

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 47.

Mittheilungen aus dem Vereine deutscher Chemiker.

Zur Theorie der Sicherheitssprengstoffe.

Von

Dr. Julius Ephraim.

Die Theorie der sog. Sicherheitssprengstoffe, welche die wichtige Eigenschaft besitzen, bei ihrer Detonation explosive Mischungen „schlagender Wetter“ unter bestimmten Bedingungen nicht zur Entzündung zu bringen, ist zur Zeit noch wenig geklärt. Nachdem die französische Schlagwettercommission die Bedingungen, unter denen die Vereinigung der in den „schlagenden Wettern“ vorhandenen Gase mit Sauerstoff unter Explosion erfolgt, festgestellt hatte, wurde allgemein die Anschauung angenommen, dass auch bei der Detonation der Sprengstoffe diese Verhältnisse eintreten müssen, wenn eine Explosion der Gase stattfindet. In einer umfangreichen Abhandlung wendet sich nun der Leiter der Westfälischen berggewerkschaftlichen Versuchsstrecke, Bergassessor Heise („Glückauf“ 1898, No. 34 bis 37), gegen die früheren Anschauungen und stellt gleichzeitig eine neue Theorie über das Eintreten von Schlagwetterexplosionen infolge der Detonation von Sprengstoffen auf.

Eine der wichtigsten Fragen bei Sicherheitssprengstoffen ist die Höhe der Explosionstemperaturen. Nach den Arbeiten von Mallard und Le Chatelier ist die Höhe der Explosionstemperatur eines Sprengstoffes von Einfluss auf die Zündung schlagender Wetter. Heise unterzieht diesen Punkt der französischen Theorie zunächst der Kritik und berechnet in seiner Arbeit die Explosionstemperaturen der wichtigsten als Sicherheitssprengstoffe benutzten Explosivstoffe und vergleicht die rechnerisch gefundenen Explosionstemperaturen mit der experimentell bestimmten Sicherheit der Sprengstoffe. Die gefundenen Resultate sind aus der umstehenden Tabelle ersichtlich.

Es ergibt sich hieraus das Resultat, dass „es verkehrt wäre, unmittelbar aus der Höhe der Explosionstemperaturen auf die Sicherheit der Sprengstoffe zu schliessen.“ Man

könnte mit dieser Schlussfolgerung vollkommen einverstanden sein, wenn Herr Heise seine Feststellung auf die „rechnerisch“ gefundenen Explosionstemperaturen beschränkt hätte. Es werden aber die durch theoretische Berechnung gefundenen Explosionstemperaturen mit den tatsächlich bei der Detonation der Sprengstoffe eintretenden Temperaturen, die nicht ermittelt sind, identifiziert. Von dieser Annahme ausgehend wird dann weiter ein Schluss auf die Richtigkeit der bisherigen Anschauungen über den Einfluss der tatsächlich erreichten Explosionstemperaturen auf die Entzündung schlagender Wetter gezogen. Dieser Folgerung kann jedoch nicht beigetreten werden, denn unsere bisherigen Kenntnisse über die Vorgänge bei der Explosion von Sprengstoffen berechtigen keineswegs zu der Annahme, dass die durch Berechnungen gefundenen Explosionstemperaturen auch tatsächlich bei der Explosion von Sprengstoffen auftreten. Man muss vielmehr gerade nach den bisherigen Erfahrungen zu dem umgekehrten Schlusse gelangen, dass die berechneten Explosionstemperaturen notwendiger Weise von den tatsächlich vorhandenen verschieden sein müssen. Aus diesem Grunde würden dann auch die von Herrn Heise für die Theorie der Sicherheitssprengstoffe aus den angestellten Berechnungen gezogenen Schlüsse hinfällig sein.

