

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 Zerreiblichkeit der Gehalt an Feinstkorn größer ist als bei Glanz- und Mattkohle. Die Differenz zwischen den Entzündungstemperaturen der groben und der μ -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 Zersetzungsprodukten 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 Zersetzungsprodukte 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 Zersetzungsprodukten 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° 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

μ -Kohle. Bei 110° 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 μ und 1 μ bis zu 70°.

Die Temperatur, bei der die Kondensation flüssiger Produkte in 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. *Reeder*, Ztschr. d. V. Dtsch. Eisenbahnverwaltungen 1866.
2. *Burash*, 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. Godchot*, Compt. rend. Acad. Sciences 163, 745 [1916]. *G. Charpy* u. *G. Decorps*, 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 μ -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 μ -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*¹⁾ sind die absoluten Zähigkeiten der einzelnen Kresole bei 45,0° 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*²⁾ aus den Oberflächenspannungen abgeleiteten Assoziationsfaktoren bestens im Einklang steht:

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 97, 2596 [1910].

²⁾ 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*³⁾ muß es überraschen, wenn sich nach *F. B. Thole* die Lösungen der einzelnen Kresole in Amylacetat (je 1,08 g in 6 cm³ Amylacetat) viscosimetrisch gleichartig verhalten (bei 25,0°), also die ein-

³⁾ Monatshefte 28, 867, 870, 880 [1907].

gangs erwähnten Unterschiede des Assoziationsgrades nicht mehr erkennen lassen:

o-Kresollösung	$\eta = 0,01169$
m-Kresollösung	$\eta = 0,01165$
p-Kresollösung	$\eta = 0,01167$

Hiernach erschien die Frage berechtigt, wie sich die Kresole in Mischung untereinander verhalten möchten. Da hierüber bislang keine Feststellungen vorliegen, sind entsprechende Untersuchungen zusammen mit S. Werndt*) durchgeführt worden.

Zu allen Messungen wurde ein Capillarviscosimeter nach Ostwald-Ubbelohde-Holde⁵⁾ vom Wasserwert 16 (direkt und indirekt bestimmt) verwendet. Als Versuchstemperaturen wurden 20,2°, 35,0° und 40,0° gewählt. Der Überdruck (Wassersäule) betrug 550 mm Wasser. Sämtliche nachfolgend angegebenen Meßziffern sind das Mittel aus mehreren untereinander übereinstimmenden Versuchen bei einer Ablesegenauigkeit von $\frac{1}{8}$ °.

Als Versuchsmaterial wurden synthetische Kresole (Kahlbaum) benutzt. Die Produkte wurden vor Verwendung nochmals destilliert, wobei sich nur ganz geringfügige Mengen Vorlauf bzw. Rückstand ergaben, während fast alles innerhalb von etwa 1° überging:

o-Kresol	Kp. 187—188°, uncorr.
m-Kresol	Kp. 198—199°, uncorr.
p-Kresol	Kp. 199—200°, uncorr.

A. Verhalten der einzelnen Kresole.

Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die einzelnen Kresole selbst. Obwohl deren Schmelzpunkte teilweise bereits erheblich über den gewählten Versuchstemperaturen lagen (o-Kresol 30°, m-Kresol 4°, p-Kresol 37°), bot es doch keine Schwierigkeiten, die Zähigkeitsmessungen an den unterkühlten Schmelzen vorzunehmen.

Die erhaltenen Werte sind folgende:

	η 20,2°	η 35,0°	η 40,0°
o-Kresol	0,0969	0,0475	0,0415
m-Kresol	0,1730	0,0775	0,0622
p-Kresol	0,2000	0,0806	0,0650

Die Ergebnisse bestätigen, daß beim o-Kresol tatsächlich Assoziationen keine oder wenigstens keine sehr große Rolle spielen können, da sie noch nicht einmal bei der ziemlich stark unterkühlten Schmelze (bei 20,2°) in Erscheinung treten. Interessant ist sodann die Übereinstimmung der Werte für 40,0° mit den Messungen von F. B. Thole bei 45°, indem das Verhältnis der Zähigkeiten für die einzelnen Kresole fast das gleiche bleibt:

$$\begin{aligned} \text{bei } 40,0^\circ: \eta_o : \eta_m : \eta_p &= 100 : 150 : 157 \\ \text{bei } 45,0^\circ: \eta_o : \eta_m : \eta_p &= 100 : 144 : 160. \end{aligned}$$

Die Kresole sind ziemlich empfindlich gegen Licht und Luft. Das äußert sich nicht nur in gegebenenfalls starker Verfärbung, sondern führt auch zu erheblichen Erniedrigungen der Viscosität. Unter ausreichendem Luft- und Lichtschutz hingegen bleiben die Kresole auch während längerer Zeiten (nach besonderen Beobachtungen bis zu etwa 105 Tagen) praktisch unverändert.

