

Schüttelmaschinen. Sehr wesentlich ist eine Nachbearbeitung der Emulsionen in Homogenisierapparaten und Walzenstühlen, um eine weitere Zerteilung der Teilchen auf mechanischem Wege zu erreichen. Der Farbton der Emulsionen wird hierdurch aufgehellt und das Aussehen wird bedeutend verbessert. Die Vermehrung der Einzelteilchen hat gewöhnlich auch eine Erhöhung der Viskosität und Geschmeidigkeit zur Folge, welche in manchen Fällen für Salben und Cremes unerlässlich ist. Hohe Dispersion ist auch der beste Schutz gegen nachträgliche Kristallisation und Agglomeration, welche bei hochschmelzenden Wachsen leicht auftreten können.

Auf Einzelheiten der Apparaturen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Die Apparaturen müssen sich dem Charakter des betreffenden Präparates anpassen. Die Maschinenfabriken verfügen über hinreichend Erfahrung und erteilen gerne die nötige Auskunft.

### Schluß.

Die Verwendung von Emulgatoren in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie befindet sich noch in einem Stadium der Entwicklung, welches andere Zweige der chemischen Industrie bereits überwunden haben. Man ist lange Zeit rein empirisch vorgegangen, indem man zufällig oder durch Probieren ein wirksames Präparat fand. Eine neue Entwicklung wurde erst dadurch eingeleitet, daß man die physiologische Wirkungsweise der Emulsionen zu ergründen suchte und überhaupt den physiologischen Wert der Präparate in den Vordergrund rückte, ein Gesichtspunkt, den man lange zugunsten laienhafter Reklame vernachlässigt hatte. Es ist daher diesem Zweige der chemischen Industrie dringend zu wünschen, daß die wissenschaftliche Forschung weiter Raum gewinnen möge und die Aufindung neuer Emulgatoren sich auch auf die Qualität der Präparate günstig auswirkt. [A. 124.]

## Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern.

Beitrag zur Abhandlung von Dr. K. Fischer<sup>1)</sup>.

Von Dr. RICHTER.

(Eingeg. 30. August 1935.)

Institut für Lebensmittel- und Gärungschemie, Dresden.

Nach *Fischer* darf man Stoffe, die unmittelbar mit elementarem Jod reagieren, nicht nach der beschriebenen Methode auf den Wassergehalt untersuchen. Eine Nachprüfung zeigte jedoch die überraschende Tatsache, daß sich diese Methode, abgesehen von wenigen Ausnahmen, mit Vorteil auch auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie anwenden läßt. Es erklärt sich das wohl daraus, daß Jod mit organischen Substanzen ohne Katalysatoren nur sehr träge reagiert, während die Umsetzung des J zu JH in Gegenwart von Wasser und SO<sub>2</sub> außerordentlich rasch erfolgt. Es ist daher ohne weiteres möglich, den Wassergehalt von Stärke (wie Verf. selbst schon angibt), Mehl, Kakaopulver usw. auf diese Weise schnell und sicher zu ermitteln, vorausgesetzt natürlich, daß die Substanzen in genügend feiner Verteilung vorhanden sind, so daß keine Okklusion stattfinden kann. Diese Schwierigkeit ist z. B. nicht zu umgehen bei der Wasserbestimmung von Käse, da es hier nicht möglich ist, die Substanz in genügend feine Verteilung zu bringen. Das Resultat fällt denn auch mehrere Prozent zu niedrig aus (s. Tabelle) gegenüber der

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 48, 394 [1935].

üblichen Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol. — Die Anwendung der Methode auf die Wasserbestimmung von Margarine, Speisefette und Öle ist ohne weiteres zulässig. Selbst von Marmelade und Malzextrakt, bei denen man befürchten konnte, daß der hohe Zuckergehalt störend wirken könnte, ließ sich der Wassergehalt einwandfrei ermitteln. Selbstverständlich muß man bei der Einwaage der verschiedenartigen Substanzen Rücksicht auf den zu erwartenden Wassergehalt nehmen, damit man nicht allzuviel Titrierflüssigkeit benötigt.

Die Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung der bisher üblichen und der neuen Wasserbestimmungsmethode:

|                   | Alte Methode<br>in % | Titration mit Jod<br>in % |
|-------------------|----------------------|---------------------------|
| Weizenmehl .....  | 11,8                 | 11,7                      |
| Kakaopulver ..... | 5,9                  | 6,0                       |
| Margarine .....   | 13,2                 | 13,0                      |
| Sojaöl .....      | 0,29                 | 0,3                       |
| Marmelade .....   | 32,8                 | 33,0                      |
| Malzextrakt ..... | 12,5                 | 12,3                      |
| Edamer Käse ..... | 29                   | 22                        |

[A. 121.]

