

Theil aus einer ein klein wenig weiteren, aber dickwandigeren Glasröhre herzustellen als den unteren, der in die flüssige Luft tauchen soll. Sodann lässt man die mit r_5 verbundene Wasserluftpumpe saugen, wobei natürlich der Hahn h_3 geöffnet sein muss. Dadurch erniedrigt man die Temperatur der flüssigen Luft bis nahe an -200° und der Stickstoff beginnt bei -193 bis 194° am Boden von r_2 sich zu versüssigen. Er steigt nach einiger Zeit bis auf dasselbe Niveau, welches die Luft in W hat, und schliesslich sogar noch höher, da die Stickstoffblasen durch den abgekühlten unteren Theil der flüssigen Schicht gehen müssen. Schliesslich erreicht diese Schicht jedoch eine Höhe, bei welcher die oberen Theile durch Einstrahlung zu sehr erwärmt werden. In diesem Augenblick staunt sich der aus dem Gasometer kommende Stickstoffstrom, und man hat sofort den Hahn h_1 zu schliessen, da sonst durch den Druck des verdampfenden Stickstoffs die Schwefelsäure des Trockenapparats in das Gasometer getrieben werden könnte. Man öffnet nun h_2 ; sobald aber das Manometer der Wasserluftpumpe einen Druck von 6 cm erreicht hat, fängt man möglichst rasch mit der Kolbenluftpumpe an zu pumpen und schliesst h_2 . Man saugt auf diese Weise auch den Stickstoff ab, der sich dabei so stark abkühlt, dass er gefriert (Erstarrungspunkt -203°). Man pumpe jetzt immer noch so rasch wie irgend möglich weiter. Bei dieser Versuchsanordnung ist noch der Übelstand vorhanden, dass der feste Stickstoff durch die ihn umgebende flüssige Luft, welche etwa -196 bis 198° hat, erwärmt wird. Man könnte hier dadurch Abhilfe schaffen, dass man durch den Ppropfen K noch ein Glasrohr bis auf den Boden von W führt und durch dieses von einer zweiten Wasserluftpumpe die flüssige Luft absaugen lässt. Allerdings wird die Versuchsanordnung dabei etwas complicirt. Der feste Stickstoff setzt sich gewöhnlich am Rohr r_1 an, er hält sich aber, so lange man r_2 nicht aus W herausnimmt und weiter pumpt, lange Zeit. Seine Farbe ist weisslich, ähnlich der des gewöhnlichen käuflichen Eises. Der flüssige Stickstoff ist farblos.

Das Verfahren von Linde ist eine Combination der stark abkühlenden Wirkung der Expansion hoch comprimirter Gase und des Gegenstromprincips, und diese Combination ist das Neue an dem Verfahren. Denn sowohl die Abkühlung durch Expansion, wie namentlich das Gegenstromprincip sind längst bekannt. Der Apparat ist ganz entschieden noch nicht vollkommen. Er functionirt noch nicht mit der wünschenswerthen Sicherheit. Der Monteur der Firma, welcher ihn bei uns aufstellte, ein äusserst tüchtiger und geschickter Mann, brauchte, nachdem der Apparat in allen Theilen fertig dastand, noch drei Tage, ehe er ihn überhaupt zum Functioniren brachte, und auch da kam nach vieler Mühe nur der dritte Theil der garantirten Leistung heraus. Auch hier waren es dieselben Störungen, die wir später so oft zu beobachten Gelegenheit hatten. Bei uns

hat der Apparat kaum mehr als einmal tadellos und ohne Störung functionirt. Andrerwärts sollen noch schlechtere Erfahrungen gemacht worden sein. Die Firma würde sich sicher die Laboratoriumsvorstände, die den Apparat bereits besitzen, und vielleicht noch Andere zu Dank verpflichten, wenn sie den Gegenstromapparat im angeregten Sinne verbessern wollte.

Chemnitz, Laboratorium der technischen Staatslehranstalten.

Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen.

Von

Ferd. Fischer.

[Fortsetzung von S. 569.]

Lagerungsverluste und Selbstentzündungen der Steinkohlen sind also Oxydationerscheinungen. Meinungsverschiedenheiten bestehen aber über den Einfluss von Schwefelkies in den Kohlen.

