

dings dort weiter zu Ausführung kommenden Ofenconstruction vereinigt. Endlich sind die der Firma Gebr. Röchling patentirten Neuerungen in Construction und Betrieb horizontaler Koksöfen mit oder ohne Gewinnung der Nebenproducte bisher nur bei einer Gruppe von 25 Öfen der Altenwalder Koksanlage, deren Gase auf jene Nebenproducte weiter verarbeitet werden, durchgeführt; eine zweite Gruppe befindet sich indessen im Bau.

Der wichtigste Unterschied im Verlaufe des Verkokungsprocesses bei den wagrechten François-Rexroth'schen Öfen und den lotbrechten Appolt'schen Verkokungskammern besteht darin, dass die erforderliche Verkokungstemperatur bei ersteren zum Theil im Ofen (Destillationsraum) selbst, zum Theil ausserhalb desselben in den Gaskanälen der Ofenwände und Ofensohle erzeugt wird, während dies bei dem Appolt'schen Ofen ausschliesslich durch Verbrennung der aus den Verkokungskammern entweichenden Gase im gemeinschaftlichen Ofenschachte der Fall ist, und die Verbrennungsluft nur in diesen letzteren, aber nicht in die Verkokungskammern selbst eintreten kann. Da bei Zutritt atmosphärischer Luft in das Ofeninnere eine theilweise Verbrennung des zu verkokenden Materials unvermeidlich ist, so muss die Verkokung im François-Rexroth'schen Ofen ein geringeres Koksausbringen und eine stärkere Anreicherung des Aschengehaltes ergeben als die Verkokung im Appolt'schen Ofen, welche thatsächlich ein dem theoretischen nahekommendes Koksausbringen ergeben hat. Durch andere Umstände wird indessen dieser Vorzug wieder aufgehoben. Zunächst sind die Anlagekosten eines Appolt'schen Ofens sehr bedeutend, da zur Erzielung einer hohen Leistung und einer gleichmässigen hohen Verkokungstemperatur eine grosse Anzahl von Kammern (bis 24) aus bestem feuerfesten Material erforderlich ist. Ein fernerer Übelstand liegt darin, dass die Kammern in der Mitte des Ofens viel heisser gehen als an den Wandungen, wodurch nicht nur der Koks ungleichmässig ausfällt, sondern auch das Ofenbaumaterial eine ungleichmässige Abnutzung erleidet. Überhaupt wird in Folge der hohen Temperatur des Ofeninnern, welche durch Versuche auf über 1400° ermittelt wurde, auch das beste Baumaterial der Verkokungskammern so angegriffen, dass die Betriebszeit nur kurz sein kann und sehr bald ein Neubau des Ofens nöthig wird.

Aus diesen Gründen hat man die früher vielfach gebauten Appolt'schen Öfen neuerdings im Saargebiete wieder aufgegeben.

Gegenwärtig stehen deren nur noch 5 auf der Altenwalder Koksanlage in Betrieb. Sie haben 18 Kammern von je 1,10 m oberer und 1,26 m unterer Länge, 0,31 m oberer und 0,47 m unterer Breite und 4,93 m Höhe bis zur Beschickungsöffnung; jede Kammer wird mit 2,5 t Kohle beschickt, deren Verkokung 24 Stunden dauert, so dass bei etwa 52 Proc. Ausbringen die tägliche Gesamtleistung eines Ofens gegen 2½ t Koks beträgt. Letzterer fällt aus den Kammern in die untergeschobenen Wagen, welche die ganze Ladung fassen und durch Kippen und Öffnen der vorderen Klappe ihren Inhalt auf den steil geneigten Löschrplatz entleeren. Das Beschicken und Entleeren der Kammern findet nur während der Tagesschicht statt; bei Nacht beschränkt sich die Wartung der Öfen auf die Regelung der Zufuhr an Verbrennungsluft durch die Öffnungen des Raughemäuers.

Bei den François-Rexroth'schen Öfen entweichen die gasförmigen Producte durch Öffnungen, welche an einer Seite des Ofens nahe unter oder in den Gewölbekämpfern angebracht sind, fallen durch Verticalkanäle, bis unter die Ofensohle und ziehen hier durch die Sohlenkanäle nach dem für eine ganze Ofengruppe gemeinsamen Hauptabzugskanal. Jeder Ofen heizt also eine Zwischenwand und seine eigene Sohle, wobei zur Vermeidung einer kalten Ofenwand am Ende der Ofengruppe meistens die Einrichtung getroffen ist, dass von der Mitte der Gruppe aus die Gase in die nach aussen zu gelegene Ofenwand eintreten, oder dass bei den äussersten Öfen Gasabzugsöffnungen und Verticalkanäle in beiden Ofenwänden angebracht sind. Der Luftzutritt findet ausschliesslich durch kleine Löcher in den Ofenthüren und durch die unvermeidlichen Undichtigkeiten des Thürverschlusses statt. Er muss so reichlich sein, dass eine zur Erzielung der nöthigen Temperatur hinreichend lebhafte Gasverbrennung stattfindet. Zwar ist hierbei ein oberflächlicher Abbrand der Beschickung unvermeidlich, indessen erzeugt diese Verbrennung eine grosse Hitze, welche, unterstützt durch die strahlende Wirkung des Ofengewölbes, die Verkokung günstig beeinflusst, so dass die Kopfstücke des herausgedrückten Kokskuchens stets fester und dichter zusammengeschmolzen sind, als die vorzugsweise durch Einwirkung der Hitze der Wand- und Sohlkanäle verkokten Wand- und Fussstücke.

Die Zerklüftung der Koksmasse erfolgt stets rechtwinkelig zur Verkokungsfläche, und die Länge der Kopf-, Fuss- oder Wandstücke ist von der Stärke der in den ent-

sprechenden Ofentheilen herrschenden Hitze abhängig, so dass da, wo die Einwirkung derselben sich gleichmässig geltend macht, eine Trennung der Koksstücke eintritt. Ist die Trennungsebene nicht scharf ausgeprägt, so findet entweder die Verkokung an dieser Stelle nur ungenügend statt, oder die Einwirkungen der Heizflächen greifen in einander über, der Koks wird schaumig und rauh. Bei schmalen Öfen liegt die Trennungsebene der Wandstücke senkrecht in der Ofenmitte, bei breiten Öfen wagerecht in der Beschickungsmitte, und bei annähernd quadratischem Querschnitt des Koks-kuchens und gleichmässiger Hitzewirkung von allen Seiten bildet sie die Mittellinie des Koks-kuchens, dessen Spaltungen radial stehen. Hiernach bedingen sich also gegenseitig Ofenbreite und Verkokungstemperatur, welche wiederum beschränkt sind durch die Haltbarkeit des Ofenbaumaterials und die thunlichste Vermeidung der mit einem Neubau verbundenen Betriebsstörungen. Innerhalb gewisser Grenzen ist daher eine Schwankung in den Ofenmaassen zulässig, so dass die Frage, ob zur Verkokung der Saarkohle breite oder schmale Öfen zweckmässiger sind, noch nicht abgeschlossen erscheint. Die grösste lichte Breite von 1,25 m haben die Öfen der F. Mansuy'schen Anlage zu Heinitz; auf der Dudweiler Koksanlage werden sämtliche neuen Öfen mit 1,2 m Breite erbaut, während das Neunkirchener Eisenwerk von den Öfen breiterer Construction (1,07 m) neuerdings wieder zu solchen schmalster Bauart (0,5 m) übergegangen ist.

Ein abweichender Bau der Sohlkanäle hat sich auf der Dechener Anlage bewährt, indem dort die beiden Sohlkanäle einmal längs- und quergetheilt sind, und die aus den 9 Verticalkanälen abfallenden Gase zunächst in zwei Theilen die Sohlenkanäle durchziehen und sich dann in dem gegenüber liegenden, die ganze Ofenlänge einnehmenden Sammelkanal vereinigen, um durch das Abfallschächtchen nach dem Hauptgaskanal zu entweichen.

Ferner sind die älteren François-Rexroth'schen Öfen der Koksanlage des Burbacher Eisenwerkes von der gewöhnlichen Anordnung dadurch verschieden, dass der Sammelkanal der abziehenden Gase nicht unter dem Niveau der Ofensohle, sondern über den Öfen in der Gruppenlängsrichtung liegt, und zwar theils über der Mitte, theils über den beiden Enden der Öfen. In diesen Fällen sind die Sohlkanäle durch eine Quermauer in der Ofenmitte getheilt, die Gase werden beiderseits durch je 2 Verticalkanäle, welche im ersten Falle in der Mitte, im

anderen Falle an den Enden des Ofens liegen, dem über die Ofendecke herlaufenden Sammelkanale zugeführt. Übrigens hat sich diese Bauart als unzweckmässig erwiesen, da durch die starke Belastung der Ofendecke die Haltbarkeit der Ofenwände beeinträchtigt wird, auch durch das unvermeidliche Setzen der Ofendecke Risse und Undichtigkeiten in den Kanalwandungen entstehen. Ausserdem ist beim Neubau von nur wenigen Öfen in Folge der Unterbrechung des Sammelkanals stets die ganze Ofengruppe betriebsunfähig. Aus allen diesen Gründen ist man von der bezeichneten Bauart wieder abgekommen.

Die auf der Koksanlage des Burbacher Eisenwerkes zur Probe erbauten 8 Stück Coppée'schen Öfen von 0,5 m Breite haben sich für die Saarkohle nicht bewährt. Letztere erfordert nämlich zu ihrer Verkokung einen hohen Wassergehalt (18 bis 20 Proc.), in Folge dessen die Garungszeit der Öfen nicht so genau abgepasst werden kann, dass die Heizung der Sohlkanäle mit den durch die Verticalzüge abfallenden Gasen des Nachbarofens möglich ist. Vielmehr sind des Öfteren mehrere nebeneinander stehende Öfen gleichzeitig gar, sodass sie gleichzeitig entleert und wieder beschickt werden müssen. Der Vortheil der gleichmässigen Hitzevertheilung auf die verschiedenen Verkokungsperioden, wie er durch die Nachbarheizung der Coppée'schen Öfen, zumal bei der Westfälischen Kohle, sich erreichen lässt, fällt also für die Saarkohle weg, bez. seine Erreichung muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Die seitherigen Versuche haben indessen auf dem Burbacher Werke zu einer zweckmässigen Vereinigung der Vorzüge des Coppée'schen mit denjenigen des François-Rexroth-Ofens geführt. Von dem Coppée-Ofen wurde übernommen die Art und Weise der Zuführung der Verbrennungsluft und die Kühlung der Sohlkanäle durch besonders zu- und abgeführte kalte Luft, dagegen sind die Öfen breiter, und der einmal längsgetheilte Sohlkanal wird durch die Gase des eigenen Ofens, nicht durch diejenigen des Nachbarofens geheizt. Die Verbrennungsluft tritt bei jedem Ofen durch zwei Verticalkanälchen in der Ofendecke ein, welche in einen, über den lothrechten Gasabfuhrkanälen gelegenen Horizontalkanal einmünden. Von letzterem wird die Luft einem jeden Verticalkanal durch 4 cm im Quadrat weite Schlitzte zugeführt, so dass sie mit den Verkokungsgasen bei deren Austritt aus dem Ofenraum zusammentrifft und die Verbrennung nicht im Ofeninnern, sondern in den Wandkanälen

stattfinden. Der oberflächliche Abbrand der Beschickung ist daher wesentlich verringert, wie sich denn auch das Ausbringen dieser Öfen thatsächlich höher als dasjenige des François-Rexroth'schen Ofens gewöhnlicher Construction stellt. Zur thunlichsten Vermeidung von Luftzutritt durch die Ofenthüren sind diese als Schiebethüren eingerichtet, so dass sie dichter an die schwach kegelförmigen Öfen anschliessen und das Lehmverschmieren der Fugen leichter ausführbar ist. Andererseits ist durch kleine Schaulöcher in den Thüren die Möglichkeit einer Luftzuführung in das Ofeninnere geboten, was zur Vermeidung eines Verrussens der Gaszüge und dadurch verursachter Stockung des Zuges namentlich dann geboten ist, wenn mehrere nebeneinander liegende Öfen gleichzeitig frisch beschickt worden sind und die Gasentwicklung heftig auftritt.