## Über die Beziehungen zwischen der Klopffestigkeit leichter Kraftstoffe und ihren physikalischen Eigenschaften.

Dr. phil. habil. RICHARD HEINZE und Dr.-Ing. MAXIMILIAN MARDER.

(Eingeg. 31. August 1935.)

Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

In einer früheren Arbeit der Verfasser<sup>1)</sup> wurde eine Beziehung zwischen der Klopffestigkeit (Oktanzahl) leichter Kraftstoffe, ihrer Siedekennziffer und ihrem Parachor abgeleitet. Diese Beziehung wurde an einer weiteren Anzahl von Benzin, deren Oktanzahl im C. F. R.-Motor nach der Motormethode ermittelt war, überprüft: Wie aus Abb. 1 bzw. aus der Tabelle hervorgeht, sind in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen im Gebiet hoher Parachore Abweichungen der physikalisch ermittelten von der auf dem Prüfstand gemessenen Oktanzahl zu verzeichnen, die im

Durchschnitt etwa  $\pm 3,5$  Oktanzahlen betragen. Die Streuungen bei hohen Parachoren (bei paraffinbasierten Benzin) sind um so bemerkenswerter, als die Proportionalität zwischen dem Parachor und der Zündwilligkeit (Cetanzahl) von Dieseldieselkraftstoffen für Kraftstoffe jeglicher Basis gilt<sup>2)</sup>. Nach den bisherigen Untersuchungen ist der Grund für die Unstimmigkeiten im Bereich hoher Parachorwerte darin zu suchen, daß der Abfall, den der Parachor von Paraffinkohlenwasserstoffen durch das Vorhandensein von Seiten-

<sup>1)</sup> R. Heinze u. M. Marder, diese Ztschr. 48, 335 [1935].

<sup>2)</sup> R. Heinze u. M. Marder, Brennstoff-Chem. 16, 286 [1935]; Öl u. Kohle / Erdöl u. Teer 11, 724 [1935].

ketten erleidet, der Zunahme der Klopffestigkeit nicht proportional ist. Durch Zuhilfenahme der Kohlenwasserstoffanalyse nach *M. Marder*<sup>3)</sup>, durch die die mittlere Zahl von Seitenketten des paraffinischen Anteils von Benzin erfaßt werden kann, erscheint es jedoch möglich, auch die Klopffestigkeit paraffinischer Benzine auf physikalischem Wege quantitativ zu ermitteln.

Obwohl der Parachor die geeignetste Konstante zu sein scheint, aus der unter Verwendung der Siedekennziffer die Klopffestigkeit eines Kraftstoffes im Vergasermotor ermittelt werden kann, so sind doch Beziehungen der Oktanzahl zu anderen physikalischen Konstanten unverkennbar, die u. U. ebenso wie der Parachor zur Bestimmung der Motoreignung von Benzin herangezogen werden können.

Der Parachor enthält die Dichte und die in der vierten Wurzel eingehende Oberflächenspannung. Die Oberflächen-

spannung spielt in diesem Ausdruck eines mehr ausgleichende Rolle, die ausschlaggebende Größe bei der Ermittlung der Oktanzahl aus dem Parachor ist die Dichte. Das tritt in Abb. 2, in der die Abhängigkeit Dichte-Oktanzahl für Kraftstoffe der Siedekennziffer 110 dargestellt ist, zutage. Die Umrechnung der Oktanzahlen auf die Siedekennziffer 110 geschah in derselben Weise wie bei der Parachorabhängigkeit<sup>1)</sup> nach der Gleichung:

$$OZ_{110} = OZ - (110 - KZ) \cdot 0,3;$$

$OZ_{110}$  = auf die Siedekennziffer 110 umgerechnete Oktanzahl,

$OZ$  = nach der C. F. R.-Motormethode gefundene Oktanzahl,

$KZ$  = Siedekennziffer;

Die Dichtebeziehung der Oktanzahl ist ihrer Parachorabhängigkeit etwa umgekehrt proportional. Allerdings sind die Streuungen um eine mittlere Kurve bei der ersteren,

<sup>3)</sup> *M. Marder*, Öl u. Kohle/Erdöl u. Teer **11**, 1 [1935].