Die Berechnung der Detonationstemperaturen erfolgt aus den Bildungswärmen der Bestandtheile der Endzusammensetzung und derjenigen der Anfangszersetzung unter Berücksichtigung der Druckänderung und der spezifischen Wärme der Produkte. Wenn man nicht die bei der Explosion entstehenden Produkte in ihrer Qualität und Quantität kennt, ist man ausser Stande, die erforderlichen Rechnungen vorzunehmen. Jeder Irrthum über den Verlauf der Zersetzung muss einen Fehler in dem berechneten Werthe der Zersetzungstemperatur herbeiführen. Dieser Fehler kann je nach den Umständen bedeutend oder verschwindend klein sein, aber man muss die Möglichkeit desselben stets berücksichtigen. Bei den Berechnungen, die Herr Heise an-

Sprengstoff	Detonationstemperatur	Wärmemenge entwickelt durch 1 k	Kraft entwickelt durch 1 k	Ausbauarbeit im Bleimörser erzielt durch 10 g	Für 2500 mk Arbeitsleistung sind nötig	Die einer Arbeitsleistung von 2500 mk entsprechende Gewichtsmenge Spalte 6 ergibt Ausbauchung im Bleimörser	Grad der Sicherheit
	°	w	mk	cc	g	(Brisanzzahlen)	
Kohlencarbonit und Wittenberger Wetterdynamit	1845	628	231000	206	10,82	233	Ia
25,0 Nitroglycerin							
34,0 Kalisalpeter							
39,5 Mehl (einschl. 2,5 Proc. Wasser)							
1,0 Barytsalpeter							
0,5 Kohlens. Natron							
Kohlencarbonit I	1863	652	239000	231	10,46	246	Ib
25,0 Nitroglycerin							
30,5 Natronalsalpeter							
39,5 Mehl (einschl. 2,5 Proc. Wasser)							
5,0 Doppeltchroms. Kali							
Kohlencarbonit II	1821	633	232000	246	10,78	284	Ic
30,0 Nitroglycerin							
24,5 Natronalsalpeter							
40,5 Mehl (einschl. 2,5 Proc. Wasser)							
5,0 Doppeltchroms. Kali							
Köln-Rottweiler Sicherheits-Sprengpulver .	1774	725	265000	342	9,43	335	II(b)
93,0 Ammonsalpeter							
4,9 Öl							
1,2 Schwefel							
0,9 Barytsalpeter							
Dahmenit A	2064	914	341000	444	7,33	320	II(a)
91,3 Ammonsalpeter							
6,475 Naphtalin							
2,225 Doppeltchroms. Kali							
Gekörntes Dahmenit A	2064	914	341000	338	7,33	254	I
Roburit I	1616	612	220000	321	11,36	368	II(b)
87,5 Ammonsalpeter							
7,0 Binitrobenzol							
0,5 Übermangans. Kali							
5,0 Schwefels. Ammon							
Westfalit	1806	749	274000	389	9,12	368	II(b)
91 Ammonsalpeter							
4 Kalisalpeter							
5 Harz							

Die Gruppe I zündet nicht 8 prozentige Schlagwetter bei unbesetzt aus dem Mörser abgegebenen Schüssen von 600—700 g Ladung, während bei der Gruppe II Zündung eintritt. In der Gruppe I findet ein Fallen der Sicherheit von dem Kohlencarbonit zum Kohlencarbonit II statt. Auch in der Gruppe II sind Unterschiede vorhanden.

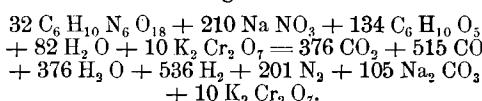
stellt, werden nun hinsichtlich der Zersetzung der Sprengstoffe Voraussetzungen gemacht, welche keineswegs als fest begründet angesehen werden können, sondern denen ernste Bedenken entgegengestellt werden müssen.

Die neueren Fortschritte in der Herstellung von Sicherheitssprengstoffen bestehen darin, dass den bekannten Sprengstoffkomponenten Zusätze geringer Mengen von Salzen, wie Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat u. dgl. gegeben werden. Von diesen Stoffen nimmt nun Herr Heise an, dass sie sich nicht an der Zersetzung beteiligen, sondern chemisch unwirksam sind und einfach mit erwärmt werden. Diese Anschauung entspricht aber den bisher bekannt gewordenen

