

Wir finden aber ausserdem i. J. 1895 u. 1896 Patente mit Bezug auf elektrische Glühlampen⁸⁶⁾, eine Methode zur Erhöhung der Temperatur und Leuchtkraft von Flammen⁸⁷⁾ und eine Methode zur Herstellung von photographischen Karten und Terrainaufnahmen⁸⁸⁾ mit Hülfe einer an einem kleinen Fesselballon oder Fallschirme angebrachten Camera.

Er kam wieder auf seine Idee zurück, die Mittel zur Erzeugung von Triebkraft zu verbessern⁸⁹⁾, patentirte Verbesserungen an Motoren⁹⁰⁾ und weitere Verbesserungen in künstlicher Seide⁹¹⁾. Seine letzten Beiträge zu Explosivstoffen bestehen aus einem Sicherheitssprengstoffe, gebildet durch den Ersatz von Holzkohle im Schwarzpulver durch Dextrin und den Zusatz von Natriumbicarbonat⁹²⁾, und einem Progressivpulver, bestehend aus verschiedenen Schichten eines hornartigen Nitroglycerinpulvers, die so angeordnet waren, dass durch Änderung der Zusammensetzung der Schichten die Verbrennungsgeschwindigkeit mit der fortschreitenden Verbrennung des Explosivstoffes wuchs⁹³⁾. Das Patent für die letztere Erfindung wurde am 30. November 1896 eingereicht. Die vollständige Beschreibung trägt den Namen der Testamentsvollstrecker Nobel's, Ragnar Sohlmann aus Bofors und Rudolf Liljequist aus Stockholm.

Am 10. December 1896 starb Nobel plötzlich an einem Herzleiden, an welchem er seit einigen Jahren gelitten hatte. Die Hand des Todes streckte ihn nieder in der Mitte seiner Thätigkeit, zu einer Zeit, als seine ausgedehnte Erfahrung, seine grossen Kenntnisse, ausnahmsweisen Hülfsmittel und grosses Vermögen ihn in eine Lage versetzten, in welcher er noch grössere Erfolge zu den bereits erreichten hätte hinzufügen können. Mit seiner wunderbaren Ausdauer, Energie und Concentrationsgabe würde er sicherlich manche der zahlreichen geistvollen Ideen zu Erfolg gebracht haben, welche mit ihm zu Grabe getragen wurden. In seinem Testamente widmete er sein grosses Vermögen hauptsächlich der Förderung der Wissenschaft, und seine Wünsche sind sicherlich richtig gedeutet worden, als entschieden wurde, ein grosses Gebäude in Stockholm zu errichten, das Laboratorien und eine wissenschaftliche Bibliothek enthalten und die ganze Anstalt seinen Namen tragen solle. Dasselbst sollen die Comitès zur Ertheilung der Preise tagen, welche nach seinem Willen zu ertheilen sind für wissenschaftliche und litterarische Arbeiten und für die Förderung des Friedens unter den Menschen⁹⁴⁾.

von 1895, 13 755/56 und 14 751 von 1896, ebenso Britische Patente No. 11 346, 10. Juni 1895, 12 384, 26. Juni 1895, 15 294, 14. August 1895 und 14 000, 24. Juni 1896.

⁸⁶⁾ Prov. Beschr. No. 13 689/1895.

⁸⁷⁾ Prov. Beschr. No. 15 228/1895.

⁸⁸⁾ Brit. Patent No. 10 118, 12. Mai 1896.

⁸⁹⁾ Prov. Beschr. No. 19 954/1895.

⁹⁰⁾ Prov. Beschr. No. 14 573/1895.

⁹¹⁾ Prov. Beschr. No. 11 954 u. 25 789 von 1896.

⁹²⁾ Brit. Patent No. 6431, 23. März 1896.

⁹³⁾ Brit. Patent No. 27 197, 30. November 1896.

⁹⁴⁾ Einzelheiten des Testaments Nobel's und die von ihm ausgesetzten Preise sind durch die Tagesblätter bekannt gemacht worden.

Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen.

Von

Ferd. Fischer.

[Schluss von S. 767.]