| 1   | 2              | 3               | 4                    | 5                            | 6 <sup>1)</sup>                             | 7                      | 8                                | 9                        | 10                              | 11 <sup>2)</sup>                 | 12                               | 13                             | 14                                    | 15  |
|-----|----------------|-----------------|----------------------|------------------------------|---|------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---|
| Nr. | Kraftstoff     | Prüf-<br>stelle | Dichte<br>bei<br>20° | Steig-<br>höhe<br>bei<br>20° | Ober-<br>flächen-<br>spannung<br>bei<br>20° | Spez.<br>Para-<br>chor | Brechgs.-<br>index<br>bei<br>20° | Spez.<br>Refrak-<br>tion | Korrig.<br>Siede-<br>kennziffer | CFR-<br>Motor-<br>oktan-<br>zahl | Para-<br>chor-<br>oktan-<br>zahl | Dich-<br>te-<br>oktan-<br>zahl | Brechgs.-<br>index-<br>oktan-<br>zahl | Motor-<br>oktan-<br>zahl<br>umger.<br>auf KZ<br>= 110 |
| 1   | Naturbenzin... | Aa)             | 0,7218               | 6,120                        | 21,25                                       | 2,974                  | 1,4060                           | 0,34032                  | 104,2                           | 52                               | 52                               | 58                             | 63                                    | 50,3  |
| 2   | Spaltbenzin... | A               | 0,7284               | 6,050                        | 21,20                                       | 2,946                  | 1,4111                           | 0,34095                  | 103,5                           | 64,7                             | 67                               | 67                             | 70                                    | 62,7  |
| 3   | Synth. Benzin  | A               | 0,7410               | 6,070                        | 21,63                                       | 2,910                  | 1,4141                           | 0,33730                  | 102,6                           | 70,4                             | 72                               | 72                             | 71                                    | 68,2  |
| 4   | Braunk.-Benzin | A               | 0,7777               | 6,380                        | 23,86                                       | 2,842                  | 1,4386                           | 0,33796                  | 142,4                           | 63,2                             | 64                               | 65                             | 65                                    | 72,9  |
| 5   | Spaltbenzin... | A               | 0,7474               | 6,205                        | 22,31                                       | 2,908                  | 1,4214                           | 0,33956                  | 126,9                           | 60,3                             | 65                               | 66                             | 67                                    | 65,4  |
| 6   | Naturbenzin... | A               | 0,7480               | 6,222                        | 22,38                                       | 2,908                  | 1,4161                           | 0,33556                  | 119,0                           | 68,8                             | 67                               | 68                             | 67                                    | 71,5  |
| 7   | Naturbenzin... | A               | 0,7203               | 5,890                        | 20,41                                       | 2,951                  | 1,4036                           | 0,33927                  | 91,0                            | 72,5                             | 70                               | 64                             | 65                                    | 66,8  |
| 8   | Braunk.-Benzin | A               | 0,8026               | 6,422                        | 24,79                                       | 2,780                  | 1,4519                           | 0,33605                  | 133,6                           | 70,4                             | 70                               | 70                             | 70                                    | 77,5  |
| 9   | Spaltbenzin... | A               | 0,7364               | 6,001                        | 21,25                                       | 2,916                  | 1,4161                           | 0,34085                  | 126,9                           | 63,1                             | 64                               | 63                             | 65                                    | 68,2  |
| 10  | Naturbenzin... | A               | 0,7201               | 6,070                        | 21,02                                       | 2,974                  | 1,4043                           | 0,33984                  | 113,5                           | 51,0                             | 49                               | 57                             | 60                                    | 52,1  |
| 11  | Spaltbenzin... | A               | 0,7251               | 5,914                        | 20,63                                       | 2,939                  | 1,4088                           | 0,34080                  | 122,6                           | 66,1                             | 62                               | 59                             | 61                                    | 69,9  |
| 12  | Naturbenzin... | Bb)             | 0,7323               | 6,030                        | 21,24                                       | 2,931                  | 1,4107                           | 0,33888                  | 93,6                            | 73                               | 72                               | 72                             | 72                                    | 68,1  |
| 13  | Naturbenzin... | B               | 0,7463               | 6,110                        | 21,93                                       | 2,900                  | 1,4130                           | 0,33411                  | 97,6                            | 73                               | 74                               | 75                             | 72                                    | 69,3  |
| 14  | Naturbenzin... | B               | 0,7401               | 6,034                        | 21,48                                       | 2,909                  | 1,4164                           | 0,33937                  | 93,2                            | 73                               | 75                               | 75                             | 75                                    | 68,0  |
| 15  | Naturbenzin... | B               | 0,7597               | 6,075                        | 22,20                                       | 2,857                  | 1,4297                           | 0,33985                  | 103,8                           | 76                               | 76                               | 75                             | 75                                    | 74,1  |
| 16  | Naturbenzin... | B               | 0,7697               | 6,202                        | 22,96                                       | 2,844                  | 1,4338                           | 0,33821                  | 103,0                           | 75                               | 76                               | 75                             | 76                                    | 72,9  |
| 17  | Naturbenzin... | B               | 0,7680               | 6,180                        | 22,83                                       | 2,846                  | 1,4320                           | 0,33772                  | 108,1                           | 75                               | 74                               | 73                             | 74                                    | 74,4  |
| 18  | Naturbenzin... | B               | 0,7230               | 6,120                        | 21,28                                       | 2,971                  | —                                | —                        | 102,6                           | 53                               | 56                               | 63                             | —                                     | 51,8  |
| 19  | Braunk.-Benzin | B               | 0,7996               | 6,070                        | 23,34                                       | 2,749                  | 1,4442                           | 0,33236                  | 100,0                           | 80                               | 81                               | 80                             | 79                                    | 77,0  |
| 20  | Braunk.-Benzin | B               | 0,8239               | 6,460                        | 25,60                                       | 2,730                  | 1,4592                           | 0,33195                  | 114,4                           | 78                               | 78                               | 78                             | 78                                    | 79,2  |