Die kalte Luft zur Kühlung der Sohlkanäle tritt an den beiden Querseiten jeder Ofengruppe durch besondere Einstromungsöffnungen in 4, unter der Gruppe herlaufende Kühlkanäle ein, welche in der Gruppenmitte durch eine Querwand getheilt sind. Unmittelbar vor dieser Querwand steigt die Luft in den eigentlichen Kühlraum unter den Sohlkanälen, welcher zur möglichst gleichmässigen Luftvertheilung durch zwei Längswände in drei gleich breite Abtheilungen eingetheilt ist. An den Enden der Gruppe tritt die durch Kühlung der Sohlkanäle erhitze Luft in einen wagerechten Sammelkanal und aus diesem durch je zwei Verticalkanäle im Rauhgemäuer bez. aufgesetzte Kamine von 2 m Höhe in's Freie.

Auch auf der de Wendel'schen Kokerei zu Dudweiler findet bei den neuen Öfen von 8 m Länge, 1,2 m lichter Breite und 1,7 m Scheithöhe die Zuführung der Verbrennungsluft theils durch die Thürlöcher in das Ofeninnere, theils durch besondere Kanäle in den oberen Theil der Verticalzüge in der Weise statt, dass ein horizontaler Luftkanal von einem zum anderen Ofenende über den 17 Verticalzügen fortläuft und mit jedem derselben durch einen Schlitz in Verbindung steht. Die Luftzuführung wird durch das engere oder weitere Öffnen des Horizontalkanals geregelt; während man jedoch in Burbach die Verbrennungsluft zum grösseren Theil den abdestillirten Gasen in den Verticalkanälen zuführt, werden zu Dudweiler die Luftkanäle nach der ersten Periode der heftigen Gasentwicklung geschlossen, und es findet der fernere Luftzutritt nur durch die 50 mm weiten Thürlöcher statt. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass bei der grösseren Ofenbreite (1 m bez. 1,2 m)

die Beschickung auf 1 laufenden Meter Heerd entsprechend grösser ist, und dass zur Verhütung des Kaltgehens der Öfen die Erzeugung einer kräftigen Verkokungshitze im Ofeninnern erforderlich ist.

Die der Firma Gebr. Röchling in Saarbrücken patentirten Koksöfen (D.R.P. No. 38 312) sind bei 25 Öfen der Altenwalder Anlage bereits ausgeführt und bei weiteren 25 Öfen im Bau begriffen.

Die Koks lösche findet theilweise Verwendung bei der Mörtelbereitung (durch Zusatz an Stelle von Sand), theils zur Darstellung sogenannter Löschsteine, welche aus Lösche und Kalkmilch oder Lehm geformt werden und nach dem Trocknen ein leichtes und zähes Baumaterial für Bauten geringerer Tragfähigkeit liefern. Der Procentsatz an Stückkoks, Praschen und Lösche aus den zur Verkokung gelangenden Grieskohlen ist je nach dem Ausbringen der Kohle und dem Gange der Öfen verschieden. Der fiskalische Kokereibetrieb zu Heinitz lieferte im Rechnungsjahre 1888/89 die in nachfolgender Nachweisung I verzeichneten Ergebnisse. Nachweisung II enthält die Ergebnisse von Verkokungsversuchen, welche im Jahre 1889 auf der fiskalischen Koksanlage zu Heinitz mit Kohlen sämtlicher bis jetzt in Abbau stehender Flötze der neuen Fischbachthalgruben Camphausen, Kreuzgräben und Maybach vorgenommen wurden. Es sind diese Ergebnisse deshalb von besonderem Interesse, weil die genannten Gruben einerseits die Backkohlenflötze in grösserer Teufe aufgeschlossen haben, andererseits mehr und mehr die jetzt noch in Betrieb befindlichen Sulzbachthalgruben auch bei der Koks darstellung zu ersetzen haben werden.

Auf einigen Anlagen werden die Stückkoks noch durch Quetsch- oder Walzwerke gebrochen, dann in Separationstrommeln nach der Korngrösse getrennt und als Brechkoks, Kleinkoks, Erbskoks u. s. w. verkauft. Besonders zum Hausbrande ist dieses Product ein beliebtes Feuerungsmaterial für verschiedenartige Füllöfen geworden.

Die Gesamtverkokungskosten der aus 153 Öfen mit einer Tagesleistung von etwa 180 t Koks bestehenden fiskalischen Anlage zu Heinitz sind für das Rechnungsjahr 1888/89 aus Nachweisung III ersichtlich, aus welcher zugleich auch die Vertheilung der Bedienungsmannschaft auf die verschiedenen Arbeiten hervorgeht.

Die Abhitze der Koksöfen wird auf sämtlichen Kokereien in erster Linie zur Heizung von Dampfkesseln für die mit dem Kokereibetriebe unmittelbar zusammenhängenden Maschinenbetriebe — vor Allem der

I. Ergebnisse der Verkokung auf der fiscalischen Koksanlage zu Heinitz.

Monate		Gewaschene Kohle zur Verkokung			Ausbringen aus der Rohkohle				Summe Ausbringen an Koks und Praschen Proc.	Durchschnittlicher Aschen-Gehalt des Koks Proc.
		Mengen t	Aschen-Gehalt Proc.	Wasser-Gehalt Proc.	Koks		Praschen			
					t	Proc.	t	Proc.		
April	1888	7005	6,26	18,04	4550,45	50,14	190,00	2,09	52,23	9,75
Mai	"	7204	5,98	18,49	4760,50	50,87	200,00	2,13	53,00	9,59
Juni	"	7500	6,15	18,67	4776,30	48,80	280,80	2,67	51,47	9,86
Juli	"	5985	6,38	18,45	3717,50	48,91	428,90	5,60	54,51	10,28
August	"	6617	6,58	18,86	3884,00	45,62	369,00	4,33	49,95	10,32
September	"	6732	6,75	18,60	4268,20	49,17	356,50	4,12	53,29	10,51
October	"	7182	6,31	18,94	4509,50	48,33	428,90	4,63	52,96	10,34
November	"	6918	6,75	18,59	4370,50	50,08	362,20	4,15	54,23	10,57
December	"	6861	6,47	18,80	4355,00	49,18	341,40	3,86	53,04	10,60
Januar	1889	6407	6,38	19,35	4016,80	49,71	241,00	2,97	52,68	10,18
Februar	"	6489	6,48	18,55	3917,00	47,95	228,00	2,79	50,74	10,23
März	"	6645	6,81	19,20	3937,25	47,37	255,50	3,08	50,45	10,33
Durchschnitt			6,44	18,71		48,84		3,54	52,38	10,21

II. Ergebnisse von Verkokungsversuchen mit Kohlen der Gruben Camphausen, Kreuzgräben und Maybach.

Je 50 t der nachbezeichneten Flötze	Rohkohle zur Wäsche, Aschen-Gehalt	Gewaschene Kohle zur Verkokung		Ausbringen aus der Rohkohle			Durchschnitt- licher		Beschaffenheit des Koks
		Aschen- Gehalt	Wasser- Gehalt	Koks	Pra- schen	Summe Koks u. Pra- schen	Aschen- Gehalt des Koks	Wasser- Gehalt	
Grube Camphausen.									
Flötz Nr. 3 . .	21,98	6,97	21,25	46,62	4,81	51,43	10,51	2,01	} Stückreich, mittelfest und gut geschmolzen.
- - 5 . .	23,38	7,20	20,43	47,60	5,70	53,30	11,24	3,21	
- - 6 . .	23,57	7,60	21,88	44,30	5,55	49,85	11,83	2,67	
Grube Kreuzgräben.									
Flötz Nr. 1 . .	20,25	6,82	19,75	42,97	1,52	44,49	10,53	5,62	} Stückreich u. mittelfest, zum Theil aber rauh u. nur mässig gebacken. } Von ähnlicher Beschaffenheit wie der aus Heinitz-Kohle dargestellte Koks.
- - 2 . .	31,93	11,33	18,38	48,30	3,66	51,99	15,79	4,58	
- - 4 . .	26,13	7,33	22,50	47,20	5,27	52,47	11,25	3,30	
- - 5 . .	24,27	6,67	16,43	49,80	3,45	53,25	10,20	4,00	
- - 6 . .	22,55	6,65	20,50	47,28	4,51	51,79	9,66	3,61	
Grube Maybach.									
Flötz Nr. 3 . .	25,64	7,66	17,53	45,32	5,13	50,45	11,55	4,32	} Im Allgemeinen stückreich und fest zusammengeschmolzen.
- - 4 . .	21,79	6,74	19,25	47,33	3,92	51,25	10,24	4,34	
- - 5 . .	21,64	6,89	19,84	48,11	2,57	50,68	10,69	3,20	

III. Verkokungskosten der fiscalischen Koksanlage zu Heinitz im Rechnungsjahre 1888/89.

Ausgaben	Betrag		Koks- und Praschen- Production t	Betrag auf 1 t Koks und Praschen Pf.
	M.	Pf.		
A. Löhne.				
a) Aufsicht	1598	50	54 745,20	2,92
b) Transport der gewaschenen Kohlen nach den Öfen (10 Mann Einsteller)	11166	80		20,40
c) Setzen, Ziehen und Warten der Öfen (18 Koker, 2 Ma- schinenwärter)	22545	22		41,18
d) Darstellung und Separation von gebrochenem Koks und von Praschen (6 Mann)	3701	23		6,76
e) Löschefahren von den Öfen und sonstige dazu gehörige Arbeiten (18 Mann)	10551	10		19,27
f) Reparaturen	7976	82		14,57
B. Materialien	8774	08		16,03
C. Nebenkosten.				
Beiträge zur Knappschaftskasse	3002	13		5,48
Summe	69315	88		126,61

Wüschchen — verworthen. Da sie den hierzu erforderlichen Bedarf meist weit übersteigt, so ist entweder nur ein Theil der Öfen an die Kesselheizung angeschlossen und die übrigen Gase verbrennen durch den Kamin in die freie Luft, oder die Kesselanlagen sind entsprechend vergrößert und der erzeugte Dampf wird noch zu anderen, von der Kokerei unabhängigen Betriebszwecken verbraucht. Letzteres ist namentlich der Fall bei der unmittelbar neben den Grubenanlagen befindlichen fiskalischen Kokerei zu Heinitz, sowie bei den auf den Eisenwerken gelegenen Kokereien zu Neunkirchen, Burbach und Brebach. Endlich werden auch zu Heinitz und Dechen die Koksofengase in den mit beiden Anlagen verbundenen Gas-austalten zur Retortenheizung verwendet.

Schon seit Anfang der 1860er Jahre ist im Saargebiete die Kesselheizung mittels Koksofengasen im Betrieb und hat sich in 2 Arten auf sämtliche Kokereien ausgedehnt, indem entweder die Verbrennungsgase einer grösseren Anzahl von Öfen sich in einem gemeinsamen Kanale sammeln, nach einer Hauptkesselgruppe geführt werden und dann in den Kamin gehen, oder indem nur wenige Dampfkessel hinter je eine Ofengruppe (unmittelbar vor dem Kamine) eingemauert und diese dann an eine gemeinsame Dampfleitung angeschlossen sind.

Die erstere Art ist auf der fiskalischen Anlage zu Heinitz im Jahre 1881 zur Anwendung gekommen. Es werden hier mittels der Abhitze von 73 Öfen (etwa 100 t tägliche Koksproduktion) 9 Zweiflammenrohr-Dampfkessel geheizt, welche bei mittlerer Koksofenbesetzung hinreichend Dampf für den Betrieb der Kohlenwäusche, einer grösseren Luftcompressionsanlage und einer Holzschneiderei zu Grubenbetriebszwecken liefern. Ausserdem wird ein Theil der Gase noch zur Heizung der Retorten der neben dem Kesselhause liegenden Gasanstalt abgeleitet und später wieder mit dem Hauptstrome vor der Kesselgruppe vereinigt. In beiden Fällen ist die Einrichtung so getroffen, dass der Gasstrom nach Bedarf zu beiden Anlagen oder unmittelbar zu den beiden, mit Körting'schen Injectoren versehenen Kaminen geführt werden kann. Für die zweite Art der Dampfkesselaufstellung bietet u. a. die Koksanlage des Burbacher Eisenwerks ein Beispiel, indem hier zwei Siederohrkessel an eine Gruppe von 32 Öfen angeschlossen sind. Auf der F. Mansuy'schen Koksanlage zu Heinitz wird die Abhitze der Koksöfen auch noch zur Trocknung der auf Kleinkoks zu verarbeitenden Koksstücke und Praschen nutzbar gemacht. Da diese in trockenem

Zustand eine genauere Trennung nach der Korngrösse ermöglichen, so werden die Koksstücke in einen besonderen Trockenapparat aufgegeben. Derselbe besteht aus einem trichterartigen, 6 m hohen Behälter von fein gelochten Blechen; die Spitze des Trichters lässt sich von der Gicht aus vermittle Zugketten klappenartig öffnen und schliessen, um die oben aufgebene Beschickung unten ablassen zu können. Die Koksofengase, deren Abhitze bereits zur Dampfkesselheizung gedient hat, werden durch einen Injector angesaugt, umspülen die Trichterwandungen und verdampfen dabei das in dem Koks enthaltene Wasser, welches durch 6 über der Bedachung des Trichters angebrachte Blechkamine abzieht. Die Abhitze muss aber mindestens so stark sein, dass der entstehende Wasserdampf sich nicht wieder in den oberen Schichten der Beschickung verdichtet; andererseits muss man auch eine Entzündung des Koks durch zu hohe Temperatur der Gase vermeiden. Die getrockneten Koksstücke fallen aus dem Trichter auf ein unmittelbar darunter stehendes Walzwerk, welches sie zerkleinert, und von wo sie dann Separations-trommeln zugehen, um in die verschiedenen Sorten Kleinkoks getrennt zu werden.

