

Diesem Buch stellte er bald ein ähnliches zur Seite, eine handbuchmäßige Übersicht über das „Leitvermögen“.

Aber außer diesen originalen Untersuchungen — zu denen noch viele einzelne aus anderen Gebieten hinzukommen — hat Walden sich noch in ungewöhnlich großen Maße auf den verschiedensten Gebieten und Grenzgebieten der Chemie schriftstellerisch betätigt — auch hierin *Wilhelm Ostwalds* eigentlichster Schüler. Um zahlreiche Monographien, Übersetzungen wertvoller Werke und populäre Darstellungen hat er unsere und auch die russische Literatur bereichert. Er hat Werke von *Ostwald* und *van 't Hoff* ins Russische übersetzt und in deutscher Sprache eine Biographie von *Pasteur* geschrieben. Geschichtliche und biographische Studien, wie sie heute der wieder neu erwachte Sinn für geschichtliches Werden und Vergehen und der so hart gewordene Kampf um persönliche Lebensgestaltung jedem nahelegen, hat Walden wohl sein Leben lang betrieben.

Walden stammt von der äußersten Grenze des deutschen Kulturreises — er ist in Livland geboren —, wo zu aller Zeit in jeder Persönlichkeit, die die Kraft zu eigenem Gepräge hat, aus der Spannung durch das allgemeine Bedrohtsein und durch die gesteigerte Verantwortung des einzelnen gerade die nationalen Züge einer Kultur sich stark und besonders rein ausprägen. *Wilhelm Ostwald*, *Adolf Harnack*, *Paul Walden* sind Namen aus einer zahlenmäßig sehr schwachen Bevölkerungsgruppe. Und wer gerade daher stammend heute

das siebzigste Lebensjahr überschreitet, der hat sehr viel gesehen. Das ergibt jene Biographie von Odessa bis München und Leipzig, mit vorübergehendem Wirken in Moskau und Petersburg, und — nach dem Zusammenbruch des alten Rußland — einer Stelle ruhiger Forschungsarbeit in Rostock.

Vor mehr als hundert Jahren, zur Zeit des Wiener Kongresses, war es eine oft ausgesprochene Meinung, daß eigentlich niemand mehr die „douceur de la vie“ gekannt habe, der nicht schon vor 1789 gelebt habe. Paul Walden, Wirklicher Staatsrat und Kaiserlich russische Exzellenz, hat in seinen jüngeren Jahren noch eine Unbeschwertheit des Lebens und einen Glanz um seine Höhen gekannt, den die heute ganz Jungen sich kaum mehr lebendig vergegenwärtigen können. Und wieviel ihm persönlich von der Gewandtheit verfeinerter Lebensformen im leicht verbindlichen wie im ernsthaften Einsatz zu eigen geworden ist, hat oft auch ein sehr weiter Kreis seiner Fachgenossen erfahren dürfen, wenn er den geregelten Formen beruflicher Geselligkeit in seinen Begrüßungsansprachen und Tischreden Anmut und Frische ursprünglichen Ausdrucks zu geben verstand. Und wenn er heute nach den großen Wandlungen in einer von Nöten und Erwartungen aufs äußerste gespannten Zeit aus einem engeren Kreise persönlichen Wirkens um sich blickt und voraus, so möchten wir ihm wünschen, daß er es wenn auch vielleicht bedrängteren Herzens doch heitere Geistes tue.

P. Günther, Berlin. [A. 75.]

## Über den Einfluß der Korngröße auf die Oxydation und Selbstentzündung von Steinkohlen.

Von Dr. KURT PETERS und Dr. WALTER PICKER,

(Eingeg. 27. Mai 1933)

(Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Münheim/Ruhr.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Würzburg am 8. Juni 1933 von Dr. Walter Picker.

Es ist schon lange bekannt, daß Kohlen an der Luft oxydiert werden (1). Kokskohlen ändern schon bei längerem Lagern an der Luft ihre Eigenschaften (2). In zahlreichen eingehenden Untersuchungen ist von verschiedenen Autoren (3) festgestellt worden, daß diese Oxydationsvorgänge bei höherer Temperatur bedeutend schneller verlaufen, und daß Kokskohlen ihr Back- und Blähvermögen völlig verlieren. Die meisten Steinkohlen erfahren dabei eine Gewichtszunahme von einigen Prozenten und erleiden beträchtliche Heizwertverminderungen (4). Die Oxydation der Kohlen vollzieht sich naturgemäß um so schneller, je feinkörniger die Kohle ist (5), und damit steht auch die Tatsache im Zusammenhang, daß die Selbstentzündlichkeit der Kohlen mit abnehmender Korngröße zunimmt (6).

Daraus folgt, daß Untersuchungsergebnisse nur dann vergleichbar sind, wenn sie mit gleichen Korngrößen ausgeführt sind. Trotz dieser lange bekannten Tatsachen werden heute noch häufig bei Untersuchungen von Steinkohlen nur unbestimmte Angaben über die Kornfeinheit der verwendeten Proben gemacht. In allen Fällen aber, in denen bei Arbeitsvorschriften Näheres über die angewandten Korngrößen gesagt wird, handelt es sich entweder um übliche Siebfaktionen mit Teilchengrößen zwischen 1 mm und etwa 0,05 mm oder um Proben, die so fein gepulvert sind, daß sie restlos ein bestimmtes Sieb, z. B. ein solches mit 100 Maschen pro cm<sup>2</sup>, passieren. Solche Proben enthalten natürlich stets einen nicht näher definierbaren Anteil an feinstem Staub, der besonders reaktionsfähig ist.

Von Franz Fischer, K. Peters und W. Cremer wurde beobachtet, daß Steinkohlen beim Übergang zu feineren

Pulvern, als sie durch Sieben mit den feinsten Metallgeweben hergestellt werden können, nämlich, wenn die mittlere Korngröße etwa 0,001 mm beträgt, eine sprunghaft Änderung in ihrem Verhalten bei der Extraktion und Verschmelzung erleiden. Diese Tatsache ließ vermuten daß diese Erhöhung der Reaktionsfähigkeit auch auf analytischen Untersuchungen von Steinkohlen eine nößere Rolle spielen kann, als bisher allgemein angenommen worden ist (7).