| 21  | Braunk.-Benzin | B               | 0,7927               | 6,460                        | 24,63                                       | 2,810                  | 1,4441                           | 0,33518                  | 134,3                           | 68                               | 68                               | 69                             | 69                                    | 75,2  |
| 22  | Braunk.-Benzin | B               | 0,7589               | 6,017                        | 21,96                                       | 2,853                  | —                                | —                        | 104,8                           | 74                               | 75                               | 74                             | —                                     | 72,4  |
| 23  | Naturbenzin... | B               | 0,7584               | 6,075                        | 22,16                                       | 2,861                  | —                                | —                        | 103,0                           | 75                               | 75                               | 74                             | —                                     | 72,9  |
| 24  | Naturbenzin... | B               | 0,7482               | 6,194                        | 22,29                                       | 2,887                  | —                                | —                        | 116,7                           | 69                               | 69                               | 69                             | —                                     | 71,0  |
| 25  | Naturbenzin... | A               | 0,7305               | 5,960                        | 20,94                                       | 2,928                  | 1,4129                           | 0,34128                  | 90,4                            | 71,6                             | 74                               | 72                             | 74                                    | 65,7  |
| 26  | Spaltbenzin... | A               | 0,7366               | 6,179                        | 21,89                                       | 2,937                  | —                                | —                        | 132,5                           | 55,3                             | 60                               | 59                             | —                                     | 62,1  |
| 27  | Naturbenzin... | A               | 0,7178               | 5,962                        | 20,58                                       | 2,967                  | 1,4055                           | 0,34185                  | 97,3                            | 67,0                             | 63                               | 61                             | 65                                    | 63,2  |
| 28  | Naturbenzin... | A               | 0,7316               | 5,970                        | 21,01                                       | 2,926                  | 1,4125                           | 0,34049                  | 104,0                           | 72,9                             | 70                               | 68                             | 70                                    | 71,1  |
| 29  | Naturbenzin... | A               | 0,7426               | 6,090                        | 21,75                                       | 2,908                  | 1,4249                           | 0,34426                  | 107,7                           | 66,7                             | 70                               | 71                             | 73                                    | 66,0  |
| 30  | Spaltbenzin... | A               | 0,7364               | 6,180                        | 21,89                                       | 2,937                  | —                                | —                        | 131,5                           | 55,8                             | 60                               | 62                             | —                                     | 62,3  |
| 31  | Spaltbenzin... | A               | 0,7364               | 6,170                        | 21,85                                       | 2,936                  | 1,4221                           | 0,34423                  | 133,2                           | 57,2                             | 60                               | 61                             | 65                                    | 64,2  |
| 32  | Naturbenzin... | B               | 0,7269               | 6,075                        | 21,24                                       | 2,953                  | 1,4091                           | 0,34018                  | 101,4                           | 62                               | 66                               | 67                             | 68                                    | 59,4  |
| 33  | Naturbenzin... | B               | 0,7301               | 5,960                        | 20,93                                       | 2,930                  | 1,4110                           | 0,34000                  | 105,5                           | 73                               | 68                               | 67                             | 68                                    | 71,6  |
| 34  | Naturbenzin... | B               | 0,7368               | 5,950                        | 21,09                                       | 2,908                  | 1,4151                           | 0,33994                  | 91,9                            | 75                               | 75                               | 75                             | 75                                    | 69,6  |
| 35  | Naturbenzin... | B               | 0,7578               | 6,070                        | 22,12                                       | 2,862                  | 1,4282                           | 0,33965                  | 106,2                           | 74                               | 74                               | 73                             | 74                                    | 72,9  |
| 36  | Naturbenzin... | B               | 0,7367               | 6,090                        | 21,58                                       | 2,926                  | 1,4131                           | 0,33854                  | 104,6                           | 70                               | 69                               | 70                             | 70                                    | 68,4  |
| 37  | Naturbenzin... | B               | 0,7412               | 5,920                        | 21,10                                       | 2,892                  | —                                | —                        | 93,3                            | 76                               | 76                               | 75                             | —                                     | 71,0  |
| 38  | Naturbenzin... | B               | 0,7136               | 5,910                        | 20,28                                       | 2,974                  | —                                | —                        | 100,9                           | 65                               | 53                               | 56                             | —                                     | 62,3  |
| 39  | Naturbenzin... | B               | 0,7241               | 5,932                        | 20,66                                       | 2,944                  | —                                | —                        | 97,3                            | 73                               | 69                               | 66                             | —                                     | 69,2  |
| 40  | —              | B               | 0,7658               | 6,080                        | 23,31                                       | 2,869                  | —                                | —                        | 135,7                           | 63                               | 65                               | 65                             | —                                     | 70,2  |
| 41  | Braunkohlen-   | B               | 0,7737               | 6,175                        | 23,91                                       | 2,858                  | —                                | —                        | 140,0                           | 63                               | 64                               | 65                             | —                                     | 72,1  |
| 42  | spaltbenzin    | B               | 0,7746               | 6,060                        | 23,51                                       | 2,843                  | —                                | —                        | 130,9                           | 68                               | 68                               | 68                             | —                                     | 73,8  |
| 43  | —              | B               | 0,7760               | 5,965                        | 23,20                                       | 2,828                  | —                                | —                        | 121,4                           | 72                               | 71                               | 71                             | —                                     | 75,3  |

