

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{R}_3$ . Alle übrigen in den Ultramarinen enthaltenen Elemente, besonders der Schwefel, sind gittermäßig nicht orientiert, d. h. frei beweglich.

K. Leschewski und H. Möller<sup>48)</sup> fanden, daß Ultramarin Farbe und kristallinische Struktur verliert, wenn ihm (mittels Äthylenchlorhydrin) Alkali entzogen wird.

<sup>48)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 209, 369, 377 [1932].

Zwischen dem Alkali- und dem Schwefelanteil scheinen — was übrigens auch aus den Arbeiten von Gruner hervorgeht — gewisse Beziehungen zu bestehen. Der Schwefelanteil des blauen Ultramarins ist gegen Wasserstoff und Sauerstoff reaktionsfähig; mit Wasserstoff hellt sich die Farbe auf, mit Sauerstoff wird sie dunkler.

(Fortsetzung folgt.)

## Zur Kenntnis der Sauerstoffaufnahme und Alterung von Steinkohlen bei gewöhnlicher Temperatur und über den Chemismus der Sorption des Sauerstoffs.

Von Prof. Dr. KARL BUNTE und Dr. HORST BRÜCKNER\*).

(Eingeg. 8. Dezember 1933)

Mitteilung aus dem Gasinstitut des D. V. G. W. an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Bereits während des Lagerns bei gewöhnlicher Temperatur findet bei fast sämtlichen Steinkohlen eine langsame stetige Sauerstoffaufnahme und damit eine Entwertung der Kohle statt.

Die bisherigen Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme und Veränderung des Verkokungsverhaltens von Kohlen wurden fast ausschließlich durch Alterung bei erhöhter Temperatur erhalten<sup>1-7)</sup>.

Direkte Messungen über die Sauerstoffabsorption der Kohle bei nur wenig erhöhten Temperaturen im Hinblick auf deren Selbstentzündlichkeit haben vor allem Mahler<sup>8)</sup>, Dennstedt<sup>9)</sup> und H. Winter u. G. Free<sup>10)</sup> durchgeführt. Letztere fanden, daß frische Kohle bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (110–120°) beträchtliche Mengen Sauerstoff aufnimmt, wobei sich außer Kohlendioxyd und Wasser Kohlenoxyd bildet.

Den Einfluß der Lagerung bei gewöhnlicher Temperatur auf die Verkokungsfähigkeit der Kohle hat kürzlich H. Löhr<sup>11)</sup> wiederum feststellen können.

Die außerordentlich großen Änderungen des Erweichungs- und Koksungsverhaltens bei nur kurzen Lagerungszeiten veranlaßten die Ausbildung einer einfachen Methode, um die Lagerungsbeständigkeit einer Kohle bzw. deren Sauerstoffaufnahme und damit deren Neigung bzw. Möglichkeit zur Selbstentzündung im Laboratoriumsmaßstab mit möglichst einfachen Hilfsmitteln

feststellen zu können. Es zeigte sich, daß die Sauerstoffaufnahme der Kohlen bereits bei gewöhnlicher Temperatur so stark ist, daß diese manometrisch gemessen werden kann.

20 g der feingepulverten Kohle (4900 Maschensieb) werden in einem mit Manometer und Gaszuführungsrohr nebst Hahn versehenen 1-l-Erlenmeyerkolben, der mit Luft gefüllt ist, bei Zimmertemperatur stehengelassen und die Sauerstoffaufnahme der Kohle zunächst täglich, darauf in größeren Zeitabständen, aus dem Druckabfall unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur und des Barometerstandes berechnet. Die Sauerstoffaufnahme