Um einige Anhaltspunkte dafür zu bekommen, bei welchen analytischen Methoden die Ergebnisse durch die Korngröße stark beeinflußt werden, wurden mit  $\mu$ -Kohlen und größeren Kohlepulvern zunächst Vergleichsversuche über Oxydation und Selbstentzündlichkeit ausgeführt, über die im folgenden berichtet wird.

Die Untersuchungen wurden mit einer Fettkohle der Zeche Matthias Stinnes (Flöz 16) durchgeführt, und zwar mit Korngrößen von etwa 0,6 mm = 600  $\mu$  bis herab zu 0,001 mm = 1  $\mu$ . Unter „ $\mu$ -Kohle“ ist nach Franz Fischer, K. Peters und W. Cremer eine Kohle zu verstehen, die eine durchschnittliche Korngröße von 1  $\mu$  hat, auch viel kleinere Teilchen und geringe Mengen von Kohleteilchen bis zu 10  $\mu$  Durchmesser enthält. Dieser Feinheitsgrad wurde durch Mahlen der Kohlenprobe in der von Franz Fischer, K. Peters und A. Warnecke (8) angegebenen Vakuumkugelmühle erreicht.

Neben Durchschnittsproben der sogenannten Streifenkohle, die nach makroskopischem Befund etwa 75% Glanzkohle, 25% Mattkohle und weniger als 1% Faserkohle enthält, wurden auch Konzentrate der einzelnen Gefügebestandteile (Glanz-, Matt- und Faserkohle), die durch sorgfältiges Ausklauben gewonnen wurden und 80 bis 90% von dem betreffenden Gefügebestandteil enthielten, untersucht.

**Heizwert- und Gewichtsveränderung von Ruhrfettkohle durch Oxydation mit Luft bei Zimmertemperatur und bei 110°.**

Obwohl die Methode des „Trocknens“ von Brennstoffen im Trockenschrank bei 105 bis 110° zum Zweck der Bestimmung oder Entfernung der Feuchtigkeit schon mehrfach als unbrauchbar abgelehnt worden ist (9), wird diese Arbeitsweise noch vielfach angewandt. Aus den eingangs erwähnten Arbeiten über Kohlenoxydation ist schon zu entnehmen, daß Kohlen z. B. im Trockenschrank bei 110° nicht nur „getrocknet“, sondern auch oxydiert werden, worauf schon von anderer Seite hingewiesen worden ist. Terres und Kronacher (10) haben z. B. gezeigt, daß die als „Trockenverlust“ bestimmten Feuchtigkeitswerte stets zu niedrig ausfallen, und daß Oxydationsvorgänge dabei neben Adsorptions- und Zersetzungsvorgängen von Einfluß sind. Es war anzunehmen, daß bei Verwendung von  $\mu$ -Kohlen, infolge ihrer großen Reaktionsfähigkeit, diese Vorgänge besonders deutlich in Erscheinung treten müssen. Bei Vorversuchen zeigte sich schon, daß  $\mu$ -Kohlen sich im Trockenschrank viel schneller verändern als gröbere Kohlenproben (13). Sie erfahren nur in den ersten Stunden eine Gewichtsabnahme, dann aber durch Oxydation eine beträchtliche Gewichtszunahme, wobei gleichzeitig der Heizwert stark verringert wird.

Die folgende Versuchsreihe mit  $\mu$ -Kohle und 34-Maschen-Kohle hatte den Zweck, diese Veränderungen, welche die Kohlen im Trockenschrank bei 110° erleiden, näher zu studieren und quantitative Aussagen darüber zu machen, wie groß der Einfluß der Kornfeinheit bei den stattfindenden Oxydationsvorgängen ist.

Je 15 g grob gepulverte und  $\mu$ -feine Streifenkohle wurden bei Zimmertemperatur und bei 110° der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Die grob gepulverte Kohle wurde durch abwechselndes Zerstoßen in der Porzellanreibschale und Absieben hergestellt, und zwar wurden die angewandten Proben so weit zerkleinert, daß auf dem „34-Maschen-Sieb“ kein Rückstand blieb. Dieses Sieb hat 34 Maschen je lfd. Zoll, das sind 182 Maschen je  $\text{cm}^2$ , die maximale Korngröße beträgt etwa 0,5 bis 0,6 mm = 500 bis 600  $\mu$ . Das entspricht einer Körnung, wie sie häufig für Kohlenuntersuchungen angewandt worden ist. Die Heizwertbestimmungen wurden in einer calorimetrischen Bombe aus Kruppschem V2A-Stahl ausgeführt und sind unter Anbringung der üblichen Korrekturen für Schwefel und Stickstoff als obere Heizwerte angegeben (11). Eine Korrektur für den Feuchtigkeitsgehalt der Kohle wurde nicht angebracht.

Zahlentafel 1.

Heizwerte von oxydierter Fettkohle, bezogen auf ursprüngliche (nicht oxydierte) Kohle.

Temp. °C	Oxydations- dauer in Tagen	Korngröße 1 - 500 $\mu$		$\mu$ -Kohle	
		Heiz- wert WE/g	% des ursprüngl. Heizwertes	Heiz- wert WE/g	% des ursprüngl. Heizwertes
—	0	8475	100,0	8400	100,0
20	41	8585	101,3	8414	100,2
110	41	7474	88,2	7200	85,7

Die Ergebnisse sind in den Zahlentafeln 1 und 2 und in Abb. 1 dargestellt. Alle angegebenen Heizwerte stellen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen dar. Die Fehlergrenze beträgt durchschnittlich  $\pm 0,5\%$ .

Aus diesen Tabellen ist zunächst zu entnehmen, daß die Heizwertverminderung und die Gewichtszunahme durch Oxydation bei 110° sowohl bei der 34-Maschen-Kohle als auch bei der  $\mu$ -Kohle sehr erheblich ist. Die bei Zimmertemperatur beobachteten Gewichtsveränderungen der Kohlen sind gering, aber innerhalb dieser Grenzen starken Schwankungen unterworfen, wie besonders aus den nach 31 und 38 Tagen gemachten

Zahlentafel 2.  
Gewichtszunahme von Ruhrfettkohle während der Oxydation bei 20° und bei 110°.