<sup>1)</sup> Die Oberflächenspannung wurde errechnet nach  $\sigma = h_x \cdot d_x \cdot y = h_x \cdot d_x \cdot \frac{\sigma_{\text{Benzol}}}{d_{\text{Benzol}} \cdot h_{\text{Benzol}}}$

$y$  ist eine Apparatekonstante, die für das verwendete Gerät 4,810 (lg  $y = 0,68212$ ) betrug.

$h_x$  = Steighöhe des zu untersuchenden Benzins.

$d_x$  = Dichte des zu untersuchenden Benzins.

<sup>2)</sup> Die Oktanzahlen der Benzine 1—11 und 25—31 wurden von der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt nach der Motormethode im CFR-Motor gemessen; für die freundliche Überlassung dieses Versuchsmaterials sagen wir der DVL, insbesondere den Herren Dr. v. Philippovich und Dr. Seeber, unseren Dank.

a) in den Abbildungen mit  $\bigcirc$  bezeichnet.

b) in den Abbildungen mit  $\square$  bezeichnet.

besonders im Bereich niedriger Oktanzahlen, beträchtlich größer (siehe Abb. 1 und 2, vgl. auch Tabelle, Spalte 13). Trotzdem erscheint die Dichte zusammen mit der Siedekennziffer wohl zur Ermittlung der ungefähren Oktanzahl von

Die für die Siedekennziffer 110 geltende Oktanzahl  $OZ_{110}$  wird aus dem Diagramm Abb. 2 abgelesen.

In ähnlicher Weise wie die Dichte verhält sich der Brechungsindex. Abb. 3 stellt die für die Siedekennziffer 110

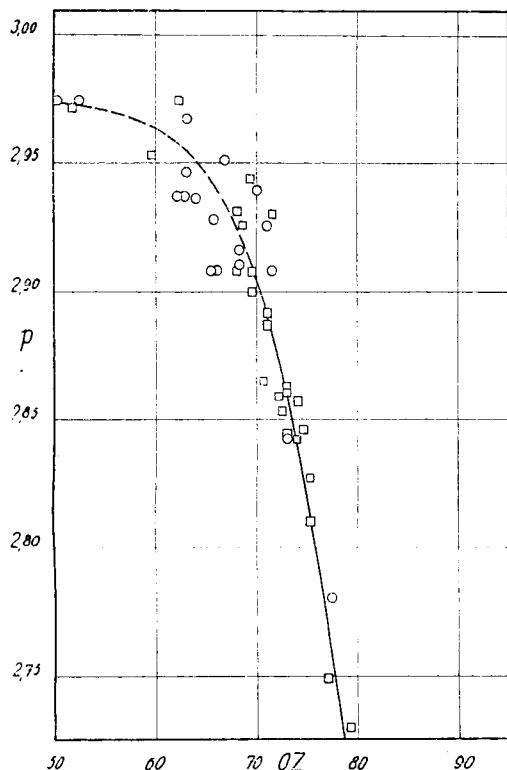


Abb. 1. Die Beziehung zwischen der auf die mittlere Siedekennziffer 110 umgerechneten Oktanzahl und dem Parachor von leichten Kraftstoffen.