Regnault meinte noch 1853, dass Steinkohlen ohne Schwefelkies bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft sich nicht veränderten. Verschiedene andere Beobachter¹⁾ schreiben dem Schwefelkies die wesentlichste Rolle bei der Selbstentzündung zu, Liebig (S. 568 d. Z.) dem Schwefeleisen unter Mitwirkung von Wasser. Medem²⁾ schreibt:

„So mag es denn wohl richtig bleiben, was Liebig gelehrt hat, dass die chemische Zersetzung des Schwefelkieses das gesuchte Agens ist, wobei Reibungs-, Dampfkessel-, Luft- oder sonstige äussere Wärme immerhin fördernd mitwirken mögen, insofern dadurch die Anfangstemperatur erhöht wird. Die Wirkung der chemischen Zersetzung des Schwefelkieses scheint eine mehrfache zu sein: Erzeugung von Wärme, Zerküpfung der Kohlen und dadurch weitere Verflüchtigung der Grubengase, Erzeugung von Rauch und sonstigen atmungswidrigen sowie von neuen brennbaren Kohlengasen, Erhöhung der Sauerstoffanziehungskraft der Kohlen“. Die englische Commission (S. 568 d. Z.) hält den Schwefelkies in Verbindung mit Feuchtigkeit für eine der Ursachen der Selbstentzündung. Dagegen wird von Anderen³⁾ dem Schwefelkiese jede Mitwirkung bei der Selbstentzündung abgesprochen.

¹⁾ F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 589.

²⁾ Medem: Die Selbstentzündung von Heu, Steinkohlen und geölten Stoffen (Greifswald 1898) S. X.

³⁾ Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 589.

Es liegt nahe, diese Widersprüche auf die verschiedenen Zustände des Schwefel-eisens in der Kohle zurückzuführen, da Markasit meist leichter verwitterbar ist als Pyrit und Magnetkies (Fe_7S_8). Welche dieser Formen in der Kohle vorherrscht, ist zweifelhaft, da deutliche Krystalle wohl nur in Spalten vorkommen können, welche für die Kohle als solche nicht maassgebend sind. Zudem gibt es Markasite, welche an der Luft ebenso beständig sind als Pyrit⁴⁾.

Es wurden nun besonders kiesreiche Stücke von Deisterkohle gepulvert; die Probe enthielt 11,55 Proc. flüchtigen Schwefel, 0,05 Proc. Schwefel in der Asche, somit 11,60 Proc. Gesamtschwefel.

Die ursprüngliche Kohle gab an salzsäurehaltiges Wasser 0,06 Proc. Schwefel ab, welcher als Sulfat vorhanden war. Nach 10 stündigem Erwärmen im Luftstrom auf 140° hatte der Gehalt an Schwefelsäure nicht nennenswerth zugenommen. Auch die anderen Kohlen (S. 766) zeigten nur sehr langsame Oxydation des Schwefels beim Erwärmen auf 140 bis 180° im Luftstrom, so dass hier die Oxydation der Kohle wesentlich rascher erfolgte als die des Eisensulfids bez. Schwefelkieses.

Dieselbe Deisterkohle mit etwa 10 Proc. Wasser befeuchtet in dünner Schicht an die Luft gestellt (20 bis 25°), zeigte aber schon nach 12 Stunden eine wesentlich stärkere Oxydation des Eisensulfids als beim Erwärmen in trockener oder feuchter Luft. Darnach beförderte Wasser die Übertragung des Sauerstoffs auf das Sulfid bedeutend mehr als Erwärmen in trocknem oder Feuchtigkeit enthaltendem Luftstrom.

Zu beachten ist ferner, dass viele Kohlen einen grossen Theil des Schwefels in organischer Verbindung enthalten.

Bradbury⁵⁾ zeigte, dass der im Koks enthaltene Schwefel nur zum Theil in Form von Schwefeleisen vorhanden ist, zum grösseren Theil ist er mit Kohlenstoff verbunden im Koks anzunehmen. Wird nach O. Helm (Arch. Pharm. 1882, 38) Steinkohle in einem geschlossenen Gefäss erhitzt, so entwickeln sich schwefelhaltige Dämpfe schon bei einer Temperatur, welche weit unter dem Siedepunkt des Schwefels oder der Zersetzungstemperatur des Schwefelkieses

⁴⁾ Im vorigen Sommer erhielt ich von Herrn Prof. Liebisch je einen etwa 10 g schweren Kry stall von Markasit und Pyrit. Nach sechsmonatlichem Liegen im Zimmer zeigten sie keinerlei Veränderung; auch nach dem Pulvern verhielten sie sich an der Luft gleich beständig.