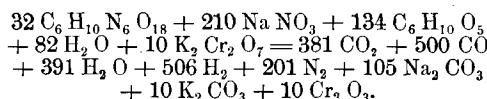
Thatsachen keineswegs. Die Einwirkung des Schiesspulvers auf Kaliumbichromat ist von Böttger als Darstellungsweise des Chromoxyds empfohlen worden, woraus sich wohl schon die Möglichkeit ergibt, dass Bichromate bei der Zersetzung der Sprengstoffe auch eine Umwandlung erleiden und Chromoxyd liefern. Brugère stellte fest, dass Kaliumbichromat mit Ammoniumpikrat einen Rückstand aus kohlensaurem Kali und Chromoxydul ergibt. Ammoniumbichromat, das ein Bestandtheil des französischen Jagdpulvers ist, liefert einen Rückstand von Chromoxyd. Diese Thatsachen sind wohl schon allein genügend, um die Voraussetzung, dass Bichromate bei der Explosion unverändert bleiben,

zu erschüttern, ganz abgesehen davon, dass das Auftreten von Chromoxyd bei der Zersetzung von Sicherheitssprengstoffen nach Art des Dahmenit A wiederholt constatirt worden ist. Es macht aber einen Unterschied aus, ob das Bichromat unzersetzt bliebe oder ob es in Chromoxyd und Sauerstoff zerfällt, wodurch eine weitergehende Oxydation erfolgen kann als bei einer Indifferenz des Kalumbichromats.

Es ist dies an dem Beispiel des Kohlen-carbonits I ersichtlich, das aus Nitroglycerin, Natronalpeter, Mehl, Wasser und doppeltchromsaurem Kali besteht. Hier gibt Heise die Gleichung:



Bei einer Zersetzung des Kalumbichromates würde aber folgende Reaction anzunehmen sein:



Ähnlich wie bei dem Kalumbichromat wird auch bei dem Kaliumpermanganat, das ein Bestandtheil des Roburits I ist, eine Betheiligung an der bei der Zersetzung des Sicherheitssprengstoffes eintretenden Reaction anzunehmen sein. Das Kaliumpermanganat wird hierbei entweder Mangansuperoxid MnO_2 oder Manganoxyd Mn_2O_3 liefern.

Der Einfluss dieser verschiedenen Reactionen auf die Höhe der Detonationstemperatur ist, wie bereits hervorgehoben, von wechselnder Bedeutung. Es wird aber aus den gegebenen Darlegungen bereits genügend hervorgehen, dass unsere Kenntnisse über die Zersetzung der Sprengstoffe nicht vollkommen feststehen.

Herr Heise ist der Ansicht, „dass der etwaige Einfluss solcher Salze auf die Sicherheit der Sprengstoffe — wenn überhaupt — so nur in sehr geringem Maasse vorhanden ist und dass jedenfalls die Sicherheit nicht im Verhältniss zu der Beimengung der Salze steigt“. Der Annahme, dass Salze wie Kalumbichromat oder Kaliumpermanganat, von denen die Rede ist, keinen Einfluss auf die Erhöhung der Sicherheit von Sprengstoffen auszuüben vermögen, muss entschieden widersprochen werden. Diese Behauptung steht auch in directem Widerspruche mit den Feststellungen von Winkhaus. Der Einfluss des Salzzusatzes vermag immerhin zu bewirken, dass bei Salzzusatz die keine Zündung hervorrufende Ladung um 20 bis 50 g grösser sein kann

als bei Fortfall des Salzzusatzes. Die Ableugnung des günstigen Einflusses geringer Mengen von Zusätzen ist hiernach nicht anängig. Ob der Einfluss gross oder klein genannt wird, ist selbstverständlich Ansichtssache. Es ist aber jedenfalls bei der Beurtheilung der Grösse des Einflusses zu beachten, dass seit Einführung des Zusatzes von Salzen die Anforderungen an die Wittersicherheit gestiegen sind. Unter diesen Umständen kann das gefällte Urtheil über den „nur sehr geringen“ Einfluss der Salze kaum aufrechterhalten werden.