Speziell bei m-Kresol haben sich daneben auch sonst einige Komplikationen ergeben, indem bei 40° innerhalb der einzelnen Meßreihen gelegentlich ziemlich erhebliche Schwankungen auftraten (z. B. zwischen 97,6° 104,0°). Die Ursachen hierfür haben sich nicht erkennen lassen. Sicher ist, daß weder Feuchtigkeit noch Versuchsfehler in Betracht kommen. Bei o- und auch bei p-Kresol ist Ähnliches nicht beobachtet worden. Berücksichtigt man die angegebene Eigenart des m-Kresols, so erklärt sich wohl auch, daß R. Gartenmeister⁶⁾, noch dazu

*) Dissertation, Leipzig 1930.

5) Vgl. D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., Berlin 1924, S. 10 f.

6) Ztschr. physikal. Chem. 6, 524 [1890].

nach einer anderen Methode, bei 20° den verhältnismäßig hohen Wert von $\eta = 0,18423$ erhalten konnte. Demgegenüber sind die von Ph. A. Guye und Ed. Mallet⁷⁾ für 21,1° bzw. von R. Kremann und R. Ehrlich für 34,1° gefundenen Zähigkeiten des m-Kresols:

$$\begin{aligned} \eta_{21,1^\circ} &= 0,16767 \\ \eta_{34,1^\circ} &= 0,08117 \end{aligned}$$

in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen Werten.

B. Verhalten binärer Kresolgemische.

Das Verhalten der binären Kresolgemische ergibt sich aus folgender Zusammenstellung. Man erkennt ohne weiteres, daß bei 35,0° und auch bei 40,0° keine besondere gegenseitige Beeinflussung der Kresolisomeren vorzuliegen scheint. Hingegen bestehen bei 20,2° unverkennbare Abweichungen, die überraschenderweise beim System meta-para-Kresol am größten sind, obwohl gerade diese beiden Kresole hinsichtlich ihrer Assoziation weitgehend übereinstimmen.

Gemisch	η 20,2°	η 35,0°	η 40,0°
100% o-Kresol	0,0969	0,0475	0,0415
80% o-, 20% m-Kresol	0,0956	0,0519	0,0433
60% o-, 40% m-Kresol	0,1050	0,0575	0,0469
40% o-, 60% m-Kresol	0,1109	0,0625	0,0512
20% o-, 80% m-Kresol	0,1206	0,0685	0,0556
100% m-Kresol	0,1730	0,0775	0,0622
80% m-, 20% p-Kresol	0,1438	0,0788	0,0631
60% m-, 40% p-Kresol	0,1441	0,0757	0,0625
40% m-, 60% p-Kresol	0,1444	0,0788	0,0625
20% m-, 80% p-Kresol	0,1475	0,0788	0,0619
100% p-Kresol	0,2000	0,0806	0,0650
80% p-, 20% o-Kresol	0,1663	0,0712	0,0594
60% p-, 40% o-Kresol	0,1425	0,0656	0,0531
40% p-, 60% o-Kresol	0,1231	0,0600	0,0481
20% p-, 80% o-Kresol	0,1075	0,0544	0,0438

C. Verhalten ternärer Kresolgemische.

Zwecks Prüfung des Verhaltens ternärer Kresolgemische ist so vorgegangen, daß aus m- und p-Kresol drei Grundgemische folgender Zusammensetzung hergestellt wurden:

- A: 25% m-, 75% p-Kresol
B: 50% m-, 50% p-Kresol
C: 75% m-, 25% p-Kresol,

die dann mit o-Kresol verschnitten sind.

