

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 verbüten. 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 Lüty, dass während seiner Anwesenheit in Aachen (1882) Herr Prof. Stahlschmidt die Einwirkung von Brom auf Steinkohle untersucht habe. Da ich in der Literatur nichts darüber fand, so wandte ich mich an Herrn Prof. Stahlschmidt, der mir seine Untersuchungen, welche s. Z. nicht veröffentlicht sind, freundlichst mitteilte.

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-

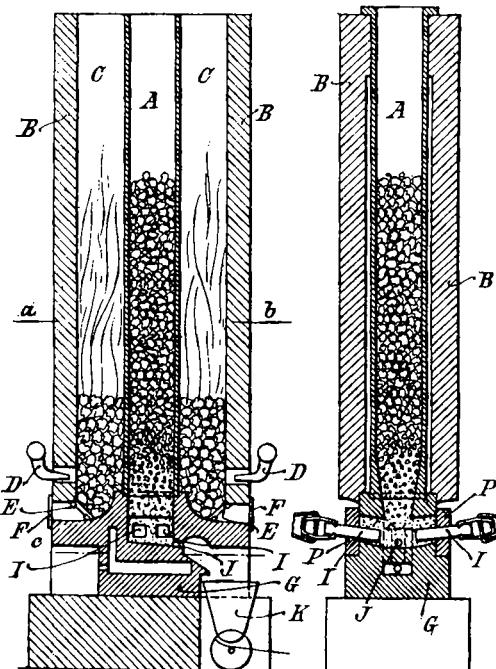


Fig. 210.

Fig. 211.

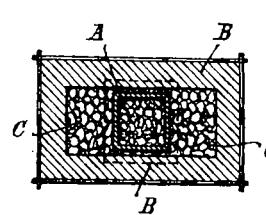


Fig. 212.

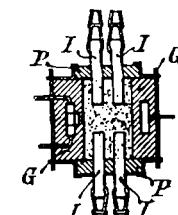


Fig. 213.

bare Innenschacht *A* (Fig. 210 bis 213) in den Ofen *B* eingesetzt und ruht in einer Vertiefung auf, welche am oberen Rande des Schmelztiegels *G* angebracht ist. Es entstehen hierdurch zwei seitliche Räume *C*. Der innere Schacht *A* wird mit den zu behandelnden Stoffen gefüllt, bei der Darstellung von Calciumcarbid z. B. mit Kalk und Kohle, die äusseren seitlichen Räume werden mit Koks, Holzkohle u. dgl. beschickt. Die Höhe der Kohlebeschickung wird so gewählt, dass die Verbrennung zu Kohlensäure eine vollständige ist, und dass die Hitze in geeigneter Weise zur Vorerwärmung des Inhalts des inneren Schachtes ausgenutzt werden kann. Durch ein Gebläse *D* oder mittels Zuges wird die Verbrennung des Koks beschleunigt. Die Beschickung der äusseren Räume ruht auf den Rosten *E* auf. Bei Verwendung von Pressluft werden die Aschenfälle *F* dicht verschlossen. Das in den inneren Schacht aufgegebene Material wird durch die Heizgase allmählich erhitzt, so dass im oberen Theil eine Trocknung erfolgt und die Mischung in dem unteren Theil bereits so weit vorerhitzt anlangt, dass es beim Durchtreten durch die über der Sohle angeordneten Elektroden *I* schmilzt. Die Elektroden liegen in Vertiefungen des Tiegels und sind an feuerfesten Platten *E* befestigt. Das Schmelzproduct wird durch den Auslass *J* des Tiegels in die fahrbaren Behälter *K* abgezogen.

**Elektrolytische Darstellung von Alkalopersulfat und Alkalipermanganat.** F. Deissler (D.R.P. No. 105 008) will Alkalipersulfat und Alkalipermanganat durch elektrolytische Oxydation von Alkalisulfat und Alkalimanganat ohne Benutzung von Scheidewänden darstellen, indem er die reducirende Wirkung des Wasserstoffs dadurch verhindert, dass er die Kathodenflüssigkeit von den Oxydationsproducten frei hält. Diesen Zweck erreicht man dadurch, dass man die Anode mit einer Lösung von hohem specifischen Gewichte und die Kathode mit einer Lösung von geringem specifischen Gewichte umgibt, indem man die leichtere Flüssigkeit über die schwere Flüssigkeit schichtet, und dass man dafür Sorge trägt, dass dieser Zustand während der elektrolytischen Oxydation erhalten bleibt. Der verwendete Apparat besteht aus einem Gefäß, in dessen unterem Theil die Anode, im oberen Theile die Kathode sich befindet.

