

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 cm³) 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 Arbeit¹⁾ 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 Kohle¹⁾.

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*²⁾ 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°

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

²⁾ *Agde* u. *Gölz*, *Braunkohle* 32, 386 [1933].

wird dann in einer halben, das von 170—180° in einer viertel Zeiteinheit durchlaufen werden. Mit andern Worten, asymptotisch zur zweiten Zeiteinheit tritt eine so rapide Temperatursteigerung ein, daß es schließlich zur Entzündung kommt. Nach tieferen Temperaturen hingegen verläuft die Kurve immer flacher. Eine solche Kurve gibt also den idealen Fall einer Selbstentzündung wieder und zeigt uns sinnfällig das Wesen eines solchen Vorganges. Unter praktischen Verhältnissen wird ihr Verlauf ein anderer sein und in Abhängigkeit stehen einerseits von der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der dabei auftretenden Wärmetönung

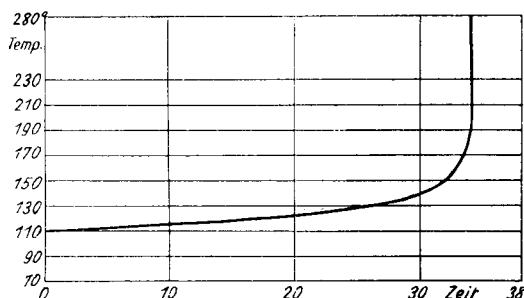


Abb. 1.

und andererseits von den vorhandenen Wärmeschutzbedingungen, also von dem Verhältnis entstehende Wärme/abgeführte Wärme.

Überträgt man diese Betrachtungen auf die Kohle, so werden verschiedene Kohlen, wofern man unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen (Wärmeschutz) arbeitet, je nach ihrer Reaktionsfähigkeit — d. h. ihrer Selbstentzündlichkeit — verschieden geartete Kurven liefern. Damit ergibt sich aber die Möglichkeit — und zwar m. E. die einzig zuverlässige —, die Kohlen nach ihrer Neigung zur Selbstentzündung, also nach ihrer Gefährlichkeit, zu klassifizieren. Und damit kommen wir zum Selbstentzündungsversuch, der also darauf hinausgeht, das Verhalten der Kohlen gegen Sauerstoff zu prüfen unter möglichst idealer Vermeidung jeglicher Verluste an Reaktionswärme. Versuchsanordnungen dieser Art sind zuerst von *Dennstedt*³⁾ und in neuerer Zeit von *Davis* und *Byrne*⁴⁾ angegeben worden. *Davis* und *Byrne* verwenden eine außerordentlich komplizierte Apparatur, die allerdings unter nahezu idealen

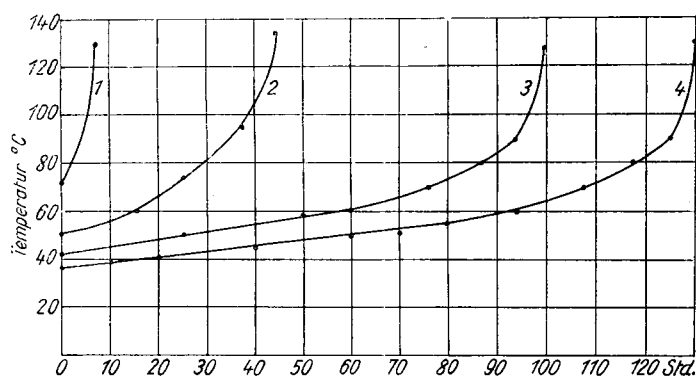


Abb. 2.

Wärmeschutzbedingungen arbeitet. Die Temperaturänderungen der Kohle werden automatisch aufgezeichnet; die Zeittemperaturkurven haben eine unverkennbare Ähnlichkeit mit der eben gezeigten, aus theoretischen Erwägungen abgeleiteten Kurve. Auf die niedrige Anfangstemperatur sei besonders hingewiesen.

Die Versuchsanordnung von *Dennstedt* ist wesentlich einfacher, bietet aber keinen so idealen Wärmeschutz.

Immerhin hat sie sich bei unseren Versuchen ausreichend bewährt. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die in unserem Institut von Herrn *Mildner*⁵⁾ durchgeführte Arbeit verwiesen. Auch mit Hilfe dieser Apparatur kann man Zeittemperaturkurven erhalten, die im Prinzip den schon erwähnten ähneln.