Tage	Grob gepulverte Kohle 34-Maschen-Sieb				$\mu$ -Kohle			
	20°		110°		20°		110°	
	a	b	a	b	a	b	a	b
0	15,497	0,00	17,719	0,00	12,438	0,00	13,040	0,00
2	15,485	-0,08	17,777	0,33	12,470	0,26	13,285	1,87
4	15,499	-0,05	17,890	0,97	12,478	0,32	13,364	2,48
6	15,487	-0,06	17,936	1,28	12,476	0,31	13,406	2,80
9	15,478	-0,12	18,002	1,60	12,480	0,34	13,453	3,15
11	15,497	0,00	18,043	1,84	12,503	0,53	13,479	3,35
13	15,509	0,08	18,081	2,04	12,516	0,63	13,516	3,64
16	15,500	0,02	18,140	2,38	12,523	0,69	13,560	3,98
19	15,505	0,05	18,180	2,40	12,524	0,70	13,582	4,15
31	15,557	0,39	18,332	3,47	12,575	1,11	13,692	5,00
34	15,531	0,22	18,370	3,68	12,555	0,94	13,724	5,23
38	15,536	0,25	18,400	3,85	12,561	1,00	13,762	5,54
41	15,501	0,03	18,426	4,00	12,534	0,77	13,762	5,54

a) Kohlegewicht in g — b) Gewichtszunahme in %

Wägungen hervorgeht. Diese Abweichungen sind bei  $\mu$ -Kohle und grobkörniger Kohle vorhanden und zeigen deutlich, daß Schwankungen der Temperatur und Luftfeuchtigkeit Gewichtsänderungen der Kohle hervorrufen.

Die  $\mu$ -Kohle nimmt, wie erwartet, viel schneller und stärker an Gewicht zu als die 34-Maschen-Kohle. Die Gewichtszunahme ist aber auch bei dieser beträchtlich, was z. T. darauf zurückzuführen ist, daß diese ge-

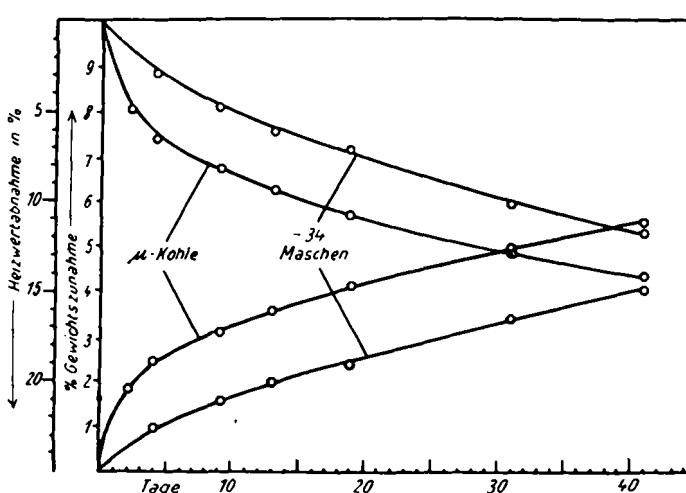


Abb. 1. Änderung des Gewichts und des Heizwertes von -34-Maschen- und von  $\mu$ -Kohle bei der Oxydation im Trockenschrank (Temperatur 110°).

pulverte Kohle neben den größeren Teilchen auch viel feinsten Staub enthält. Eine roh pulverisierte und dann oxydierte oder „getrocknete“ Kohlenprobe kann demnach nie gleichmäßig sein, sondern sie besteht aus einem Gemisch stark oxydierter kleiner Teilchen und relativ wenig und nur oberflächlich oxydierter größerer Körner.

In welchem Maße die einzelnen Korngrößen zwischen 500  $\mu$  und 1  $\mu$  bei einem solchen Kohlenpulver für die Gewichtszunahme des Mischpulvers verantwortlich zu machen sind, ist noch nicht quantitativ ermittelt worden. Aus den Versuchen geht aber hervor, daß Kohlenpulver von etwa 600  $\mu$ , die keine feineren Teilchen enthalten, im Trockenschrank bei 110° in etwa einer Stunde nur sehr wenig verändert werden. Als Methode zur Feuchtigkeitsbestimmung in Steinkohlen ist das Erwärmen auf 110° an der Luft auch bei größeren Kornklassen nicht brauchbar, weil entsprechend der langsameren Oxydation auch die Wasserausgabe beim

„Trocknen“ langsamer erfolgt. Die durch Oxydation bei Zimmertemperatur beobachteten Heizwertänderungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die Heizwertverminderung und die Gewichtsvermehrung zeigen einen ganz ähnlichen Verlauf. (Abb. 1.) Die beiden Heizwertkurven, von denen nur die Anfangs- und Endpunkte bestimmt wurden, sind in Anlehnung an die im nächsten Abschnitt mitgeteilten gemessenen Heizwerte konstruiert. Der prozentische Abfall im Heizwert beträgt das Zweie- bis Dreifache der Prozente der Gewichtszunahme. Man sieht aus dem Kurvenverlauf, daß die Gewichtszunahme und Heizwertabnahme durch Oxydation weder bei der grobkörnigen Kohle noch bei der  $\mu$ -Kohle nach 40 Tagen beendet ist. Die Oxydationskurve der  $\mu$ -Kohle scheint aber auch einem höheren Grenzwert zuzustreben als die Kurve der 34-Maschen-Kohle, was darauf schließen läßt, daß es praktisch nicht möglich ist, grobkörnige Steinkohlen bei  $110^\circ$  in der gleichen Weise zu oxydieren wie  $\mu$ -Kohlen. Eine gleichmäßige Oxydation von Steinkohlen mit Luft ist danach nur durchführbar, wenn sie vorher bis zur  $\mu$ -Feinheit vermahlen werden. Gröbere Kohlenkörner werden zunächst nur oberflächlich oxydiert. Da verschiedene Steinkohlen sehr verschiedene Festigkeit und Gasdurchlässigkeit aufweisen, wird die Dicke der oxydierenden Oberflächenschicht bei körnigen Kohlen von Fall zu Fall verschieden sein, und die bei Versuchen mit grobkörnigen Kohlen erhaltenen Resultate geben infolgedessen zwar die relative Oxydierbarkeit der betreffenden Kohlepulver, nicht aber die wirkliche Oxydierbarkeit der Kohlensubstanzen wieder.

#### Über die Oxydation von Mattkohle und Glanzkohle aus Fettkohle.

Aus den besprochenen Versuchen ergibt sich, daß Oxydationsversuche mit verschiedenen Kohlen oder ihren Gefügebestandteilen nur bei Anwendung von  $\mu$ -Kohlen vergleichbare Werte ergeben können, weil bei diesen die Fehlerquellen ausgeschaltet sind, welche durch die verschiedenen mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Kohlen bedingt sind. Zur Orientierung darüber, wie groß die Unterschiede in der Oxydierbarkeit verschiedener Gefügebestandteile einer Kohle sein können, wurden die folgenden Versuche mit ausgeklaubter Glanz- und Mattkohle der Zeche Matthias Stinnes ausgeführt.

