

sprossen<sup>1)</sup> — nicht totes Recht finden oder konstruieren, sondern lebendiges Recht für den Einzelfall schaffen und seine wirtschaftliche und soziale Bedeutung voll ermessen soll. Auf der anderen Seite gilt es, die Erfahrungen der Rechtssuchenden zu sammeln, zwanglos und vorurteilsfrei zu klären und zu verwerten, und Rechtskenntnisse in weitesten Kreisen unseres Volkes zu verbreiten. Der Verein will nicht etwa ein Sammelpunkt der Nörgler, Unzufriedenen, Umstürzler auf dem Rechtsgebiete sein; er will vielmehr durch praktische Zusammenarbeit von Laien und Juristen die leider nicht wegzuleugnenden Gegensätze zwischen Recht und Volk zu überbrücken helfen; er will allmählich die Anschauungen des einen Berufsstandes dem anderen vermitteln und die Wissensgebiete des einen dem anderen erschließen! In außerordentlich ansprechender Art hat sich hierüber Reichsgerichtsrat Dr. Düringer in Nr. 2 der „Nachrichten“ des Vereins ausgesprochen.

Sind dies in allgemeinen Grundzügen die Ziele, die der Verein verfolgt, so bedarf es nur noch eines kurzen Hinweises darauf, wie der Verein sie zu verwirklichen unternommen hat: Er hat zunächst zur Bearbeitung wichtiger größerer Gebiete Ausschüsse eingesetzt, die das Recht der Zuwahl haben. Es bestehen Ausschüsse für Vor- und Ausbildung der Juristen, für Fortbildung, Gesetzgebungsfragen, Rechtspflege, Verwaltung, Verbreitung von Rechtskenntnissen, sowie ein Presse- und Werbeausschuß. Diese Ausschüsse haben die Bestimmung, die großen Richtlinien des Programms zur Ausführung zu bringen; der unmittelbare Verkehr zwischen Juristen und Laien wird mehr lokalen Vereinigungen obliegen, die an allen größeren Orten zu bilden sein oder sich an bestehende ähnliche Ortsgruppen anlehnen werden.

Einem wie lebhaften Bedürfnis die Gründung des Vereins entgegen gekommen ist, zeigt die Tatsache, daß in der kurzen Zeit seines Bestehens sich dem Verein bereits weit über 850 Mitglieder angeschlossen haben. Unter ihnen finden wir nicht nur die ersten Leuchten der juristischen Wissenschaft und Praxis, sondern auch die Namen unserer maßgebendsten industriellen Unternehmungen und Banken, der hervorragendsten Kaufleute und Industriellen, sowie oberste Gerichte, Stadtverwaltungen und Handelskammern. Namentlich die chemische Industrie, die so viele Berührungspunkte mit dem Recht hat, hat von Anfang an die weittragende Bedeutung der Bestrebungen des Vereins anerkannt.

Es darf zuverlässig gehofft werden, daß sich immer weitere Kreise von ihr überzeugen und dies durch Beitritt zum Verein zum Ausdruck bringen<sup>2)</sup>.

Das Programm der Zeitschrift „Recht und Wirtschaft“, die den Mitgliedern unentgeltlich geliefert wird, deckt sich mit dem Programm des Vereins. Hauptaufgabe beider wird es sein, die An-

näherung von Juristen- und Laienwelt zu betreiben, zum Wohl unseres Rechts- und Wirtschaftslebens. Jeder, dem dies Ziel am Herzen liegt, sei zur werktätigen Mitarbeit aufgerufen. [A. 176.]

## Beiträge zur Chemie des Verkokungsprozesses.

VON WALTHER HEMPEL UND FRIEDRICH LIERG.

(Dissertation der Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Eingeg. 15./9. 1911.)

Die Verkokungsfähigkeit ist durchaus nicht eine allgemeine charakteristische Eigenschaft der Steinkohle, vielmehr muß diese erst verschiedene bestimmte Bedingungen erfüllen, um einen brauchbaren Koks liefern zu können. Rein äußerlich ist diese Brauchbarkeit durch die Backfähigkeit einer Steinkohle gekennzeichnet, d. h. durch die Eigenschaft, in der Hitze einen zusammenhängenden, scheinbar geschmolzenen, harten Rückstand zu geben.