⁵⁾ Chem. N. (1887) 38, 147; Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 116. (Diese erste Lieferung erschien 1880.)

liegt. Er versuchte nun, diesen organisch gebundenen Schwefel aus der Kohle durch Behandeln derselben mit Alkohol, Äther, Benzin und alkoholischer Kalilauge zu gewinnen, oder aber durch Behandlung der Kohle mit Salzsäure das Schwefeleisen zu entziehen, jedoch ohne Erfolg. Es wurden daher Eisen, Schwefelsäure und Gesamtschwefel von zwei englischen Steinkohlen bestimmt:

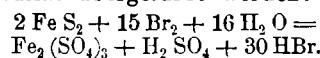
	I	II
Asche	3,70 Proc.	1,28 Proc.
Eisenoxyd	0,155	0,068
Gesamtschwefel	0,538	0,885
Schwefelsäure	0,105	0,033
Somit: Organ. geb. Schwefel	0,372	0,818
Schwefelkies	0,232	0,102

Th. M. Drown⁶⁾ behandelte die Kohle mit bromhaltiger Salzsäure oder erwärme mit einer Lösung von Brom in Natronlauge und säuerte dann an. Dadurch soll nur der Schwefel gelöst werden, welcher in Form von Pyrit oder von löslichen Sulfaten vorhanden ist, während die Kohle selbst nicht angegriffen, der organisch gebundene Schwefel somit nicht gelöst werden soll.

Später schloss auch Muck (Stahleisen 1886, 468) aus dem Schwefelgehalt von Koks, dass meist ein Theil des Schwefels in Koks und Kohlen organisch gebunden sei, ohne aber bez. Versuche selbst auszuführen. (Vgl. Z. anal. 1875, 17.) L. Blum (Z. anal. 1888, 445) schloss aus dem Umstände, dass alle Schwefelbestimmungsverfahren auf nassem Wege für Koks zu geringe Werthe ergeben, auf das Vorhandensein organischer Schwefelverbindungen im Koks.

Zur Trennung des unorganischen von dem organisch gebundenen Schwefel übergoss ich je 2 g der Kohlenproben mit 20 cc gesättigtem Bromwasser. Da sehr rasch Entfärbung eintrat, so setzte ich etwas reines Brom zu; auch dieses verschwand bei den meisten Proben in wenigen Minuten.

Zur weiteren Untersuchung dieser auffälligen Erscheinung wurden je 20 g Kohlenpulver mit 300 cc Wasser gemischt, dann allmählich etwa 40 g Brom zugesetzt, so dass immer Brom im Überschuss blieb. Das Brom wurde anfangs rasch aufgenommen unter Erwärmung des Gemisches, dann langsamer, so dass nach etwa 5 Stunden die Reaction zu Ende war. Wurde das Wasser vorher auf etwa 70° erwärmt, so war die Reaction sehr lebhaft und schon nach etwa 1/2 Stunde beendet. Nun wurde abfiltrirt und ausgewaschen; Schwefelkies (bez. Markasit) soll in Ferrisulfat übergeführt werden:



⁶⁾ J. Frankl. (1882) 113, 201; Chem. N. 43, 89.

Die Kohlen enthielten nach dem Trocknen meist 30 bis 36 Proc. Brom; die Asche derselben war meist eisenhaltig, so dass nicht alles Eisen (aus dem Gestein u. dgl.) in Lösung gegangen war. Das Filtrat enthielt z. B. bei einer Probe Hohenlohehüttekohle 0,20 Proc. Eisen und 0,33 Proc. Schwefel als Schwefelsäure, Hardenbergkohle 0,36 Proc. Eisen und 0,51 Proc. Schwefel, Margarethekohle 0,56 Proc. Eisen und 0,88 Proc. Schwefel, also mehr Schwefel, wie FeS_2 entspricht; dagegen Anthracit Ludwig 1,01 Proc. Eisen und 0,65 Proc. Schwefel, Kohle Hardenberg 0,36 Proc. Eisen und 0,24 Proc. Schwefel. Entweder war hier Eisen auch in anderer Form vorhanden oder es war der Schwefel nicht völlig in Lösung gegangen.

Zur weiteren Verfolgung der Bromwirkung wurden je 20 g Kohle mit 300 cc Wasser und verschiedenen Brommengen etwa 2 Stunden

sättigter Verbindungen, welche Brom anlagern, ferner Verbindungen, in welchen Brom einen Theil des Wasserstoffes ersetzt. Bei dieser Einwirkung des Broms auf die Kohle kann auch ein Theil des organisch gebundenen Schwefels als Schwefelsäure abgespalten werden. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, dass ein Theil der gebildeten Schwefelsäure wieder von der Kohle aufgenommen wird. Die Trennung des Sulfid-schwefels von dem organischen mittels Brom ist demnach unsicher. In folgender Tabelle⁶⁾ ist daher der Sulfid-schwefel aus dem Eisengehalte der Asche berechnet, so dass die Zahlen theilweise zu hoch sein werden. Demnach ist in der Hälfte dieser Proben der grösste Theil des Schwefels in organischer Verbindung vorhanden, nur der kleinere Theil ist als Eisensulfid bez. Schwefelkies vorhanden, was bei den bisherigen Unter-