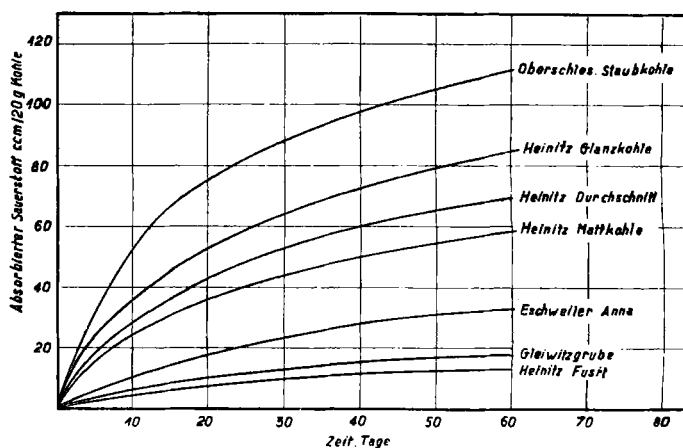


Abb. 1.

der Kohleproben in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 1 graphisch wiedergegeben; die Art des Kurvenverlaufs ähnelt sehr den von K. Peters und W. Picker<sup>12)</sup> gefundenen Werten über die Gewichtszunahme und Heizwertverminderung fein gepulverter Kohlen.

Nach 60 Tagen wurden die Versuche abgebrochen und das Restgas analysiert. In Tabelle 1 enthalten Spalte 1–4 die Rohanalysen der Kohlen, Spalte 5 und 6 die Sauerstoffaufnahme und Spalte 7–10 die Restgasanalysen.

<sup>12)</sup> Diese Ztschr. 46, 498 [1933].

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kohle	Wasser	Asche	Koksrückstand	cm³ absorbiert von 20 g Kohle		CO₂	O₂	CO	N₂
	%	%	%	nach 1 Tag	nach 60 Tagen				
Eschweiler Kokskohle . . . . .	1,0	9,1	81,0	1,5	42	0,5	13,2	0,2	86,1
Kokskohle Gleiwitzgrube . . . . .	1,5	5,4	70,4	1,0	18	0,3	18,6	0,3	80,8
Gaskohle Heinitz . . . . .	1,3	1,9	65,8	5,5	69	0,2	12,2	0,2	87,4
Heinitz Glanzkohle . . . . .	2,3	1,5	64,6	7,5	84	0,4	10,8	0,2	88,6
Heinitz Mattkohle . . . . .	1,5	4,8	64,8	4,0	59	0,0	14,2	—	85,8
Heinitz Faserkohle . . . . .	0,9	9,2	80,8	0,5	17	0,0	19,0	—	81,0
Oberschles. Staubkohle . . . . .	4,6	12,2	64,2	21,0	112	0,9	8,1	0,3	90,7

\*) Erweiterte Fassung eines Teiles des Vortrages in der Fachgruppe „Brennstoff- und Mineralölchemie“ in Würzburg.

<sup>1)</sup> E. Richters, DINGLERS polytechn. Journ. 195, 315, 449; 196, 317 [1870]. <sup>2)</sup> Barash, Gas Journ. 172, 17 [1925].

<sup>3)</sup> E. T. Layng u. A. W. Coffman, Ind. Engin. Chem. 19, 8, 924 [1927].

<sup>4)</sup> Roberts, Coal Carbonisation, London 1927.

<sup>5)</sup> Donally, Foott, Nielsen u. Reilly, Journ. Soc. chem. Ind. 47, 1, 139, 142, 189 T [1928]; 48, 38, 101 T [1929].

<sup>6)</sup> R. V. Wheeler u. T. G. Woolhouse, Fuel 11, 44 [1932].

<sup>7)</sup> R. J. Rose u. J. J. S. Sebastian, ebenda 11, 282 [1932].

<sup>8)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1521 [1910].

<sup>9)</sup> Diese Ztschr. 21, 1825 [1908]; 25, 2625 [1912].

<sup>10)</sup> Glückauf 68, 603 [1932].

<sup>11)</sup> Dissertation, Karlsruhe 1933.