Für die praktische Ausführung dieses Verfahrens ist es am vortheilhaftesten, die zu oxydiren den Stoffe der Anode zuzuführen. Das Alkalisulfat setzt man am besten in fester Form der Anodenflüssigkeit zu; das

Alkalimanganat löst man vortheilhaft möglichst concentrirt in einer verdünnten Alkalhydratlösung, damit die Spaltung des Manganats in Permanganat und Mangansuperoxyd nicht eintritt, und führt diese Lösung der Anode zu. Als Kathodenflüssigkeit verwendet man bei der Darstellung von Alkalipersulfat eine Lösung von Alkalisulfat, u. U. mit einem Zusatz von Schwefelsäure, und bei der Darstellung von Alkalipermanganat eine verdünnte Lösung von Alkalihydrat.

Bei der Oxydation von Alkalisulfat befindet sich an der Anode eine gesättigte Lösung von Alkalisulfat, da man das Sulfat in fester Form der Anodenflüssigkeit zusetzt. Die Kathodenflüssigkeit ist für Alkalisulfat etwa halb gesättigt, und dieser Unterschied in der Sättigung genügt, um die Kathodenlösung von Alkalipersulfat frei zu halten. Nach dieser Vorschrift würde das specifische Gewicht der Lösung etwa betragen für die Darstellung von:

	an der Anode	an der Kathode
Kaliumpersulfat	1,08	1,04
Natriumpersulfat	1,12	1,06
Ammoniumpersulfat	1,24	1,12

Bei der Oxydation von Alkalimanganat führt man der Anode eine Lösung von Alkalimanganat und Alkalihydrat von etwa 1,3 spec. Gew. zu und schichtet über derselben eine verdünnte Alkalihydratlösung von etwa 1,12 spec. Gew.

Das Verfahren wird ohne Benutzung einer Scheidewand ausgeführt. Es ist indess die Möglichkeit vorhanden, in dem Zersetzungssapparate eine horizontale Scheidewand anzutragen, wenn dieselbe aus sehr porösen Substanzen hergestellt wird, die der Elektricität einen geringen Widerstand bieten.

Das Verfahren kann ununterbrochen ausgeführt werden, wenn das Alkalisulfat und Alkalimanganat mittels eines Rohres oder Trichters durch die Kathodenflüssigkeit in die Anodenflüssigkeit gebracht werden, ohne dadurch die Schichtenbildung der Flüssigkeiten zu stören. In allen Fällen muss man dafür Sorge tragen, dass die beschriebenen Schichten der Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht möglichst lange erhalten bleiben. Sollte während des Betriebes allmählich eine Vermischung der schwereren Anodenflüssigkeit mit der leichteren Kathodenflüssigkeit stattfinden, oder das specifische Gewicht der Kathodenflüssigkeit infolge der durch die Elektricität bewirkten Wasserzersetzung sich erhöhen, so muss man die Kathodenflüssigkeit erneuern oder mit Wasser verdünnen, bis das angegebene specifische Gewicht annähernd erreicht ist. Am besten führt man solches in

der Weise aus, dass man beispielsweise bei der Darstellung von Alkalopersulfat die Kathodenflüssigkeit an der Oberfläche mit einer verdünnten Alkalisulfatlösung von Zeit zu Zeit überschichtet und von der zu schwer gewordenen Kathodenflüssigkeit ein gleiches Volumen aus dem Zersetzungssapparat entfernt.

**Spitzen- oder Kantenelektroden.**  
Nach C. Kellner (D.R.P. No. 104 442) besteht die Elektrode (Fig. 214) aus einem in Form einer Platte *b* erzeugten Dielektricum, z. B. Glas, Porzellan, Ebonit, Celluloid u. dgl., welches in ein aus Platindrähten bestehendes Netz *a* gesteckt ist, dessen Maschenweite je

wie eine volle Platinplatte, so dass also durch ihre Anwendung eine grosse Menge dieses theueren Metalles erspart wird, sondern sie ermöglichen auch die Erzielung eines neuen technischen Erfolges dadurch, dass die Oberflächen der Drähte mit einer grossen Stromdichte arbeiten (mit der 10 bis 15fachen Stromdichte einer Platte) und infolge dessen die Ausführung von Processen ermöglichen, die mit keiner der bekannten Elektroden durchgeführt werden könnten. Am vortheilhaftesten zeigt sich diese Construction bei doppelpoligen Elektroden wegen des Wegfalles der Stromzuleitung.