	Hohenlohe O.-Schl.	Hardenberg Westf.	Dorsfeld	Margaretha	Schürbank	Anthracit Ludwig
Immediatanalyse:						
Wasser	3,8	2,4	2,8	0,9	1,7	1,0
Asche	1,9	2,7	2,9	3,5	4,5	3,3
Koksausbeute	62,9	63,3	64,1	85,5	86,2	88,5
In der wasserfreien Kohle:						
Schwefel, flüchtig	1,43	1,86	1,65	2,14	2,74	1,70
- in der Asche	0,07	0,02	0,03	0,02	0,09	0,05
- gesammt	1,50	1,88	1,68	2,16	2,83	1,75
- als Sulfid	0,24	0,46	1,26	0,65	1,64	1,28
- organisch	1,26	1,42	0,42	1,51	1,19	0,47
Wasserfreie Kohle:						
Kohlenstoff	79,94	81,47	80,01	86,94	85,77	88,45
Wasserstoff	4,23	4,57	4,65	3,85	3,67	3,50
Stickstoff	1,39	1,50	1,49	1,49	1,47	1,30
Schwefel (flüchtig)	1,43	1,86	1,65	2,14	2,74	1,70
Sauerstoff	11,11	7,90	10,70	2,08	1,83	1,75
Asche	1,90	2,70	2,90	3,50	4,50	3,30

lang behandelt; in der Lösung wurden Eisen und Schwefelsäure bestimmt und die gebildete Bromwasserstoffsaure alkalimetrisch.

Kohle	Brom-zusatz	In der Lösung		
		Eisen	Schwefel	Brom
Hohenlohehütte	6,2 g	0,04	0,08	3,82
	16,6	0,18	0,25	10,02
Hardenberg	3,1	—	—	1,26
	6,2	—	—	2,64
Anthracit	40,4	0,36	0,51	29,82
	3,1	—	—	1,54
Margarethe	3,1	—	—	1,45

Die Kohlen nahmen demnach rasch Brom auf, oft rascher, als die Oxydation von FeS_2 erfolgte, anscheinend anfangs ohne⁵⁾, dann unter Austritt von Wasserstoff. Steinkohlen enthalten somit wechselnde Mengen unge-

⁵⁾ Da der Bromwasserstoff auf die Oxydation von Fe_2S_3 zurückzuführen ist.

suchungen und Besprechungen der Selbstentzündungen nicht beachtet ist.

Das Verhalten der Kohlen gegen Brom erklärt die Beobachtung von Varrentrapp, Richters u. A. (S. 567 d. Z.), dass Steinkohlen an der Luft Sauerstoff aufnehmen, später aber Kohlensäure abspalten. Versuche mit den genannten Kohlen bestätigen dieses.



Fig. 207.

Hardenbergkohle, einige Wochen unter einer mit Quecksilber abgesperrten Glocke, absorbierte fast den sämmtlichen Sauerstoff ohne nennenswerthe Kohlensäurebildung; die ungesättigten Verbindungen nehmen Sauerstoff auf und dementsprechend an Gewicht zu.

⁶⁾ Die Analysen wurden von Herrn Dr. Böcker ausgeführt.

Mit steigender Temperatur wächst die Verwandtschaft der Bestandtheile der Kohle zum Sauerstoff bedeutend. Um dieses näher zu prüfen, wurden je 15 bis 20 g der Probe in ein 4 cm weites Rohr (Fig. 207) gebracht, welches dann in einen eigens dazu eingerichteten Trockenschränk so eingehängt wurde, dass beide Ansätze 3 cm hervorragten und so mit Gaszu- und Ableitung versehen werden konnten.

[Schluss folgt.]

Unorganische Stoffe.

Wasserdichte Sprengstoffe. A. von Stubenrauch (D.R.P. No. 104 505) empfiehlt den Zusatz eines Gemisches von Chlorschwefel mit Ölen und Fetten, flüssigen oder festen Kohlenwasserstoffen und deren Nitroderivaten zu den Sauerstoffträgern. Es genügt bei Anwendung gewöhnlicher Öle und Fette schon ein Zusatz von 2 bis 3 Proc. Chlorschwefel, um augenblicklich einen gummiartigen Zustand herbeizuführen, während bei Theerölen, also Kohlenwasserstoffen und deren flüssigen Nitroderivaten, wie Mononitrotoluol, Mononitrobenzol und dergl., ein Zusatz von 5 bis 6 Proc. Chlorschwefel und ein beständiges Umrühren nötig ist.