Die Werte sind keine absoluten, da die Kohlen wohl sofort nach Erhalt der Probe, nicht dagegen sofort nach deren Förderung zur Untersuchung gelangen konnten. Auf dem Transportweg bestand bereits die Möglichkeit einer Voroxydation, insbesondere bei der Eschweiler Kohle und der Oberschlesischen Staubkohle, deren Proben als Feinkohle vorlagen; die übrigen Kohlenproben wurden als Stückkohle geliefert, so daß deren Werte als annähernd absolut gelten können. Dennoch zeigen sich zwischen den einzelnen Kohlen sehr erhebliche Unterschiede. Die obereschlesische Kokskohle Gleiwitzgrube wird durch Luftsauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur praktisch nicht oxydiert, erheblich die Eschweiler Kokskohle Anna und die Gaskohle Heinitz, in sehr starkem Maße die obereschlesische Staubkohle. Von den Kohlebestandteilen der Kohle Heinitz fällt das Sauerstoffaufnahmevermögen in der Reihenfolge Glanzkohle — Mattkohle — Faserkohle stark ab.

Neben der Absorption von Sauerstoff findet in einzelnen Fällen eine bemerkenswerte Abspaltung von Kohlendioxyd und in geringem Maße von Kohlenoxyd statt. Bestimmte Gesetzmäßigkeiten hierfür können aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial nicht ersehen werden, da das Sauerstoff-Absorptionsvermögen von der Struktur der die Kohle aufbauenden Molekülaggregate abhängig ist.

Zur Bestimmung des Einflusses der Alterung auf die Backfähigkeit wurden von den Kokskohlen Eschweiler, Gleiwitzgrube und der Gaskohle Heinitz sowie deren Glanzkohlenkonzentrat sofort nach Aufarbeitung der Probe und nach je 30, 90 und 120 Tagen Lagerung die Backfähigkeitszahlen nach *R. Kattwinkel*<sup>13)</sup> festgestellt:

Tabelle 2.

Kohle	Nach Lagerung von			
	Frisch	30	90	120 Tagen
Kokskohle Eschweiler . . . . .	250	200	140	130
Kokskohle Gleiwitzgrube . . . . .	200	190	150	120
Gaskohle Heinitz . . . . .	200	180	120	90
Gaskohle Heinitz, Glanzkohle	225	190	50	40

Aus diesen Werten, ferner den in Abb. 2 zusammengestellten, ergibt sich, daß die Abnahme der Backfähigkeitszahlen der Sauerstoffaufnahme dieser Kohlen annähernd parallel verläuft.

Die Verminderung des Erweichungsvermögens der gleichen Kohlen wurde nach der modifizierten *Foxwellschen* Methodik<sup>14)</sup> zu den in der Tabelle 3 folgenden Werten bestimmt.

Während der Alterungsverlauf der Kokskohle Eschweiler Anna dem Durchschnittsverhalten sämtlicher Koks- und Gaskohlen annähernd gleich ist, weicht die Koks-

<sup>13)</sup> Brennstoff-Chem. 13, 103 [1932].

<sup>14)</sup> K. Bunte, H. Brückner u. W. Ludwig, Glückauf 69, 765 [1933].

kohle der Gleiwitzgrube hiervon in erheblichem Maße ab. Letztere ist im Gegensatz zu den meisten Koks- und Gaskohlen als außerordentlich lagerbeständig zu bezeichnen, so daß deren vorzügliche Verkokungseigenschaften selbst bei langer Lagerung kaum eine Verminderung erfahren.