Die aus Drahtnetzen oder Geweben hergestellten Elektroden können auch in der

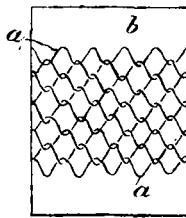


Fig. 214.

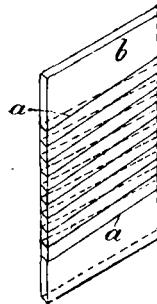


Fig. 215.

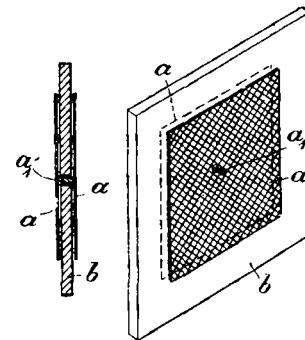


Fig. 216.

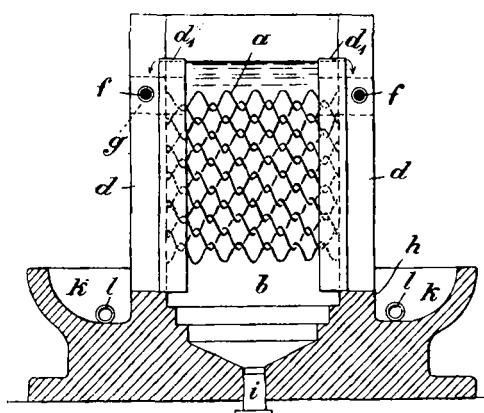


Fig. 217.

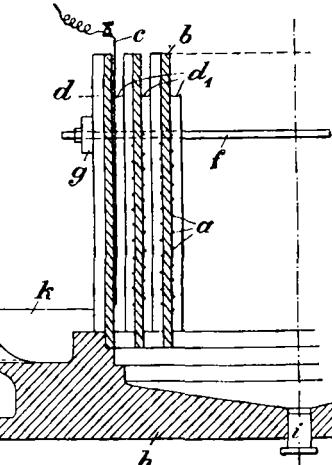


Fig. 218.

nach dem Elektrodenabstand 3 bis 8 mm beträgt.

An Stelle eines Netzwerkes, Geflechtes oder Gewebes von Drähten kann auch ein einziger langer Platindräht *b* (Fig. 215) angewendet werden, welcher um das Dielektricum mehrfach herumgewunden ist, so dass die einzelnen Windungen je nach der Entfernung von der zunächststehenden zu bestrahlenden Elektrode einen gegenseitigen Abstand von 3 bis 5 mm haben.

Derartige Elektroden wirken nicht nur

Weise ausgeführt werden, dass zwei auf den Seitenflächen des Dielektricums *b* angebrachten Platinnetze *a* durch einen in ein Loch der Platte *b* eingedichteten, mit Platin überzogenen Kupferbolzen *a<sub>1</sub>* oder durch mehrere solche in Löcher eingedichtete Bolzen, oder durch die das Netz bildenden Drahtenden stromleitend mit einander verbunden werden, wie dies aus der Fig. 216 zu entnehmen ist, oder es kann der Platindräht *a* in Form von Reihnähten durch die mit entsprechenden Löchern versehene Platte *b* durchzogen wer-

den, so dass auf beiden Seitenflächen der letzteren zahlreiche kurze Drahtstücke bloss liegen, welche durch die durch die Löcher geführten Drahttheile leitend mit einander verbunden sind. Selbstverständlich müssen die Löcher der Platte mit einer von den bei der Elektrolyse auftretenden Stoffen nicht angreifbaren Masse ausgefüllt werden, um den Übertritt des Elektrolyten hintanzuhalten.

