

Untersuchungen über die Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks.

Von G. AGDE und H. SCHMITT.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. November 1926.)

I. Einleitung.

Während über den Einfluß der sogenannten Verbrennlichkeit von Koks auf die Erzeugung von Generator- und Wassergas bisher wenig experimentelle Arbeiten veröffentlicht sind, liegen über das ähnliche Problem des unterschiedlichen Koksverbrauchs bei der Vergasung im Hochofen zahlreiche, in ihren Ergebnissen aber stark voneinander abweichende Veröffentlichungen¹⁾ vor. In Deutschland wurde die Bearbeitung des Problems durch Koppers²⁾ angeregt. Infolge der wesentlich komplizierteren Verhältnisse im Hochofen ist aber die Forschung auf diesem Gebiet zum Teil in falsche Richtung gelenkt worden, und eine Reihe von Mißerfolgen auf diesem Gebiete der Hochofenforschung ist die Ursache dafür, daß die Bedeutung des Koksproblems für die Gaserzeugung unberechtigterweise geschmälert worden ist.

Auch bei der Verwendung von Koks im Gaserzeuger weisen bisher nicht eindeutig erklärbare Abweichungen von den berechneten Zahlen nachdrücklich auf die Erscheinung hin, daß die verschiedenen Kokse verschiedene Einstellungsgeschwindigkeit des Boudouardschen Gleichgewichts besitzen. Neben einer amerikanischen Arbeit von Clement, Adams und Haskins³⁾ gibt eine Arbeit von Neumann⁴⁾ einen Hinweis auf die Notwendigkeit der Erforschung dieses Problems der Verbrennlichkeit von Koks im Gaserzeuger.

Eine eindeutige Bezeichnung für die die obigen Unterschiede kennzeichnende Eigenschaft fehlt bisher noch; man spricht im allgemeinen von verschiedener „Verbrennlichkeit“ des Kokses und unterscheidet danach „leicht verbrennlichen“ und „schwer verbrennlichen“ Koks. Doch hat sich zur Zeit die von Koppers (l. c.) gegebene Definition weitgehend durchgesetzt, daß unter dem Ausdruck „Verbrennlichkeit“ die Fähigkeit des Kokses verstanden werden soll, das Boudouardsche Gleichgewicht mit besonders großer Geschwindigkeit einzustellen.

Die Bezeichnungsform „Verbrennlichkeit“ wird damit begründet, daß ein Koks mit großer Einstellungsgeschwindigkeit des Boudouardschen Gleichgewichts auch mit Sauerstoff eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, doch ist von Bunte⁵⁾ und Bähr⁶⁾ vorgeschlagen worden, statt Verbrennlichkeit die Bezeichnung „Reaktionsfähigkeit“ anzuwenden. Diese Bezeichnung ist auch in England üblich⁷⁾. Häusser und Bestehorn⁸⁾ wollen jedoch die Bezeichnung

„Verbrennlichkeit“ aufrechterhalten, weil die Bezeichnung „Reaktionsfähigkeit“ auch die Umsetzungsfähigkeit mit anderen Reagenzien einschließt. Da der von Rössli⁹⁾ versuchte Nachweis der Parallelität der Umsetzungskurve von Koks und Kohlensäure mit der Kurve Koks-Sauerstoff nicht genügt, weil die Versuche nur kurze Versuchszeiten umfassen, wird bis zur Beendigung laufender Untersuchungen über diese Parallelität die eindeutige Bezeichnung „Reduktionsfähigkeit“ beibehalten.*)

Die Bearbeitung des Problems hat in Deutschland darunter gelitten, daß die wirtschaftliche Bedeutung des Problems nicht überall richtig erkannt worden war, und, wie an anderer Stelle ausgeführt werden wird, wegen der guten Eigenschaften des Ruhrkokses einerseits und des ungünstigen Verhältnisses der oxydierenden zur reduzierenden Zone in den relativ kleinen deutschen Hochöfen anderseits der Einfluß der Kokseigenschaften auf die Verbrauchszahlen nicht bewiesen werden konnte. Bei den amerikanischen Verhältnissen mit großen Hochöfen hat sich der Einfluß der Koksbeschaffenheit klarer gezeigt, und dort wird das Problem deshalb wesentlich höher eingeschätzt als in Deutschland¹⁰⁾. Nachdem aber jetzt durch die Arbeit von Wüst¹¹⁾ nachgewiesen ist, daß die bisherigen deutschen Forschungen am Hochofen den wichtigen Faktor der Wiederoxydation des schon reduzierten Eisens in der oxydierenden Zone vor den Formen falsch eingeschätzt hatten, ist das Problem der Verwendung und Herstellung von reduktionsfähigem Koks auch in Deutschland endgültig anerkannt.

Außer für den Hochofen hat die Verwendung von reduktionsfähigem Koks in Luft- und Wassergasgeneratoren den besonderen Vorteil, daß die Gaserzeugung bei niedrigeren Temperaturen bessere qualitative und quantitative Ausbeuten ergibt.

Anderseits ist bei der Verwendung von Koks zur Wärmeerzeugung z. B. im Schachtofen mit Mischfeuerung — Kuppelöfen, Zement- und Kalköfen — die Verwendung eines reduktionsträgen Kokses notwendig, um verlustbringende Kohlenoxydgehalte im Rauchgas niedrig zu halten.

Schließlich sei auf die wirtschaftliche Bedeutung der Verwendung von reduktionsfähigem Koks für den Hausbrand in Regulier- und Füllöfen hingewiesen. Da ein reduktionsfähiger Koks gleichzeitig verhältnismäßig niedrige Entzündungstemperatur hat, so ist es damit möglich, das Feuer auch bei stark gedrosselter Luftzufuhr zu unterhalten.

II. Übersicht über die bisherigen Arbeiten.

Über das Problem ist schon verhältnismäßig viel gearbeitet worden. Mit Rücksicht auf den großen Um-

* Rössli, Dissertation T. H. Zürich 1924.