Wenn die Bemerkung, „dass die Sicherheit nicht im Verhältniss zu der Beimengung der Salze steigt“, sagen soll, dass die Erhöhung der Wittersicherheit nicht auch mit dem steigenden Zusatz des Salzes wächst, so wird dem wohl zugestimmt werden können. Dies beweist aber nichts gegen eine Betheiligung der zugesetzten Salze an der Explosionsreaction. Es ist vielmehr bereits beobachtet, dass der Zusatz eines Salzes, dessen Betheiligung an der Explosion feststeht, nur bis zu einer bestimmten Menge die Sicherheit erhöht und nach Überschreitung dieser Grenze die Sicherheit wiederum sinkt. Bei der Annahme, dass sich Kalumbichromat und Kaliumpermanganat bei der Explosion nicht zersetzen, lässt sich Heise nach seinen eigenen Angaben von den Feststellungen der französischen Schlagwettercommission leiten. Die französische Sprengstoffcommission hat aber mit Salzen wie Glaubersalz, Ammoniumchlorid, Ammoniumalaun experimentirt, die in ihrem Charakter von dem Kaliumpermanganat und Kalumbichromat vollkommen verschieden sind. Die beim Glaubersalz und Ammoniakalaun infolge der Detonation des Sprengstoffes mögliche Abspaltung des Krystallwassers ist aber von der durch Kaliumpermanganat und Kalumbichromat zu erwartenden Oxydationswirkung vollkommen verschieden. Weil in einem ganz speciellen Falle eine Reaction nicht eingetreten ist, darf noch nicht das Aufhören jeder Reaction gefolgert werden. Hierauf läuft aber das von Heise beigebrachte Argument hinaus. Gerade bei der theoretischen Betrachtung von Sicherheitssprengstoffen muss man sich aber vor Verallgemeinerungen ohne genügende Grundlage hüten.

Es kommt noch hinzu, dass die französische Commission die erwähnte Annahme über das Verhalten von Ammoniakalaun u. s. w. auch nicht allgemein gemacht hat, sondern nur für frei explodirende Sprengstoffe gelten liess. Bei den von Heise betrachteten Fällen wurden aber die Spreng-

stoffe eingeschlossen zur Explosion gebracht¹⁾.

Es soll zugegeben werden, dass die Anschauung der französischen Commission über das Verhalten von krystallwasserhaltigen Salzen bei der Explosion nicht allgemein getheilt wird. Die Commission ist aber jedenfalls nicht der von Heise ihr zugeschriebenen Anschauung.

Auch die von Heise bei der Besprechung des Roburits I gemachte Annahme, wonach für das Ammonsulfat „nach der ganzen Natur des Bestandtheils“ eine Betheiligung an der Explosion ausgeschlossen sei, scheint durch die chemischen Thatsachen keine Bestätigung zu finden. Das schwefelsaure Ammon schmilzt bei 140°, und zersetzt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, Wasser, Stickgas und schwefligsaures Ammon. Die Verbindung ist also nicht derartig beständig, dass sie der Temperatur bei den Explosionen notwendiger Weise Widerstand leisten muss. Bedeutend wahrscheinlicher ist vielmehr die Annahme, dass das Ammonsulfat bei der Detonation des Sprengstoffs Umsetzungen erleidet.

Für die bei der Detonation mögliche Dissociation lässt Heise den Einfluss unentschieden. Er nimmt aber an, dass die hierdurch verursachten Verschiedenheiten gegenüber der theoretischen Zersetzung bei allen Sprengstoffen in annähernd gleicher Weise ihre Wirkung ausüben. Ein Grund für die letztere Annahme wird nicht angeführt. Es ist wahrscheinlicher, dass, wenn eine Dissociation bei den Sprengstoffen auftritt, dieselbe nicht bei allen Sprengstoffen gleich sein wird. Einige Sprengstoffe enthalten nur Bestandtheile, bei denen eine Dissociation im höchsten Grade unwahrscheinlich ist. Diese Fälle liegen bei den Carboniten vor, die aus Nitroglycerin, Kalisalpeter (Natronsalpeter), Mehl, Barytsalpeter, kohlen-saurem Natron oder auch Kaliumbichromat bestehen.

Andere Sprengstoffe enthalten dagegen Bestandtheile, bei denen eine Dissociation eintreten kann, wie z. B. Ammonnitrat, Ammonsulfat u. s. w. Man kann keineswegs

¹⁾ Als Beweis für die von der französischen Commission gehegte Anschauung seien die folgenden Sätze angeführt:

„La commission a écarté de la composition des mélanges binaires susceptibles d'être employés les substances qui, non explosives par elles-mêmes, ne sont pas combustibles. Dans la détonation à l'air libre, elles n'agissent donc qu'en refroidissant les gaz par leur capacité calorifique, ce qui oblige à les employer en grand excès. Mais alors, dans la détonation en vase clos, la décomposition, venant à se produire, absorbe une grande quantité de chaleur et diminue trop la force de l'explosif.“

annehmen, dass bei denjenigen Sprengstoffen, bei denen keine Dissociation stattfinden kann, auch der durch dieselbe hervorgerufene Einfluss auf die Explosionstemperatur vorliegen wird. Aber auch bei denjenigen Sprengstoffen, welche dissociationsfähige Bestandtheile besitzen, kann der Einfluss der Dissociation kein gleichmässiger sein, weil die Bedingungen für dieselbe bei jedem Sprengstoff wechseln müssen. Die Dissociation ist ebenso wie die Detonation von Sprengstoffen ein nach seinem Verlaufe von äusseren Bedingungen ausserordentlich beeinflusster Vorgang. Es ist also auch hier eine Gleichmässigkeit der Erscheinungen und eine Gleichheit des ausgeübten Einflusses kaum anzunehmen.