Man hat versucht, diese Fähigkeit einer Kohle, zu backen, mit ihrer prozentigen Zusammensetzung an Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff in Zusammenhang zu bringen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß zwischen beiden ein so einfaches Verhältnis nicht besteht, da man Steinkohlen von sehr ähnlicher Zusammensetzung in bezug auf den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt beobachtete, von denen die eine backt, während die andere diese Eigenschaften nicht besaß. Trotz des enormen Aufschwunges, den die Koksgewinnung in den letzten Jahrzehnten im gleichen Schritt mit den metallurgischen Prozessen infolge ihrer Unentbehrlichkeit für diese genommen hat, ist man sich über das Wesen des Verkokungsprozesses noch immer nicht klar geworden, so daß heute noch die verschiedensten Ansichten darüber herrschen. Die verbreitetste von diesen mag im folgenden angeführt sein, bevor die Untersuchungsrichtung der vorliegenden Arbeit angegeben werden soll.

Nach dieser wird die Bedingung für die Verkokung an die Anwesenheit gewisser aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender chemischer Verbindungen geknüpft, die bis jetzt noch unbekannt, als teerartige Körper betrachtet werden. Bei der Erhitzung auf höhere Temperaturen unterliegen diese Verbindungen einer Zersetzung in flüchtige Bestandteile und ausgeschiedenen festen Kohlenstoff, der dann als Bindemittel dient. Dies wird nun von W e d d i n g, dem Hauptvertreter dieser Theorie, so erklärt, daß der Kohlenstoff bei dieser Zersetzung sich stalaktiten- und röhrenartig ausscheidet. Der Vorgang des Backens kommt demnach so zustande, daß diese anwachsenden und sich verzweigenden Kohlenstoffröhrchen getrennte Kohleteilchen aufs innigste verwachsen lassen. Je nach dem Fettgehalte einer Kohle, also dem Gehalte an obigen teerartigen Verbindungen, ist diese Verwachsung eine vollkommene, wie bei der Backkohle, oder es können nur nahegelegene Teilchen zusammenwachsen, so bei der Sinterkohle, während bei den mageren Sandkohlen auch dies nicht mehr möglich ist, so daß nur noch Kokspulver resultiert.

<sup>1)</sup> Vgl. Otto Hintze, Der Beamtenstand, Vorträge der Gohe-Stiftung. Bd. 3, S. 138 ff.

<sup>2)</sup> Der Vereinsbeitrag beträgt jährlich mindestens 6 M für Einzelpersonen, für nichtphysische Personen nicht unter 100 M. Meldungen zum Beitritt sind an den Schriftführer, Berlin W. 15 zu richten.

Dieser Ansicht, die also den Verkokungsprozeß rein auf die in der Kohle enthaltenen organischen Substanzen zurückführt, steht eine andere gegenüber, die den Koks als eine ganz besondere Kohlenstoffmodifikation ansieht, etwa einen Übergang von amorphem Kohlenstoff in Graphit.

Da eine der charakteristischen Eigenschaften des Kokes seine erstaunliche Härte ist, die er vor der früher allein zu allen metallurgischen Prozessen verwendeten Holzkohle neben dem hohen pyrometrischen Wärmeeffekt, der Rauchfreiheit und der Nichtschmelzbarkeit voraus hat, und die ihn so unentbehrlich für alle Hochofenprozesse macht, so wurden die folgenden Untersuchungen von der Idee geleitet, ob nicht der Kieselsäuregehalt der Kohle eine bedeutende Rolle bei der Koksbildung spiele. Der Aschegehalt einer Kohle stammt sicher nicht nur von später hinzugekommenen, verunreinigenden Gangarten her, sondern ist zum Teil schon in den organischen Substanzen der Pflanzen, aus denen die Kohlen sich gebildet haben, in Form siliciumorganischer Verbindungen vorhanden gewesen. Infolge des Zustandes dieser feinsten Verteilung der Kieselsäure durch die ganze Kohlenmasse hindurch liegt doch nichts näher, als die Annahme, daß bei den hohen und langanhaltenden Temperaturen im Koksofen die Reduktion dieser Kieselsäure zu Silicium und vielleicht sogar die Bildung von Carborund und Ferrosilicium vor sich geht, zumal da ähnliche Reduktionserscheinungen schon früher von Walter Hempel und F. Markert an einem mit Holzkohle gefüllten Porzellanrohr bereits bei 950—1200° beobachtet wurden.