Die ersten praktischen Versuche zur Gewinnung der Nebenproducte wurden zu Anfang des Jahres 1882 auf der fiskalischen Koksanstalt zu Heinitz angestellt. Von vornherein hielt man jedoch dabei an dem Grundsatz fest, unter allen Umständen einen brauchbaren Hüttenkoks zu liefern, überhaupt die Güte des Koks nicht durch die Mitgewinnung der Nebenproducte zu beeinträchtigen. Dieser Grundsatz war schon in erster Linie bei Auswahl des Verfahrens maassgebend, nach welchem die Versuche stattfinden sollten. Man wählte daher statt des Verfahrens von Bessèges das von Ströhrmer & Scholz in Dresden angegebene, nach welchem die Gase nur in der ersten Zeit des Ofenganges behufs Gewinnung der Nebenproducte abgezogen werden, in der übrigen Zeit aber die Verkokung ganz ohne solche Gewinnung in der gewöhnlichen Weise vor sich geht. Den bei der Saarkohle zur Erzielung eines guten Hüttenkoks unbedingt nöthigen hohen Hitzegrad von über 1400° glaubte man nur durch Verbrennung der nach der ersten Betriebsperiode von dem grössten Theile ihres Theers und Ammoniaks befreiten Gase im Ofen selbst, und nicht durch Verbrennung derselben in den Zügen erreichen zu können. Es hatte dies zur Folge, dass die Versuchsöfen während der Zeit des Absaugens der Gase und der Gewinnung der Nebenproducte gleich einer Re-

torte fest verschlossen und durch die Nachbaröfen geheizt werden mussten, wogegen man während der folgenden Verkokungsperiode die Koksgase im Ofen selbst verbrennen liess.

Um diese verschiedenen Bedingungen zu erfüllen, und andererseits die Versuche mit einer möglichst geringen Änderung der vorhandenen Anlagen auszuführen, wurden zunächst bei zwei, später bei weiteren 6 Öfen der gewöhnlichen François'schen Art die Verticalzüge nicht bis in den Ofen geführt, sondern durch einen Horizontalkanal verbunden. In diesen Horizontalkanal führten von jedem der beiden Nachbaröfen Kanäle, welche durch Schächtehen in den Gewölbeöffnungen je nach Erforderniss mittels einer von obenher aufgelegten, mit Lehm verschmierten Eisenplatte verschlossen werden konnten. War dieser Verschluss angebracht, so mussten die Ofengase ihren Weg durch die beiden, mit Ableitungsröhren versehenen Füllöffnungen des Ofens nach den Condensationsapparaten nehmen. Entfernte man die Verschlussplatte und verschloss den Gasweg, so traten die Ofengase in den Horizontalkanal und gingen von da, wie beim gewöhnlichen Betriebe, durch die Vertical- und Soblkanäle dem Hauptkanale bez. dem Kamine zu. Die Dauer der beiden Betriebsperioden war also mit Leichtigkeit zu regeln. Die Condensationsapparate bestanden zunächst aus den beiden Ableitungsröhren der Füllöffnungen, welche an der Verschlussstelle mit Lehm abgedichtet waren. Die Gase aus den verschiedenen Ableitungsröhren vereinigten sich in dem Abflussrohre. An der Einmündungsstelle war ein Ventil angebracht, welches durch einen Hebel auf und ab bewegt werden konnte und damit eine Regelung bez. einen Abschluss des aus den Öfen ausströmenden Gases ermöglichte. Weiter stieg der Gasstrom durch ein Knierohr auf und ab und wurde dann vermittels Ventilators durch einen Condensator mit einem Drucke von 50 mm Wassersäule hindurchgepresst. In diesem Condensator durchströmten die Gase mit grosser Geschwindigkeit einen engen Schlitz, wobei die schon durch Abkühlung gebildeten Theerbläschen sich auf der nahe hinter dem Schlitz stehenden Metallplatte absonderten. Vom Condensator aus ging das Gas durch Röhren dem Nachbarofen zu, welcher sich in der zweiten Betriebsperiode, derjenigen des gewöhnlichen Betriebes ohne Gewinnung der Nebenproducte, befand und welcher dem gasenden Ofen die zur Verkokung nöthige Hitze lieferte. Die knieförmig gebogenen Röhren waren um die auf den Ofenkanten

liegenden Röhren beweglich, so dass man während der zweiten Betriebsperiode die von Theer und Ammoniak gereinigten Gase des Nachbarofens durch das Luftloch der Ofenthür eintreten lassen, während des Absaugens der Gase aber die Zuleitungsröhren zurückbiegen, das Luftloch mit Lehm verschmieren und so den Ofen als Retorte gehen lassen konnte.

Die Öfen wurden mit der gewöhnlichen Menge von etwa 3 t gewaschener Grieskohle (mit 17 bis 19 Proc. Wassergehalt) beschickt und der Betrieb der neben einander liegenden Öfen umschichtig so geführt, dass immer je 1 Ofen in der ersten und sein Nachbarofen in der zweiten Betriebsperiode sich befand. Beide Perioden waren zunächst von gleicher Dauer. Man machte die Beobachtung, dass das anfangs kräftig verdampfende Wasser der Kohlen das sich absetzende Ammoniakwasser stark verdünnte, und dass andererseits auch die bei der Kühlung der Wasserdämpfe frei werdende Hitze einer vollständigen Gewinnung des Ammoniakgases entgegenarbeitet. Es gab dies Veranlassung, als erste Betriebsänderung einen sog. „Vorgang“ einzuführen, indem man die Ofengase nicht mehr schon unmittelbar nach Besetzung der Öfen in die Condensationsapparate treten, sondern den Ofen erst eine Zeit lang — 6 Stunden — in gewöhnlicher Weise koken liess, bevor man ihn als Retorte zustellte.

Im Vergleich zum früheren Betriebe gestalteten sich die Ergebnisse seit Einführung dieser Änderung insofern günstiger, als das Ammoniakwasser kräftiger wurde. Dagegen hatte die Temperatur in den Condensationsapparaten nur unwesentlich abgenommen, ebenso die bei den Versuchsöfen auf 72 Stunden gestiegene Verkokungszeit. Auch zeigten sich häufig Verstopfungen der Condensationsapparate durch Naphthalin, wodurch der Betrieb stets unliebsam unterbrochen wurde. Hauptsächlich aber war das Ausbringen an Theer und Ammoniak unbefriedigend, was man dem Umstande zuschrieb, dass die gerade während der ersten Zeit des Ofenganges sich am reichlichsten entwickelnden Nebenproducte völlig verloren gingen. Der „Vorgang“ wurde daher wieder abgestellt und zugleich bei den Condensationsapparaten eine Wasserkühlung eingerichtet. Damit erfuhr namentlich die Theerausbeute eine merkliche Steigerung; ausserdem hörten die Naphthalin-Verstopfungen auf, und es trat auch eine erhebliche Verminderung der Verkokungszeit ein. Um dem noch verbleibenden Übelstande der starken Verdünnung des Ammoniakwassers

abzuhelfen, wurden die Öfen mit abgetrockneter Kohle besetzt. Seitdem hatten die Versuchsöfen die gewöhnliche 48 stündige Brennzeit; das specifische Gewicht des gewonnenen Ammoniakwassers stieg von 1,0066 auf 1,0088, während die Ausbeute an Theer trotz der durch die kürzere Betriebszeit bedingten Verminderung der Gaszeit (24 Stunden gegen 30 Stunden vor der Verwendung getrockneter Kohlen) dieselbe blieb.

Die in erster Linie gestellte Aufgabe der Erzeugung eines vollkommen brauchbaren Hüttenkoks wurde in erwünschter Weise gelöst. Nach den eingehenden Vergleichen stellte sich das Gesamtausbringen an Koks, Prascheu und Lösche sowie das durchschnittliche Ausbringen an Koks und Praschen in den Versuchsöfen um ein Geringes höher als in den anderen Öfen, der Koks war eben so hart, grobstückig und ansehnlich und hat zu keiner Klage Veranlassung gegeben. Das Ausbringen an Nebenproducten betrug während der sechsmonatlichen Betriebszeit von October 1884 bis März 1885 durchschnittlich, auf die verkokten Kohlen bezogen, 2,70 Proc. Theer und 0,35 Proc. schwefelsaures Ammoniak, blieb also gegen die Ergebnisse in Frankreich und Westfalen zurück. Der Theer zählte zu den besseren Sorten, namentlich seines verhältnissmässig hohen Benzolgehaltes wegen; die Zusammensetzung einer Probe ergab:

Spec. Gewicht 1,11.

Anthracen	0,43 Proc.
Anilin-Benzol (90 Proc. von 80° bis 120° siedend)	1,75 -
Lösungs-Naphthla (130° bis 180° siedend)	1,50 -
Schweröl	34,00 -
Pech	42,60 -
Wasser	8,10 -
Verlust	11,62 -

Die Verwerthung des Ammoniakwassers bot dagegen grössere Schwierigkeiten, da der Gehalt an Ammoniak auch nach der Verwendung trockener Kohle noch zu gering war, um das Wasser (1,0088 spec. Gewicht oder 1,60° B.) nach entfernter liegenden Absatzpunkten transportfähig zu machen. Man war daher genöthigt, die Weiterverarbeitung des Ammoniakwassers, und zwar die Darstellung von, schwefelsaurem Ammoniak, an Ort und Stelle vorzunehmen, zu welchem Zwecke man einen Gareis'schen Destillationsapparat aufstellte. Dieser diente gleichzeitig zur Verarbeitung des beim Betriebe der Heinitzer Gasanstalt gewonnenen Ammoniakwassers; er wurde durch die abgehenden Gase der westlichen Koksofengruppe geheizt. Nach mehrfachen unwesentlichen

Betriebsänderungen gelang die Darstellung ziemlich reinen (91,1 proc.) schwefelsauren Ammoniaks, dessen Verwerthung keine Schwierigkeiten bot.

Durch diese Versuche war der Beweis für die Ausführbarkeit eines Kokereibetriebes mit Gewinnung von Theer und Ammoniak geführt, welcher sich auch als ökonomisch vortheilhaft erwies. Seiner weiteren Ausdehnung auf eine grössere Ofenzahl, welche ein besseres Ausbringen und eine erhebliche Verringerung der Selbstkosten ermöglicht haben würde, stand indessen auf der fiscalischen Koksanlage der Umstand entgegen, dass die Ausnutzung der Ofengase zur Kesselheizung einen grösseren Vortheil gewährte als die Verarbeitung auf Nebenproducte. Man hat daher seit Anfang des Jahres 1886 die Theer- und Ammoniakgewinnung bei den Heinitzer Koksöfen wieder ganz eingestellt.