Wie Abb. 3 zeigt, nimmt fernerhin beim Altern einer Kohle deren Gasausbeute in erheblichem Maße ab. Die

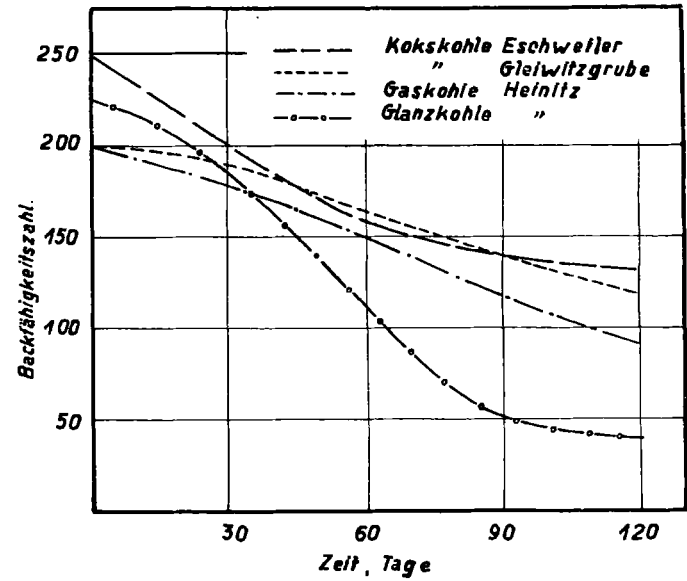
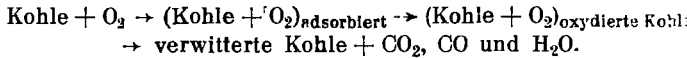


Abb. 2.

stärkste Verminderung des Entgasungsverlaufs zeigt die obereschlesische Staubkohle, die gleichzeitig das größte Sauerstoffabsorptionsvermögen aufweist, die geringste von den untersuchten Kohlen die obereschlesische Kokskohle der Gleiwitzgrube, die gegenüber Sauerstoff nahezu unempfindlich ist.

Die dichte Struktur der Kohle und in Zusammenhang damit die nur geringe Oberflächenentwicklung lassen eine rein physikalische Adsorption des Sauerstoffs durch die Kohle als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Es ist vielmehr eine Chemosorption oder auch eine Absättigung ungesättigter Gruppen der die Kohle aufbauenden Kohlenstoffverbindungen anzunehmen. Dabei ist es trotzdem möglich, daß der Sauerstoffbindung eine gewisse physikalische Sauerstoffadsorption vorausgeht. Im Anschluß an die chemische Bindung des Sauerstoffs vermag die Kohle Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser nach folgendem Schema abzuspalten:



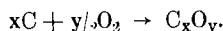
Ferner ist anzunehmen, daß ein, wenn auch geringer Teil der Kohlenstoffatome derart locker gebunden ist, daß diese mit Sauerstoff direkt zu einem „Kohlenstoffperoxyd“,  $\text{C}_x\text{O}_y$  oxydiert werden, wie dies erstmalig von *Lamb und Elder*<sup>15)</sup> für Holzkohle nachgewiesen und von

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 157 [1931].

Tabelle 3.

		Erweichungsbeginn	Max. Plastizität	Halbkokspunkt		Kokspunkt
		°C	°C	°C	mmWS	°C
Kokskohle Eschweiler . . . . .	frisch	400	446	464	2700	520
	nach 30 Tagen	400	443	464	2240	520
	nach 90 Tagen	400	443	460	1670	520
Kokskohle Gleiwitzgrube . . . . .	frisch	380	403	408	940	490
	nach 30 Tagen	380	403	408	920	490
	nach 90 Tagen	380	403	408	800	490
Gaskohle Heinitz, Glanzkohle . . . . .	frisch	375	400	408	1310	490
	nach 30 Tagen	380	410	432	1020	470
	nach 90 Tagen	380	420	432	800	470

A. King<sup>16)</sup> bestätigt wurde. Die Reaktionsgleichung hierfür lautet:



Während dieses Kohlenstoffperoxyd in der Hitze zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd (s. o.) zerfällt, zersetzt es sich bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Abspaltung von Oxalsäure, die sich auf folgendem Wege nachweisen läßt:

20 g der feingepulverten Kohlenprobe (4900-Maschen-Sieb) werden bei gewöhnlicher Temperatur in Luft- oder Sauerstoffatmosphäre stehengelassen, mit destilliertem Wasser digeriert,