Die für entsprechende Gemische bei 20,2° bzw. 40,0° erhaltenen Zähigkeitswerte sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Gemisch	η 20,2°	η 40,0°
100% A	0,1624	0,0612
80% A, 20% o-Kresol	0,1472	0,0569
60% A, 40% o-Kresol	0,1288	0,0519
40% A, 60% o-Kresol	0,1181	0,0475
20% A, 80% o-Kresol	0,1056	0,0444
0% A, 100% o-Kresol	0,0969	0,0415
100% B	0,1700	0,0612
80% B, 20% o-Kresol	0,1500	0,0569
60% B, 40% o-Kresol	0,1325	0,0519
40% B, 60% o-Kresol	0,1181	0,0475
20% B, 80% o-Kresol	0,1063	0,0444
0% B, 100% o-Kresol	0,0969	0,0415
100% C	0,1729	0,0631
80% C, 20% o-Kresol	0,1500	0,0594
60% C, 40% o-Kresol	0,1319	0,0544
40% C, 60% o-Kresol	0,1181	0,0500
20% C, 80% o-Kresol	0,1056	0,0450
0% C, 100% o-Kresol	0,0969	0,0415

7) Arch. Sciences physiques nat., Genève (4) 13, 274. Chem. Ztbl. 1902, I, 1314.

Es ergibt sich also die sehr bemerkenswerte Tatsache, daß die Wirkung der o-Kresol-Zusätze von der Zusammensetzung der Grundgemische aus m- und p-Kresol praktisch unabhängig ist. Man kann daher, m. a. W., aus der absoluten Zähigkeit eines Trikresols mit ausreichender Genauigkeit auf den jeweiligen Gehalt an o-Kresol schließen, was die Möglichkeit einer

D. Bestimmung des o-Kresols auf viscosimetrischem Wege

bedeutet. Ein solches Verfahren darf deshalb einiges Interesse beanspruchen, weil es an Methoden zur exakten und schnellen Analyse eines Trikresols fehlt⁹⁾. Insbesondere bietet es Schwierigkeiten, sich über den Gehalt eines Trikresols an o-Kresol zu unterrichten. Gewöhnlich wird empfohlen, das o-Kresol durch fraktionierte Destillation abzutrennen. Das Verfahren ist indes nicht nur langwierig, sondern auch sehr ungenau.

Die oben mitgeteilten Meßergebnisse an ternären Kresolgemischen sind ohne weiteres ausreichend, um eine Grundlage zur praktischen Viscosimetrie des o-Kresols abzugeben. Die für verschiedene Grundgemische von m- und p-Kresol gefundenen Abweichungen können dabei als belanglos vernachlässigt werden. Man kann also mittlere Viscositätskurven benutzen, wie sie

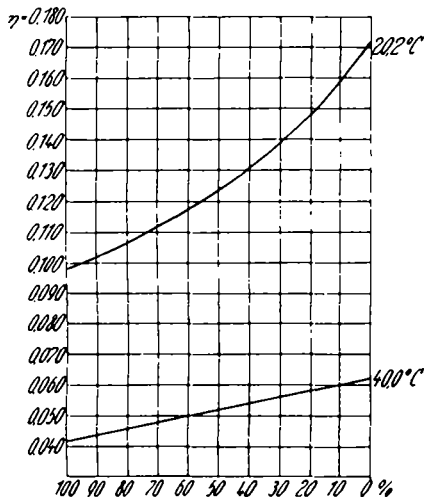


Abb. 1. Mittlere Viscositätskurven zur Bestimmung des o-Kresols im Trikresol.

in Abb. 1 dargestellt sind. Aus rein praktischen Gründen wird man dabei der Kurve für 20,2° wegen ihrer steileren Lage den Vorzug erteilen. Was die Vorbereitung der technischen Trikresole für die viscosimetrischen Messungen betrifft, so muß darauf geachtet werden, daß nicht nur Wasser und sonstige Verunreinigungen beseitigt werden, sondern auch niedere bzw. höhere Phenolhomologe. Man kann diesen Forderungen indes verhältnismäßig leicht entsprechen, wenn man unmittelbar vor der Messung in entsprechender Weise

fraktioniert. Hierbei kann ein gewöhnlicher Fraktionierkolben benutzt werden. Es ist im allgemeinen ausreichend, ein Quantum von 25 bis 100 cm³ Rohkresol einzufüllen und die von 190° an übergehenden Anteile aufzusammeln, bis etwa 95% überdestilliert sind oder das Thermometer über etwa 204° ansteigt.