Bei einigen Proben wurde die übergeleitete Luft vorher getrocknet, bei andern befeuchtet, indem sie durch warmes Wasser geleitet wurde. Folgende Ergebnisse der Versuche sind auf je 10 g bei 110° getrockneter Kohle berechnet:

Kohle Hohenlohehütte. Bei 140° im trocknen Luftstrom:

| | Gewichts- änderung | Gebildet Wasser | Kohlensäure |
|-------------|-----------------------|--------------------|-------------|
| Nach 10 St. | + 40 mg | 60 mg | 17 mg |
| - 10 - | + 46 - | 75 - | 51 - |
| Nach 20 St. | + 86 mg | 135 mg | 68 mg |

Bei 180°, trockne Luft:

| | | | |
|-------------|----------|--------|--------|
| Nach 4 St. | + 161 mg | 113 mg | 72 mg |
| - 6 - | + 124 - | 107 - | 275 - |
| Nach 10 St. | + 285 mg | 220 mg | 347 mg |

Bei 180°, feuchte Luft:

| | | | |
|-------------|----------|---|--------|
| Nach 4 St. | + 210 mg | — | 52 mg |
| - 6 - | + 123 - | — | 381 - |
| Nach 10 St. | + 333 mg | — | 433 mg |

Mit steigender Temperatur nimmt demnach die Oxydation der Kohle bedeutend zu; Feuchtigkeit hat die Oxydation etwas begünstigt.

Hardenberg-Kohle. In etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 g schweren Stücken im trocknen Luftstrom:

| | Gewichts- änderung | Gebildet Wasser | Kohlensäure |
|----------------------|-----------------------|--------------------|-------------|
| Bei 120°, nach 3 St. | + 24 mg | 30 mg | 7 mg |
| - - - 3 - | + 17 - | 18 - | 5 - |
| - - - 3 - | + 4 - | 7 - | 2 - |
| - 140°, - 3 - | + 21 - | 48 - | 10 - |
| 12 St. | + 66 mg | 103 mg | 24 mg |

Desgl. gepulvert:

| | | | |
|----------------------|----------|-------|--------|
| Bei 120°, nach 3 St. | + 29 mg | 21 mg | 14 mg |
| - - - 3 - | + 29 - | 21 - | 17 - |
| - - - 3 - | + 6 - | 5 - | 11 - |
| - 140°, - 3 - | + 74 - | ? - | 67 - |
| 12 St. | + 126 mg | — | 109 mg |

Desgl. gepulvert in feuchter Luft:

| | | | |
|----------------------|---------|---|-------|
| Bei 120°, nach 3 St. | + 35 mg | — | 6 mg |
| - - - 3 - | + 19 - | — | 11 - |
| - - - 3 - | + 16 - | — | 8 - |
| - 140°, - 3 - | + 3 - | — | 32 - |
| 12 St. | + 67 mg | — | 57 mg |

Gepulverte Kohle nimmt wesentlich rascher Sauerstoff auf als Stückkohle; Feuchtigkeit hat hier die Oxydation verlangsamt.

Margarethe-Kohle. Bei 120° nach 6 Std.:

| | Gewichts- änderung | Kohlensäure- bildung |
|------------------|-----------------------|-------------------------|
| In trockner Luft | + 15 mg | 28 mg |
| - feuchter - | + 13 - | 2 - |

Deisterkohle. Bei 140° in trockner Luft:

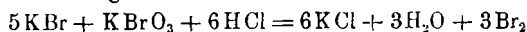
| | Gewichtsänderung | Wasser | Kohlensäure |
|-------------|------------------|--------|-------------|
| Nach 6 St. | + 71 mg | 42 mg | 24 mg |
| - 10 - | + 79 - | 131 - | 55 - |
| Nach 16 St. | + 150 mg | 173 mg | 79 mg |

Königshütte-Kohle bei 140°:

| | | | |
|-------------|----------|--------|-------|
| Nach 6 St. | + 81 mg | 33 mg | 14 mg |
| - 10 - | + 66 - | 79 - | 37 - |
| Nach 16 St. | + 147 mg | 112 mg | 51 mg |

Die Kohlen verhalten sich demnach gegen atmosphärischen Sauerstoff sehr verschieden; die Elementarzusammensetzung der Kohlen bez. der sog. disponible Wasserstoff sind hierfür nicht maassgebend, sondern die Art und Mengenverhältnisse der verschiedenen Gemengtheile der Kohlen. Die Kohlen nehmen lebhaft Sauerstoff auf (wie die Sauerstoffbestimmung in der übergeleiteten Luft bestätigt) unter steigender Abspaltung von Wasser und Kohlensäure. Wurden die Proben dann noch mehrere Tage in offener Schale auf 120 bis 150° erwärmt, so trat Gewichtsabnahme ein.