Je 7 g Glanz- und Mattkohle, die in der Vakuumkugelmühle (8) gemahlen und wie alle in dieser Arbeit verwendeten Kohlenproben zum Schutze gegen Oxydation oder sonstige Veränderung an der Luft in Glasflaschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen aufbewahrt worden waren, wurden in einer Kristallisierschale im elektrischen Trockenschrank bei  $110^\circ$  an der Luft oxydiert. Im Laufe von sechs Wochen wurde alle zwei bis drei Tage das Gewicht der Kohlen auf der analytischen

Zahlentafel 3.

Heizwerte oxydierter Glanzkohle und Mattkohle, bezogen auf ursprüngliche (nicht oxydierte) Kohle.

Oxydationsdauer bei $110^\circ$ in Tagen	$\mu$ -Glanzkohle		$\mu$ -Mattkohle	
	Heizwert in WE/g	%	Heizwert in WE/g	%
0	8437	100,0	8300	100,0
1,6	7775	92,0	7905	93,3
13,3	6870	81,5	7110	85,9
22,3	6740	79,8	6985	83,3
42,0	6650	78,9	6910	83,2

Zahlentafel 4.

Gewichtszunahme der Gefügebestandteile während der Oxydation im Trockenschrank, bezogen auf nicht oxydierte Kohle.

Oxydationsdauer in Tagen	Gewichtszunahme in % bei $\mu$ -Glanzkohle	Gewichtszunahme in % bei $\mu$ -Mattkohle
0*)	0,00	0,00
0,6	1,20	0,80
1	1,60	1,20
1,6*)	2,30	1,80
2,3	2,70	2,10
4,4	4,20	3,30
8,4	5,20	4,00
11,3	5,85	4,70
13,3*)	5,70	4,75
15,3	6,10	5,00
17,3	6,10	4,97
20,3	6,20	5,10
22,3*)	6,40	5,25
24,0	6,90	5,80
27,0	6,80	5,70
30,2	6,80	5,80
42,0*)	7,20	6,05

\*) Nach diesen Zeitabschnitten wurden Heizwertbestimmungen ausgeführt.

Waage bestimmt, und fünfmal wurden Proben von etwa 0,7 g zur Bestimmung der Heizwerte entnommen. Die Ergebnisse sind in den Zahlentafeln 3 und 4 und in Abb. 2 wiedergegeben.

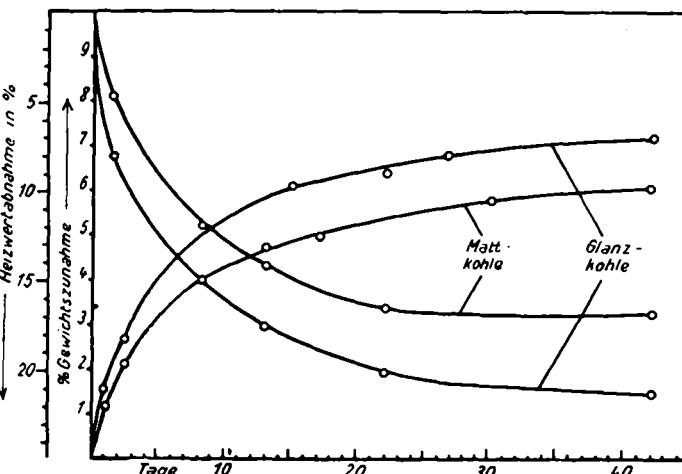


Abb. 2. Änderung des Gewichts und des Heizwertes von  $\mu$ -Glanz- und  $\mu$ -Matt-Kohle bei der Oxydation im Trockenschrank (Temperatur  $110^\circ$ ).

Man sieht aus diesen Zahlen, daß beide untersuchten Gefügebestandteile an der Luft bei  $110^\circ$  ebenso wie die oben erwähnte Streifenkohle beträchtliche Mengen Sauerstoff aufnehmen. Dabei erfahren die Kohlen starke Gewichtszunahmen, die nach 4 Tagen etwa 3 bis 4 Gew.-%, nach 40 Tagen etwa 6—7% betragen. In Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen an englischen Kohlen (12) zeigte sich, daß Glanzkohle schneller und mehr Sauerstoff aufnimmt als Mattkohle. Wie aus diesem Zahlenmaterial auch hervorgeht, überwiegt die Oxydation bei diesem Prozeß so stark, daß demgegenüber der Vorgang des „Trocknens“ in den Hintergrund tritt (13) und daß auch die von Terres (10) als Nebenreaktionen angenommenen Adsorptions- und Zersetzungsvorgänge nur untergeordnete Bedeutung haben können.

Entsprechend der starken Gewichtsvermehrung sinkt bei der Oxydation der Heizwert der Gefügebestandteile. Der Abfall des Heizwertes, bezogen auf den Heizwert der ursprünglichen nicht oxydierten Kohle, erreicht bei Glanzkohle in 42 Tagen 21%, bei Mattkohle 17%. Während der ganzen Versuchsdauer ist der Wert des in Prozent ausgedrückten Heizwertverlustes immer etwa zwei- bis dreimal so groß wie die prozentuale Gewichts-

zunahme der Kohle. Die in Heizwertabnahme und Gewichtszunahme zum Ausdruck kommende Oxydation geht zu Beginn schneller vor sich als im weiteren Verlauf. Sie ist auch nach Wochen noch nicht beendet, wie aus den Kurven deutlich zu ersehen ist. Die gemessenen Gewichtszunahmen stellen Minimalwerte dar, weil während der Behandlung im Trockenschrank nicht nur Sauerstoff aufgenommen, sondern auch etwas Kohlendioxyd abgegeben wird. Die angegebenen Zahlen sind noch um den anfänglichen „Trockenverlust“ zu erhöhen, der bei vorliegender Untersuchung nicht berücksichtigt worden ist. Bei einem angenommenen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 3% würden sich die in der Tabelle 2 angegebenen Endwerte entsprechend auf 9 bis 10 bzw. 8 bis 9% Gewichtszunahme der trockenen Kohle erhöhen.