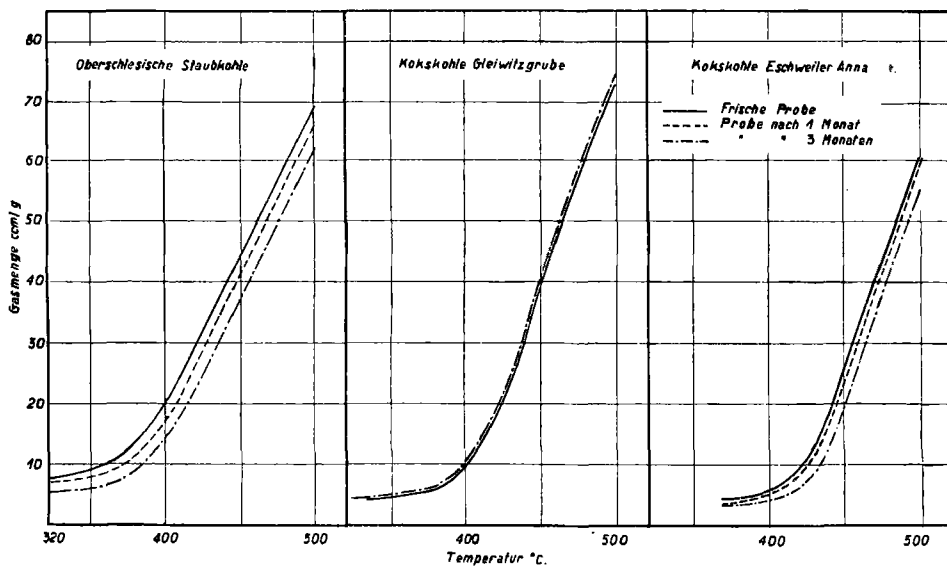


Abb. 3.

die Suspension wird erwärmt und darauf abfiltriert. Das erhaltene Filtrat wird nach Ansäuern mit Schwefelsäure heiß mit n-0,02 Permanganatlösung auf Rosafärbung titriert (1 cm³ n-0,02 KMnO₄-Lösung entspricht 1,26 mg C₂H₂O₄ · 2H₂O). Die Kohle bildet daraufhin nach ihrer Trocknung und Stehenlassen in Luft oder Sauerstoff erneut Oxalsäure. Für die Eschweiler Kokskohle Anna wurden z. B. ein Permanganatverbrauch von 0,34 cm³ (n-0,02) entsprechend einer Bildung von 0,43 mg Oxal-

<sup>16)</sup> Journ. chem. Soc. London 1933, 842.

säure (C₂H₂O₄ · 2H₂O) je Gramm Kohle festgestellt, nach Trocknung und weiterer 24stündiger Einwirkung von Sauerstoff bei +20° daraufhin ein nochmaliger Verbrauch von 0,38 cm³ n-0,02 Permanganatlösung.

Zum Nachweis, daß hierbei tatsächlich Oxalsäure abgespalten wird, wurde eine größere Menge der gleichen Kohle (100 g) ebenfalls mit Wasser extrahiert, die Lösung nach Neutralisieren mit Kalilauge eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und nach Zugabe von Strontiumchlorid die Bildung von Strontiumoxalat mikrochemisch nachgewiesen.

Über die Zusammenhänge zwischen dem Alterungsvermögen verschiedener Kohlen und der Fähigkeit, Kohlenstoffperoxyd zu bilden, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

#### Zusammenfassung:

Es wurde eine einfache Methode ausgearbeitet, die gestattet, die Neigung der einzelnen Kohlen zur Sauerstoffaufnahme bei gewöhnlicher Temperatur vergleichsweise messend zu verfolgen. Man erhält so Anhaltswerte für die Alterungsgeschwindigkeit der Kohlen. Bei 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde je 20 g Kohle (4900-Maschen-Sieb) eine Sauerstoffaufnahme von 0,5 bis 21 cm³ festgestellt, nach zwei Monaten von 17 bis 112 cm³.