Diese oxydirte Kohle nimmt nur noch sehr wenig Brom auf. Zu den vergleichenden Bestimmungen verwandte ich eine halbnormale Lösung von Kaliumbromid und Bromat, welche mit Salzsäure nach der Gleichung:



für 1 cc 40 mg Brom entwickelten. Je 1 g der Kohle wurde mit 20 cc verdünnter Salzsäure gemischt, dann unter häufigem Umschütteln so lange je 5 cc der Lösung zugesetzt, als das freigewordene Brom rasch verschwand. Es wurden so verbraucht:

| | |
|--------------------|-----------|
| Hohenlohe | 20 cc |
| desgl. oxydirt | 5 |
| Hardenberg | 25 |
| desgl. oxydirt | 5 |
| Königshütte | 20 |
| desgl. oxydirt | 5 |
| Deister | 20 |
| desgl. oxydirt | 5 |
| Margarethe | 15 bis 20 |
| Schürbank | 15 bis 20 |
| Dorsfeld | 15 bis 20 |
| Anthracit | 10 bis 15 |
| Torf | 10 |
| Holz ¹⁾ | 5 |

Nach diesen vorläufigen Versuchen nehmen Sauerstoff und Brom in den leicht

¹⁾ Trocknes Eichenholz verwandelt nach Sausure (Bischof: Chemische Geologie 2. Aufl. Bd. 1 S. 770) Sauerstoff ohne Volumänderung in Kohlensäure. Liebig (Liebig: Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur 1843 S. 446) fand, dass frische Holzspäne anfangs Sauerstoff aufnehmen, später den Sauerstoff in Kohlensäure verwandeln. Nach einem Versuche von Varrentrapp (Dingl. 178, 383) entwickelten 56 g Buchenholzspäne im Luftstrom bei 16 bis 19° in 10 Tagen 315 mg Kohlensäure.

angreifbaren, bez. den ungesättigten Verbindungen der Kohle dieselbe Stelle ein²⁾).

Brombestimmungen der bromirten, bei 110° getrockneten Kohlen ergaben:

| | |
|---------------|-----------------|
| Hardenberg | 36,15 Proc Brom |
| Königshütte | 33,04 |
| Hohenlohe | 30,62 |
| - halbbromirt | 15,66 |
| Deister | 29,91 |

Da schon beim Trocknen bei 100 bis 110° organische Producte und etwas Bromwasserstoff entwichen, so wurde eine Probe Hohenlohekohle bromirt, mit Wasser ausgewaschen, einmal auf dem Filter mit Alkohol übergossen (der Alkohol löste etwas aromatisch riechende Substanz), bei 90° getrocknet und dann analysirt³⁾:

| | |
|--------------------------|-------------|
| Kohlenstoff | 51,73 Proc. |
| Wasserstoff | 3,34 |
| Brom | 27,50 |
| Sauerstoff (+ N + Asche) | 17,43 |

Verglichen mit der ursprünglichen Kohle (S. 766) ist etwas mehr Wasserstoff und wesentlich mehr Sauerstoff vorhanden (ob theilweise als H₂O?).

Die bromirten Proben wurden nun theils im Luftstrom, theils in kohlenstoffsaurem Leuchtgas erwärmt.

Die zuerst bromirte Kohle der Hohenlohehütte im Leuchtgasstrom auf 140° erwärmt gab 417 mg Bromwasserstoff ab. Dann wurden bei gleicher Temperatur im Luftstrom bei 140° in 3 Stunden 125 mg Sauerstoff aufgenommen, in den nächsten 3 Stunden noch 37 mg unter Entwicklung von wenig Kohlensäure, nur anfangs Spuren von Bromwasserstoff. Dann entwickelten sich aromatisch bez. ätherartig riechende Dämpfe, in denen Essigsäure (mit PbO) nachgewiesen wurde.