Mit sinkender Anfangstemperatur steigen die Brennzeiten, d. h. die bis zur Entzündung benötigten Zeiten, erwartungsgemäß ganz erheblich an; es ändert sich aber auch der gesamte Kurvenverlauf deutlich. Je niedriger die Ausgangstemperatur war, um so größer werden die Zeiten (4, 6, 8, 12, 18, 36 min), die bei den einzelnen Versuchen notwendig sind, um das Intervall 100°—Entzündung zu durchschreiten.

Man kann sich dies grob etwa so erklären. Die Kohle enthält eine gewisse Menge leicht oxydierbarer Substanz. Wirkt Sauerstoff bei 100° ein, so steht die gesamte reaktionsfähige Substanzmenge für die Entwicklung von Reaktionswärme zur Verfügung. Beginnt jedoch die O₂-Einwirkung bei niedrigerer Temperatur, so muß die zur Aufheizung auf 100° erforderliche Wärmemenge aus der Kohle durch teilweisen Verbrauch dieser oxydablen Substanz erzeugt werden; von 100° ab steht gewissermaßen weniger Brennstoff zur Verfügung, was sich im flacheren Verlauf des Temperaturanstieges bemerkbar macht. Diese Tatsache hat nun eine besondere Bedeutung für die Methodik des Selbstentzündungsversuchs. Enthält z. B. eine Kohle nur verhältnismäßig wenig oxydable Substanz, so würde diese vielleicht

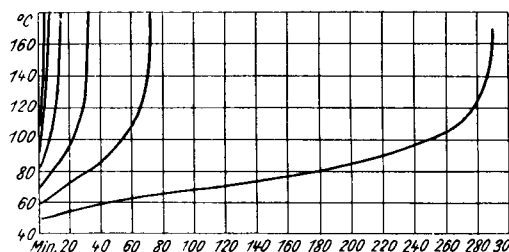


Abb. 3. Selbsterwärmung einer Lausitzer Braunkohle, von verschiedenen Anfangstemperaturen ausgehend.

ausreichen, um die Kohle von etwa 130° bis zur schließlichen Entzündung aufzuheizen; sie würde aber andererseits nicht genügen, um die Kohle von gewöhnlicher Temperatur auf 130° zu bringen. Das ist keine hypothetische Konstruktion, sondern solche Fälle sind durchaus bekannt.

Mildner fand z. B., daß drei verschiedene Rohkohlen von 130° ausgehend in 0,5, 1 und 4 min brannten; von 100° ausgehend wurden benötigt 4, 8 1/4, 16 1/4, von 70° 31 1/2, 78, 145 1/2 min. Die jeweils an dritter Stelle genannte Kohle war bei Ausgangstemperaturen unter 70° nicht mehr zur Entzündung zu bringen, während die beiden anderen sogar von 50° aus noch bis zur schließlichen Selbstentzündung reagierten. Aus dem Verhalten bei höherer Temperatur können demnach nur unsichere Schlüsse gezogen werden.

Bei dem Gang durch die Brikettfabrik erleidet die Kohle eine Voroxydation (Abb. 4). Die zerkleinerte Rohkohle wird im Trockner auf Temperaturen von 90—100° erhitzt und steht dabei innig mit Luft in Berührung. Es wird also ein Verbrauch an leicht oxydabler Substanz eintreten, der sich in einem Rückgang der Selbstentzündlichkeit auswirken muß. Nach dem Trockner gelangt die noch heiße Kohle in das Kühlhaus, wo sie über jalousieartige Vorrichtungen mehrere Meter herabrieselt und wiederum innig mit Luft in Berührung kommt. Die Folge davon ist ein weiterer Verbrauch an oxydabler Substanz und damit ein erneuter Rückgang der Selbstentzündlichkeit; dies findet seinen unverkennbaren Ausdruck in den aufgenommenen

³⁾ Diese Ztschr. **31**, 1825 [1908].

⁴⁾ Ind. Engng. Chem. **17**, 125 [1925].

⁵⁾ Braunkohlenarch. **1927**, Heft 15.