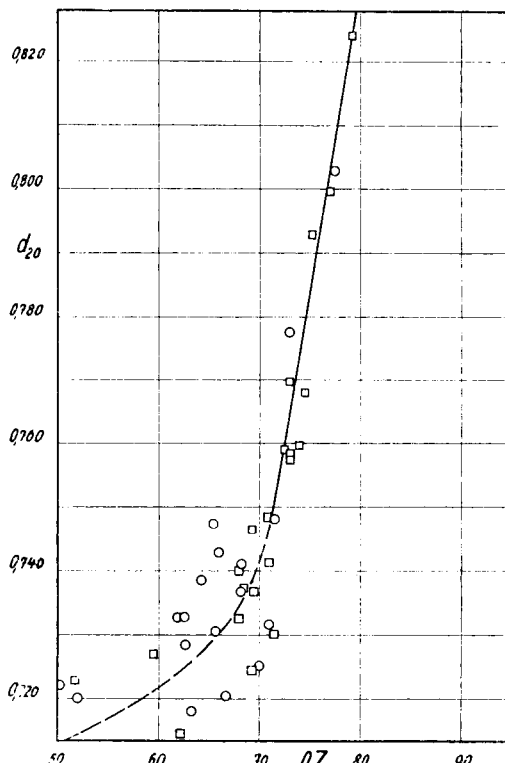


Abb. 2. Die Beziehung zwischen der auf die Kennziffer 110 bezogenen Oktanzahl und der Dichte.

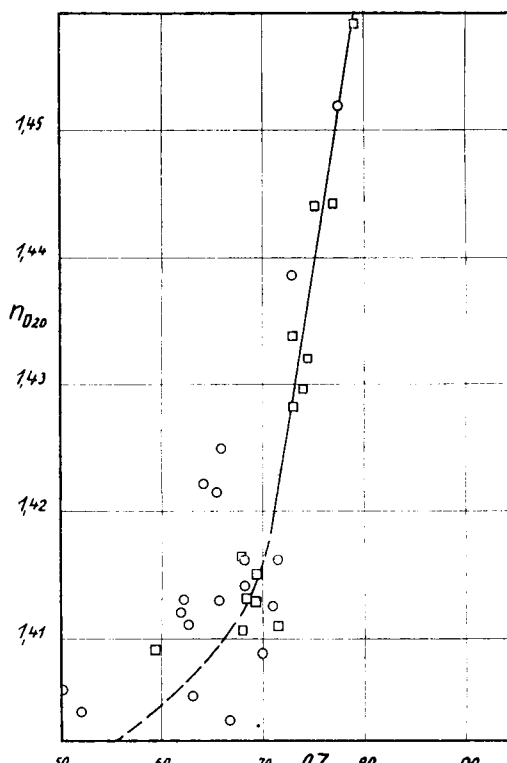


Abb. 3. Die Beziehung zwischen der Oktanzahl von Benzinen der Kennziffer 110 und dem Brechungsindex.

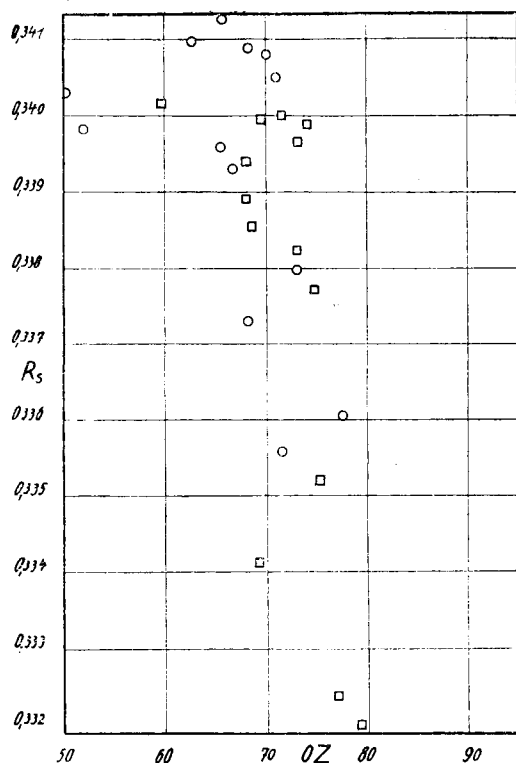


Abb. 4. Die Oktanzahl von Benzinen der Siedekennziffer 110 in Abhängigkeit von der spez. Refraktion