Die Kohle mit 36,1 Proc. Brom, bei 110° getrocknet, verlor beim 6stündigen Erhitzen auf 150° im Leuchtgasstrom 1469 mg an Gewicht (Bromwasserstoff), desgl. im Luftstrom nur 807 mg, wobei neben Bromwasserstoff nur wenig Kohlensäure abgeschieden und Sauerstoff aufgenommen wurde.

Als nach etwa 5 Stunden die Bromwasserstoffabscheidung im Luftstrom aufhörte, traten wieder die aromatisch und fruchtätherartig riechenden organischen sauren Dämpfe auf.

Eine andere Probe, 6 Stunden auf 150° erhitzt, gab an das vorgelegte Barytwasser ab:

| | Bromwasserstoff | Kohlensäure |
|--------------|-----------------|-------------|
| Im Luftstrom | 330 mg | 91 mg |
| Im Leuchtgas | 338 - | 49 - |

Dann wieder organischsaure aromatische Dämpfe.

Hardenbergkohle. Bei 140° im Leuchtgasstrom, bis die Bromwasserstoffentwicklung beendet war; dann 10 Stunden im Luftstrom: 66 mg Ge-

²⁾ Das Verhalten der Margarethe-Kohle bedarf noch weiterer Untersuchung.

³⁾ Die Analysen wurden in meinem Laboratorium von Dr. Böcker ausgeführt.

wichtszunahme, 33 mg Kohlensäure, organischsaure, aromatisch riechende Dämpfe.

Bromirte Deisterkohle. Im Leuchtgasstrome bei 140°, bis keine HBr mehr entwich (14 Stunden): Gewichtsverlust 403 mg, dann 6 Stunden in atmosphärischer Luft: Gewichtszunahme 70 mg, wenig Kohlensäure, aromatisch riechende, schwach organischsaure Dämpfe.

Königshütte. Bei 140° im Leuchtgas, dann im Luftstrom. Nach 9 Stunden: Gewichtsabnahme 23 mg, Kohlensäure 30 mg.

| | |
|------------------------------------|-----------|
| Anthracit: Nach 14 Std. in Leucht- | Gewichts- |
| gas bei 140° | änderung |
| Nach 6 Std. in Luft | — 410 mg |
| - 12 - - - | + 64 - |
| - 12 - - - | - 43 - |

Die bromirten Kohlen geben daher schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur Bromwasserstoff ab, Sauerstoff wird weniger aufgenommen als vor der Bromirung, so dass Sauerstoff und Brom in derselben Weise auf dieselben Gemengtheile der Kohle einzuwirken scheinen.

Kohlen, welche rasch Sauerstoff aufnehmen, also zur Selbstentzündung geneigt sind, werden demnach auch rasch und viel Brom aufnehmen. Wird dieses durch weitere Versuche der verschiedensten Kohlen allgemein bestätigt, so wird man im Stande sein, in wenigen Minuten festzustellen, ob eine Kohle besonders zu Lagerungsverlusten und Selbstentzündung geneigt ist. Dieses Prüfungsverfahren würde u. a. für Schiffe wichtig sein, welche unbekannte Kohlen aufnehmen müssen. Vorläufig erlaube ich mir folgenden Vorschlag:

1 g der feingepulverten Probe wird in der S. 788 angegebenen Weise mit 20 cc verdünnter Salzsäure und 20 cc halbnormaler Bromkalilösung*) 5 Minuten lang geschüttelt; ist dann noch freies Brom vorhanden (Farbe und Geruch), so ist die Kohle sicher.

Der genaue Grenzwert ist natürlich erst nach sehr zahlreichen Versuchen mit den verschiedensten Kohlen festzustellen. —

Jod wirkt in alkoholischer Lösung auf Kohle nur sehr langsam ein, Chlor in wässriger Lösung dagegen sehr lebhaft. Mit Chlorkalklösung unter Zusatz von Salzsäure behandelte Deisterkohle enthielt nach dem Auswaschen 12,26 Proc. Chlor, während Holz nur 2 bis 3 Proc. Chlor aufnahm.