Neuerdings ist auf der Altenwalder Koksanlage die Gewinnung der Nebenproducte bei einer Gruppe von 25 Koksöfen der Röchling'schen Construction eingerichtet worden und ausserdem noch bei einer zweiten gleichartigen Ofengruppe in der Ausführung begriffen. Die aus den Öfen kommenden Gase werden durch die Saugleitung zunächst den Gaskühlern zugeführt, in welchen sich der Theer sowie ein grosser Theil des Ammoniakwassers durch Abkühlung verdichtet und in darunterliegenden Behältern absetzt. Diese Gaskühler bestehen aus einer grösseren Anzahl von Verticalröhren, welche von einem Eisenblechmantel umschlossen sind; die Röhren werden aussen von dem Gasstrome umspült, während das Kühlwasser durch ihr Inneres strömt. Man lässt die Gase in die verschiedenen Kühlapparate nach einander abwechselnd oben und unten, das Kühlwasser aber, unter Beobachtung des Gegenstroms, an der vom Gaseintritt entferntest liegenden Stelle eintreten. Aus den Gaskühlern gelangen die Gase nach den Gaswaschern, in welchen das Ammoniak, soweit es nicht bereits durch die Kühlung abgeschieden ist, durch innige Berührung mit Wasser an dieses gebunden wird. Da das Absorptionsvermögen des Wassers sich steigert, wenn das Gas unter einem gewissen Drucke steht, so sind die Apparate als sog. Glockenwascher eingerichtet. Der entsprechend getheilte Gasstrom mündet in jedem einzelnen derselben unter einer Anzahl über einander stehender Glocken, welche durch Wasserverschluss abgesperrt sind, so dass das von unten her in die Glocke eintretende Gas sich unter den ausgezackten Rändern derselben einen Ausweg suchen und hierbei seinen Ammoniakgehalt an das Wasser abgeben muss.

Die Abscheidung von Theer und Ammoniak in den Gaskühlern und Gaswaschern erfolgt indessen nicht scharf getrennt, sondern geht in einander über. Sämmtliche Condensationsproducte vereinigen sich in einer gemeinschaftlichen Cisterne. Hieraus werden sie, nach ihrem specifischen Gewichte abgesondert, durch Pumpen gehoben und in Einzelbehältern gesammelt. Der Theer wird ohne Weiteres als Handelswaare abgesetzt, das Ammoniakwasser zunächst noch (von etwa 2) auf 15° B. concentrirt, indem man das Gas durch Dampf austreibt und mit einer möglichst geringen Dampfmenge wieder verflüssigt, und dann ebenfalls verkauft; nach Bedarf wird das Ammoniakwasser auch auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet. Die gereinigten Koks-Ofengase gehen aus der Kühlanlage behufs Ausgleichung der Druckschwankungen zuerst in einen Gasometer und dann in die Öfen zurück. Der ganze Gasweg ist sehr lang und bietet vielfache Druckwiderstände. Da es ausserdem darauf ankommt, die Destillationsproducte baldmöglichst der zersetzenden Einwirkung der Ofenhitze zu entziehen, so hat man zwischen den Gaskühlern und den Gaswaschern einen Exhaustor eingeschaltet, welcher die Gase aus den Öfen durch die Kühler ansaugt und durch die Waschapparate mit einem gewissen, die Abscheidung des Ammoniaks begünstigenden Drucke weiter presst. Die Altenwalder Anlage ist seit Herbst 1888 in Betrieb, über das Ausbringen an Theer und Ammoniak liegen indessen normale Ergebnisse zur Zeit noch nicht vor, da an den Öfen mehrere grössere Reparaturen vorzunehmen waren und nach Ausführung derselben der Betrieb einige Zeit ohne Gewinnung der Nebenproducte geführt werden musste.

Auf der Kokerei in Havré-Ville erhält man nach Ch. Demanét (gef. einges.) mit den Öfen von Semet-Solvay 81 Proc. Koks, und an Nebenproducten von 1 t Kohlen 6 k Ammoniumsulfat und 14 k Theer.

Zur Herstellung von Heiz- und Leuchtgas empfiehlt E. Althans (D.R.P. No. 51627) einen Schachtofen. Die Kohle wird von der Bühne *n* aus durch den Aufgabetrichter *a* (Fig. 139 bis 141) mit Verschlusskegel *b* eingefüllt. *c* bezeichnet die obere Windzuführungsleitung, *d* die zugehörige Absperrklappe, *e* die zugehörige, als Schachthaube dienende, zwischen zwei kegelförmigen Mänteln befindliche Windlade, *f* die zugleich

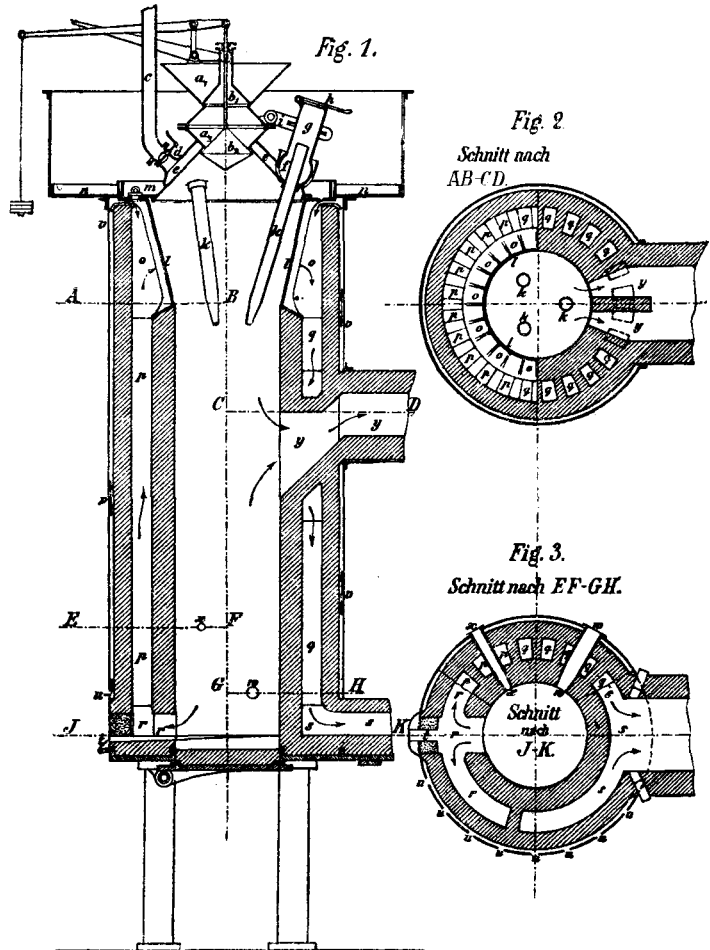


Fig. 139 bis 141.

zur Windregelung dienende Öffnung in dem unten kugelförmig gehöhlten Becher der Windform, *g* einen der drehbaren Düsenstöcke mit Kugelsitz, *h* den zugehörigen mit Glasfensterchen versehenen Deckel, *i* den Halter des Düsenstockes. Die aufgegebene Kohle wird nun durch Einführung von Wind durch die verstellbaren Düsen *k* zum Theil verbrannt, dadurch hoch erhitzt, entgast und verkocht. Diesem Wind wird bei Anwendung von wenig gasreichem Brennstoff Theer oder Mineralöl in zerstäubtem Zustande beige-mischt. Ferner wird Wind zur Vergasung des oben entgasten Brennstoffes durch die

unteren Formen *w* und Wasserdampf zur Zersetzung mit dem glühenden Kohlenstoff des Brennstoffes durch die Öffnungen *x* eingeblasen. Ein Theil des so erzeugten Gases wird als „Betriebsgas“ durch die Öffnungen *r* von einem Schornstein angesogen und mit der ebenfalls von dem Schornstein durch die Öffnungen *u* angesogenen, in *v* erwärmten Luft in dem Raum *o* verbrannt. Die so erzeugten heissen Verbrennungsproducte heizen den Schachtofen, indem sie durch die Züge *p* aufsteigen, durch die Züge *q* niederfallen und durch *s* zu Dampfkesseln oder Winderhitzern und zum Schornstein gelangen. Die erzeugten „Nutzgase“ werden durch *y* nach ihrer Verbrauchsstelle geleitet.

Die Asche des Brennstoffes, welchem man, wenn nöthig, zugleich bei der Aufgabe in den Schachtofen Kalkstein u. s. w. zuschlägt, wird als flüssige Schlacke durch *t* abgestochen oder durch eine bei *J* angebrachte, die Abstichöffnung ersetzende Raumthür entfernt.

Die Menge des durch *k* oben und *w* unten eingeführten Windes wird nach dem an beiden Stellen durch die Düsenstöcke ersichtlichen Gange geregelt. Die Menge des anzuwendenden Betriebsgases wird durch Verengung oder Erweiterung der Verbindung des Kanals *r* mit dem Ofengestell geregelt, so dass die durch die Putzlöcher *m* in dem Ringkanal *o* ersichtliche Erhitzung des Trichterrohres *l* den zu dessen Erhaltung erforderlichen Wärmegrad nicht übersteigt. Bei schwefelkieshaltigem Brennstoffe wird auch dieser Theil *l* wie eine Gasretorte aus feuerfestem Thon hergestellt.

Hüttenwesen.

Zur Verarbeitung von Eisenerz im Hochofen empfehlen J. A. Stephan und R. Southerton (D.R.P. No. 52 221) die Verwendung eines thonerdereichen Zuschlages. 10 Th. Smirgel werden grob gekörnt, innig mit 8 bis 10 Th. Ammoniakalaun vermengt und bis zur Rothglut erhitzt, um das Krystallwasser bis zu den letzten Spuren auszutreiben. 4 Th. dieses Gemenges werden dann 100 Th. Eisenerz, vorzugsweise Hämatiteisenerz, zugesetzt und mit demselben in üblicher Weise mit Kohle, Holzkohle oder Koks und dem gewöhnlichen Flussmittel, Kalkstein, im Hochofen verhüttet. Anstatt das Zuschlagpulver direct mit dem Eisenerz im Hochofen zu reduciren, kann dasselbe auch dem bereits reducirten Eisen, etwa im Verhältniss von 4 Th. des Gemenges auf 100 Th. Eisen, im Flammofen ohne Weiteres zugesetzt werden, um hierdurch Stahl zu erzeugen.

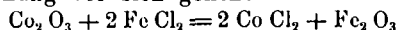
Die elektrolytische Gewinnung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Chloriden war bisher unvortheilhaft, weil die zum Auffangen des Alkalimetalles bestimmte Polzelle nach kurzer Zeit zerstört wurde. Da diese Polzellen aus einem Material angefertigt werden müssen, welches feuerfest und zugleich elektrisch nichtleitend sein muss, welchen Bedingungen Porzellan, Scharmotte o. dgl. entspricht, so lag es nahe, die rasche Zerstörung der Polzellen auf die chemische Wirkung des Alkalimetalles — unterstützt durch die verhältnissmässig hohe Temperatur der Schmelze — zurückzuführen. Eingehende Untersuchungen von L. Grabau (D.R.P. No. 51 898) haben nun ergeben, dass die rasche Zerstörung der Polzellen nicht direct der angreifenden Wirkung des Alkalimetalles zugeschrieben werden darf, die Ursache der raschen Zerstörung vielmehr darin zu suchen ist, dass der elektrische Strom durch die Polzellenwand hindurch Leitung findet. Selbst aus gut glasiertem Porzellan gefertigte Polzellen haben sich für den elektrischen Strom als durchlässig erwiesen, so dass nach einiger Zeit die Wandungen durchbohrt werden.

Demgemäss erschien es nothwendig, eine Polzelle anzuwenden, welche eine leitende Verbindung durch die Polzellenwand hindurch nicht zulässt. Dieser Zweck wird nun dadurch erreicht, dass man von dem unteren Rand der glockenförmigen Polzelle aus eine Wand bis über den Stand der Schmelze führt, so dass eine elektrisch leitende Verbindung zwischen der im Innern und ausserhalb der Polzelle befindlichen Masse nur durch die untere Öffnung der Zelle, aber nicht durch die Wand derselben hindurch stattfinden kann.