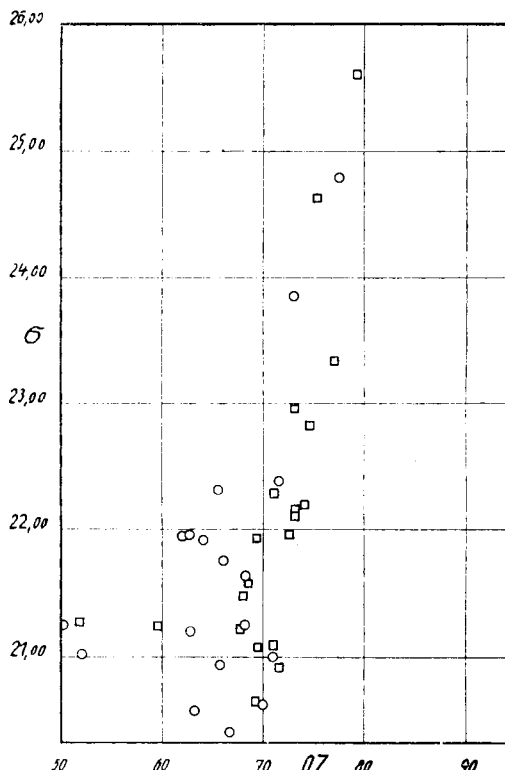


Abb. 5. Die Beziehung zwischen der Oktanzahl von Benzinen der Siedekennziffer 110 und ihrer Oberflächenspannung.

Kraftstoffen mit Dichten über etwa 0,730 verwendbar. Die Errechnung der Oktanzahl aus diesen Konstanten wird nach der folgenden Gleichung vorgenommen:

$$OZ = OZ_{110} + (110 - KZ) \cdot 0,3$$

gültige Beziehung: Brechungsindex—Oktanzahl dar. Es ergibt sich dasselbe Bild wie bei der Dichteabhängigkeit der Oktanzahl; die Streuungen um eine mittlere Kurve sind jedoch stärker. Die Abweichungen sind zum Teil auf

die große Flüchtigkeit der Benzine zurückzuführen, die bei der Messung des Brechungsindex in den gebräuchlichen Refraktometern wesentliche Schwankungen und Fehler hervorrufen kann. Der Brechungsindex sollte deshalb im allgemeinen nicht zur Ermittlung der Oktanzahl von leichten Kraftstoffen herangezogen werden, zumal die mit einer Spindel erzielte Genauigkeit bei der Dichtemessung für die Oktanzahlbestimmung vollständig ausreicht.

Die spezifischen Refraktionen und die Oberflächenspannungen der Kraftstoffe wurden ebenfalls gemessen und zur Oktanzahl in Beziehung gesetzt. Beide Konstanten sind der Oktanzahl der Kraftstoffe bis zu einem gewissen Grade proportional (siehe Abb. 4 und 5), lassen sich jedoch zur Klopfestigkeitsbestimmung von Benzenen nicht verwenden.

Die genannten physikalischen Konstanten stehen sämtlich zur Oktanzahl in einer mehr oder weniger guten Beziehung. Außer dem Parachor kann auch die Dichte zur Bestimmung der Oktanzahl herangezogen werden. Jedoch ist bei Kraftstoffen mit niederen Dichten eine einwandfreie Bestimmung der Klopfestigkeit auf physikalischem Wege zunächst noch ungenau.

Trotzdem kann man annehmen, daß die Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten leichter Kraftstoffe und

ihren Oktanzahlen besser als die in den Abb. 1 bis 5 dargestellten und bisher gemessenen Werte sind. Denn zur Ausführung der physikalischen Messungen konnten uns nur geringe Mengen der Kraftstoffe (etwa 200–300 cm<sup>3</sup>) zur Verfügung gestellt werden. Da die Bestimmung der physikalischen Konstanten meist nicht direkt nach Eingang der Kraftstoffe erfolgen konnte, traten wegen der großen Flüchtigkeit der Benzine Veränderungen ein, die einen wesentlichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffe hatten; es ist deshalb bei Vergleichsversuchen unbedingt erforderlich, die physikalische Bestimmung der Oktanzahl zu etwa der gleichen Zeit wie die motorische vorzunehmen, wenn man übereinstimmende Werte bei beiden Arbeitsweisen erhalten will.

### Zusammenfassung.

Die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> beschriebene Abhängigkeit Oktanzahl—Parachor wurde an weiteren Benzenen überprüft.

Beziehungen zwischen der Klopfestigkeit von Benzenen und mehreren anderen physikalischen Konstanten werden aufgedeckt, die z. T. zur angenäherten Bestimmung der Oktanzahl herangezogen werden können. [A. 108.]

## Der Selbstentzündungsvorgang bei Kohle<sup>1)</sup>.

Von Dr. W. BIELENBERG, Freiberg i. Sa.  
Chemische Abteilung des Braunkohlenforschungsinstitutes.

(Eingeg. 15. Oktober 1935.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935.