*) Inzwischen erschienene Arbeiten und eigene weitere Forschungsergebnisse haben den Nachweis für die Richtigkeit aller Bezeichnungen erbracht. Siehe Agde: Verbrennlichkeit, Reaktionsfähigkeit oder Reduktionsfähigkeit? Glückauf 1927, im Druck.

¹⁰⁾ Howland, Stahl u. Eisen 42, 1289 [1922]; Nigemann, Glückauf 1926, 729, 761; Zix, Stahl u. Eisen 42, 1284 [1922]; Zimmerman, Stahl u. Eisen 46, 1833 [1926].

¹¹⁾ Wüst, Stahl u. Eisen 46, 1213/21 [1926].

fang und darauf, daß die Besprechung an anderer Stelle ausführlich geschehen wird¹²⁾, soll hier nur auf die Arbeiten verwiesen werden, die zur Ableitung der experimentellen Problemstellungen gedient haben.

Zwecks schneller Übersicht sind die Veröffentlichungen in derselben Gruppierung angeführt, die auch bei der Herausarbeitung der Problemstellungen benutzt worden ist; es lassen sich die Arbeiten nach den Ursachen gruppieren, die die jeweiligen Forscher als ausschlaggebend für die Vorgänge und Erscheinungen angenommen haben.

Diese Gruppierung ist für die Literaturzusammenstellung in Tabelle 1 benutzt worden.

Tabelle 1.

Gruppe A: Der Koks besteht aus mehreren Substanzen von verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit mit Kohlensäure, und die jeweiligen Mengenverhältnisse beeinflussen den Reduktionsvorgang:

- a) amorpher Kohlenstoff-Graphit: Bell, Iron and Steel Man, London 1884, 284; Brassert, Stahl u. Eisen 43, 1 [1923]; Agde u. Recke, Brennstoff-Chem. 4, 341 [1923]; Broche, ebenda 4, 343 [1923]; Bähr, Stahl u. Eisen 44, 1/39 [1924]; Mezger u. Pistor, Die Reaktionsfähigkeit von Koks, Halle 1926; Bähr u. Fallbömer, Gas- u. Wasserfach 69, 909 [1926].
- b) amorpher Kohlenstoff-Teerreste¹³⁾, Koppers, I. Koppers Mitteilungen 1921, Heft 5.

Gruppe B: Der Koks reagiert als einheitliche Substanz, und für die Reduktionsfähigkeit ist maßgebend:

- a) die spezifische Größe der Grenzfläche: Mathesius, Grundlagen d. Eisenhüttenwesens, Leipzig 1916 u. 1924; Sherman u. Blizzard, Stahl u. Eisen 43, 1351 [1923]; Fischer, Breuer u. Broche, Brennstoff-Chem. 4, 33 [1923]; Bunte u. Kölbel, Gas- u. Wasserfach 65, 592 [1922]; Bunte u. Fitz, ebenda 67, 241 [1924]; Sherman u. Kinney, ebenda 67, 407 [1924]; Brönn, Ztschr. angew. Chem. 36, 410 [1924]; Diepschlag, Stahl u. Eisen 44, 496 [1924]; Häusser u. Bestehorn, Gesam. Unters. über d. Verbrennlichkeit v. Hüttenkoks, Halle 1925; Wagner, Stahl u. Eisen 45, 929 [1925]; Haven, ebenda 46, 1442 [1926].
- b) Gestaltung der Grenzfläche: Thörner, Stahl u. Eisen 6, 71 [1886]; Wüst u. Ott, ebenda 26, 841 [1906]; Simmersbach, Kokschemie, Berlin 1914; Bardehauer u. Thanhäuser, Stahl u. Eisen 43, 1524 [1923]; Berger, Krupp Monatsh., April 1923; Zerzog, Gießerei-Ztg. 12, 478/528 [1925].
- c) Größe und Gestaltung der Grenzfläche: Sutcliffe u. Evans, Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 196 [1922].

Gruppe C: Der Koks besteht aus mehreren Substanzen von verschiedener Wirkung, und für die Reduktionsfähigkeit ist außerdem maßgebend die Struktur des Kokses (Größe oder Gestaltung der Grenzfläche oder beides). Korevaar, Combustion in the gasproducer usw., London 1925; Schreiber, Brennstoff-Chem. 4, 273 [1923]; Heyd, ebenda, 4, 198 [1923]; Koppers II, Koppers Mitteilungen 1923, Heft 2; Röslin, Diss. T. H., Zürich 1924; Evans, Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 383 [1925]; Bunte, Gas- u. Wasserfach 69, 192 [1926]; Bodmer, Diss. T. H. Zürich 1926.

Gruppe D: Solche Arbeiten, bei denen keine Theorie angegeben, sondern nur Beobachtungen mitgeteilt werden: Lévéque, Bull. Soc. Ind. Mines 1906, 433; Perrot u. Fieldner, Techn. Papers Vol. 23, II, S. 475; Holtzhaus, St. u. E. 45, 1131 [1925]; Arend u. Wagner, Fuel 5, 106 [1926].

¹²⁾ Agde u. Schmitt, Theorie der Reduktionsfähigkeit usw., Schriftreihe Kohle, Koks, Teer. Verlag W. Knapp, Halle.

¹³⁾ Der Ausdruck „flüchtige Bestandteile“ wird hier vermieden, weil er irreführend ist und schon eine Reihe von Forschern zu Fehlschlüssen verleitet hat.

III. Problemstellungen.

Wenn man die bisher erschienenen Veröffentlichungen über die experimentelle Untersuchung des Problems der Ursachenermittlung für die unterschiedliche Reduktionsfähigkeit kritisch betrachtet, so kommt man unwillkürlich zu der Feststellung, daß alle Faktoren, deren Einfluß auf die Reduktionsfähigkeit möglich erscheinen kann, schon mindestens einmal in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden sind; ferner, daß eine Reihe von Arbeiten sicherlich Teillösungen des Problems darstellen, daß aber bei den verschiedenen Forschungen noch nicht alle Faktoren erfaßt worden sind, welche mit großer Wahrscheinlichkeit als Ursache für die unterschiedliche Reduktionsfähigkeit angesehen werden können.