Das am zweckmässigsten durch heisse Gase, welche durch Kanäle *G* (Fig. 142) dem Apparat zugeführt werden, und Luftbad *L* gleichmässig erhitze Schmelzgefäss *A* enthält die aus Porzellan oder anderem passenden feuerfesten Material bestehende glockenförmige Polzelle *B*, ferner die um die Polzelle herum angeordneten positiven Kohlenelektroden *C* und ist oben durch einen Deckel *D* abgeschlossen. Von dem unteren Rand der Zelle *B* geht die Wand *w* aus, welche nach oben geführt ist und bis über den Stand *N* der Schmelze reicht. Es verbleibt daher zwischen der Zellenwand *p* und der Wand *w* ein Raum, in den die Schmelze nicht gelangen kann; dieselbe kommt daher auch nicht in Berührung mit der äusseren Fläche der Wand *p*, und es ist ausgeschlossen, dass eine elektrische Verbindung zwischen der innerhalb der Polzelle und ausserhalb

derselben befindlichen Schmelze durch die Wandungen der Zelle hindurch eintritt. Die Polzelle *B* ist mit einem hohlen eisernen Körper *E* dicht verbunden, von welchem aus das Abflussrohr *a* über den Rand des Schmelzgefäßes hinweg zum Sammelgefäß *S* führt. Der Körper *E* bildet den negativen Pol, welcher innerhalb der Polzelle durch eine stangenförmige Verlängerung *n* in möglichst gut leitende Verbindung mit der Schmelze

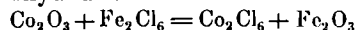
haltende Erze geröstet, oxydische Erze einfach geglüht, dann gemahlen, mit wasserfreiem Eisenchlorür gemischt und zur innigeren Mischung mit Eisenchlorürlösung angefeuchtet. Nach dem Trocknen wird diese Mischung in einen Röstofen gebracht und bis zur vollständigen Zersetzung des Eisenchlorürs geglüht. Die Umsetzung soll nach folgender Gleichung vor sich gehen:



oder



Vorhandenes Eisenchlorid setzt sich beim Glühen ebenfalls mit Nickel- und Kobaltoxyd um.



oder



Die sich beim Trocknen gebildeten Klumpen zerfallen während des Glühens zu feinem Pulver und sobald eine mit Wasser behandelte Probe dieser Masse im Auszuge kein Eisen mehr enthält, ist der Process beendet. Das Product wird in eiserne Pfannen gezogen und die vorhandenen Nickel- und Kobaltmengen, welche vollständig in Chloride übergeführt sind, durch Lösen in Wasser eisenfrei gewonnen. Die nickel- und kobalthaltigen Schmelzproducte werden nach dem Zerkleinern einer Röstung

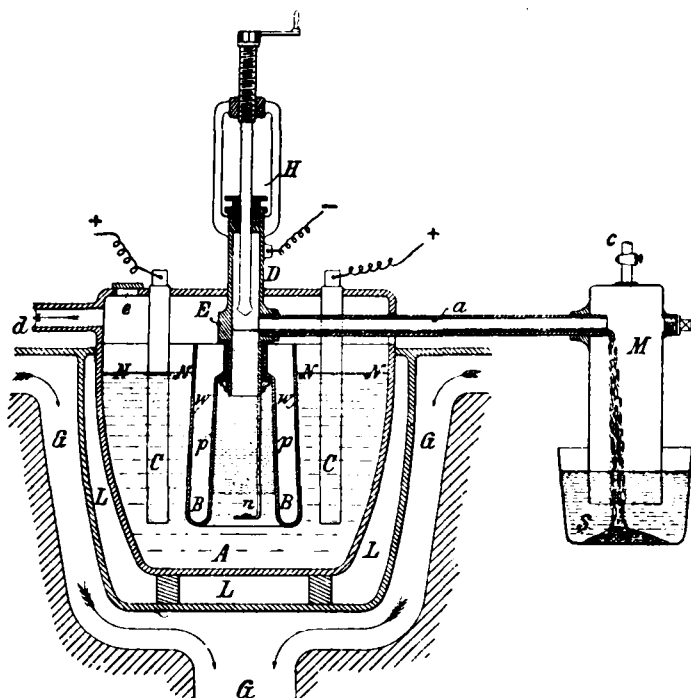


Fig. 142.

gebracht ist. Die am Körper *E* oben angebrachte Bohrvorrichtung *H* kommt ab und zu in Benutzung, um etwaige Verstopfungen zu beseitigen. Da die Alkalimetalle specifisch leichter als die geschmolzenen Chloride sind, so wird das in der Polzelle sich ansammelnde flüssige Alkalimetall durch die Schmelze nach oben gedrückt und fließt entsprechend dem Maasse seiner Entstehung durch das Rohr *a* ab, um ausserhalb des Zersetzungsapparates gesammelt werden zu können.

Beispielsweise kann die Aufsammlung, wie auf beiliegender Zeichnung angegeben, in einem mit Petroleum gefüllten Gefäß *S* geschehen, wobei die Glocke *M* mittels Rohrleitung *c* zweckmässig mit einem indifferenten Gase (Wasserstoff oder Stickstoff) gefüllt gehalten wird. Das entwickelte Chlor findet seinen Abzug bei *d*, während die Nachfüllung des Salzes durch Öffnung *e* geschieht.

Zur Gewinnung von Nickel und Kobalt werden nach C. W. B. Natusch (D.R.P. No. 52 035) Schwefel und Arsen ent-

unterworfen und alsdann in derselben Weise, wie angegeben, weiter verarbeitet.

Um sicher zu sein, die vorhandenen Metalle völlig zu gewinnen, ist es nach Natusch erforderlich, dass, sobald die Mischung gleichmässig glüht, noch unzersetztes Eisenchlorür vorhanden sein muss, weil die Umsetzung, allem Anschein nach, vollständig erst in dieser Temperatur vor sich geht. Bei einem gerösteten Rohstein mit 10 Proc. Kobalt, 5 Proc. Nickel und 5 Proc. Kupfer genügt ein Zusatz von 20 Proc. Eisenchlorür, um diese Metalle bis auf 0,16 Proc. Nickel und Kobalt zu gewinnen; 200 kg Mischung erfordern an Zeit bei einem in Betrieb befindlichen Röstofen etwa 1 Stunde. Je nach der Menge der zur Auslaugung verwendeten Wassermenge erhält man direct eine concentrirte Lösung von Nickel und Kobalt, welche, weil eisenfrei, ohne Verluste und Schwierigkeiten verarbeitet werden kann.

Zur ununterbrochenen Auslaugung von Metallen aus Erzen verwendet

E. v. Rottermund (D.R.P. No. 51 897) eine Anzahl Behälter *A* (Fig. 143) aus mit Blei plattirtem Eisen mit Mannloch *G*. In den Hals des oberen kegelförmigen Theiles *C* münden zwei Rohre; das Rohr *E* dient zur Abführung der Flüssigkeiten nach aussen, während das Rohr *F* zur Verbindung mit dem benachbarten Behälter dient.

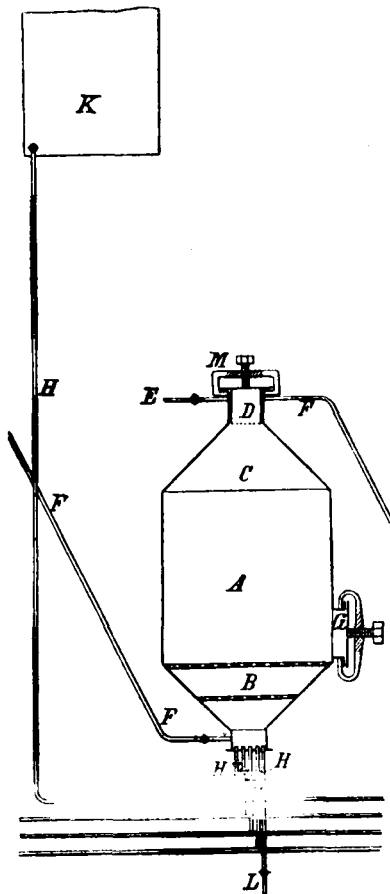


Fig. 143.

Durch den am oberen Theil angebrachten Hals *C* füllt man die 12 den Apparat bildenden Behälter *A* mit Erz, legt darauf die Filterplatte *D* ein und verschliesst die Behälter. Darauf öffnet man in einem der Rohre *H* den Hahn und lässt die nöthige Flüssigkeit eintreten, so dass sie mit dem nöthigen Druck durch das im Theil *B* angeordnete Filter, die Erze und dann durch das Filter *D* und das Rohr *F* zum benachbarten Behälter fliesst. Wenn die Flüssigkeit durch drei benachbarte Behälter gedungen ist, lässt man dieselbe durch das Rohr *E* abfließen. Nachdem der erste Behälter durch die passende Flüssigkeit vollständig gewaschen ist, wird derselbe aus der Reihe ausgeschlossen, indem man den Hahn im Rohr *H* und den im Rohr *F* des ersten Behälter schliesst. Der frühere zweite Be-

hälter der ersten Reihe ist jetzt der erste; man öffnet darauf den Hahn des entsprechenden Rohres *H*, schliesst dann den Hahn in dem Rohr *E* des dritten Behälters und öffnet gleichzeitig den Hahn des Rohres *F*, wodurch der vierte Behälter als dritter in die neue nunmehr gebildete Reihe tritt; hierauf öffnet man den Hahn des Rohres *E* im vierten Behälter, um die Flüssigkeit abfließen zu lassen.

Das Verfahren zur Entkohlung eines Roheisenbades von R. F. Ludlow (D.R.P. No. 51 698) besteht darin, dass das geschmolzene Eisen in einen mit feuerfestem Futter versehenen Kessel abgelassen und gleichmässig dadurch entkohlt werden soll, dass die Berührungsstellen zwischen der Oberfläche des Eisenbades und den gegen dieselbe unter einem Winkel gerichteten Luftströmen fortwährend geändert werden, wodurch die ganze Masse in gleich- und regelmässiger, sowie dauernder Bewegung erhalten wird. Mit der so behandelten Metallmasse wird eine Menge irgend eines Ankohlungsmittels dadurch verschmolzen, dass dasselbe mit dem geschmolzenen Eisen nach Entfernung der Unreinigkeiten und Entkohlung der Masse gemischt wird.

Zur Entschwefelung pyrithaltiger Eisenerze ist, wie St. G. Valentine (Trans. Am. Min. Eng. 1889) bestätigt, der Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff durchaus erforderlich. Dementsprechend können pyrithaltige Erze im oberen Theile des Hochofens nicht vollkommen entschwefelt werden. Theilweises Schmelzen oder Sintern der Erze erschwert die Entschwefelung. Eisensulfate werden beim Erhitzen auch ohne Luftzutritt zersetzt.

Apparate.

Kautschukschläuche lassen nach F. Kobbe (Thonzg. 1890 S. 297) Kohlensäure sehr leicht durch die Wandungen hindurch diffundiren. Ein 77 cm langer und 8 mm weiter Schlauch von 2 mm Wandstärke liess stündlich 6 cc Kohlensäure entweichen.

Vorrichtung zur Verhütung der übermässigen Schaumbildung beim Kochen und Verdampfen von Flüssigkeiten. Nach C. Heckmann (D. R. P. No. 51 701) sind in dem Dampfraum des Verdampfapparates mit lothrechten Heizröhren Behälter *a b c* (Fig. 144) eingebaut, welche kreisförmige Schalen mit hohem Rande darstellen, über den der entwickelte Schaum

sich im Sinne der gefiederten Pfeile ergiesst. Der nach oben steigende Dampf stösst sich an der unteren Fläche der Schalen und steigt in dem Zwischenraum zwischen Mantel *A* des Verdampfapparates und den Schalen im Sinne der einfachen Pfeile in die Höhe, ohne den in den Schalen angesammelten

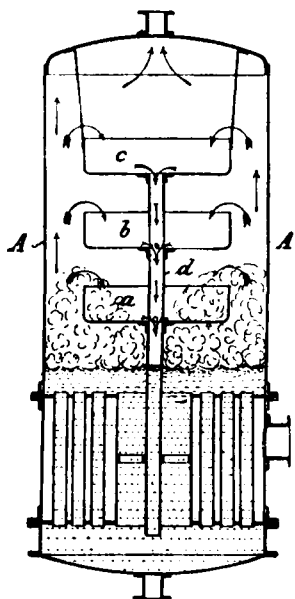


Fig. 144.

Schaum weiter zu beeinträchtigen oder aufzublähen. Der in diesen Schalen angesammelte Schaum kann sich also ruhig absetzen und die aus dem Schaum verdichtete Flüssigkeit fliesst durch das Rohr *d* wieder in den unteren Theil des Verdampfapparates zurück.

Anstatt die Schalen in der Mitte des Behälters anzuordnen, können dieselben auch, in Form von Ringen mit hohen Rändern an dem Mantel *A* des Verdampfapparates befestigt werden.

Unorganische Stoffe.

Darstellung von Chlor aus Chlormetallen mittels Salpetersäure. Nach J. Aisberge (D. R. P. No. 51923) sollen zur Chlorgewinnung im Anschluss an das Ammoniaksoodaverfahren nach Schlösing's Verfahren die beim Process gewonnenen Chlormetalle, wie Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlormangan u. s. w., je nachdem zur Zersetzung des Chlorammoniums Kalk, Magnesia, Manganoxyd oder irgend eine andere metallische Basis verwendet wurde, benutzt werden.