Die Selbstentzündung der Kohle ist eine Erscheinung, die schon seit mehr als 100 Jahren die Aufmerksamkeit von Wissenschaft und Praxis auf sich gezogen hat und vielfältig untersucht worden ist. Trotz zahlreicher und zum Teil grundlegender Arbeiten über dieses Gebiet stößt man aber immer noch auf bemerkenswerte Unklarheiten, z. B. Veröffentlichungen, die irgendeiner Eigenschaft der Kohle einen ausschlaggebenden, zahlenmäßig festlegbaren Einfluß auf die Selbstentzündlichkeit zuerkennen; und das, trotzdem sich aus zahlreichen Arbeiten ergeben hat, daß von einem Parallelismus zwischen einer bestimmten Eigenschaft der Kohle und ihrer Selbstentzündlichkeit nicht gesprochen werden kann. Vielmehr kann eine ganze Reihe von Faktoren die Neigung einer Kohle zur Selbstentzündlichkeit erhöhen, so die Bröcklichkeit, der Schwefelkiesgehalt, evtl. katalytische Wirkungen mineralischer Anteile usw. Von *Agde*<sup>2)</sup> wird neuerdings der Capillarität größere Bedeutung zugemessen; einen einwandfreien Parallelismus zwischen Capillarität und Selbstentzündlichkeit konnte er aber nicht sicherstellen. Es genügt ja auch schon die Erwähnung der A-Kohle mit ihrer ausgesprochenen Capillarität, um zu erkennen, daß für die Selbstentzündlichkeit eines Materials z. B. die Oberflächenaktivität nicht entscheidende oder gar ausschließliche Bedeutung haben kann. All diese Einflüsse überdecken sich, und es ist deshalb abwegig, sie irgendwie zahlenmäßig festzulegen und zur Beurteilung einer Kohle verwenden zu wollen.

In allen diesen Arbeiten wird nämlich fehlerhafterweise die Selbstentzündung der Kohle als eine Sondererscheinung, als etwas Spezifisches angesehen. Man vergißt vollkommen, daß auch andere Materialien Selbstentzündung zeigen, und daß es somit zweifellos richtiger ist, nach allgemeineren Gesichtspunkten zu suchen. Es handelt sich dabei fast immer um Oxydationsvorgänge, die zwar durch den oder jenen Faktor gehemmt oder gefördert werden können,

die aber jedenfalls ein Charakteristikum aufweisen: sie verlaufen exotherm. Es ist also in erster Linie eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und damit der in der Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge bzw. ihres Verhältnisses zu auftretenden Wärmeverlusten, ob bei einem solchen Vorgang eine Aufheizung des Materials bis zu einer sichtbaren Verbrennung eintritt oder nicht. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug (z. B. bei Phosphor), so tritt Entzündung ein ohne Rücksicht auf etwa vorhandene Wärmeverluste. Ist sie geringer, so kann eine Selbsterhitzung des Materials nur dann erfolgen, wenn Wärmestauungen möglich sind, d. h. wenn die Reaktionswärme dem System weitgehend erhalten bleibt. So können sich z. B. in größeren Mengen gelagerte Eisendrehspäne, Heustapel usw. selbst entzünden, weil die zwischengelagerten Luftpolster einen guten Schutz gegen Wärmeabflüsse bilden. Nun ist die Kohle ein außerordentlich schlechter Wärmeleiter. Für Braunkohle wurde bei noch laufenden Untersuchungen der Bergtechnischen Abteilung unseres Institutes eine Wärmeleitfähigkeit gefunden, die etwa gleich der des Korks ist. Somit ist bei Lagerung größerer Mengen die Möglichkeit von Wärmestauungen gegeben.

Für die Selbstentzündung ist also in erster Linie zweierlei maßgebend: leichte Oxydierbarkeit des Materials bei gewöhnlicher Temperatur und, je nach der Reaktionsgeschwindigkeit, Wärmestauungen. Denken wir uns einen Idealfall: Eine Substanz verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit dem Sauerstoff der Luft. Die auftretende Reaktionswärme bleibt dem Reaktionssystem völlig erhalten. Dann wird also die Reaktion gleich eingangs eine gewisse Aufheizung veranlassen, dadurch aber wird die Reaktion beschleunigt und damit die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge erhöht und so fort. Einen solchen Vorgang zeigt Abb. 1. Wir gehen dabei von der allgemeinen Regel aus, daß eine Temperaturerhöhung um 10° die Geschwindigkeit der Reaktion etwa verdoppelt; weiter machen wir die Annahme, daß das Intervall 150–160° in einer Zeiteinheit durchschritten wird. Das Intervall 160–170°

<sup>1)</sup> Vgl. a. *Steinbrecher*, „Über Abhängigkeit der Kohlenstaubexplosion von der Natur des Materials“, *Chem. Fabrik* 7, 373 [1934].

<sup>2)</sup> *Agde* u. *Gölz*, *Braunkohle* 32, 386 [1933].