Danach könnten folgende Faktoren je nach den gegebenen Bedingungen einzeln oder zu mehreren vereint die Unterschiede in der Reduktionsfähigkeit verursachen:

1. chemische Faktoren: a) amorpher Kohlenstoff, b) verkohlte Teerreste, c) Graphit, d) Asche;
2. physikalische Faktoren: a) spezifische Größe der Grenzfläche Koks-Kohlensäure, b) Gestaltung der Grenzfläche Koks-Kohlensäure.

Die Hauptproblemstellung der vorliegenden Arbeit ist deshalb die experimentelle Prüfung der Frage, welche von diesen Faktoren die Unterschiede in der Reduktionsfähigkeit verursachen.

Dieses Hauptproblem enthält zwei ihm untergeordnete Probleme, die sich aus folgender Überlegung ableiten:

Wenn man die bisherigen Veröffentlichungen einer näheren Betrachtung unterzieht, so sieht man, daß sich viele Widersprüche auf folgende Ursachen zurückführen lassen:

1. Die jeweils angewandten Untersuchungsmethoden sind ganz verschiedener Art gewesen, und es ist bisher keine allgemein benutzte Methode angegeben.

2. Das Untersuchungsmaterial „Koks“ ist ebenfalls sehr verschieden, und die Untersuchungsmethoden zur Feststellung der verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials sind nicht einheitlich gewesen.

Auf Grund dieser Erwägungen sind die Untersuchungen so durchgeführt worden, daß nach Schaffung einer Methode zur Bestimmung der Reduktionsfähigkeit, die einzelnen Faktoren, welche die Reduktionsfähigkeit der Kokse beeinflussen, mit Hilfe von Einzeluntersuchungsmethoden auf ihre Beteiligung an dem Reduktionsvorgang geprüft wurden.

IV. Die Untersuchungsmethoden.

Zwecks Auswahl einer Methode zur Untersuchung der Kokse auf ihre Reduktionsfähigkeit wurden die bisher angewandten Methoden einer kritischen Betrachtung unterworfen. Die Betrachtung erfolgte an der Hand einer Gruppierung; es sind folgende Gruppen aufstellbar:

I. qualitative Laboratoriumsmethoden, II. quantitative Laboratoriumsmethoden, III. technische Methoden.

Die qualitativen Methoden sind wieder eingeteilt in die Untergruppen: A. indirekte Methoden, B. direkte Methoden.

Unter indirekten Methoden sind solche eingereiht, die nicht die Reaktion selbst als zu messenden Vorgang benutzen, sondern eine Eigenschaft bestimmen, die auf Grund von vergleichenden Versuchen als eine der Verbrennlichkeit bzw. Reduktionsfähigkeit proportionale Größe erkannt worden ist.

Tabelle 2*).

1. Qualitative Laboratoriumsmethoden.

A. Indirekte Methoden. 1. Gasdurchlässigkeit, Thanhäuser u. Bardenheuer; 2. Adsorptionsmessung mit Wasserstoff, Bunte u. Fitz; 3. Entgasungstemperatur, Koppers; 4. Wärmetönung beim Überleiten von Luft, Le Chatelier, Korevaar; 5. Kohlenoxydflammenform, Koppers; 6. Lage der Zone vollständiger Verbrennung, Korevaar, Bähr, Evans.

B. Direkte Methoden.

Bestimmung der Temperaturen des Reaktionsbeginnes.

	Im Luftstrom	Im Kohlensäurestrom
a) analytisch	CO ₂ -Nachweis m. Ba(OH) ₂ -Lösung (Bähr)	CO-Nachweis durch PdCl ₂ (Bähr) CO-Nachweis durch Volumenvermehrung (Fischer u. Mitarbeiter)
b) thermometrisch	sprunghafter Temperaturanstieg (Bunte u. Kölme)	sprunghafter Temperaturabfall

Tabelle 3.

2. Quantitative Laboratoriumsmethoden.

	Pyrochemische Untersuchung bei höheren Temperaturen im konstanten Gasstrom	Im konstanten Luftstrom		Im konstanten Kohlensäurestrom	
		bei Selbsteinstellung d. Temperatur	bei konstanter Temperatur	bei abschnittsweise stetig gestieg. Temperatur	bei konstanter Temperatur
Vergasungsgeschwindigkeit	1. Zeitbestimmung für Umsatz der Gewichtseinheit	Berger			
	2. Bestimmung des Gewichtsverlustes an Koks in der Zeiteinheit				
	a) am Schluß der Untersuchung . .		Salamanderprobe, Thörner, Simmersbach	Lévéque	Bell u. Simmersbach
	b) in regelmäßigen Zeitabschnitten .		Haven Mezger u. Pistor		Simmersbach
Gleichgewichtsgeschwindigkeit	3. Bestimmung der entstehenden gasförmigen Umsetzungsprodukte				
	a) am Schluß der Untersuchung . .	Wheeler, Bähr		Evans Bähr u. Fallböhmer	Bunte u. Ratzel, Arend u.
	b) in regelmäßigen Zeitabschnitten			Koppers, Fischer u. Mitarbeiter, Perrot u. Fieldner	Wagner, Bodmer
	Holthaus, Rösl				

3. Technische Methoden.

A. Bestimmung der Verbrennungsgeschwindigkeit durch 1. Messung der Verdampfungsleistung, Sutcliffe u. Evans; 2. Umsatz an Koks bei konstanter Luftzuführung, Brassert, Coppers Co.