Nimmt man zum Ausgang Chlormangan, welches z. B. durch den Durchgang der Dämpfe von sublimirtem Chlorammonium

durch Manganoxyd gebildet wird, so braucht man dasselbe blos mit Manganbioxyd und Salpetersäure im Überschuss zu vermischen. Wird dann dieses Gemisch langsam erhitzt, so entweicht das Chlor in reichen Strömen und erhält man dabei als Rückstand Mangannitrat als Zusatz zu dem Manganbioxyd und der freien Salpetersäure. Wenn der Hergang nach praktischen Anordnungen ausgeführt wird, so kann man angeblich über 90 Proc. des im Chlormangan enthaltenen Chlorgases gewinnen. (Vgl. d. Z. 1889, 699).

Die Regeneration der Salpetersäure und des Manganbioxyds ist von leichter und einfacher Ausführung. Schon bei 160° zersetzt sich das salpetersaure Mangan vollständig in künstliches Manganbioxyd und Nitrosedämpfe, welche unter Berührung mit Wasser und Luft die angewendete Salpetersäure wiedergeben. Diese Regeneration kann leicht in Thürmen, wie solche bei der Condensation von Salzsäure benutzt werden, geschehen. Dieselben sind mit Stoffen gefüllt, welche von den Säuren nicht angegriffen werden und worauf dünne Wasserstrahlen niedertropfen. Die Nitrosedämpfe treten unten ein und steigen im Thurm in die Höhe, wo sie sich durch Berührung mit Wasser und Luft, welche auf verschiedenen Höhenabständen eingeführt werden, wieder in unten abfliessende Salpetersäure verwandeln. Beim Heraustreten aus diesem Apparat werden die Gase in einen zweiten Thurm eingeleitet, welcher Schwefelsäure enthält, wobei letztere alle entwichenen Nitrosedämpfe absorbiert, wie dies überall bei den in der Schwefelsäuretechnik benutzten Gay-Lussac'schen Apparaten stattfindet.

Das Verfahren erstreckt sich auch auf alle anderen Chlormetalle, wie z. B. das Chlorcalcium und Chlormagnesium, welche zur Bildung von entsprechenden salpetersauren Salzen Veranlassung geben und dadurch Salpetersäure wiedergeben können bez. regeneriren, sowie auch in Gegenwart von Salpetersäure und Manganbioxyd Chlor ausscheiden, wie bei Anwendung des oben erwähnten Chlormangans.

Die Scheidung der in dieser Weise gewonnenen Metallnitate ist sehr leicht infolge der grossen Verschiedenheiten in ihren Zersetzungstemperaturen. Auch kann die Verbindung geröstet werden und die dabei gewonnenen Oxyde in die Regenerationsapparate für das Ammoniak gebracht werden. In diesem Falle bleibt das Manganbioxyd unangegriffen, wobei die energischen Basen allein die Zersetzung des Chlorammoniums bewirken. Das Bioxyd wird dann entweder durch Abgiessen oder in der Filterpresse

abgeschieden, und wird die klare, die Chlormetalle enthaltende Flüssigkeit verdampft, wonach der Operationskreislauf aufs Neue beginnt.

Behandlung von unreiner Salzsäure zur Gewinnung eines für das Deacon'sche oder ähnliche Chlordarstellungsverfahren tauglichen Gasgemenges. Nach G. Lunge und P. Naef (D.R.P. No. 52 262) ist die bei technischen Processen entwickelte Salzsäure häufig zu unrein für viele Verwendungen. Dies gilt z. B. von der „Ofensäure“ des Sulfatprocesses im Gegensatz zu der reineren „Pfannensäure“; ferner von der gesammten Salzsäure bei solchen Processen, welche von vornherein in directer Berührung mit Feuergasen ausgeführt werden, wie in Maetear's mechanischem Sulfatofen, ferner bei dem Hargreaves-Verfahren, bei manchen der neueren Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure aus Chlorcalcium oder Chlormagnesium und dergl. Diese salzsäurehaltigen Gase sind besonders zu unrein für die Verwendung bei dem Deacon'schen oder ähnlichen Verfahren zur Chlorbereitung wegen ihres hohen Gehaltes an fremden Gasen, besonders aber auch wegen desjenigen an Schwefelsäure, Eisensalzen, Kohlenstaub und anderen mechanischen Verunreinigungen. Die „katalytische Substanz“ des Deacon'schen und ähnlicher Verfahren wird durch so verunreinigte Gase in kurzer Zeit unwirksam gemacht, und man kann deshalb bei dem gewöhnlichen Sulfatprocess nur die aus der Pfanne entweichenden Gase in den Deacon-Apparat leiten, während man die Ofengase zu flüssiger unreiner Salzsäure condensiren und anderweitig verwenden muss. Um auch diese unreine Salzsäure für das Deacon'sche Chlorverfahren brauchbar zu machen, verflüssigt man nun die unreinen sauren Gase in den gewöhnlichen Apparaten zu flüssiger Salzsäure von möglichst hoher Concentration. Diese wird, am besten in erhitztem Zustande, mit einem Strom von heisser Luft behandelt, welche einen Theil der Salzsäure austreibt, während ein anderer Theil zugleich mit sämmtlicher Schwefelsäure und den fixen Verunreinigungen in der rückständigen Flüssigkeit bleibt. Der heisse Luftstrom wird so geregelt, dass die entstehende Mischung von Luft und Chlorwasserstoff zum Gebrauch im Deacon-Verfahren passend ist. Hierbei wird freilich eine sehr grosse Menge von Wasserdampf mit verflüchtigt, und es ist kaum möglich, den grösseren Theil des Chlorwasserstoffes auszutreiben, ohne einen grossen Überschuss von Luft an-

zuwenden, wenn man durch die flüssige Säure in einem Trog Luft durchleitet. Die früher versuchte Anwendung von Chlorcalciumlösung oder concentrirter Schwefelsäure verursacht erhebliche Kosten. Lunge und Naef lassen dagegen die unreine Salzsäure in einer passend eingerichteten Colonne, Thurm o. dergl. herablaufen, wo sie in einen Regen von einzelnen Tropfen zertheilt wird und dabei einem aufsteigenden Strom von heisser Luft begegnet. Durch Regelung des Zuflusses der Säure, der Menge der Luft und der Temperatur beider erreicht man das gewünschte Resultat. Die heisse Luft, welche am Fuss des Thurmes eintritt, trifft dort auf heisse, schon grossentheils erschöpfte Salzsäure und entzieht derselben die letzte, auf vortheilhaftem Wege noch entziehbare Menge von Chlorwasserstoff, wobei allerdings viel Wasserdampf mitgeht. Beim Aufsteigen in den Thurm reichert sich das Gas mit Chlorwasserstoff an, kühlt sich aber zum Theil ab, so dass ein Theil des anfangs verdampften Wassers wieder verflüssigt wird und herabfliesst. Je mehr das Gasgemenge sich der Decke des Thurmes nähert, desto reicher wird es an Chlorwasserstoff; da es aber oben immer stärkere flüssige Salzsäure trifft, so wird es dieser immer noch Chlorwasserstoff entziehen können, und wird schliesslich oben in passendem Verhältniss für das Deacon-Verfahren entweichen. Ein besonderer Vorzug ist es gegenüber der bekanntlich sehr schwankenden Concentration der Pfannengase, dass bei diesem Verfahren ein Gasgemenge von stets beinahe constanter Zusammensetzung entsteht, was die Durchführung der Reaction im „Zersetzer“ des Deacon-Processes sehr günstig beeinflussen muss.

Der Heissluftthurm kann ein gewöhnlicher, mit Koks, Kieseln, Thonstücken oder anderen der Hitze und den Säuren widerstehenden Stoffen gefüllter Condensationsturm sein. Da es aber auf eine möglichst innige Berührung von Gas und Flüssigkeit ankommt, und da gerade hier eine Beschränkung in Bezug auf die Höhe des Apparates sehr wünschenswerth ist, so empfiehlt sich für den vorliegenden Zweck besonders der Plattenthurm (d. Z. 1889 S. 266, 386, 603), mit dem man noch Vorlagen aus Stein oder Thonwaare verbinden kann, in welchen die heisse Luft schon im Voraus auf die von dem Plattenthurm herabkommende, fast erschöpfte Säure wirken kann, ehe sie in den Plattenthurm eintritt, wodurch der Thurm selbst weniger hoch erhitzt wird. Es kann übrigens auch für besondere Erhitzung der Säure in den Vorlagen oder in dem Thurm

durch Dampfschlangen u. dergl. gesorgt sein.

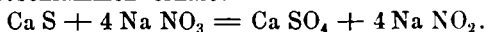
Statt gewöhnlicher atmosphärischer Luft kann man auch das an und für sich schon heisse Gas aus dem Sulfatcalcinirofen selbst verwenden. Da dieses schon von vornherein Salzsäure enthält, so kann man noch leichter als mit Luft eine passende Mischung für das Deacon-Verfahren erreichen; auch erspart man dadurch an Condensationsraum für den zu diesem Zweck verwendeten Theil des Ofengases. Die Schwefelsäure und die fixen Verunreinigungen des Ofengases werden hierbei in dem Heissluftthurm zurückgehalten und gehen mit der unten abfliessenden unreinen Säure ab. In manchen Fällen, wo eine Beimengung von kohlen säurehaltigen Feuergasen nichts schadet, z. B. bei Verwendung des Chlors zu chlorsaurem Kalium, kann man selbst noch unreinere Gasgemische statt atmosphärischer Luft anwenden.

Für gewöhnlich wird die unten abfliessende „Abfallsäure“ neben Schwefelsäure immer mehr oder weniger Salzsäure enthalten. Unter Umständen wird man für diese Abfallsäure besondere Verwendung haben und den Apparat immer wieder mit frischer, in gewöhnlicher Weise erhaltener Salzsäure speisen. Wo aber die Salzsäure in dem Heissluftthurm möglichst ausgenutzt werden soll, muss man die Abfallsäure genügend abkühlen lassen und statt frischen Wassers zur Speisung der Condensationsapparate verwenden, in denen das Ofengas u. dergl. seine Salzsäure abgeben soll; so angereichert, wird die Säure von neuem zur Speisung der Heissluftthürme verwendet werden. Dies geht allerdings nur so lange an, als die Schwefelsäure und die anderweitigen Verunreinigungen sich in der Abfallsäure nicht zu sehr angehäuft haben. Nach einiger Zeit, wenn dieser Fall eingetreten ist, wird man die jetzt grösstentheils aus Schwefelsäure bestehende Abfallsäure in irgend anderer Weise verwerthen müssen. Man kann auch die in der Abfallsäure enthaltene Schwefelsäure mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum in Gyps bez. Baryumsulfat und Salzsäure umsetzen, z. B. in der Art, dass man die Abfallsäure noch heiss in einen mit Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung zum Theil gefüllten Trog einlaufen lässt, durch welchen gleichzeitig heisse Luft strömt, wobei das gesammte salzsäurehaltige Gasgemisch dann wieder durch den Heissluftthurm geführt wird, während in dem Trog Gyps bez. Baryumsulfat zurückbleibt.

Zur Abkühlung der grossen Mengen von heisser Abfallsäure, welche von neuem zur Condensation von sauren Ofengasen ange-

wendet werden soll, lässt man die heisse Abfallsäure in einem Thurm in Tropfenform niederrieseln, wozu man auch wieder einen Plattenthurm anwenden kann. In diesem Thurm wird durch Einblasen oder Absaugen ein kalter Luftstrom dem Säureregen entgegengeführt. Dabei wird eine grosse Menge von Wasser verdunstet, mit welchem auch die noch vorhandene Salzsäure sich theilweise verflüchtigt, und hierdurch wird der Flüssigkeit so viel Wärme entzogen, dass dieselbe am Fuss des Thurmes genügend abgekühlt ankommt. Der sich dabei erwärmende Luftstrom kann dann nöthigenfalls durch weitere Erhitzung auf diejenige Temperatur gebracht werden, welche für den Betrieb des Heissluftthurmes dienlich ist, und wird dann zugleich die darin enthaltene Salzsäure nützlich verwerthet.

