

Mangansulfat beschleunigt also bedeutend die Oxydation einer Oxalsäurelösung im Licht³⁵⁾; und während eine Oxalsäurelösung sich im Dunkeln nicht oder wenigstens mit nicht leicht wahrnehmbarer Geschwindigkeit oxydirt, findet Oxydation bei Gegenwart von Mangansulfat im Dunkeln mit ziemlich grosser Geschwindigkeit statt.

Rotterdam, April 1899.

Elektrochemie.

Die Regenerierung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen wollen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 103 860) auf elektrolytischem Wege erzielen. Nach den Versuchen von Häussermann (d. Z. 1893, 363) löst man das Chromoxyd in überschüssiger Natronlauge, bringt diese Lösung auf die Anodenseite eines mit Diaphragma versehenen Gefässes und benutzt als Kathodenflüssigkeit z. B. Natronlauge. Durch den Strom wird auf der Anodenseite Natriumchromat gebildet, während auf der Kathodenseite Natronlauge entsteht. Das gebildete Natriumchromat kann durch weitere Elektrolyse noch in Bichromat verwandelt werden. Auch abgesehen von dem nach der Beschreibung hohen Energieverbrauch (mindestens 5 Volt bei einer Stromdichte von etwas über 200 Ampère auf 1 qm) ist die Einführung dieser Oxydationsmethode in die Praxis ausgeschlossen, da das Natriumchromat in schwefelsaurer Lösung zur Oxydation benutzt wird und so Schwefelsäure und die theure Natronlauge verloren gehen. Diese Übelstände werden nun durch folgendes Verfahren vermieden, welches, wie bereits durch eine grosse Anlage nachgewiesen wurde, von hoher wirthschaftlicher Bedeutung ist. Man geht von der Lösung eines Chromsalzes in der betreffenden Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure aus, und zwar am besten von einer Lösung mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit; man kann etwa 100 g Cr₂O₃ und 350 g H₂SO₄ mit Wasser zu 1 l auffüllen. Mit dieser Lösung füllt man nun sowohl die Anoden- wie die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen ausgebleiten Gefässes. Als Elektroden dienen Bleiplatten. Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite

Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite oxydirte Lauge kann ohne Weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Überschuss der ersten zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprocesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und an die Anode gebracht wird, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure u. dgl. stattfindet, und dass dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne Verlust beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann. Die Spannung beträgt bei einer Stromdichte von über 300 Ampère auf 1 qm kaum 3,5 Volt bei etwa 50°.

Herstellung von Calciumcarbid. Das Verfahren von H. L. Hartenstein (D.R.P. No. 102 820) besteht darin, dass der rohe Kalkstein einer Anzahl auf einander folgender Arbeitsvorgänge unterworfen wird, bei denen gewisse Verunreinigungen aus dem Kalkstein ausgetrieben werden, worauf dann das noch heisse Product mit zerkleinertem Koks in Gegenwart von Gas oder anderem kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff zwischen den Polen eines elektrischen Stromkreises gemischt wird, wodurch sich die Verbindung des Kohlenstoffes des Koks mit dem Calcium des Kalksteines und infolge dessen die Carburirung des Calciums des Kalksteines ergibt. Es eignet sich hierzu gewöhnliches Leuchtgas. Wenn ein Überschuss an Kohlenstoff in Form von Koks vorhanden ist, so verbindet sich der durch die Zersetzung des Kalkes in dem elektrischen Ofen frei gewordene Sauerstoff mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure und ferner durch die hohe Temperatur zu einer geringen Menge Acetylen. Das vom Sauerstoff befreite Calcium verbindet sich mit dem Überschuss an Kohlenstoff, wodurch das Calcium carburirt wird.

Der Apparat besteht aus einem Ofen, in dessen oberer Kammer der rohe Kalkstein durch ein brennbares Gas calcinirt wird. Diese Calcinirkammer mündet mit ihrem unteren Ende in eine Schmelzkammer, in welche der calcinirte Kalkstein fällt und in deren

³⁵⁾ Über die Beschleunigung von einigen Oxydationsprocessen durch Mangansalze und andere „Katalysatoren“ auch im Zusammenhang mit der sogenannten „inducirten Oxydation“ (vergleiche Jorissen, Z. f. phys. Chem. 23, 671; 1897) sind Versuche im Gang.