B. Bestimmung der Vergasungsgeschwindigkeit in Generatoren, Sherman, Häusser u. Besteckhorn.

C. Hochofenversuche, Wagner, Sherman u. Kinney.

Aus dieser Fülle von Untersuchungsmethoden mußte die zu verwendende Laboratoriumsmethode ausgewählt bzw. zusammengestellt werden. Es war selbstverständlich, daß für die Lösung der Aufgabe nur quantitative Methoden benutzt werden konnten. Es ist zwar für die qualitativen Methoden oft der Nachweis erbracht, daß sie den Ergebnissen der quantitativen Methoden entsprechende Befunde liefern, da sie aber alle nur einen kurzen Reaktionsabschnitt zum Gegenstand der Untersuchung haben, so läßt sich mit ihnen nicht untersuchen, ob und welche Änderungen im Verlauf einer Vergasung eintreten und welche Ursachen diesen Änderungen, wie sie z. B. von Koppers, Bähr und Häusser beobachtet worden sind, zugrunde liegen.

Auf Grund eingehender Überlegungen ist die Methode der vergleichenden Messung der Einstellungs-

*) Die Literaturstellen der Tabellen 2 u. 3 sind in Tabelle 1 angegeben.

geschwindigkeiten des Boudouardschen Gleichgewichts gewählt worden, und zwar bei konstanter Temperatur.

Bei der Untersuchung der wissenschaftlichen Grundlagen der Methodik zur Messung der Gleichgewichtseinstellungsgeschwindigkeit sind die bisherigen Arbeiten über das Kohlensäure-Kohlenstoff-Kohlenoxydgleichgewicht ausgewertet worden¹⁴⁾.

Wichtig ist noch die Frage der Korngröße. Aus der Literatur geht hervor, daß für die bisherigen Untersuchungen Kongrößen von feinster Pulverform bis zu 5 mm Kantenlänge benutzt worden sind. Es ist hier für die Hauptuntersuchungen die Größe von 2–3 mm benutzt worden, und zwar ist das die Größe der Siebfraktionsteile, die durch ein Sieb mit quadratischen Maschen von 3 mm Kantenlänge hindurchfiel und auf einem Sieb von 2 mm Kantenlänge liegen blieb.

Durch die Wahl dieser Größe ist die Möglichkeit einer Erfassung der Oberflächengestaltung im Sinne der sogenannten Ultraporosität gegeben¹⁵⁾, anderseits ist

die Sicherheit gegeben, daß die Körner verhältnismäßig gleichmäßige Temperatur haben, daß zwischen der Temperatur der Oberfläche und dem Innern des Kornes keine merkbaren Temperaturunterschiede auftreten.

Schließlich haben die Körner von 2–3 mm Kantenlänge den Vorteil eines geringeren Unterschiedsfehlers, als bei den Kopperschen Abmessungen von 0,5–1 mm. Dagegen kann nicht erfaßt werden der Einfluß des Porenraums, infolge der geringen Korngröße sind die meisten Zellen geöffnet und von außen zugänglich, auf die Messung dieses Einflusses mußte vorläufig verzichtet werden.

Besonders wichtig ist es, zu bemerken, daß die Messungen hier nicht auf Gewichtsmengen, sondern auf Raummengen bezogen werden. Das ist deshalb notwendig, weil einerseits das spezifische Gewicht des Kokses wechselt und anderseits hier Grenzflächenreaktionen vorliegen.

¹⁴⁾ Deville, Compt. rend. Acad. Sciences 59, 873 [1864]; ebenda 60, 317 [1865]; Naumann u. Pistor, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1647 [1885]; Boudouard, Bull. Soc. Chim. France 21 [1899]; ebenda 25 [1901]; Schenck u. Mitarb., Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2139 [1905]; Schraube, Diss. T. H., Berlin 1911; Meyer u. Jakob, Journ. Gasbel. 1909, 282; Head u. Wheeler, Journ. Chem. Soc., London 1910, 2178; ebenda 1911, 1140; ebenda 1912, 831; Clement, Adams u. Haskins, Univ. Illinois Bull. 30 [1909].

¹⁵⁾ Herbst, Kolloidchem. Beih. 1925, S. 1.

Die Länge der Koksschichten für bestimmte K'' entsäureströmungsgeschwindigkeiten konnte empirisch ermittelt werden. Es wurde durch Vorversuche die Länge der Koksschicht bestimmt, bei der für bestimmte Temperatur und Kohlensäureströmungsgeschwindigkeit und amorphen Kohlenstoff gleicher Stückgröße (Grudekoks) --- gerade der Grenzfall der vollständigen Einstellung des Gleichgewichts gegeben war.

Die Untersuchungstemperatur ist im Gegensatz zu anderen Forschern für die Hauptversuche 800° gewesen; diese Temperatur wurde gewählt, um durch die gegenüber höheren Temperaturen vergleichsweise geringere Reaktionsgeschwindigkeit möglichst starke Kontraste herauszuarbeiten und außerdem Nebenreaktionen der Kohlensäure mit etwa vorhandenem Graphit zu verhüten.

Als Maßstab der Reduktionsfähigkeit ist mit Rücksicht darauf, daß die Untersuchungen bei atmosphärischem Luftdruck durchgeführt worden sind und dieser wechselt, der Umsatz der Kohlensäuremengen in Prozenten angegeben. Zur orientierenden Umrechnung auf die Zahlen des Boudouardschen Gleichgewichts diene folgende Tabelle:

Tabelle 4.

Temperatur Grad	Nach Boudouard		Prozente der angewandten CO ₂ , die jeweils umgesetzt werden
	CO Proz.	CO ₂ Proz.	
800	87,65	12,35	78,01
900	97,10	2,90	94,17
1000	99,00	1,00	98,02

Die Auswahl der Gasanalysenform war ebenfalls eine besondere Aufgabe. Die gewöhnliche Absorptionsgasanalyse hat den Nachteil, daß die Absorptionsgeschwindigkeit von Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung nur gering ist. Es schien deshalb zweckmäßig, die physikalischen Rauchgasprüfer auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Die auf elektrischer, optischer oder dynamischer Grundlage aufgebauten Rauchgasprüfer haben sich jedoch als unzulänglich erwiesen, da die jeweils zu benutzenden physikalischen Konstanten durch die vielen Variablen des zu untersuchenden Gases --- wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Ammoniak, Stickstoff u. a. --- beeinflußt werden; wenn auch diese Apparate für die Praxis sehr brauchbare Resultate liefern, so sind ihre Fehlertoleranzen in diesem Falle der wissenschaftlichen Forschung nicht eng genug gezogen¹⁶⁾.