Zur Herstellung von Natriumnitrit schmilzt J. Grossmann (D.R.P. No. 52 260) salpetersaures Natrium mit Schwefelcalcium, welches man aus Sodarückständen durch Abschlämmen erhält:



Dieser Gleichung genau entsprechend werden die feingepulverten Stoffe innig gemischt, die Mischung wird in kleinen Mengen in ein geeignetes, etwas über den Schmelzpunkt des Salpeters erhitztes Gefäss unter Umrühren eingetragen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene Lauge enthält neben Natriumnitrit und unzersetztem Salpeter im Wesentlichen schwefelsauren Kalk und etwas Ätznatron bez. kohlen saures Natron. Durch Eindampfen und Stehenlassen lässt sich der schwefelsaure Kalk zum grössten Theil abscheiden; was davon noch in Lösung bleibt, kann durch kohlen saures Natron zersetzt werden. Sodann wird wie in bisher üblicher Weise verfahren, um das Natriumnitrit rein zu erhalten (vgl. S. 346).

Organische Verbindungen.

Das Verfahren zur Darstellung von Acetyläthylenphenylhydrazin und von Äthylenphenylhydrazinbernsteinsäure von A. Michaelis (D.R.P. No. 51964) besteht darin, dass man auf Äthylenphenylhydrazin Essigsäureanhydrid bez. Bernsteinsäureanhydrid in der Wärme einwirken lässt.

Der Apparat zur Rectification und Destillation der Essigsäure von J. Werber (D.R.P. No. 51713) ist durch die Zwischenwand C (Fig. 145) in zwei Abtheilungen A und B mit Standgläsern w

getrennt; der obere Theil der Colonne *D* mit dem zugehörigen Kühler ist in der Zeichnung fortgelassen. Man füllt die mit Permanganat o. dgl. versetzte Säure in die Abtheilung *A*, stellt den Dreiwegehahn *H* so, wie die Fig. angibt und füllt das Rohr *K* mit reiner Säure, um das Ausblasen der Dämpfe zu verhüten, welches infolge des in der Abtheilung *A* und in der Colonne vorhandenen Überdruckes stattfinden würde, wenn man nachher den Hahn *H* umstellt.

Gemisch vollkommen farblos (Oxyäthyl- und Oxy-methylacetanilid verursachen nach einiger Zeit eine gelbe bez. Braunfärbung).

0,1 g Acetanilid mit 2 cc concentrirter Salzsäure mehrere Male aufgeköcht, nach dem Erkalten mit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser versetzt, nehme eine schön kornblumenblaue, wieder verschwindende Färbung an (Identitätsreaction bez. Anilinverbindungenachweis; derselbe kann auch ebenso gut erbracht werden, indem man Acetanilid mit Kalilauge kocht und in die erkaltete Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser fließen lässt;

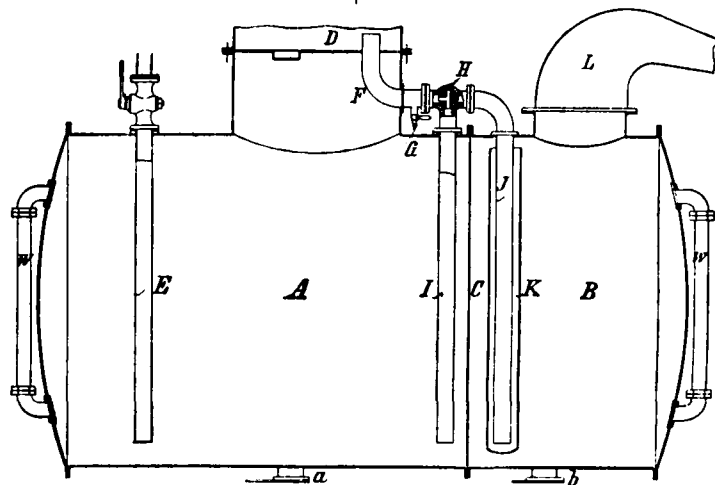


Fig. 145.

Beim Heizen steigen nun die Dämpfe in der Colonne auf, die empyreumatischen Verunreinigungen werden von der Säure getrennt, welche durch Rohr *F* und *I* nach *A* zurückfließt. Zeigt nun eine bei *G* abgezogene Probe, dass das abfließende Product auf den gewünschten Grad von Reinheit und Stärke gelangt ist, so stellt man den Hahn *H* um und lässt das rectificirte Gut in die Abtheilung *B* fließen. Die Waare wird von dort in bekannter Weise weiter destillirt und das Destillat geht durch den Helm *L* nach der Kühlschlange u. s. w.

In dem Maasse, wie durch die Entfernung der empyreumatischen Stoffe und des Wassers sowie des reinen Productes Platz in Abtheilung *A* geschaffen wird, lässt man, ohne die Destillation zu unterbrechen, neue Rohsäure durch *E* einfließen.

Prüfung des Acetanilids. Nach E. Ritsert (Pharm. Zg. 1890 S. 306) schmilzt bei 105° getrocknetes Acetanilid bei 114°.

0,1 g zerriebenes Acetanilid löse sich in 1 cc concentrirter Salzsäure beim Umschütteln klar auf, scheide sich aber nach einigen Augenblicken als salzsaures Salz fast vollständig wieder aus. (Methylacetanilid-Exalgin scheidet sich nicht wieder aus.) Auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure bleibt das

dadurch wird eine satt rothviolette Färbung erzeugt).

Die wässrige Lösung reagire nicht sauer (Essigsäure) und nehme, zum Sieden erhitzt, durch einige Tropfen Eisenchlorid eine dunkelrothbraune Färbung an, welche auf Zusatz einer Mineralsäure verschwinde (Acetylverbindung).

Wird der kochenden Lösung von 1 g Acetanilid in 30 cc Wasser ein Tropfen einer 0,1 procentigen wässrigen Permanganatlösung zugesetzt, so muss der Acetanilidlösung eine mindestens 5 Minuten lang bestehen bleibende Rosafärbung ertheilt werden, die auch beim abermaligen Aufkochen nicht in Gelb umschlägt und Ausscheidungen in der Lösung verursacht (Entfärbung und Ausscheidungen zeigen Acetoluide, freies Anilin, harzige Producte und Staubverunreinigungen an).

Auf Platinblech verbrenne Acetanilid ohne jeden Rückstand (anorganische Verunreinigung).

Farbstoffe.

Schwefelhaltige Farbstoffe aus Phtaleinen der Sociéte Gilliard, P. Monnet & Cartier. (D.R.P. No. 52 139.)

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung des Thiodichlorfluoresceins durch die Einwirkung von Schwefelalkalien auf Dichlorfluorescein.

2. Umwandlung des nach Anspruch 1 erhaltenen Fluoresceins in bläulich-rothe Farbstoffe durch Überführung in Tetrabrom- oder Tetrajod-derivate durch Zufügung von Brom bez. Jod und Alkohol und Erhitzen auf dem Wasserbade.

3. Verfahren zur Herstellung des Monomethyl- oder Monoäthyläthers des nach Anspruch 2 erhaltenen Tetrabrom- oder Tetraiodthiodichlorfluoresceins, bestehend in der Erwärmung dieser Stoffe auf dem Wasserbade mit Alkohol und Methyl- bez. Äthylchlorid.

Das Verfahren zur Darstellung violetter bis blavioletter substantiver Azofarbstoffe aus 1—8-Dioxynaphtalin der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (D.R.P. No. 52 140) beruht auf der Beobachtung, dass das von Erdmann (Ann. 247 S. 356) beschriebene 1—8-Dioxynaphtalin in Verbindung mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, o-Tolidins und Diamidostilbens Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle im stark alkalischen Bade violett bis blaviolett färben und im Gegensatz zu den entsprechenden Combinationen anderer Dioxynaphtaline sich einerseits durch ihre vollkommene Beständigkeit gegen Essigsäure, andererseits durch ihre grosse Verwandtschaft zur Faser auszeichnen. Von den bisher bekannten und im Handel befindlichen substantiven Azofarbstoffen unterscheiden sich dieselben dadurch, dass sie sich aus ätzalkalischer Lösung fixiren und nach dem Spülen mit Wasser durch kochendes Wasser nicht wieder von der Faser abziehen sind. Abweichend von dem bisher an substantiven violetten Benzidin- und o-Tolidinfarbstoffen (Azoorseillin und Azoblau) gemachten Beobachtungen ist endlich, dass im vorliegenden Fall die mit o-Tolidin erhaltene Combination röthere Nüance zeigt, als die mit Benzidin erhaltene.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines blavioletten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Benzidins mit 2 Mol. 1—8-Dioxynaphtalin (Erdmann, Ann. 247 S. 356).

2. Verfahren zur Darstellung eines violetten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des o-Tolidins mit 2 Mol. 1—8-Dioxynaphtalin.

3. Verfahren zur Darstellung eines blavioletten substantiven Farbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Diamidostilbens mit 2 Mol. 1—8-Dioxynaphtalin.

Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten des Phenolphthaleins von The Clayton Aniline Comp. (D.R.P. No. 52 211.)

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe, der Alkalisalze des Tetranitrophenolphthaleins vom Schmelzpunkt 244,5°, welches bereitet wird:

1. durch Behandlung einer Lösung von Phenolphthalein in concentrirter Schwefelsäure folgeweise bei -10° bis 10° mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und

sodann bei 20 bis 30° mit einem gleichen Säuregemisch, Fällen des Nitroproductes mit Wasser und Reinigung desselben durch Extraction mit Essigsäure;

2. durch Behandlung einer eissigsäuren Lösung von Phenolphthalein mit Salpetersäure, oder mit Salpetersäure-Schwefelsäure, wobei ein Dinitrophenolphthalein vom Schmelzpunkt 196° gebildet wird, und weitere Nitrirung des letzteren durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure bei 20 bis 30° ;

3. durch Behandlung von Phenolphthalein bei 90 bis 100° mit concentrirter Schwefelsäure und Nitrirung der entstandenen Phenolphthaleinsulfosäure mit Salpeter-Schwefelsäure.

Gährungsgewerbe.

Conservirung gegohrener Getränke durch Electricität. Eingehende Versuche von G. Foth (W. Brauer 1890 S. 51) ergaben, dass elektrische Wechselströme, welche, durch eine Flüssigkeit geleitet, diese nicht zersetzen, darin vertheilt Hefe nicht zu tödten vermögen. Der elektrische Strom übt daher als solcher auf Hefe einen schädlichen Einfluss nicht aus. Ein solcher wird erst ausgeübt, wenn die Flüssigkeit, in welcher die Hefe vertheilt ist, durch den elektrischen Strom zersetzt wird. Das in letzterem Falle auftretende Ozon ist, wenn nicht die alleinige Ursache, so doch eine der hauptsächlichsten, durch welche eine Tödtung der Hefe bewirkt wird. Es kann daher der elektrische Strom nicht dazu dienen, die Hefe in gegohrenen Flüssigkeiten zu tödten, sofern deren chemische Beschaffenheit dieselbe bleiben soll. Die Electricität kann daher zur Conservirung von gegohrenen Getränken (wie Wein und Bier) nicht dienen, falls nicht nur ein Erwärmen mittels elektrischer Wechselströme auf höhere Temperatur, also ein Pasteurisiren beabsichtigt ist.

Verschiedenes.

Der heutige Stand der elektrolytischen Analyse (Schluss von S. 320).

Auf diese Versuche folgten dann die die Ausfällung des Zinks, Nickels und Kobalts aus ihren eissigsäuren, wenig freie Essigsäure enthaltenden Lösungen oder aus ihren mit eissigsäuren Alkalien versetzten schwefelsäuren Lösungen betreffenden Versuche. Die Resultate dieser sämmtlichen ersten Arbeiten sind i. J. 1865 (Dingl. 177. und 178. Bd.) veröffentlicht worden.

Es ist in Bezug auf diese Arbeiten zu bemerken, dass auch W. Gibbs und zwar schon i. J. 1864 (Z. anal. 3 S. 334) eine kurze Mittheilung: „Über die Anwendung der elektrolytischen Ausfällung von Kupfer und Nickel bei der Analyse“ machte, eine Beschreibung einer vollständig ausgearbeiteten Methode ist diesen Mittheilungen je doch nicht gefolgt.

Da es für die Bestimmung des Kupfers und für seine Trennung von anderen Metallen, namentlich vom Blei, von wesentlichem Vortheil sein musste, wenn es gelänge, das Kupfer direct aus der salpetersauren Lösung elektrolytisch abzuscheiden, so wurde bald nach der Veröffentlichung der erwähnten ersten Arbeiten mit diesen Versuchen begonnen. Bei denselben zeigte es sich, dass nicht allein das Kupfer aus einer solchen Lösung vollständig in schön regulinischer Form gefällt werden konnte, sondern dass auch die Abscheidung des Bleis als Superoxyd, sowie die Trennung dieser beiden Metalle von den Metallen der 4 ersten Gruppen in befriedigender Weise von Statten ging.