Wie genau trotz dieser Vereinfachungen die Ergebnisse sind, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Trikresolmenge	Destillatgrenzen	Destillatmengen	η _{20,2°C}	o-Kresol im Destillat Trikresol	
100 cm ³	190—204°	95,8%	0,1419	26%	24,9%
100 cm ³	190—204°	96,5%	0,1400	28%	27,0%
100 cm ³	190—204°	96,0%	0,1406	27%	25,9%
50 cm ³	190—203°	89,0%	0,1419	26%	23,1%
50 cm ³	190—203°	92,5%	0,1406	27%	25,0%
50 cm ³	190—203°	94,0%	0,1400	28%	26,3%
25 cm ³	190—201°	94,0%	0,1388	29%	27,3%
25 cm ³	190—201°	94,0%	0,1388	29%	27,3%

Mittel: 25,9%

⁹⁾ Vgl. die Zusammenstellung im Handbuch von Beilstein, IV. Aufl., Bd. VI, S. 348. Siehe auch H. Brückner, Ztschr. angew. Chem. 41, 1044 [1928].

Um die Möglichkeit bzw. Exaktheit einer Abtrennung des o-Kresols aus Trikresol durch fraktionierte Destillation

zu prüfen, sind 1000 g des gleichen technischen Trikresols, wie es zu den eben mitgeteilten Messungen benutzt war, einer sorgfältigen Fraktion unterworfen worden. Hierbei wurde unter Benutzung eines dreikugeligen Linnemannschen Aufsatzes gearbeitet und so langsam destilliert, daß die einzelnen Tropfen gezählt werden konnten. Unter diesen Umständen dauerte die Destillation etwa 5 h.

Gesammelt wurden folgende Fraktionen, welche unmittelbar viscosimetrisch auf ihren Gehalt an o-Kresol geprüft wurden:

Destillattemperatur	Destillatmenge	Fraktion	η _{20,2°}	o-Kresol, viscosimetrisch
bis 100°	3,5 cm ³	Wasser	—	—
„ 190°	3,0 cm ³	—	—	—
„ 191°	34,5 cm ³	I	0,1250	etwa 49%
„ 192°	86,0 cm ³	II	0,1287	43%
„ 193°	64,0 cm ³	III	0,1294	42%
„ 194°	120,0 cm ³	IV	0,1305	40%
„ 195°	94,0 cm ³	V	0,1363	34%
„ 196°	50,0 cm ³	VI	0,1390	30%
„ 197°	70,0 cm ³	VII	0,1425	25%
„ 198°	96,0 cm ³	VIII	0,1469	22%
„ 199°	58,0 cm ³	IX	0,1525	16%
„ 200°	102,0 cm ³	X	0,1581	10%
Rückstand	204,0 cm ³	—	—	—

Man erkennt, daß von einer selbst einigermaßen genauen Abtrennung des o-Kresols nicht gesprochen werden kann. Das wird noch deutlicher, wenn man die Fraktionierung wiederholt, was für die Fraktionen I bis V und VI bis X gesondert durchgeführt ist:

Fraktionen I—V.			
Destillattemperatur	Destillatmengen	η _{20,2°}	o-Kresol viscosimetrisch
bis 185°	1,2%	—	—
„ 187°	2,3%	0,1087	etwa 76%
„ 188°	7,8%	0,1206	56%
„ 189°	4,4%	0,1225	53%
„ 190°	4,4%	0,1238	51%
„ 191°	14,5%	0,1250	49%
„ 192°	14,5%	0,1281	44%
„ 194°	9,3%	0,1306	40%
„ 196°	5,8%	0,1375	31%
„ 198°	12,8%	0,1444	24%
„ 200°	7,3%	0,1537	15%
Rückstand	14,4%	—	—

Fraktionen VI—X.			
Destillattemperatur	Destillatmengen	η _{20,2°}	o-Kresol viscosimetrisch
bis 190°	0,6%	—	—
„ 192°	1,7%	0,1094	etwa 75%
„ 194°	1,7%	0,1250	49%
„ 195°	8,0%	0,1337	36%
„ 197°	25,4%	0,1400	28%
„ 198°	18,0%	0,1463	22%
„ 199°	9,4%	0,1531	16%
„ 200°	13,8%	0,1575	12%
Rückstand	19,9%	—	—

Diese Ergebnisse lehren deutlich, daß die Methode der fraktionierten Destillation als Bestimmungsverfahren für o-Kresol auszuschließen hat. [A. 49.]