#### Einfluß der Korngröße bei Heizwertbestimmungen.

Da es bei Siebanalysen und ebenso bei der Herstellung von Kornklassen von Kohlen nach den üblichen Methoden unvermeidlich ist, daß die Kohlenpulver längere Zeit mit Luft in Berührung sind, erschien es wünschenswert zu untersuchen, ob sehr feinkörnige Kohle dabei durch Oxydation Veränderungen erfährt, durch welche die Resultate anschließender Analysen beeinflußt werden können. Da die Oxydation der Kohlen besonders stark in der Veränderung des Heizwertes zum Ausdruck kommt, wurde diese zur Prüfung herangezogen. Bei Heizwertbestimmungen in der calorimetrischen Bombe ist es unvermeidlich, daß der zu untersuchende Brennstoff vor der Entzündung eine gewisse Zeit mit komprimiertem Sauerstoff in Berührung ist, und deshalb wurde geprüft, ob die Kohle dadurch eine Veränderung erfährt, die vielleicht für gefundene Schwankungen der Heizwerte verantwortlich zu machen ist. Die calorimetrische Bombe wurde zu diesem Zweck in normaler Weise mit  $\mu$ -Kohle beschickt und diese vor der Verbrennung 16 h mit dem komprimierten Sauerstoff in Berührung gelassen. Eine wesentliche Veränderung des Heizwertes konnte nicht festgestellt werden, womit es erwiesen erscheint, daß auch bei hohem Sauerstoffdruck die in einigen Stunden stattfindende Oxydation der Kohle bei Zimmertemperatur belanglos ist.

Die Heizwerte wurden wie üblich in der calorimetrischen Bombe bestimmt. Wurde die Kohle als Pulver verbrannt, so wurde sie in ein Quarzsäckchen gefüllt und der Zünddraht durch das Pulver geführt. Bei der Verbrennung von  $\mu$ -Kohle ergaben sich zunächst Schwierigkeiten. Die feine Kohle reagierte so heftig mit dem Sauerstoff, daß ein Teil der Kohle aus dem Quarzsäckchen herausgeschleudert wurde, in das auf dem Boden der Bombe befindliche Wasser fiel und so der Verbrennung entzogen wurde. Diese Schwierigkeit wurde dadurch beseitigt, daß der Zünddraht zu einer feinen Spitze gebogen wurde, die die Kohle gerade eben berührte. Bei Anwendung dieser „Punktzündung“ verbrannte die  $\mu$ -Kohle einwandfrei. Bei Verwendung der Kohle in Tablettenform (mit einem Druck von etwa 15 000 kg/cm<sup>2</sup> gepreßt) trat diese Schwierigkeit nicht auf. Die Ergebnisse sind Zahlentafel 5 mitgeteilt.

Zahlentafel 5.

	Einzelwerte		Durchschnitt	
	WE/g	%*)	WE/g	%*)
34-Maschen-Pulver . .	8485	+ 0,12	8475	± 0,0
	8465	- 0,12		
$\mu$ -Kohlen-Pulver . .	8396	- 0,93	8402	- 0,9
	8407	- 0,80		
34-Maschen-Tablette . .	8486	+ 0,01	8503	+ 0,25
	8520	+ 0,53		
$\mu$ -Kohlen-Tablette . .	8425	- 0,59	8471	- 0,05
	8516	+ 0,48		

\*) In diesen Spalten sind die Schwankungen, bezogen auf den Heizwert der 34-Maschen-Kohle in Pulverform, in Prozenten angegeben.

Für die praktische Heizwertbestimmung von Steinkohlen ergibt sich aus diesen Zahlen, daß es innerhalb weiter Grenzen gleichgültig ist, wie fein die Probe gepulvert wird, und daß auch die beim Sieben der Kohlenpulver zweifellos stattfindende geringe Oxydation bei Steinkohlen praktisch vernachlässigt werden kann.

#### Einfluß der Korngröße auf die Selbstentzündlichkeit einer Ruhrfettkohle und ihrer Gefügebestandteile.

Die Selbstentzündlichkeit einer Kohle ist durch eine physikalische Konstante nicht definierbar, da je nach der angewandten Untersuchungsmethode sehr verschiedene Werte gefunden werden. Der sogenannte „Selbstentzündungspunkt“ von Kohlen hat aber als Vergleichsgröße für die Praxis große Bedeutung, und es hat deshalb nicht an Bemühungen gefehlt, Methoden auszuarbeiten, die zuverlässig vergleichbare Werte ergeben. Aus neuerer Zeit sind hier vor allem die Arbeiten von Kreulen zu nennen (14), der einen Apparat zur Prüfung der Selbstentzündlichkeit konstruiert und den Einfluß verschiedener Arbeitsbedingungen studiert hat. Er hat u. a. auch festgestellt, daß der Selbstentzündungspunkt der Kohlen bei feinerem Korn niedriger liegt als bei groberer Körnung. Die verwendeten Kornklassen waren bei diesen Versuchen durch Mahlen der Kohle, Brikettieren und Zerschlagen der Briketts gewonnen worden. Die so erhaltenen Resultate sind nun zwar untereinander vergleichbar, sie gestatten aber keinen Vergleich mit Kornklassen üblicher Feinkohlen.

Der Zweck der folgenden Versuchsreihen war ein dreifacher. Erstens sollte festgestellt werden, wie groß der Unterschied in der Selbstentzündlichkeit bei den durch Zerstoßen und Aussieben gewonnenen Kornklassen einer Kohle ist. Zweitens war zu prüfen, wie weit der Selbstentzündungspunkt der Kohlen weiter erniedrigt wird, wenn außer den durch übliche Siebgewebe herstellbaren Kornklassen auch die feinsten Körnungen bis zur  $\mu$ -Kohle in die Untersuchung einbezogen werden. Drittens sollte geprüft werden, welche Unterschiede bei den Kornklassen der Gefügebestandteile einer Kohle vorhanden sind.

Die Versuche wurden in einem Aluminiumapparat ausgeführt, der dem von Kreulen (14) beschriebenen nachgebildet war. Zu jedem Versuch wurden 5 g Kohle eingefüllt. Dann wurde während etwa 30 min im CO<sub>2</sub>-Strom (ungefähr 5 l/h) so weit erhitzt, daß die Manteltemperatur 120° und die Kohletemperatur 116° betrug, wobei die gesamte Feuchtigkeit ausgetrieben wurde. Dann wurde unter Sauerstoffdurchleiten (5 l O<sub>2</sub>/h) die Manteltemperatur um 1° in der Minute gesteigert und jede Minute die Kohletemperatur aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in der Zahlentafel 6 und in den Abbildungen 3 bis 5 wiedergegeben.