Die Versuche haben schließlich zu einer Apparatur geführt, deren Grundlage darin besteht, daß ein gemessener Kohlensäurestrom nach Durchgang durch die glühende Koksschicht durch einen Wechselhahn abwechselnd nach gleichen Zeitabschnitten in je eine Bürette geleitet und dabei gleichzeitig einer Analyse unterworfen wird. Nachfolgend wird die Arbeitsweise der Methode mitgeteilt:

Es wurde über eine nach Kubikzentimetern gemessene Menge Koks --- meist 5 ccm --- von gleicher Korngröße (2-3 mm) und gleicher Schichthöhe ein Kohlensäurestrom von konstanter Geschwindigkeit --- z. B. 10 ccm in 5 Minuten --- geleitet, so daß in einem bestimmten Zeitabschnitt immer die gleiche Menge Kohlensäure mit dem Koks in Berührung trat. Der Koks befand sich in einem unten offenen, senkrecht

stehenden Quarzrohr von 1 cm lichter Weite, welches von einem zweiten, längeren Quarzrohr umgeben war. Dieses zweite Quarzrohr war unter dem Glührohr zum Teil mit Schamottestückchen gefüllt, um das Vorwärmung der Kohlensäure zu ermöglichen. Zur Beheizung der beiden Quarzröhren

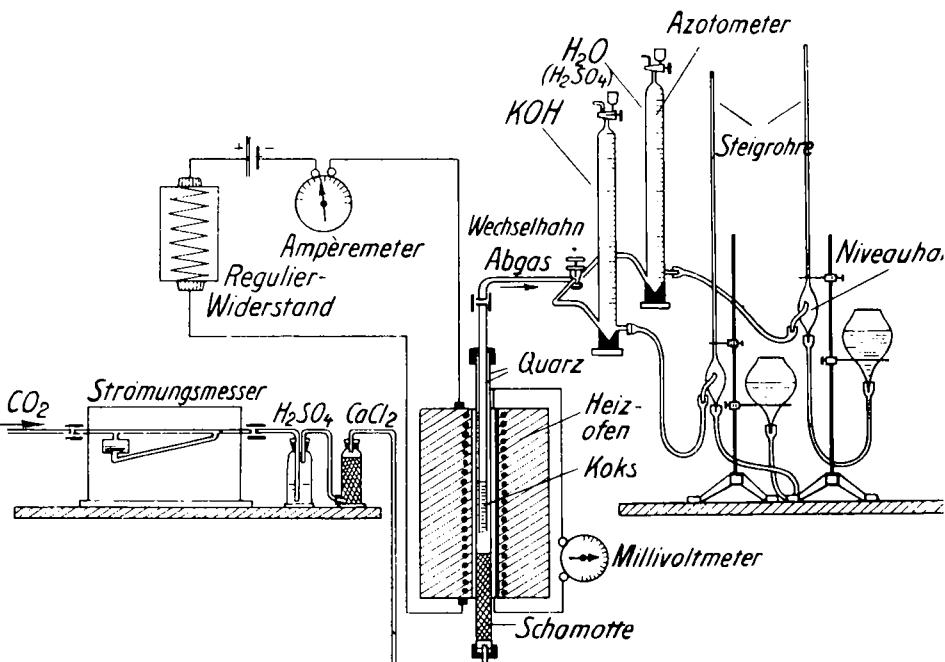


Fig. 1.

diente ein kurzer elektrischer Ofen (vgl. Fig. 1). Als Versuchstemperatur mußte selbstverständlich eine über dem Reduktionspunkt --- der Temperatur der beginnenden Reduktion --- liegenden Temperatur z. B. 800° gewählt werden. Wie ersichtlich wurde die Gasmessung so durchgeführt, daß die aus dem inneren Rohr austretenden Reaktionsgase nach Zeitabschnitten abwechselnd in je eine von zwei Gasbüretten, nach Art der Azotometer, geleitet wurden; die Umschaltung wurde durch einen Greiner-Friedrichschen Wechselhahn so vorgenommen, daß die Abgase eines Reaktionsabschnittes von 5 Minuten in die eine Bürette --- mit angesäuertem Wasserfüllung ---, die der nächsten 5 Minuten in die andere Bürette --- mit Kalilaugefüllung --- aufgenommen wurden. Zwischen den Büretten und ihren Niveaugefäßen war noch ein sogenannter Niveauhalter eingeschaltet, der zum Konstanthalten des Unterdrucks im Verbrennungsrohr diente, wie es aus der Figur ersichtlich ist.

Die an der Bürette mit schwefelsäureangereichertem Wasser abgelesenen Volumina stellen die Gesamtmenge Abgas dar, d. h. die Summe aus den wechselnden Mengen Kohlenoxyd, der restlichen Kohlensäure und den noch aus einer Nachverkokung entstehenden oder okklidierten gewesenen Gasen, wie Methan, Wasserstoff, Ammoniak, Stickstoff usw. Die an der anderen, mit 50%iger Kalilauge gefüllten Bürette abgelesenen Daten sind die Mengen der Abgase ohne die nichtreduzierte Kohlensäure und entsprechen zeitlich den zwischen den Ablesungen an der Wasserbürette liegenden Reaktionsabschnitten. Aus dem Mittel zweier Ablesungen an je einer Bürette läßt sich durch sinngemäße Differenzbildung mit der zugehörigen Ablesung an der anderen Bürette die noch vorhandene Menge Kohlensäure, sowie die vorhandene Menge Kohlenoxyd und anderer Gase feststellen, weil die angewandte Menge Kohlensäure bekannt ist. Auf diese Weise ist eine fast kontinuierliche Absorptionsgasanalyse geschaffen worden, die durch volumetrische Messungen schnell genügend genaue Ergebnisse lieferte und den Einfluß der gleichzeitig vorhandenen anderen Gasbestandteile, der die physikalischen Methoden unbrauchbar macht, vollkommen ausschaltet.