Die Steinkohlen enthalten somit grössere oder geringere Mengen ungesättigter Verbindungen, welche rasch Sauerstoff aufnehmen, dadurch an Gewicht zunehmen, aber an Brennwert und Verkokbarkeit abnehmen. Je rascher diese Sauerstoffaufnahme erfolgt,

*) Bromwasser ist weniger genau wegen wechselndem Gehalt; ob statt dessen Permanganat soll weiter geprüft werden.

um so mehr ist bei der Lagerung darauf zu achten, dass die entwickelte Wärme zweckentsprechend abgeführt wird, da mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Oxydation wesentlich zunimmt, die Gefahr der Selbstentzündung daher wächst.

Eine zweite Reihe von Verbindungen nimmt Sauerstoff auf unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser. Diese Oxydation, welche langsamer verläuft als die vorige, bewirkt Verminderung des Gewichtes und des Werthes der Kohle. Für die Selbstentzündung werden diese Bestandtheile der Kohle viel weniger in Frage kommen als die ungesättigten.

Je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen dieser Verbindungen wird daher eine Kohle beim Lagern an der Luft an Gewicht zunehmen, unverändert bleiben oder an Gewicht abnehmen, immer aber wird sie mehr oder weniger an Werth verlieren. Bei trocken und kühl gelagerter Stückkohle wird dieser Verlust aber meist nicht bedeutend sein.

Es ist wiederholt beobachtet⁴⁾, dass Selbstentzündung eintrat, wenn nasse „grusige“ Kohle mit anderer Kohle bedeckt, 6 bis 7 m hoch gelagert wurde. Im Kohlenschuppen der Göttinger Gasanstalt kamen mehrere Selbstentzündungen vor, jedesmal da, wo durch eine Undichtigkeit des Daches die 6 bis 7 m hoch gelagerten Kohlen durchnässt wurden. Seit das Dach sorgfältig dicht gehalten und die Kohlen nicht über 5 m hoch gelagert werden, ist keine Selbstentzündung mehr vorgekommen.

Wie bereits bemerkt, nehmen einige Kohlen in feuchter Luft, mehr noch, wenn sie mit Wasser genässt sind, Sauerstoff etwas langsamer auf, andere aber rascher, indem hier Sauerstoff in wässriger Lösung auf die ungesättigten Verbindungen einwirkt⁵⁾. Auch die Oxydation des beigemengten Schwefelkieses (bez. Markasits) wird durch Nassen der Kohle wesentlich begünstigt, so dass in nassen Kohlen Kies die Selbstentzündung sehr wohl begünstigen kann; für trockne Kohlen ist dieses unwahrscheinlich. Da auch der organisch gebundene Schwefel nicht sonderlich zur Oxydation neigt, so ist der Einfluss des Schwefelkieses (bez. Schwefels) auf die Selbstentzündung der Kohlen meist überschätzt.

Zur Entzündung der Kohlen ist bekanntlich erforderlich, dass sie in Gegenwart von

⁴⁾ Medem, a. a. O. S. 107.

⁵⁾ Ob unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd? Wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wirkt lebhaft auf Kohle, Permanganat beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung.

Sauerstoff auf die Entzündungstemperatur gebracht werden. Wird daher durch Kohle so viel Luft geleitet, dass die bei der Oxydation frei werdende Wärme abgeführt und so die Erwärmung der Kohle bis zur Entzündungstemperatur verhütet wird, so wird eine solche Lüftung die Selbstentzündung verhüten. Da dieses aber praktisch nicht zuverlässig geschehen kann, so ist die künstliche Ventilation der gelagerten Kohlen immer bedenklich, weil oft die Selbstentzündung dadurch wesentlich begünstigt wird. Das sicherste Mittel wäre natürlich die völlige Abschliessung des Sauerstoffes; leider ist diese nur in den seltensten Fällen möglich. Es ist daher besonders wichtig, die Erhitzung der Kohlen zu verhüten. Kohlen sollten daher trocken, vor Regen und Sonnen- oder anderer Hitze geschützt, in nicht zu hohen Haufen gelagert werden. —

Deutschland fördert jährlich für 700 bis 800 Millionen Mark Steinkohlen, und doch ist die Chemie der Steinkohlen noch ausserordentlich wenig wissenschaftlich bearbeitet. Hoffentlich gelingt es, durch umfassende Untersuchungen der bromirten, oxydirten u. s. w. Kohlen diejenigen näheren Bestandtheile, welche das Verhalten der Kohlen an der Luft, Verkokbarkeit, Gasausbeute u. dgl. bedingen, nach Art und Menge festzustellen. Dahin zielende Versuche sind im Gange. —

Nachschrift. Am Tage nach der Sitzung erzählte mir Herr Director Lütj, dass während seiner Anwesenheit in Aachen (1882) Herr Prof. Stahlschmidt die Einwirkung von Brom auf Steinkohle untersucht habe. Da ich in der Litteratur nichts darüber fand, so wandte ich mich an Herrn Prof. Stahlschmidt, der mir seine Untersuchungen, welche s. Z. nicht veröffentlicht sind, freundlichst mittheilte.