Zahlentafel 6.  
Selbstentzündlichkeit der Gefügebestandteile von Ruhrfettkohle.

	Korngröße in $\mu$	Gleiche Temp.v. Kohle u. Mantel	Initial-temp.	Aufz. flüss. Ze's. Prod.	Entzündungs-temp.	Zeit bis zur Entzündung (Minuten)
Glanz-Kohle	1 = 300—600	162°	192°	200°	>2500	>68
	2 = 75—150	145°	171°	183°	2500	68
	3 = 52—75	146°	166°	178°	2200	54
	4 = 36—52	145°	163°	171°	2050	49
	5 = 0—36	140°	162°		1950	47
	$\mu$ = 0—1	126°	145°	157°	1800	30
Matt-Kohle	1 = 300—600	154°	182°	193°	2550	81
	2 = 75—150	145°	180°	185°	2150	71
	3 = 52—75	145°	167°	172°	2050	53
	$\mu$ = 0—1	124°	143°	159°	1850	34
Faser-Kohle	1 = 300—600	150°	188°	194°	2500	94
	$\mu$ = 0—1	125°	149°	160°	2000	44

Zunächst konnte die schon von *Kreulen* (10) angegebene Tatsache bestätigt werden, daß die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen ohne Einfluß auf die Temperaturkurve ist. Die in Abb. 3 wiedergegebenen Kurven stammen von Versuchen, die teils mit 10, teils mit 5 l O<sub>2</sub>/h durchgeführt wurden. Wie man sieht, sind die erhaltenen Kurven für die einzelnen Kohleproben gut zu wiederholen. Der Verlauf der Kurven für 34-Maschen- und  $\mu$ -Streifenkohle entspricht vollkommen den Ergebnissen, wie sie für die Kornklassen der einzelnen Gefügebestandteile gefunden wurden, deren Kurven in Abb. 4 zusammengestellt sind. In Abb. 5 und Zahlentafel 6 sind alle Werte eingetragen, welche bei jeder Einzelbestimmung die einzelnen Stufen des Selbstentzündungsvorganges charakterisieren, und zwar: a) gleiche Temperatur von Kohle und Mantel, b) die „Initialtemperatur“ nach *Kreulen* (14), das ist die

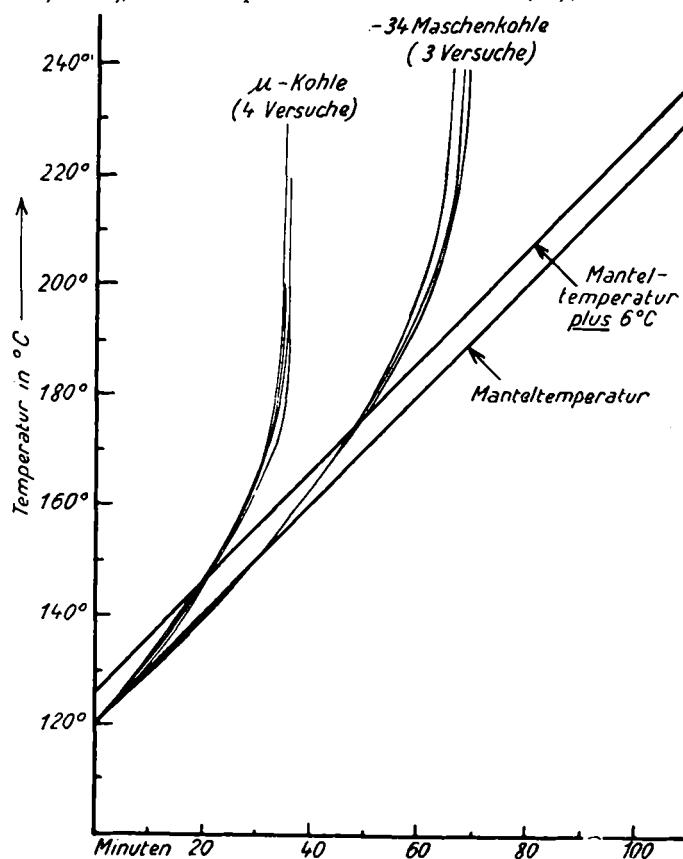


Abb. 3. Temperatursteigerung von -34-Maschen- und von  $\mu$ -Kohle beim Erhitzen im Sauerstoffstrom im Kreulenschen Apparat zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit.

Temperatur, bei der sich im Diagramm die Kohletemperaturkurve mit der um 6° erhöhten Manteltemperaturkurve schneidet, c) die Kohletemperatur beim ersten Auftreten von flüssigen Zersetzungprodukten, die sich im Gasableitungsrohr deutlich sichtbar niederschlagen, d) die Kohletemperatur bei beginnender Selbstentzündung, und e) die Zeit in Minuten bis zu diesem Punkt. Diese Werte sind aus den Kurven (Abb. 4) nicht direkt zu entnehmen, sondern nur aus den zahlenmäßigen Aufzeichnungen des Versuchsverlaufes, auf deren Wiedergabe wegen ihres zu großen Umfangs verzichtet wird.

Die einzelnen für die Selbstentzündlichkeit charakteristischen Temperaturpunkte liegen im allgemeinen für  $\mu$ -Kohle um rund 40° niedriger als für gröbere Kohle, die Selbstentzündungspunkte nach *Kreulen* sogar bis zu 70°. Die graphische Darstellung (Abb. 5) gibt einen Überblick über die beobachteten Temperaturen. Die Teilchengröße der mit Nr. 1 bis 5 und  $\mu$  bezeichneten Kornklassen sind aus der Zahlentafel 6 zu entnehmen.