Zur Arbeitsweise mit dieser Apparatur ist noch zu bemerken, daß der Koks bei Temperaturen von $200-300^\circ$ durch Überleiten von Kohlensäure jeweils luftfrei gemacht wurde.

Neben dieser Feststellung des Umsatzes von Kohlenstoff mit Kohlensäure bei konstanter Temperatur ist bei

¹⁶⁾ Vgl. hierüber ausführlicher: Agde u. Schmitt l. c.

jedem Versuch auch der Reduktionspunkt, d. h. der Temperaturpunkt, bei dem die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Kohlensäure beginnt, bestimmt werden. Durch das Ergebnis dieser Bestimmungen bei den Koksreihengliedern konnte der Einfluß der Ultraporenquerschnitte, d. h. der Oberflächengestaltung, nachgewiesen werden.

V. Die Feststellung der Kokseigenschaften.

Die in dem Abschnitt „Problemstellungen“ genannten chemischen und physikalischen Faktoren sind alle Variable. Die Zahl der Variablen läßt sich aber vermindern.

Wie auf Grund röntgenographischer Untersuchungen von Wever¹⁷⁾ festgestellt wurde, besteht normaler Steinkohlenkoks für Hochofenzwecke hauptsächlich aus sogenanntem amorphen Kohlenstoff, d. h. derselben Kohlenstoffmodifikation, aus der aktive Kohle oder Ruß besteht.

Es ist ferner bekannt durch die Arbeiten von Li erg¹⁸⁾, daß Steinkohleterpech solche Verbindungen enthält, die in der Rohkohle als Bitumen vorhanden sind und das Backen des Kokses bedingen.

Man kann demnach einen gut definierten Koks aus nur zwei Stoffen erhalten durch Verkoken einer Mischung von Ruß und Pech. Da nun der Ruß sowohl wie das Pech nahezu aschefrei hergestellt werden können, so kann man auf diese Weise ein Untersuchungsmaterial erhalten, bei welchem der Einfluß von Asche von vornherein ausgeschaltet ist, und man kann dann durch vergleichende Untersuchung dieser „Modellkokse“ mit technischen Koksen einen etwaigen Einfluß der Asche auf die Reduktionsfähigkeit erkennen. Ebenso kann man einen graphithaltigen Koks herstellen, der aschefrei ist, wenn man die Tatsache benutzt, daß Pechkoks bei genügend hoher Temperatur in Graphit umgewandelt wird.

Weiterhin kann aber der reagierende amorphe Kohlenstoff — soweit er an der Grenzfläche liegt — als relative Größe so erfaßt werden, daß man ihn als Adsorbens und die Menge des aufgenommenen Adsorptivs als Maßstab benutzt. Der endgültige einwandfreie Beweis, daß es nur der amorphe Kohlenstoff ist, der mit dem Adsorptiv reagiert, ist erst nach teilweisem Abschluß dieser Arbeit von Ruff und seinen Mitarbeitern¹⁹⁾ erbracht worden; als die vorliegenden Untersuchungen begonnen wurden, war diese Annahme als Arbeitshypothese benutzt worden. Die experimentelle Methodik dieser Messungen ist von Titooff ausgearbeitet und hat bereits durch Bunte (l. c.) Eingang in die Koksuntersuchung gefunden.

Nicht bestimmbar dagegen sind die Mengen der in einem Koks enthaltenen Teerzersetzungprodukte. Daß hier noch Teerzersetzungprodukte — trotz hoher Verkokungstemperatur — vorhanden sind und einen bedeutenden Anteil der Kokssubstanz ausmachen, beweist die Arbeit von Sinkinson²⁰⁾ und die Bestimmung der „flüchtigen Bestandteile“ bzw. der Koksausbeute aus Pech bei denselben Verkokungsbedingungen. Bei diesen Teerzersetzungprodukten muß beachtet werden, daß sie in den verschiedenen Koksen verschieden sind:

1. nach Gewichtsprozenten bezogen auf das System „Koks“,
2. nach Zersetzunggrad (Sinkinson l. c.), d. h. dem stöchiometrischen Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff.

Je höher die Garungstemperatur bei der Koksherstellung gehalten wird, desto mehr nimmt die Gewichtsmenge ab, und desto mehr steigt der Kohlenstoffgehalt. Auf keinen Fall darf man aber aus der Tatsache, daß beim Entweichen der sogenannten flüchtigen Bestandteile bei der Verkokungsprobe eine Gewichtskonstanz erreicht werden kann, den Schluß ziehen, daß nach Erreichung dieser Gewichtskonstanz „aller Teer“ abdestilliert sei, wie dies von mehreren Forschern angenommen wird. Das ist falsch; denn es ist dann nur die für diese Tempe-

¹⁷⁾ Wever, K. W. I. f. Eisenforschung, Düsseldorf 4, 81—86.

¹⁸⁾ Li erg, Ztschr. angew. Chem. 35, 264 [1922].

¹⁹⁾ Ruff u. Hohlfeld, Kolloid-Ztschr. 36, 24 [1925].

²⁰⁾ Sinkinson, Journ. Ind. Eng. Chem. 17, 27 [1925].

ratur (der Bestimmung) maßgebende Zersetzungsstufe erreicht. Auch bei sehr hoher Temperatur und bei langem Erhitzen enthält der Koks noch Teerreste, die sich weiter zersetzen können, und die (abdestillierenden) „flüchtigen Bestandteile“ sind nur die dampf- und gasförmigen Zersetzungprodukte, während die festen zurückbleiben.