Stahlschmidt übergoss feingepulverte Eschweiler Steinkohle mit reinem Brom, wusch die erhaltene Masse mit Alkohol und trocknete bei 100 bis 110°. Die Kohle hatte vor und nach der Bromirung folgende Zusammensetzung:

| | | |
|--------------------------|-------|-------|
| Kohlenstoff | 87,50 | 47,28 |
| Wasserstoff | 4,96 | 2,61 |
| Brom | — | 45,50 |
| Stickstoff u. Sauerstoff | 4,13 | 3,88 |
| Asche | 2,28 | 0,73 |
| Schwefel | 1,13 | — |

Beim Kochen mit Sodalösung wurden 0,7 Proc., durch Ammoniak 7,3 Proc., durch Kalilauge 42 Proc. Brom entzogen. Weitere Versuche ergaben, dass andere westfälische Kohlen nach der Behandlung mit trockenem Brom 46 bis 49 Proc. Brom enthielten. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom begann bei

200° die Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff, bei 360° entwichen je nach der Dauer der Erhitzung 13 bis 21 Proc. Brom als Bromwasserstoff, beim Glühen über dem Bunsenbrenner alles Brom. —

Die Behandlung der Kohlen mit reinem Brom ist eine sehr unangenehme Arbeit. Ob das verschiedene Verhalten der von Stahlschmidt trocken bromirten Kohlen und der von mir unter Wasser bromirten auf diese verschiedene Behandlung oder wesentlich auf die verschiedene Zusammensetzung der Kohlen zurückzuführen ist, müssen weitere Versuche ergeben. Jedenfalls zeigt obige Analyse von Stahlschmidt, dass auch bei seiner Bromirung das Brom wesentlich angelagert ist; nur ein kleiner Theil hat entsprechende Mengen Wasserstoff ersetzt.

Elektrochemie.

Elektrischer Ofen zur Herstellung von Carbiden u. dgl. Nach A. Sebillot (D.R.P. No. 104108) ist der auswechsel-

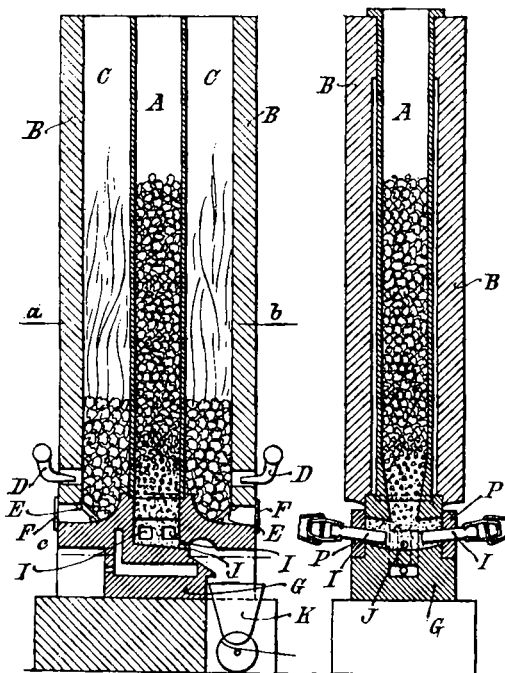


Fig. 210.

Fig. 211.

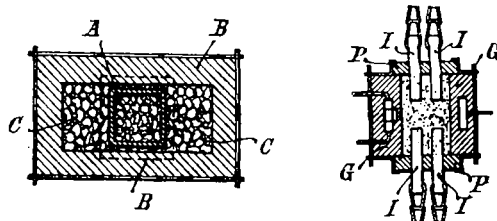


Fig. 212.

Fig. 213.