Im Diagramm sind die Nummern dieser Kornklassen in willkürlichen Maßstab als Abszissen eingetragen. Man sieht aus dieser Darstellung, daß Glanzkohle und Mattkohle sich wenig verschieden verhalten, während

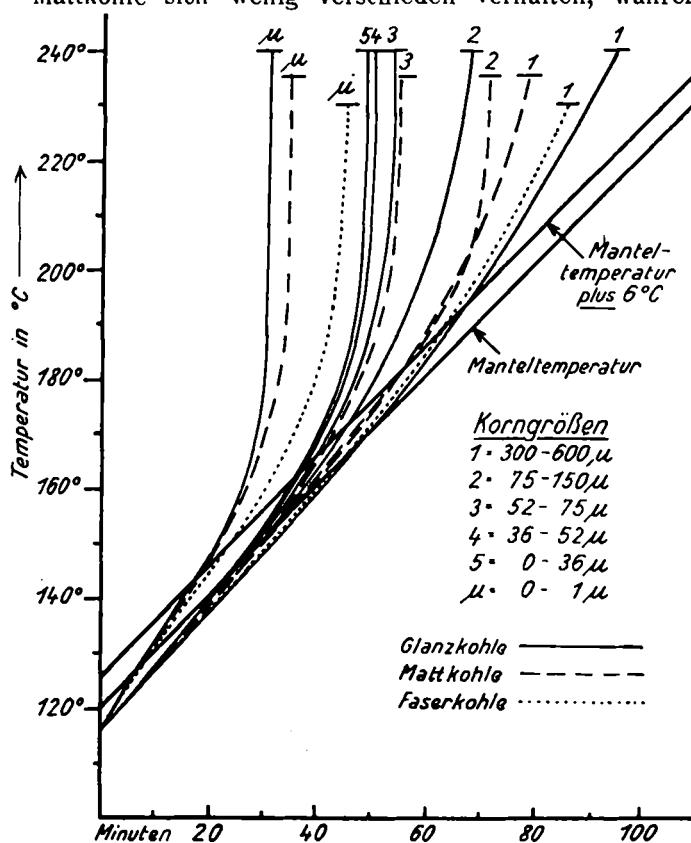


Abb. 4. Temperatursteigerung von Glanz-, Matt- und Faserkohle verschiedener Korngröße beim Erhitzen im Sauerstoffstrom im Kreulenschen Apparat zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit.

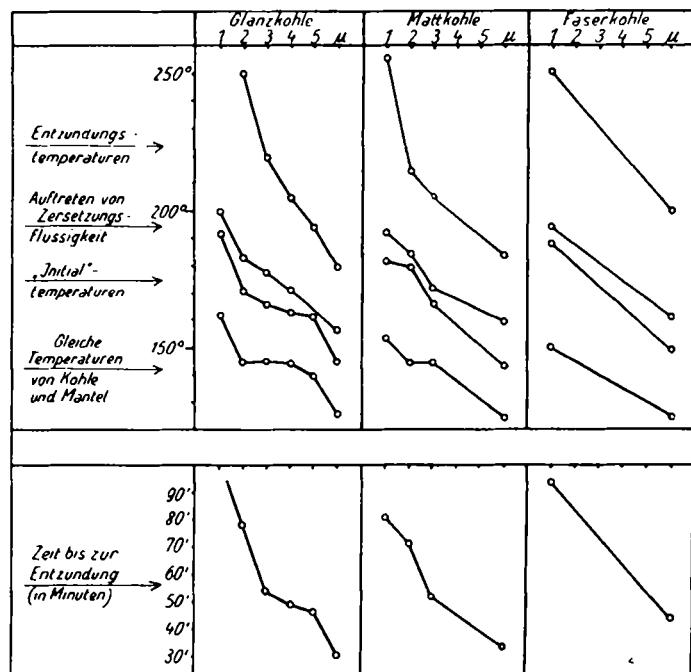


Abb. 5. Verhalten von Glanz-, Matt- und Faserkohle verschiedener Korngröße beim Erhitzen im Sauerstoffstrom im Kreulenschen Apparat zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit.

die hier angewandte Faserkohle eine etwas geringere Neigung zur Selbstentzündung zeigt. Diese Beobachtung scheint im Widerspruch zu stehen mit der oft erwähnten Erfahrung, daß Faserkohle besonders leicht entzündlich ist (15). Diese Beobachtung kann aber auf folgender

Erscheinung beruhen: Die Selbstentzündung der Steinkohlen ist sehr stark von der Korngröße abhängig. Wird nun die Selbstentzündlichkeit einer Kohle oder ihrer Gefügebestandteile an Stauben geprüft, aus denen die feinsten Anteile nicht entfernt sind, so wird die Faserkohle deshalb die größte Neigung zur Selbstentzündung zeigen, weil bei ihr infolge ihrer leichten Zerreißlichkeit der Gehalt an Feinstkorn größer ist als bei Glanz- und Mattkohle. Die Differenz zwischen den Entzündungstemperaturen der groben und der  $\mu$ -Kohle ist bei Glanzkohle am größten und bei Faserkohle am kleinsten. Das deutet darauf hin, daß auch die Porosität und andere mechanische Eigenschaften der Kohlen bei der Selbstentzündlichkeit eine Rolle spielen und bei den Untersuchungen berücksichtigt werden müssen. Für die Beurteilung von Brennstoffen hat man demnach zu unterscheiden zwischen der Selbstentzündlichkeit grobkörniger Kohle einerseits und der davon grundsätzlich verschiedenen Selbstentzündlichkeit der Kohlensubstanz andererseits.

Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, stimmen die „Initialtemperaturen“ nach Kreulen in allen Fällen sehr nahe mit den Temperaturen überein, bei denen die Kondensation von flüssigen Zersetzungspunkten im Gasableitungsrohr beginnt. Diese Temperaturen sind also ebenso charakteristisch für die Selbstentzündlichkeit der Kohlen wie die anderen vier schon von Kreulen u. a. angegebenen Temperaturpunkte. Die beginnende Kondensation flüssiger Zersetzungspunkte ist bedeutend einfacher zu beobachten als die Ermittlung der anderen Temperaturpunkte. Die so ermittelten Temperaturen sind unabhängig von willkürlichen Korrekturen und weitgehend unabhängig von der Art des verwendeten Apparates. Das Auftreten von flüssigen Zersetzungspunkten ist unmittelbar an die Temperatur gebunden, bei der die Selbstentzündung durch schnelle Oxydation der Kohlenprobe eingeleitet wird; aus den angeführten Gründen und auch weil die fortlaufende Aufzeichnung der zwei Temperaturkurven dabei entbehrlich ist, könnte diese Erscheinung zu einer für technische Zwecke ausreichenden Methode zur Feststellung der Selbstentzündlichkeit von Kohlen benutzt werden.