Eine besondere Schwierigkeit bereitet die Bestimmung von Graphit neben dem amorphen Kohlenstoff.

Die Frage der Entstehung und die quantitative analytische Bestimmung von Graphit in Koks ist noch nicht genügend geklärt. Man kann nach den bisherigen Arbeiten, namentlich nach denen von Ruff und Mitarbeitern²¹⁾, annehmen,

1. daß der Graphit aus festen Teerzersetzungsrresten entsteht,
2. daß er bei Temperaturen über 900° entsteht,
3. daß er aus amorphen Kohlenstoff erst bei Temperaturen über 1100° entsteht,
4. daß er bei Temperaturen unter 900° noch nicht merkbar oder nur in geringem Maße mit Kohlensäure (oder Sauerstoff) reagiert.

Man kann also den Einfluß von Graphit einmal dadurch ausschalten, daß man Versuchsbedingungen, d. h. Temperaturen, wählt, bei denen diese Kohlenstoffmodifikation noch nicht in Reaktion tritt, z. B. 800°, sondern nur amorphen Kohlenstoff, und weiterhin kann man das Verhalten von Graphit in Koks gegenüber Kohlensäure bei hohen Temperaturen dadurch erkennbar gestalten, daß man, wie oben gesagt, in Pechkoks durch längeres Erhitzen auf über 900° eine bestimmte Graphitmenge erzeugt und diesen graphithaltigen Koks vergleichend untersucht.

Bisher ist der Graphitgehalt in graphithaltigen Substanzen meist durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt worden; diese Methode ist hier nicht anwendbar, weil amorpher Kohlenstoff ebenfalls ein gewisses elektrisches Leitvermögen besitzt und außerdem zwischen amorphen Kohlenstoff und Graphit verschiedene Zwischenstufen von Kohlenstoffformen bestehen, deren Leitfähigkeit bei ihrer Annäherung an die Graphitform wächst (vgl. Ruff, Schmidt u. Olbrich, l. c.). Für die vorliegende Arbeit genügte indes eine einfache Bestimmung, weil bei den Modellkoksen schon durch die Herstellungs- und Untersuchungsbedingungen Graphit möglichst ausgeschaltet worden war. Deshalb ist die Methode von Vetter²²⁾ benutzt worden, die darin besteht, daß die Substanz mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber — wie bei Kjeldahl — bis zur vollkommenen Zersetzung erhitzt wird. Nicht behandelt ist hier das Problem der Anwesenheit und Wirkungsweise von Glanzkohlenstoff.

Auf Grund dieser Erwägungen ist also die Möglichkeit gegeben, das Stoffsysten auf die Wirkung von jeweils nur zwei Komponenten, die des amorphen Kohlenstoffs und der Teerzersetzungsrprodukte einerseits und dann auf die von Graphit und Teerzersetzungsrprodukten anderseits, zu untersuchen.

Zur Bestimmung der spezifischen Größe der Grenzfläche war zur Zeit der experimentellen Bearbeitung noch keine einwandfreie Methode bekannt. Die Annahme von Bunte u. Fitz (l. c.), daß sie durch Gas-adsorptionsmessungen die spezifische Größe bestimmen könnten, ist nicht richtig; sie haben, wie noch ausführlich dargelegt werden wird, die relativen Mengen des dem Adsorptiv zugänglichen amorphen Kohlenstoffs gemessen.

Auf Grund der nachfolgenden Überlegung jedoch hat sich erwiesen, daß eine Bestimmung der spezifischen Grenzflächengröße zur Beurteilung des Kokses für den vorliegenden Fall gar nicht notwendig ist.

Die Grenzfläche von graphitfreien Koksen muß, wie die gesamte Kokssubstanz, aus amorphen Kohlenstoff einerseits und Teerzersetzungsrprodukten anderseits bestehen. Da aber auf Grund obiger Überlegungen hier solche Methoden und Untersuchungsbedingungen angewandt sind, bei denen nur der

²¹⁾ Ruff, Schmidt u. Olbrich, Ztschr. anorg. allg. Chem. 148 [1925].

²²⁾ Vetter, Diss. T. H. Berlin 1916.

amorphe Kohlenstoff mit Kohlensäure reagiert, und da die relative Menge dieses an der Grenzfläche liegenden amorphen Kohlenstoffs durch Adsorptionsmessung festgelegt werden kann, so ist die Messung der Gesamtoberflächengröße überflüssig.

Neben der spezifischen Größe der Grenzfläche ist in den bisherigen Arbeiten noch angegeben, daß die Grenzflächengestaltung einen Einfluß haben soll; bzw. der Einfluß dieses Faktors wird bestritten.

Zur Klärung der Widersprüche muß auf die „Struktur“ des Kokses kurz eingegangen werden. Das geschieht am besten an Hand einer Arbeit von Greenwood und Cobb²³⁾.

Danach besteht die Grenzfläche „Koks-Gas“ aus zwei Arten von räumlichen Gebilden, einmal den Zellen, jenen großen, makroskopischen Blasen, und weiterhin den sehr feinen Poren, welche die Zellwände durchsetzen und mikroskopisch klein sind. Herbst²⁴⁾ hat in einer nach teilweisem Abschluß dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung diese Poren bei den Adsorptionskohlen „Ultraporen“ genannt. Was die Messung der bisher als „Porosität“ bezeichneten Größe anbetrifft, so haben Bunte und Fitz (l. c.) bereits auf einen Irrtum hingewiesen, der bisher bei der Messung dieser sogenannten Porosität begangen worden ist: Die Messung, die zur Bestimmung der Porosität vorgenommen wird, ist die Feststellung des Porenvolumens über den Weg der Bestimmung von wirklicher und scheinbarer Dichte; dabei ist keine Rücksicht genommen auf die Dicke der Wände, durch welche die Poren hindurchgehen, und auf die Verschiedenheit der Porenquerschnitte.

