlich metallisches Magnesium die Rolle des Katalysators übernimmt. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen, da Magnesium erst bei viel höherer Temperatur zu ähnlichen Wirkungen Anlaß gibt. (Ehrenfeld, C. 1903, 758.)

<sup>6)</sup> Am. Soc. 44, 202; und C. 1922, III, 496.

<sup>7)</sup> Nef, Ann. 318, 187 [1901].

<sup>8)</sup> Ipatiew, B. 34, 3579; B. 35, 1058 usw. siehe Lehrbuch Meyer-Jacobson, II. Auflage, 1, 218.

<sup>9)</sup> Sabatier und Senderens, C. r. 136, 738, 921, 983.

<sup>10)</sup> Meerwein und Schmidt (Ann. 444, 222 [1925]) bringen noch weitere Beobachtungen aus der Literatur über Reduktionen, welche auf den Oxydationsstufenaustausch zurückzuführen sind. Ich führe noch an die Arbeiten von Diels und Rhodius (B. 42, 1072 [1909]) und Tiemann (B. 31, 2989 [1898]) und bin überzeugt, daß diese Beispiele unbewußter Vorbenutzung sich noch vermehren lassen. Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß die Schwierigkeiten, die das heutige Patentgesetz der Patentierung von Verfahren, für die eine unbeabsichtigte und unerkannte Vorbenutzung vorliegt, bereitet, dazu führen muß, daß mit dem weiteren Anwachsen der Literatur die wirkliche Patentierung eines Verfahrens immer fraglicher wird.