#### Zusammenfassung.

Fettkohle erfährt an der Luft bei  $110^\circ$  in sechs Wochen durch Oxydation eine Gewichtszunahme bis zu 7% und eine Heizwertverminderung bis zu 21%. Glanzkohle wird schneller und stärker oxydiert als Mattkohle, grobe Kohle wird wesentlich langsamer oxydiert als

$\mu$ -Kohle. Bei  $110^\circ$  ist die Oxydation nach 40 Tagen noch nicht beendet.

Für die Heizwertbestimmung ist es belanglos, wie fein die Kohle gepulvert ist.

Die Selbstentzündungspunkte von Kohlen liegen um so niedriger, je kleiner die Korngröße ist, und zwar beträgt die Differenz der Selbstentzündungspunkte zwischen den Korngrößen  $500 \mu$  und  $1 \mu$  bis zu  $70^\circ$ .

Die Temperatur, bei der die Kondensation flüssiger Produkte im Gasableitungsrohr beginnt, ist für die Selbstentzündlichkeit einer Kohle charakteristisch.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Franz Fischer ausgeführt. Sie wurde ermöglicht durch ein Stipendium, das die Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker dem einen von uns (Picker) in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat.

#### Literatur.

1. Reder, Ztschr. d. V. Dtsch. Eisenbahnverwaltungen 1866.
- 2. Barash, Journ. Soc. chem. Ind. 48, 174 [1929]. H. J. Rose u. J. J. S. Sebastian, Fuel 11, 284 [1932]. — S. W. Parr u. R. T. Millner, Ind. Engin. Chem. 17, 115 [1925]; Fuel 5, 298 [1926]. H. Strache u. R. Lant, Kohlenchemie, S. 296 u. 320, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1924. F. W. Hinrichsen u. Taczak, Die Chemie der Kohle, 3. Aufl., S. 263, Verlag Engelmann, Leipzig 1916. — 3. F. Muck, Steinkohlenchemie, S. 75, Verlag E. Strauß, Bonn 1881. S. W. Parr u. R. T. Millner, Brennstoff-Chem. 6, 180 [1925]; Ind. Engin. Chem. 17, 1715 [1925]. S. W. Parr, Fuel 5, 901 [1926]. D. J. W. Kreulen, Brennstoff-Chem. 8, 241, 340 [1927]. W. Francis u. R. V. Wheeler, Journ. chem. Soc. London 1927, 2958. O. Kühnle, Brennstoff-Chem. 9, 295 [1928]. H. A. J. Pieters u. H. Koopmans, ebenda 13, 261 [1932]. P. Schläpfer u. E. Müller, Bericht Nr. 55 der Eidgenöss. Materialprüfungsanstalt an der E.T.H. Zürich, 1931. P. Schläpfer u. A. R. Morcom, ebenda Nr. 62, 1933. — 4. G. Charpy u. M. Godhot, Compt. rend. Acad. Sciences 163, 745 [1916]. G. Charpy u. G. Decrops, ebenda 173, 807 [1921]; 178, 1588 [1924]. D. J. W. Kreulen, Fuel 5, 345 [1926]. G. Stadnikoff, Die Chemie der Kohlen, S. 315, Verlag Enke, Stuttgart 1931. — 5. Simmersbach, Grundlagen der Kokschemie, 2. Aufl., S. 66 [1914]. — 6. E. Erdmann, Brennstoff-Chem. 3, 257, 278, 293 [1922]. — 7. Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, 1., 2. u. 3. Mitteilung über  $\mu$ -Kohlen, ebenda 13, 364 [1932]; 14, 181, 185 [1933]. — 8. Franz Fischer, K. Peters u. A. Warnecke, ebenda 13, 209 [1932]. — 9. Siehe z. B. M. Dolch, Die Untersuchung der Brennstoffe und ihre rechnerische Auswertung, Verlag W. Knapp, Halle 1932. — 10. E. Terres u. K. Kronacher, Gas- u. Wasserfach 73, 643 [1930]. — 11. Vgl. Strache-Lant, loc. cit., Seite 480. — 12. M. C. Stopes u. R. V. Wheeler, Fuel 2, 122 [1923]. — 13. Franz Fischer, K. Peters u. W. Cremer, 3. Mitteilung über  $\mu$ -Kohlen, Brennstoff-Chem. 14, 185 [1933]. — 14. D. J. W. Kreulen, ebenda 11, 261 [1930]. — 15. D. J. W. Kreulen, ebenda 12, 107 [1931]. — 16. Vgl. z. B. Stoces u. B. Cernik, Bekämpfung hoher Grubentemperaturen, Verlag J. Springer, Berlin 1931. [A. 50.]

## Über Zähigkeitsmessungen bei Kresolen.

Von Prof. Dr. JOHANNES SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. 10. Mai 1933.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig, Technologische Abteilung.)

Nach F. B. Thole<sup>1)</sup> sind die absoluten Zähigkeiten der einzelnen Kresole bei  $45,0^\circ$  folgende:

o-Kresol . . . .	$\eta = 0,03506$
m-Kresol . . . .	$\eta = 0,05057$
p-Kresol . . . .	$\eta = 0,05607$

Man erkennt, daß bei m- und noch mehr bei p-Kresol starke Assoziationen vorliegen, was mit den von J. Th. Hewitt und Th. F. Winmill<sup>2)</sup> aus den Oberflächenspannungen abgeleiteten Assoziationsfaktoren bestens im Einklang steht:

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 97, 2596 [1910].

<sup>2)</sup> Ebenda 91, 441 [1907].

o-Kresol . . . .	Assoziationsfaktor $x = 1,12$
m-Kresol . . . .	Assoziationsfaktor $x = 1,48$
p-Kresol . . . .	Assoziationsfaktor $x = 1,62$

Mischt man m-Kresol z. B. mit Anilin, so bleibt die Neigung zur Assoziation erhalten und wird durch eine deutliche Tendenz zur Bildung von Molekülverbindungen überlagert. Gegenüber diesen Feststellungen von R. Kremann und R. Ehrlich<sup>3)</sup> muß es überraschen, wenn sich nach F. B. Thole die Lösungen der einzelnen Kresole in Amylacetat (je 1,08 g in 6 cm<sup>3</sup> Amylacetat) viscosimetrisch gleichartig verhalten (bei  $25,0^\circ$ ), also die ein-

<sup>3)</sup> Monatshefte 28, 867, 870, 880 [1907].