Zeittemperaturkurven. Bemerkenswert hierbei, aber nach dem Vorangehenden verständlich, ist, daß die Unterschiede viel deutlicher in Erscheinung treten, wenn eine niedrige Ausgangstemperatur für den Entzündungsversuch gewählt wird, als bei einer höheren.

Eine brauchbare Grundlage für die Beurteilung einer Kohle kann also einzig und allein der Selbstentzündungsversuch liefern, der das Verhalten bei möglichst niedriger Anfangstemperatur prüft. Solche Versuche sind zwar sehr zeitraubend; aber jedes Bestreben, eine Abkürzung der Versuchsdauer herbeizuführen durch Arbeiten bei höherer Temperatur, wie dies neuerdings wieder in den Arbeiten von *Kreulen*⁶⁾ und *Agde*⁷⁾ geschieht, führt dazu, daß einmal die Unterschiede verschwommener werden und weiterhin eventuell falsche Folgerungen in Kauf genommen werden müssen.

Die Frage, ob die Versuchsanordnung (*Dennstedt*) völlig befriedigende und insbesondere mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmende Ergebnisse liefert, kann nicht ohne Einschränkung bejaht werden. Einmal schon deshalb nicht, weil eine etwas unterschiedliche Methodik notwendig ist, je nachdem, ob es sich um Stein- oder Braunkohle handelt, zum anderen muß man von völlig trockener Kohle ausgehen. In der Praxis zeigt die Kohle auch im feuchten Zustande Selbsterwärmung, vielleicht wirkt eine gewisse Feuchtigkeit sogar fördernd; bislang ist es uns aber noch nicht möglich gewesen, bei feuchter bzw. wasserhaltiger Kohle im Laboratorium zur Selbsterwärmung zu kommen.

Verfolgt man in Abb. 1 den Kurvenverlauf einmal nach tieferen Temperaturen hin, so sieht man, daß das Temperaturintervall 100—110° in 32 min durchlaufen werden würde, das von 60—70° in 8½ h und das von 40—50° in 34 h oder 1½ Tagen. Bei einer durchschnittlichen spezifischen Wärme der Braunkohle von 0,3 würden also, idealen Wärmeschutz vorausgesetzt, für jedes derartige Intervall 3 WE benötigt bzw. entwickelt werden. Vergleicht man diese an sich geringen Wärmemengen mit den Zeiten, in denen sie entwickelt werden, so leuchtet ein, daß unter praktischen Verhältnissen schon äußerst geringe Wärmeverluste genügen, um jede Temperaturerhöhung zu verhindern. Die geringste Möglichkeit einer Verdunstung von Feuchtigkeit wird also bereits Wärmeverluste (neben den anderen durch Wärmeleitung und -strahlung) zur Folge haben, die jeden Temperaturanstieg verhindern können. In

Kohlestapeln können sich jedoch an günstigen Stellen Verhältnisse ausbilden, die gerade solche Wärmeverluste herabsetzen. Im Laboratoriumsversuch ist dies schwieriger, und man muß hier schon unter vereinfachten Bedingungen arbeiten, um die Versuche von solchen Zufällen unabhängig zu machen. Nur an solchen Stellen, wo der Wärmeschutz hervorragend ist, aber auch Sauerstoff Zutreten kann, kann eine Selbsterwärmung einsetzen. Solche „ausgezeichnete“ Stellen werden aber verhältnismäßig selten sein. So ist es auch zu erklären, daß Brikettstapel des gleichen Werkes das eine Mal Brandnester zeigen, das andere Mal nicht. (Dasselbe gilt von Bränden während des Bahntransportes.) Und in diesem Zusammenhang ist auch der bekannte Ein-

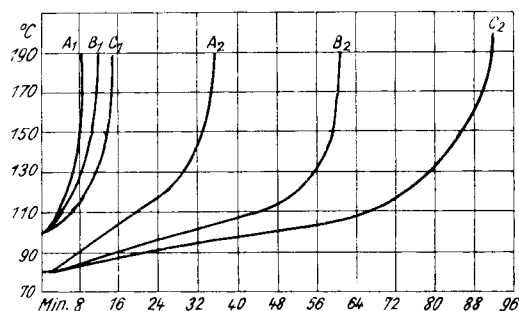


Abb. 4. Rückgang der Selbstentzündlichkeit durch Voroxydation bei der Aufbereitung in der Brikettfabrik.