Die Besprechung der verschiedenen von Herrn Heise bei der Aufstellung der Zersetzungsgleichungen der Sicherheitssprengstoffe gemachten Voraussetzungen zeigt, dass unsere gegenwärtigen Kenntnisse über den Verlauf der Explosion der Sicherheitssprengstoffe sehr ungenügend sind. Man ist zur Zeit kaum in der Lage, mit auch nur an nähernder Sicherheit Anschauungen über die Zersetzung bei der Explosion auszusprechen. Die von Heise aufgestellten Formeln sind nicht geeignet, als der richtige Ausdruck der Explosionsreactionen angesehen zu werden. Mit der Richtigkeit der angenommenen Zersetzungerscheinungen würde auch die Gültigkeit der berechneten Explosionstemperaturen in Zweifel zu ziehen sein. Aus der Nichtübereinstimmung der berechneten Explosionstemperaturen mit der französischen Theorie kann die Unrichtigkeit der theoretischen Anschauungen nicht eher gefolgert werden, als bis die Übereinstimmung der berechneten Explosionstemperaturen mit den tatsächlich erreichten Temperaturen bewiesen ist. Aus der Unrichtigkeit und Unwahrscheinlichkeit der für die Berechnung der Explosionstemperaturen gemachten Voraussetzungen muss auch die Richtigkeit der berechneten Werthe angezweifelt werden. Aus diesem Grunde kann der von Heise gegen die französischen Theorien vorgebrachten und auch von Anderen stets betonten Nichtübereinstimmung von berechneter Explosionstemperatur und Wetter-sicherheit keine Bedeutung beigelegt werden.

Die von der französischen Commission vertretene Theorie der Zündung schlagender Wetter durch Sprengstoffe schildert Heise in folgender Weise: „Die Entzündungstemperatur der Schlagwetter liegt bei 650°. Jedoch tritt die Entflammung nicht in dem Augenblicke, da die Schlagwetter mit dieser Temperatur in Berührung kommen, sondern

erst mit einer kleinen Verzögerung ein. Bei der Temperatur von 650° kann die Verzögerung bis zu 10 Secunden betragen. Sie verringert sich umso mehr, je höher die Temperatur des zündenden Körpers ist. Bei 1000° beträgt die Verzögerung etwa noch eine Secunde. Bei der Explosion von Sprengstoffen ist es die hohe Temperatur der Explosionsgase, die die etwaige Zündung der Schlagwetter veranlasst.“ Diese Darstellung kann aber leicht eine missverständliche Auffassung veranlassen. Die französische Commission hat nicht die Explosionstemperatur der Sprengstoffe allein als das Maassgebende hingestellt, sondern gleichzeitig die Dauer der Erhitzung durch die Explosion als mitbestimmenden Factor angegeben. Ein deflagrierender Sprengstoff wird das explosive Gas längere Zeit auf der zur Zündung erforderlichen Temperatur erhalten und hierdurch mit einer niedrigeren Explosionstemperatur leichter eine Zündung hervorrufen als ein detonirender Sprengstoff, der eine sich schnell fortpflanzende Explosion zeigt und infolgedessen nur kurze Zeit das explosive Gas erhitzt. Unter diesen Umständen ist auch nach der französischen Theorie leicht erklärlich, warum grössere Mengen eines Sprengstoffes eher die Zündung von Schlagwettern herbeiführen als niedrigere Mengen. Allerdings ist die Explosions temperatur unabhängig von der Menge des explodirenden Stoffes, aber mit der Menge des explodirenden Stoffes ändert sich auch die frei werdende Wärme. Man kann also mit einer grösseren Quantität des Sprengstoffes die Schlagwetter länger erhitzt und hierdurch das Eintreten von Explosionen erleichtern. Der von Heise der französischen Theorie gemachte Vorwurf einer unvollkommenen Erklärung der Thatsachen ist also nicht zutreffend.