Eine bessere Methode zur Bestimmung der relativen Durchschnittsgröße der Poren haben Bardenheuer und Thanhäuser (l. c.) angegeben; sie bestimmen die sogenannte „Gasdurchlässigkeit“ in einem Kokszyylinder:

dadurch, daß sie die Druckänderung messen, die beim Durchgang von Gas vor und hinter dem gasdicht ummantelten Kokszyylinder beobachtet werden kann; man erhält dadurch ein Hilfsmaß für die Ultraporen, in dem sich allerdings mehrere Größen, und zwar die in der Raumeinheit von Koks enthaltene Zahl, sowie Form und Querschnitt der Poren auswirken. Diese Methode gibt aber trotzdem genügende Unterschiede, und deshalb wurde sie in abgeänderter Form benutzt, und zwar, wie unten noch genauer dargelegt wird, als Adsorptionsgeschwindigkeit zur Feststellung der relativen Grenzflächengestaltung.

²³⁾ Greenwood u. Cobb, Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 181 [1922].

²⁴⁾ Herbst, Kolloidchem. Beih. 1925, S. 1.

Wie oben gesagt, gibt die Gasdurchlässigkeit eine Maßzahl, in der sich Zahl, Form und Querschnitt der in der Raumeinheit von Koks enthaltenen Poren gleichzeitig auswirken, durch die aber die einzelnen Größen (Zahl oder Form oder Querschnitt) nicht ermittelt werden können. Die Aufgabe, diese Größen entweder konstant zu halten oder die Änderungen einer einzelnen Größe zu erfassen, z. B. Porenquerschnitt, ließ sich nun so lösen, daß diese Eigenschaft zur Abhängigen von den Herstellungsbedingungen der Kokse in Reihen bei stetiger Änderung der Garungstemperatur, bei konstanter Verkokungsgeschwindigkeit gemacht wurde.

Dieser Gedanke ist so in die Tat umgesetzt, daß das Verkokungsmaterial bei gleichem Temperaturanstieg (100°/10 Min.) verkocht wurde und die Herstellungsbedingungen nur so variiert wurden, daß ein Koksreihenglied bei 600°, die nächsten bei je 100° höherer Garungsendtemperatur hergestellt wurden, so daß jeder Koks das nächsthöhere Glied einer Entwicklungsreihe vom vorhergehenden ist. Je höher mit der Temperatur gegangen wurde, desto kürzer wurde die Ausstehzeit gewählt, um eventuelle Graphitbildung zu vermeiden; das ist so durchgeführt, daß die gesamte Verkokungsdauer stets nur 2½ Stunden betragen hat.

Die vom Koks adsorbierten Mengen an Adsorptiv sind dann ein relatives Maß für die Menge der bei einer bestimmten, bei allen Versuchen gleichzuhaltenden Korngröße, direkt oder indirekt erreichbaren aktiven Kohlenstoffmoleküle. Die Oberflächengestaltung spielt dabei insofern eine Rolle, als Verschiedenheiten durch die dadurch bedingte Diffusion, verbunden mit längerer Adsorptionszeit, mehr oder weniger stark in Erscheinung treten; so sind z. B., wenn große Grenzflächenteile leicht zugänglich sind, die affinen Kohlenstoffteilchen in verhältnismäßig kurzer Zeit erreichbar, d. h. die Adsorptionszeit ist kurz, oder mit anderen Worten: die Adsorptionsmenge gibt die relative Menge des an der Grenzfläche liegenden amorphen Kohlenstoffs an; die Adsorptionsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Oberflächengestaltung, und zwar hauptsächlich für die Ultraporosität. Die Adsorptionsgeschwindigkeit entspricht der oben besprochenen Gasdurchlässigkeit.

[A. 322.]

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Beiträge zur Oxydation der organischen Farbstoffe und der Cellulose unter Einwirkung des Lichtes.

Von Prof. Dr. W. SCHARWIN und Dipl.-Ing. A. PAKSCHWER.

Laboratorium für Farbstoffe der Technischen Hochschule zu Moskau.

(Eingeg. 18. Dezember 1926.)

Schon vor Beginn des Krieges wurden von einem von uns (Scharwin) unter Mitarbeit von P. Markoff Experimente angestellt zur Untersuchung der Änderungen an organischen Farbstoffen, welche unter Einwirkung von Licht in verschiedenen Gasen, und zwar in Sauerstoff, Stickoxyd, Stickoxydul, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff auftreten. Ausfärbungen auf Baumwolle oder Papier (lufttrocken oder bei 105° getrocknet) wurden in Glaskröpfchen gebracht, die letzteren mit dem betreffenden Gas (trocken oder befeuchtet) gefüllt, zugeschmolzen und dem Sonnenlichte oder dem Lichte einer Quecksilberquarzlampe ausgesetzt, wobei desgleichen Muster unter denselben Verhältnissen in der Dunkelheit zur Kontrolle aufbewahrt wurden. Das Ausbleichen wurde stets in Sauerstoff und in sauerstoffhaltigen Gasen beobachtet, wobei die Geschwindigkeit

des Ausbleichens ungefähr in dem Verhältnis abnahm, in welchem die Gase oben genannt sind. In trockenem Stickstoff entfärbten sich die Muster überhaupt nicht. Dasselbe war meistenteils der Fall auch in Wasserstoff, obwohl in Einzelfällen dort sehr starke Änderungen beobachtet wurden; so z. B. entfärbte sich das Berlinerblau in Wasserstoff beinahe vollständig, das Anilinschwarz erhielt einen grünlichen Ton, einige Kupenfarbstoffe wurden heller, das gelbe Chinondiakridon vertiefe seine Farbe wesentlich, in ein violettblaues Tetrahydroprodukt übergehend, usw. Doch die unter Einwirkung des Lichtes in dieser Weise in Wasserstoff geänderten Ausfärbungen erhielten gewöhnlich unter Einwirkung von oxydierenden Mitteln oder sogar, nur der feuchten Luft ausgesetzt, wieder ihre ursprüngliche Farbe zurück: so kehrte bei dem im Wasserstoff ent-