Damit war nun ein bedeutender Fortschritt für die quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege erzielt worden, und das vorstehend genannte Verfahren konnte schon i. J. 1867 der Mansfelder Oberberg- und Hüttdirection empfohlen werden, als dieselbe eine Preisaufgabe zur quantitativen Bestimmung des Kupfers in den Kupferschiefen ausschrieb. Bekannt ist, dass die genannte Direction den ersten Preis ihrem Chemiker für eine massanalytische Methode zuerkannte, jedoch die Luckow'sche einführte und ihm das Honorar des ersten Preises bewilligte. (Vgl. Z. anal. 1869.)

Luckow's Arbeiten betrafen in den nächsten Jahren hauptsächlich die Versuche über die Ausfällung und Trennung des Zinns und Antimons in sauren Lösungen, nachdem die Abscheidung beider aus der Lösung ihrer Schwefelmetalle in Schwefelammonium schon einige Jahre vorher gelungen war.

Die Einführung der elektrolytischen Methode bei der Mansfelder Berg- und Hüttdirection, sowie die günstige Beurtheilung, welche dieselbe von Seiten verschiedener Fachgenossen gefunden hatte, haben viel dazu beigetragen, dass von dieser Zeit an eine grössere Zahl von Chemikern sich mit elektrolytischen Arbeiten beschäftigte. Die letzteren betrafen theils veränderte Verfahrensweisen der älteren Methoden, theils neue Methoden. Unter diesen Chemikern sind bis auf die heutige Zeit vornehmlich zu nennen: für die Bestimmung und Trennung des Kupfers: Riche, Herpin, Lecoq de Boisbaudran, Wrighston und Hampe; für die Bestimmung des Zinks, Nickels, Kobalts in verschiedenen Lösungen Parode, Mascazzini, H. Fresenius und Bergmann, Beilstein und Jawein und Riche; für die Bestimmung des Bleis, Quecksilbers, Wismuths, Silbers, Cadmiums, Mangans vornehmlich Beilstein und Jawein, Thomas und Smith, Schuch, Kiliani und Riche zu nennen.

Die in den 70 er Jahren ausgeführten Arbeiten (Z. anal. 1880 S. 1) betrafen die zu elektrolytischen Analysen empfehlenswerthen Stromentwickler und geeigneten Apparate, sowie das qualitative und quantitative Verhalten der häufiger vorkommenden Elemente, hauptsächlich in ihren anorganischen Verbindungen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes. Beachtenswerth ist das Verhalten der freien und gebundenen Salpetersäure bei Gegenwart von überschüssigem Kupfersulfat, oder freier Schwefelsäure bei Anwendung eines negativen Poles von Kupfer (oder eines mit Kupfer überzogenen Platinpoles) als Kathode, ferner das

Verhalten des Ammoniaks in alkalischen Lösungen oder bei Gegenwart von unlöslichen Carbonaten der alkalischen Erden. In sauren Lösungen geht die Salpetersäure in Ammoniak, in alkalischen Lösungen das Ammoniak in Salpetersäure über, und diese erstere Umwandlung bezieht sich auch auf reine salpetersaure Lösungen. Im Jahre 1882 erschien das erste Werkchen über die „Quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege“ von Alex. Classen, dem i. J. 1885 eine zweite Auflage unter dem Titel: „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ folgte.

Classen gebührt das Verdienst, die brauchbaren elektrolytischen Methoden zusammengestellt, ihre Anwendbarkeit für die Praxis gezeigt und neue Methoden für die elektrochemische Analyse aufgefunden zu haben. Zu den letzteren ist zunächst die Methode zu rechnen, verschiedene Metalle der 4. und 5. Gruppe, welche mit Oxalsäure lösliche Doppelsalze bilden, Wismuth, Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, in regulinischer Form aus den Lösungen dieser Doppelsalze abzuscheiden und sie von denjenigen Metallen zu trennen, welche aus solchen Lösungen entweder in Form von Hydroxyden abgeschieden werden, Uran und Aluminium, oder in dem bei der Elektrolyse der Lösungen in oxalsaurem Ammonium sich bildenden Ammoniumcarbonat gelöst bleiben, Chrom, Beryllium, Zircon Vanadin. Eine andere neue Methode hat Classen für die Trennung des Zinns vom Antimon eingeführt, welche darauf beruht, dass letzteres, nicht aber Zinn, aus den Lösungen der beiden Metalle in Schwefelnatrium elektrolytisch gefällt wird.

Die Methode, verschiedene Metalle aus den Lösungen der oxalsauren Doppelsalze auszufällen, bedarf sehr starker Ströme, bis zu 12 cc Knallgas die Minute, auch muss ein grösseres Volumen Flüssigkeit bei derselben zur Anwendung kommen, als bei anderen Methoden erforderlich ist.

Für die Trennung des Bleis vom Kupfer und beider von den Metallen der 4 ersten Gruppen, sowie für die Bestimmung dieser beiden erstgenannten Metalle mittels des elektrischen Stromes empfiehlt sich die ältere Methode der Trennung und Bestimmung in einer freien Salpetersäure enthaltenden Lösung, und wendet auch Classen diese letztere Methode in solchen Fällen an.

Die Oxalsäure und ihre Salze besitzen zu analytischen und namentlich zu elektrolytischen Zwecken manchen Vorzug, die erstere, weil sie als starke Säure selbst Salz- und Salpetersäure bei höherer Temperatur aus ihren Verbindungen austreibt und bei der Elektrolyse zu Kohlensäure am positiven Pole oxydirt wird — die letzteren, weil die den Monooxyden entsprechenden Salze der Metalle der 4., 5. und 6. Gruppe in Wasser und namentlich in solichem, welches Ammoniumnitrat und Chlorammonium gelöst enthält, sehr schwer löslich sind, während die den höheren Oxyden entsprechenden Salze in Wasser und freier Oxalsäure löslich sind. Diese Eigenschaften der Oxalsäure und ihrer Salze veranlassten Luckow vor einigen Jahren, eine Trennung des Zinns und Antimons von den Metallen der 5. und 4. Gruppe, — mit Ausschluss des Mangans, Eisens und Urans, wenn sie als Sesquioxyde aus ihren Verbindungen

vorkommen — zu versuchen. Behandelt man Legirungen oder Erze mit Königswasser und nimmt auf 1 g der ersteren etwa 1 cc von letzterem, setzt dann nach der vollständigen Zersetzung oder Auflösung auf je 1 g des Erzes oder der Legirung etwa 2 g krystallisirte Oxalsäure zu der kochenden Lösung, so scheiden sich die in verdünnten Säuren unlöslichen Oxalate als feines Krystallmehl aus der Lösung ab, während die in Oxalsäure löslichen Verbindungen des Zinns, des Antimons, Arsens, Eisens, Chroms, Aluminiums, Urans gelöst bleiben. Dampft man die über dem unlöslichen Niederschlag stehende Lösung ein, ohne die letztere von ersterem zu trennen, so werden auch die bei der Einwirkung des Königswassers entstandenen unlöslichen Metallsalze von der Oxalsäure zersetzt und in Oxalate übergeführt. Es ist zweckmässig, den Eindampfrückstand nochmals mit etwas verdünnter Oxalsäurelösung aufzurühren und wieder einzudampfen, bis alle Salzsäure verflüchtigt ist.

Behandelt man nun den Eindampfrückstand mit warmem Wasser und lässt die unlöslichen Verbindungen sich absetzen oder filtrirt man die Lösung durch gutes Filtrirpapier ab, so kann man in der Lösung das Zinn elektrolytisch fällen. Ist Antimon in der Lösung vorhanden, so beginnt dessen Ausfällung erst, wenn der grösste Theil der Oxalsäure zersetzt und das Zinn aus der Lösung abgeschieden ist. Vielleicht gelingt es, dieses Verhalten der Antimonsäure, namentlich bei zeitweisem Zusatz von Oxalsäure zur Lösung, zu einer Trennung des Zinns vom Antimon zu verwerthen. Die letztere gelingt in oxalsäuren Lösungen auch auf die Weise, dass man die Lösung heiss mit Ammoniak versetzt; wodurch das Zinn als Hydrat

abgeschieden wird, während die Antimonsäure gelöst bleibt. (Vgl. Z. anal. 1887 S. 9.)

Um noch ein Beispiel anzuführen, in welcher Weise das verschiedene Verhalten einzelner Metalle unter dem Einflusse des Stromes zu einer Trennung derselben benutzt werden kann, theilt Luckow eine bis jetzt noch nicht veröffentlichte Methode der Trennung des Bleis vom Silber mit. Setzt man zu einer salpetersauren Lösung der beiden Metalle so viel Salpetersäure, dass die Lösung etwa 15 Proc. freie Salpetersäure enthält (in 1 cc etwa 0,15 g N_2O_5), so scheidet sich bei der Elektrolyse einer solchen stark sauren Lösung beim Schliessen des Stromes etwas Silbersuperoxyd am positiven Pole ab, an dem das Blei sich vollständig als Superoxyd ablagert. Um nun die Abscheidung der geringen Mengen des ersteren zu verhindern, setzt man zu der stark sauren Lösung einige Tropfen von einer concentrirten Oxalsäurelösung. Die Abscheidung des Bleis erfolgt dann frei von Silber. Enthält die Lösung der beiden Metalle nicht über etwa 8 Proc. freie Salpetersäure, so erfolgt neben der Abscheidung des Bleis am positiven Pole die gleichzeitige Abscheidung des Silbers als Metall, jedoch in sehr voluminöser Form, am negativen Pole. Diese Form, in welcher sich das Silber stets aus sauren Lösungen abscheidet, bedingt es, für die gleichzeitige Abscheidung der beiden Metalle auch eine geeignete Form für die Pole zu wählen, entweder eine Horizontalspirale für den negativen und einen Cylindermantel, Kegel oder eine Verticalspirale für den positiven Pol, oder aber für die beiden Pole lothrecht stehende Platinplatten am besten in kleinen 4eckigen Cüvetten.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hannoverscher Bezirksverein.

Sitzung am 1. März.

Dr. Holz führte in seinem bereits S. 257 erwähnten Vortrage über bakteriologische Untersuchungsverfahren und Desinfection aus, die Bakteriologie habe durch die bedeutenden Verbesserungen der optischen Hilfsmittel und dadurch, dass es gelang die Bakterien zu färben, sie ausserhalb des thierischen Organismus in sog. Reinculturen d. h. in welchen eine bestimmte Bakterienart ganz allein ohne jede Beimengung von anderen vorhanden ist, züchten, von hier aus zu übertragen und dieselbe Krankheit wie vorher zu erzeugen, einen ganz gewaltigen Aufschwung genommen.

Die Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung von Reinculturen verbunden sind, beginnen schon bei Anfertigung der Nährmaterialien. Diese müssen vollständig steril, d. h. frei von allen Organismen und deren Keimen sein. Es gelingt die Sterilisation der Nährböden dadurch, dass man dieselben längere Zeit erhitzt. Die Gefässe, welche

zur Aufnahme der Nährmedien dienen sollen, werden gewöhnlich der trocknen Hitze ausgesetzt, also im gewöhnlichen Luftbad etwa 1 Stunde auf 150 bis 180° erhitzt; sie sind dann sicher steril. Die Nährböden selbst halten jedoch eine solche Temperatur nicht aus, ohne nachtheilige Veränderungen zu erleiden; zu deren Sterilisation muss die feuchte Hitze angewendet werden.

Es geschah dieses früher dadurch, dass man die zu sterilisirenden Nährmittel für längere Zeit in einen Topf mit heissem Wasser brachte, oder sie mit Wasserdampf unter Druck behandelte.

Nun wies jedoch Koch nach, dass die Temperatur bei diesen Verfahren nur langsam in das Innere der zu sterilisirenden Sachen eindringt, dass z. B. der gespannte Wasserdampf eine Temperatur über 120° haben kann, während das Innere der Nährmittel kaum eine Temperatur von 70 bis 75° erreicht hat. Wurden aber die Nährmedien in freiströmenden Wasserdampf gebracht, so gelang es schnell, auch im Innern derselben eine Temperatur von 100° zu erreichen, bei welcher Temperatur nach 1 Stunde auch sehr widerstandsfähige Keime abgetödtet werden.