Öl, Theeröl oder dergl. wird durch Zusatz von Chlorschwefel und nachheriges Umrühren in eine gummiartige Masse umgewandelt und in diese der trockene, pulverisierte Sauerstoffträger eingerührt und gut vermischt, worauf der teigartige fertige Sprengstoff zu Patronen verarbeitet werden kann. Soll ein Sprengstoff, der aus Sauerstoffträgern und harten gepulverten Nitroderivaten, wie Dinitrobenzol, Mono- und Dinitronaphthalin, Nitrophenol und dergl. besteht, wasserdicht gemacht werden, so vermischt man den fertigen pulverförmigen Sprengstoff mit einem kleineren, bestimmten Theil eines beliebigen zu Gummi verwandelten Öles und verarbeitet die entstandene Paste ebenfalls zu Patronen. In der Praxis soll sich folgende Zusammensetzung besonders bewährt haben: Theer, Theeröl u. s. w. oder Nitroderivate dieser Stoffe werden mit 5 bis 6 Proc. Chlorschwefel vermischt und so lange gerührt, bis eine klebende, gummiartige Masse entstanden ist. Zu derselben werden dann 75 bis 80 Proc. eines feingepulverten festen Sauerstoffträgers zugegeben und das Ganze zu einer plastischen Masse verarbeitet bez. geknetet und hieraus auf gewöhnliche Art Patronen hergestellt.

Darstellung von hochprozentigem Doppelsuperphosphat. Nach Schüler

(D.R.P. No. 104 364) wurde Doppelsuperphosphat, d. h. Superphosphat von einem Gehalt von etwa 40 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure, bisher in der Weise dargestellt, dass man Phosphorsäure von gewöhnlich 1,53 bis 1,63 spec. Gew. mit fein gepulvertem hochprozentigen Phosphat in Mischmaschinen zusammenführte, das Gemisch in gemauerten Kammern einige Tage sich selbst überliess und dann wie gewöhnliches Superphosphat darrte, schleuderte und siebte. Dies Verfahren leidet an dem Übelstande, dass man zum Aufschliessen nur besonders leicht zersetzbare, hochprozentige und daher theure Phosphate anwenden kann, ferner erfolgt die Aufschliessung selbst stets nur unvollkommen, so dass das fertige Fabrikat meistens 4 bis 8, ja 10 Proc. unlösliche Phosphorsäure enthält. Während chemisch reines Monocalciumphosphat $CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$ 56,35 Proc. Phosphorsäure enthält, wasserfreies sogar 60,68 Proc., schwankt der Gehalt des im Handel vorkommenden Doppelsuperphosphats von 38 bis 43 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure bei 4 bis 8 Proc. unlöslicher Phosphorsäure; gewöhnlich enthält es 40 Proc. Um die Aufschliessung zu verbessern, hat man erfolglos versucht, das Einröhren mit angewärmerter Phosphorsäure vorzunehmen. Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn man das Phosphatmehl mit schwächerer Phosphorsäure kocht. Dies Verfahren gestattet auch, carbonathaltige Phosphate anzuwenden, da die die Reaction aufhaltende Kohlensäure aus dem dünnen Gemenge entweicht und beim Sieden fast vollständig ausgetrieben wird. Man röhrt Phosphatmehl und Phosphorsäure in besonderen einfachen Mischmaschinen oder auch direct in der Eindampfpfanne zusammen, dampft das Gemenge über freiem Feuer oder besser mit Dampf bis zum Siedepunkt von ungefähr 110° , unter bestimmten Umständen auch bis 115° ein, lässt es hierauf in bleiernen Käpfannen oder auch den üblichen Kellern erkalten und erhält so eine feste Masse, welche frei von Pyrophosphat ist und nach dem Darren ein Doppelsuperphosphat mit meist weniger als 0,5 Proc. unlöslicher Phosphorsäure bei nur 3 bis 4 Proc. freier Phosphorsäure ergibt. Ist der Siedepunkt auf 110° gestiegen, so ist der Aufschluss vollendet, das Gemisch kann sich daher von selbst nicht weiter erhitzen und muss erkalten. Da bei 110° oder selbst bei 115° noch keine Pyrophosphorsäure entsteht, so ist das Fabrikat naturgemäß frei davon. Zu beachten ist, dass das Phosphatmehl äusserst fein gemahlen ist (mindestens Sieb No. 80). Am besten eignet sich das sog.