Wandungen Bestandtheile eines elektrischen Stromkreises bildende Elektroden angeordnet sind. In den calcinirten Kalkstein wird, während er sich in der zweiten Kammer befindet, gepulverter Koks in entsprechender Menge mittels Druckluft oder eines brennbaren Gases eingepresst. Die auf diese Weise mit dem Kalkstein gemischten pulverisirten Kokstheilchen dienen als Leiter

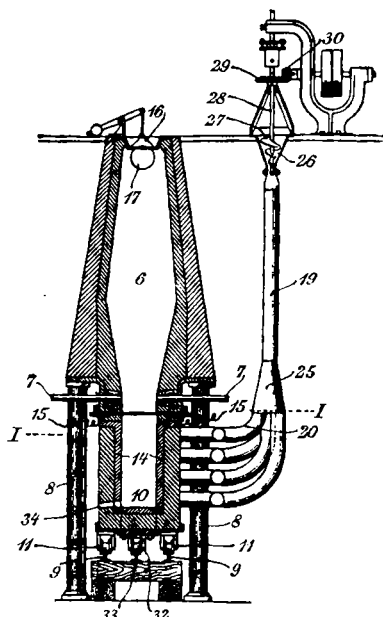


Fig. 119.

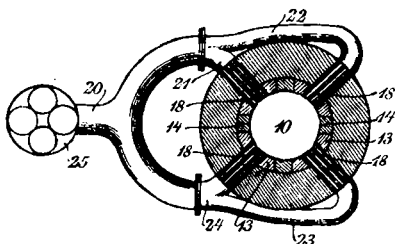


Fig. 120.

für den elektrischen Strom, während die Kalktheilchen den Strom aufhalten und ihm Widerstand leisten, wodurch eine starke Hitze erzeugt und aufrechterhalten und die Masse weissglühend gemacht wird. Das als Träger für den eingeblasenen gepulverten Koks dienende Gas wird dabei ebenfalls verbraucht und erböht die Hitze, indem es gleichzeitig beständig brennbare Bestandtheile zuführt.

Bei Ausübung des Verfahrens wird die Kammer 6 (Fig. 119 und 120) mit zerkleinertem Kalkstein gefüllt, der mit Koks oder anderem festen Brennstoff in solchem Verhältnisse gemischt wird, wie zur hochgradigen Erhitzung und Röstung des Kalksteines nöthig ist. Die Kammer ist an ihrer Unter-

seite mit Düsen 7 zur Einführung der Druckluft versehen; die Wände dieser oberen Kammer werden von Säulen 8 getragen, zwischen denen der Schienenstrang 9 angeordnet ist, auf dem sich die untere oder Schmelzkammer 10 des Ofens bewegt, die zu diesem Zwecke mit Rädern 11 versehen ist. Um diesen der grössten Hitze ausgesetzten Untertheil des Ofens im Bedarfsfalle rasch ausbessern zu können, verwendet man zweckmässig einen doppelten Satz desselben, die beide mit Rädern auf dem Schienenstrange laufen und oben durch die Platte 12 verbunden sind, welche als Abschluss für das in der Kammer 6 befindliche Material beim Wegziehen des einen der Untertheile und Einschieben des anderen unter die obere Kammer dient.

Die Innenwandungen der unteren Kammer werden durch die Bekleidungen 13 und die Elektroden 14 hergestellt, welche letztere die Pole eines durch die abgebrochen gezeichneten und mit einer elektrischen Stromquelle verbundenen Drähte 15 angedeuteten elektrischen Stromkreises bilden. Oben kann die Kammer 6 mit einer einstellbaren Klappe 16 versehen und mit einer seitlichen Öffnung an ein Ablassrohr 17 zum Auslassen der durch die Verbrennung des Kalksteines frei gewordenen Gase angeschlossen sein. Die Aussenwandungen und Bekleidungen des Ofenuntertheiles werden von aus Cylindern hergestellten Zuleitungsöffnungen durchbrochen, von denen jede nochmals in eine Anzahl länglicher Öffnungen 18 eingetheilt ist. Zerstampfter oder zerkleinerter Kalkstein und eine entsprechende Menge Koks oder anderen festen Brennstoffes werden in die Kammer 6 gefüllt, wobei sich der bewegliche Untertheil zweckmässig in einer solchen Stellung befindet, dass die Platte 12 die untere Öffnung der genannten Kammer verschliesst. In dieser Kammer wird der Kalkstein geröstet und dann der Untertheil des Ofens so verschoben, dass eine der Schmelzkammern mit der Kammer 6 in Verbindung gebracht wird, worauf der gebrannte Kalk in sehr heissem Zustande in die untere Kammer fällt. Hierdurch wird das Material zwischen die Elektroden gebracht, worauf das den Kohlenstoff zuführende Material in Form von feingepulvertem Koks eingeführt wird, welches im Rumpf 26 abwärts gleitet und von dem durch das Rohr 28 unter hohem Druck einströmenden Gase erfasst wird. Letzteres dient demnach als Träger für den Koksstaub, um denselben durch die Öffnungen der Zuleitungsrohre zu pressen und mit dem Kalkstein innig zu vermischen. Der jetzt in Wirkung gesetzte elektrische Strom findet an den Moleculen

des pulverisirten Koks einen mehr oder weniger vollkommenen Leiter, je nach der besonderen Anordnung dieser Molecüle in Bezug auf die in Behandlung befindliche Masse. Der eine geringe Leitfähigkeit besitzende Kalkstein leistet dem Durchdringen des elektrischen Stromes Widerstand, wodurch eine fast unendliche Anzahl Bogen entsteht, welche Hitze erzeugen und die Masse stark weissglühend machen. Der vermengte Koks bildet nebst seinem gasförmigen Träger ebenfalls Heizkörper, so dass eine intensive Hitze erzeugt wird, welche die Reduction des stark carburirten Kalksteines in eine geschmolzene Masse rasch bewirkt; letztere kann durch das Zapfloch 34 im Boden der Kammer abgelassen werden.