Durch physikalische Veränderungen des Sprengstoffes wechselt die Schnelligkeit der Detonation und wird hierdurch die Dauer der Einwirkung der Detonationstemperatur beeinflusst. Die Anschauung, dass das Verhalten von Sprengstoffen verschiedener Bearbeitung durch die französischen Theorien nicht erklärt wird und dass dies ein Einwand gegen die französische Theorie sei, kann nicht gebilligt werden. Heise erklärt die Zündung schlagender Wetter schliesslich durch die starke Verdichtung der Gase bei der Explosion und setzt dann als das Maassgebende für die Explosion die Brisanz ein. Aber auch dieser Factor ist kein unabhängiger Begriff, sondern die Resultante verschiedener Componenten, unter denen Schnelligkeit der Explosionsfortpflanzung und Explosionstemper-

ratur auch wiederum eine Rolle spielen. Eine vollkommene Emancipation von der Explosionstemperatur kann also auch die Heise'sche Theorie nicht bieten. Sie steht, abgesehen von der Berücksichtigung der Compression, eigentlich der französischen Theorie ausserordentlich nahe. Es würde übrigens auch im Sinne der Heise'schen Feststellungen unzulässig sein, wenn man behaupten wollte, dass die niedrigst brisanten Explosivstoffe auch die sichersten wären. Eigentlich besagt die Heise'sche Theorie nur, dass unter den brisanten Sprengstoffen, zu denen ja die Sicherheitssprengstoffe gehören, die weniger brisanten Stoffe die sichersten sind. Eine Grenze, wie hoch oder wie niedrig die Brisanz sein muss, damit der Sprengstoff als Sicherheitssprengstoff anzusehen ist, ergibt auch die Heise'sche Theorie nicht. Hiernach kann also, selbst wenn die Grundlagen derselben als zutreffend angesehen werden sollten, die Heise'sche Theorie nicht als eine eindeutige Erklärung der Schlagwetterzündungen angesehen werden. Praktische Bedeutung kann die Heise'sche Hypothese zur Zeit jedenfalls nicht haben, denn die Erkennung der Wetersicherheit aus der Brisanz des Sprengstoffes allein ist nicht möglich, weil Grenzwerte nicht gegeben werden. Ein Grund zum Aufgeben der Theorie der französischen Commission liegt jedenfalls vorläufig nicht vor. Im günstigsten Fall kann man erklären, dass die Compression der Gase durch die Explosion einer der Factoren ist, welche bei der Zündung Einfluss haben können. Als bindenden Beweis hierfür ist übrigens die Beobachtung von Heise, dass unter hohem Druck der elektrische Funke leichter zündet als unter Atmosphärendruck, nicht anzusehen. Es gibt aber noch mehr Umstände, welche die Zündung schlagender Wetter herbeiführen können. Die französische Commission legt beispielsweise grosses Gewicht darauf, ob die bei der Explosion entstehenden Gase selbst explosiv sind. Hierdurch wird die Zündung der schlagenden Wetter bedeutend beeinflusst.

Die Explosionen von Schlagwettern werden nicht von einem einzelnen Umstände hervorgerufen. Eine Theorie über die durch die Detonation von Sprengstoffen hervorgerufenen Zündungen schlagender Wetter kann daher nicht nur einen einzelnen Punkt berücksichtigen. Selbstverständlich haben die verschiedenen möglichen Ursachen praktisch eine wechselnde grosse Bedeutung. Es darf daher nicht ohne Grund eine einzelne Bedingung besonders in den Vordergrund gerückt werden. Derjenige Umstand, den Heise als den bestimmendsten ansieht, kann aller-

dings vielleicht von Einfluss sein. Er kann aber nicht die Hauptrolle spielen, sondern wird nur ziemlich nebenschächer Natur sein. Aus diesem Grunde kann die Heise'sche Theorie nicht geeignet erscheinen, die von der französischen Sprengstoffcommission aufgestellten Betrachtungen zu ersetzen. Eine Widerlegung dieser Gesichtspunkte durch die theoretischen Erörterungen Heise's ist jedenfalls nicht geschehen. Man muss daher die französischen Theorien, bis neue stichhaltige Gründe gegen sie angeführt sind, noch aufrechthalten, ihnen aber selbstverständlich keine grössere Bedeutung beilegen, als dies von den französischen Forschern selbst geschehen ist.