A = Rohkohle. B = Trockenkohle vor dem Kühlhaus.
C = Trockenkohle nach dem Kühlhaus.

fluß zu verstehen, den die Art zu stapeln auf die Brandverhütung hat.

Wenn von verschiedenen Seiten die Auffassung vertreten wird, daß an solchen Brandstellen Kohle mit ganz besonderen Eigenschaften gelegen haben müßte, so ist das m. E. völlig abwegig. Auch die von *Agde*⁸⁾ beobachteten Glimmstellen können keine Unterlagen für eine solche Behauptung bieten. Wie der steile Temperaturanstieg in Abb. 1 zeigt, genügen winzige Unterschiede in den Wärmeschutzverhältnissen bzw. in der Möglichkeit des Sauerstoffzutritts, daß einige Teilchen um den Bruchteil einer Sekunde früher aufflammen als andere, ohne daß es dazu einer besonderen chemischen Eigenart des Teilchens bedürfte.

[A. 123.]

⁶⁾ Brennstoff-Chem. 12, 107 [1931].

⁷⁾ a. a. O.

⁸⁾ a. a. O., S. 387.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Iron and Steel Institute.*)

Herbsttagung zu Manchester vom 16. bis 19. September 1935.

Im Auftrage eines gemeinsamen Ausschusses des Iron and Steel Institute, der British Iron and Steel Federation und des Iron and Steel Industrial Research Council wurde eine Anzahl Arbeiten über die Heterogenität von Stahlblöcken herausgebracht.

H. A. Sloman (unter der Leitung von C. H. Desch), National Physical Laboratory, Teddington: „Eine kritische Untersuchung der Vakuumschmelzmethode zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes von Stahl.“

Unter der Voraussetzung, daß die Reduktion der Oxyde quantitativ erfolgt, und abgesehen von Problemen bezüglich des Sammelns und der Analyse der gasförmigen Reduktionsprodukte, hängt der Erfolg der Vakuumschmelzmethode davon ab, 1. daß die Extraktion der Gase aus dem flüssigen Metall möglichst vollkommen erfolgt, 2. daß der tote Raum der Apparatur möglichst klein gehalten wird. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurden eine Apparatur und eine Arbeitsweise entwickelt; insbesondere wird die Ver-

wendung von Graphitpulver als Isolationsmittel erörtert. Je dichter das Pulver gepreßt wird, um so größer ist die elektrische und um so geringer die thermische Leitfähigkeit; dabei ändert sich die elektrische Leitfähigkeit erheblich stärker als die thermische. Je feiner das Pulver, um so mehr nehmen elektrische und thermische Leitfähigkeit ab. Hieraus folgt, daß bei Verwendung eines lose gepackten, aber sehr feinkörnigen Pulvers die höchsten Temperaturen erzielt werden. Die Apparatur ist ferner gekennzeichnet durch eine mit hoher Geschwindigkeit laufende Diffusionspumpe, Verbindungsrohre mit großer Bohrung, weiterhin durch einen Tiegeldeckel aus Graphit, schließlich einen ausreichend wassergekühlten Ofen. Gerade durch diese Konstruktionseinzelheiten werden besonders genaue Ergebnisse erzielt. Zur Kontrolle der Apparatur ausgeführte O₂-Bestimmungen mit synthetischen Oxyden wie Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MnO und anderen Metalloxyden sowie mit zahlreichen verschiedenen Stahlsorten einschließlich hoch Mn-haltigen Stählen liefern sehr genaue und reproduzierbare quantitative Werte. Um bei der O₂-Bestimmung in hoch Mn-haltigen Stählen Fehler durch Gasabsorption durch dicke Mn-Filme zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Bestimmungen einzeln vorzunehmen und nach jeder Bestimmung das Rohr, in dem die Probe sich befindet, auseinanderzunehmen und zu säubern¹⁾.

*) Herbsttagung des Institute of Metals vgl. S. 723, ein Bericht über die allgemeinen Eindrücke auf der Studienreise unseres Referenten kommt demnächst im „Deutschen Chemiker“ heraus.

¹⁾ R. Elsdon hat eine Bibliographie über die Bestimmungen von Sauerstoff in Eisen und Stahl zusammengestellt, die 106 Arbeiten nachweist und ausführliche Referate bringt.