Brennstoffe, Feuerungen.

Holzdestillation. Nach J. Bach (D.R.P. No. 102 957) wird das durch eine Füllvorrichtung *b* (Fig. 121 bis 124) aufgebene Holz im Ofentheile *a* vorgewärmt und — falls harzreiche Nadelhölzer vorliegen — durch einen von dem Rohr *g* gelieferten Strom stark gespannten oder schwach überhitzten Wasserdampfes vom Terpentinöl befreit, welches durch das Rohr *k* nach einem Kühler abzieht. Gleichzeitig erfährt lufttrockenes Holz hier eine Trocknung, wodurch ein entsprechend concentrirter Rohessig erhalten wird. Die Vertheilung des Dampfes in *a* erfolgt durch das Ringrohr *h* und die Düsen *i*, die Regelung derselben durch die Ventile *l* und *m*; die letztere geschieht derart, dass den Terpentinöldämpfen sich keine Destillationsproducte aus dem Cylinder *c* beimischen.

Das vorgewärmte und (bei Nadelhölzern) vom Terpentinöl befreite Holz gelangt allmählich in den zweiten Theil des Schachtofens bildenden Destillircylinder *c* aus Mauerwerk, in welchem es langsam nach abwärts sinkt. Hierbei begegnet es einem von unten aufsteigenden Strom heisser sauerstofffreier Gase und Dämpfe, durch den es allmählich abdestillirt und verkohlt wird. Die Destillationsproducte gelangen durch die Abzugsröhren *u* und *q* nach den Condensatoren, in denen Rohessig und Theer verflüssigt werden, während die an Kohlenoxyd reichen Gase in der Fabrik für Heizzwecke verwendet werden und anderweitige Brennstoffe für diese Zwecke in Wegfall kommen können. In dem unteren Theile des Schachtes *c* ist das Holz völlig verkohlt und die Kohle infolge der hier herrschenden Temperatur von allen theerigen Stoffen befreit. Dieselbe gelangt dann in den den untersten

Theil des Schachtofens bildenden Vergasungsschacht *n*. In demselben befindet sich ein gusseisernes Ringrohr *e*, dessen Öffnungen mit den im Mauerwerk angeordneten Düsen *f* correspondiren. Der von dem Gebläse *d*

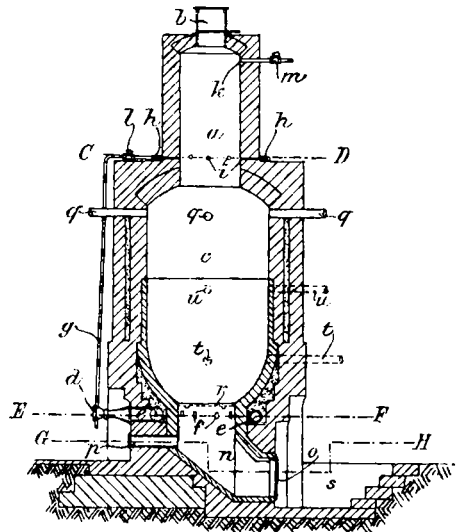


Fig. 121.

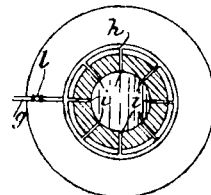


Fig. 122.

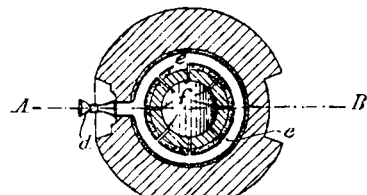


Fig. 123.

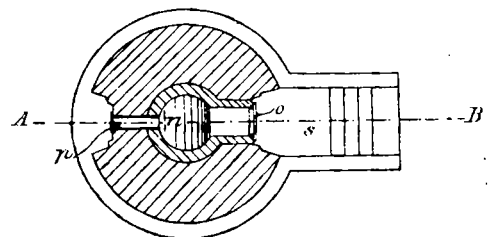


Fig. 124.

gelieferte Luftstrom verbrennt die Kohle zu Kohlensäure, die, nach aufwärts steigend, zu Kohlenoxyd reducirt wird; der heisse Gasstrom bewirkt dann auf seinem weiteren Wege in erwähneter Weise die Verkohlung und Destillation des ihm sich gegenbewegenden Holzes.