Zu der praktischen Verwendung dergleichen Elektroden in einem elektrolytischen Apparate wird beispielsweise bei der in Fig. 215 gezeigten Elektrode die Platte *b*, um welche der Draht *a* in Windungen von entsprechendem Abstand herumgelegt ist, in die Nuten von Leisten oder Seitenheilen *d* aus Glas, Porzellan, Guttapercha, Kautschuk, Celluloid und dergl. eingeschoben, welche einerseits den Abstand zwischen zwei Elektroden bestimmen und constant erhalten, andererseits den zwischen zwei Elektroden befindlichen Theil des Elektrolyten von jenen zwischen zwei anderen solchen Elektroden getrennt halten und dadurch Stromverluste durch Nebenschlüsse hintanzuhalten.

Die Fig. 217 und 218 veranschaulichen einen elektrolytischen Apparat mit solchen doppelpoligen Elektroden. Die Seitenheile *d* der parallel neben einander gestellten Elektroden werden durch Zugstangen *f* aus Ebonit, welche durch correspondirende Bohrungen dieser Seitenheile und durch über die Endplatten gelegte Querstücke *g* hindurchgehen, zusammengehalten und fest zusammengeschraubt. Der derart hergestellte Elektrodenblock wird in eine Wanne *h* eingestellt, welche im Boden mit einem Einlaufrohr *i*

für den Elektrolyten und seitlich mit Rinnen *k* und Ablaufrohren *l* versehen ist. Die Endplatten sind durch die Klemmen *c* mit den Poldrähten einer Stromquelle verbunden. Der eintretende Elektrolyt steigt zwischen den Elektrodenplatten in von einander getrennten Schichten auf, wird durch die Wirkung der freiliegenden Drahtlängen elektrolysiert und fliesst über die zu diesem Zweck bei *d<sub>1</sub>* an einer Seite der Platten kürzer gehaltenen und rinnenartig geformten Seitenheile *d* herab in die Rinnen *k* der Wanne, aus welchen er durch die Rohre *l* abläuft.

### Apparate.

Die Herstellung feuerbeständiger biegsamer Platten aus Asbest geschah nach Ch. Graham (D.R.P. No. 103 866) bisher dadurch, dass man die Asbestmasse in eine mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure versetzte Natriumsilicatlösung tauchte, worauf eine Ausscheidung von Kieselsäure in der Asbestmasse erfolgte. Durch die Schwefel- oder Salzsäure bildeten sich aber die betr. Alkalosalze, welche bald eine weitere Verwendung der Flüssigkeit verhinderten. Auch eignete sich diese Flüssigkeit nicht für einen zur Erzielung grösserer Wohlfeilheit nothwendigen Zusatz von Kreide, Magnesia und dergl. zum Asbest, da diese Beimischung durch die Säure angegriffen wurde. Diese Übelstände werden dadurch beseitigt, dass anstatt der Säure Natriumbicarbonat verwendet und die Asbestmasse also in eine Mischung von Lösungen von Bicarbonaten und Silicaten eingeführt wird.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

Unfallverhütungsvorschriften zum Schutze gegen die Wirkung salpetriger (nitroser) Gase und im Zusammenhang damit speciell für den Verkehr mit Salpetersäure.

In der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ ist in den letzten Jahren wiederholt die Aufmerksamkeit gelenkt worden auf die in neuerer Zeit häufig nicht mehr genügend beachtete gefährliche Wirkung der salpetrigen Säure und der untersalpetrigen Säure. Insbesondere hat Herr Dr. Duisberg auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker i. J. 1897 die in Elberfeld und in Berlin vorgekommenen Massenvergiftungen durch das Einathmen der Dämpfe von Untersalpetersäure zum Gegenstand einer eingehenden Erörterung ge-

macht<sup>1)</sup>), an welche er die ernste Mahnung schloss, in den mit Salpetersäure arbeitenden Betrieben der überaus gefährlichen Giftwirkung nitroser Gase in erhöhtem Maasse Beachtung zu schenken und zum Wohle der Chemiker und Arbeiter geeignete Vorkehrungen behufs möglichster Verhütung von Unglücksfällen durch das Einathmen dieser Gase zu treffen. Über einen weiteren sehr lehrreichen Fall einer Vergiftung durch Untersalpetersäuredämpfe wurde in Heft 8 des laufenden Jahrganges unserer Zeitschrift<sup>2)</sup> berichtet. Die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie hat

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1897, 492.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 180.