Ferner wurde der Einfluß der Alterung verschiedener Kohlen in bezug auf ihr Erweichungsverhalten, Backvermögen und den Entgasungsverlauf festgestellt. Es zeigte sich, daß je stärker eine Kohle Luft-sauerstoff aufnimmt, in um so größerem Maße sich die Entgasungsausbeute vermindert. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt zumindest teilweise als Chemosorption, wobei ein Kohlenstoffperoxyd gebildet wird, das in Gegenwart von Wasser als Oxalsäure abgespalten wird.

[A. 129.]

## Über Phenole als Antioxygene in trocknenden Ölen.

Von Prof. Dr. R. S. HILPERT und Dr.-Ing. CL. NIEHAUS.

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig.)

(Eingeg. 8. Januar 1934.)

Seitdem Wo. u. Wi. Ostwald 1909<sup>1)</sup> auf die Möglichkeit hingewiesen haben, durch Zusätze das Altern von Linoleum und anderen in ständiger Umwandlung begriffenen ungesättigten Systemen zu hemmen oder zu verhindern, ist die Frage der negativen Katalyse häufig bearbeitet worden. Sie hat auch bereits weitgehende praktische Bedeutung gewonnen, indem die Oxydation und Verharzung von Treib- und Transformatorenöl durch Zusätze von Hydrochinon und anderen Phenolen verhindert werden. Die hemmende Wirkung macht sich auch da geltend, wo ein Vorgang durch einen Katalysator beschleunigt wird. Für diesen Fall wählt Wieland<sup>2)</sup> die Bezeichnung Paralysatoren. Die wirkliche Rolle dieser Stoffe ist in fast allen Fällen noch ungeklärt.

Moureu und Dufraisse<sup>3)</sup> nehmen entsprechend den Anschauungen von Engler zunächst die Bildung eines aktiven Oxydes an,  $A + O_2 = A(O_2)$ , das die Hälfte seines Sauerstoffs

auf das Phenol B überträgt  $A(O_2) + B = A(O) + B(O)$ . Diese beiden Oxyde reagieren dann miteinander unter Bildung von molekularem Sauerstoff und unter Regeneration der Ausgangsstoffe. Dupont und Allard<sup>4)</sup> haben sehr genaue Messungen über die Sauerstoffaufnahme von Abietinsäure und ihre Beeinflussung durch positive und negative Katalysatoren angestellt. Auch sie kommen zur Annahme, daß spontan ein Katalysator entsteht, wobei der Zusatz von abietinsaurem Kobalt beschleunigend wirkt. Dieser positive Katalysator bildet dann mit dem negativen Katalysator, z. B. Hydrochinon, eine chemische Verbindung und wird dadurch unwirksam gemacht. Der hemmende Effekt tritt hauptsächlich in der Induktionsperiode auf; er ist viel geringer bei Systemen, die sich in voller Reaktion befinden. Dasselbe stellten auch Wagner und Brier<sup>5)</sup> bei Leinöl fest. Bei der großen praktischen Wichtigkeit der trocknenden Öle hat man auch für sie die Anwendung der negativen Katalyse vorgeschlagen. So benutzt Oppenheimer<sup>6)</sup> die Phenole, um unerwünschte Folgeerscheinungen bei zu raschem Trocknen von Holzöl zu vermeiden. Scheiber<sup>7)</sup> hat dann weiter-

<sup>1)</sup> D. R. P. 239 289 (1908), 249 955 (1909).

<sup>2)</sup> Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, München 1933, S. 14.

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 174, 258 [1922]; 175, 127 [1922].

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. France 47, 1216 [1930].

<sup>5)</sup> Ind. Engin. Chem. 23, 40, 662 [1931].

<sup>6)</sup> Farbe u. Lack 1926, 28.

<sup>7)</sup> Ebenda 1927, 26 u. 600.