Die Eisenchloridreaction auf Phenol.

Von

Dr. Franz Peters.

Bekanntlich gibt wässrige Phenollösung mit Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung. Dagegen soll diese nach O. Hesse¹⁾ in alkoholischer Phenollösung nicht eintreten, der Alkohol soll vielmehr die blaue Phenolreaction aufheben.

Ich habe Gelegenheit gehabt, diese Angaben nachzuprüfen und habe dabei Folgendes gefunden.

Mengt man je 5 cc einer 4 proc. alkoholischen Phenollösung mit einem Gemische von absolutem Alkohol und Wasser, das von 5:0 cc allmählich abgeändert wird bis zu 0:5 cc, und versetzt die einzelnen Proben tropfenweise mit 10 proc. wässriger Eisenchloridlösung, so beobachtet man in keiner der Proben eine Blauviolettfärbung. Geht man dagegen von 4 proc. wässriger Phenollösung aus, versetzt je 5 cc nach einander mit einem Alkoholwassergemische, das von 3,5:1,5 cc bis zu 0:5 cc variiert wird, so erhält man auf Zutropfen von Eisenchloridlösung eine Violettfärbung, die allerdings bei dem Verhältnisse 3,5:1,5 cc noch sehr undeutlich ist. Scharf tritt die Färbung bei dem Verhältnisse 3,25:1,75 cc ein. Einer wässrigen Phenollösung können also auf 100 Vol.-Theile Wasser 3,19 Vol.-Theile absoluten Alkohols, oder auf 100 Gewichtstheile Wasser 2,53 Gewichtstheile absoluten Alkohols zugesetzt werden, ohne dass beim Eintropfen von 10 proc. wässriger Eisenchloridlösung die Bildung der blauvioletten Färbung verhindert wird. Bei Gegenwart von 3,44 Vol.-Proc. oder 2,73 Gew.-Proc. absoluten Alkohols tritt die Phenolreaction nur noch undeutlich auf. In Lösungen, die noch mehr Alkohol enthalten, bleibt sie vollständig aus.

Elektrochemie.

Zur elektrischen Schmelzung verbindet Ch. Bertolus (D.R.P. No. 99578) einen Mehrphasenstrom mit einer der Phasenzahl entsprechenden Anzahl Elektroden und lässt die Lichtbogen entweder direct quer durch das zu behandelnde Material von einer Elektrode nach der anderen gehen oder richtet den Lichtbogen jeder Elektrode auf die zu behandelnde Masse, welche mit dem neutralen Punkt des Mehrphasenstromsystems oder umgekehrt verbunden ist.

Das Mauerwerk *a* (Fig. 262 u. 263) besteht aus feuerfesten Steinen und ist in seinem Innern mit einem Futter aus Kohlen oder dergl. ausgelegt. In den Wänden sind gerade Kanäle *b* vorgesehen, welche zur Einführung des Materials dienen. Ferner sind noch Löcher *c* angeordnet, durch welche man den Vorgang beobachten bez. das Material aufrütteln kann. Ein Trog *d* dient zur Auf-

nahme der bereits behandelten Stoffe und wird von dem eigentlichen Herd durch eine Brücke *e* getrennt, deren Höhe je nach der Natur der zu behandelnden Stoffe entsprechend ist. Der Boden des Herdes besteht aus einer Metallscheibe *f*, welche mit dem elektrischen Apparat mittels einer Klemme *g* in Verbindung gebracht werden kann. Der obere Theil des Ofens, welcher eben oder gewölbt sein kann, nimmt die Kohlenelektroden *f* auf, welche in die Höhlung des Ofens unter bestimmter Neigung hineintauchen, so dass die Flammen, welche auf dem Herd entstehen, zwischen den Elektroden hindurchgehen, ohne diese zu zerfressen oder zu verbrennen, und dass somit auch die Flammen frei in den Kamin *i* hineinstreichen können, welcher den mittleren Theil des Ofens überragt.

Die Elektroden sind in Metallmuffen *j* gelagert, mit welchen biegsame Metalleiter *k* verbunden sind, die den Strom zuleiten. Ferner ist jede dieser Muffen mit einer Zahnstange versehen, welche das Zuleiten bez.

¹⁾ Liebig's Annalen 1876, Bd. 182, S. 161.