Welch kolossale Härte aber die Kohle durch die „Silicierung“ annimmt, kann man am besten an dem seit kurzem für elektrische Zwecke in den Handel gebrachten Silundum erkennen. Es ist dies Kohle, die durch Einbetten in einer Mischung von Sand und Koks und Erhitzen auf die Temperatur der Carborundbildung von 1600 bis 1900° bis zu den gewünschten Graden von außen her siliciert wird. Die Kohle ist durch den Übergang in diese Siliciumkohlenstoffverbindung bzw. -lösung ein völlig veränderter Körper geworden. Ihre Farbe ist nunmehr gleich der des Kokes in Hellgrau bis Metallglänzend übergegangen, vor allem aber hat sie die gleiche stahlartige Härte und den metallnen Klang bekommen, die guten Koks auszeichnet.

Direkte Versuche zeigten, daß es möglich ist, Graphit bei einer Temperatur von 900—1000° im Sauerstoffstrom vollständig zu verbrennen, während reines Carborundum unter diesen Verhältnissen sich nicht mit Sauerstoff verbindet, sondern erst zwischen 1370—1380° zu brennen anfängt. Es zeigte sich, daß es gelingt, in einem Platintiegel ein mechanisches Gemisch von Graphit und Carborundum im Sauerstoffstrom zu analysieren, wenn man eine Temperatur von 900—1000° einhält. Der Graphit verbrennt, das Carborundum bleibt mit der Asche des Graphits unverbrannt zurück. Es gelang jedoch nicht, Koks in der Weise zu verbrennen, daß Carborundum zurückbleibt. Durch eine vollständige Analyse aller Bestandteile eines Kokes muß es möglich sein, die Frage zu entscheiden, ob in demselben ein Teil des Siliciums als Silicid enthalten ist. Zu diesem Zwecke wurde deshalb eine Anzahl von Koksanalysen ausgeführt. Mit Ausnahme des Stick-

stoffes lassen sich alle anderen Bestandteile leicht bestimmen. Die Dumas'sche Methode ist nicht anwendbar, da der Koks zu schwer verbrennlich ist. In der Technik bestimmt man denselben nach Kjeldahl in der von Schmitz angegebenen Weise.

Sind alle Bestandteile im Koks genau bestimmt, so berechnet sich die Analyse folgendermaßen:

Der bei der gewöhnlichen Verbrennung festgestellte Wert für den Kohlenstoff muß nach dem Schwefelgehalt korrigiert werden, wenn man nicht CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> getrennt hat. Ein amerikanischer Koks ergab:

85,44%	C
0,49%	Feuchtigkeit
0,56%	H
0,53%	N
14,28%	Asche
2,03%	S
<hr/>	
103,33%	Summe.

Es ist leicht zu verstehen, daß das Mehr von 3,33% der gefundenen Bestandteile seinen Grund darin findet, daß im Koks ein Teil des Siliciums nicht als SiO<sub>2</sub>, sondern als Silicid enthalten ist, und daß das gesamte Eisen der Asche im Koks als Metall an Silicium, Kohlenstoff oder Schwefel gebunden vorhanden sein wird.

Die Aschenanalyse ergab 3,56% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nach Abzug des in diesem enthaltenen Sauerstoffes 1,07% von den 3,33% bleiben 2,26% Sauerstoff, auf welche der Siliciumgehalt berechnet werden muß, was 2,01% Silicium entspricht.

Sonach ist die Zusammensetzung des untersuchten Kokes:

85,44%	C
0,49%	Feuchtigkeit
0,56%	H
0,53%	N
2,03%	S
2,07%	Si
6,45%	Asche
2,49%	Fe
<hr/>	
100,00%	Summe.

Da es unbekannt ist, in welcher Art von Bindung sich der Stickstoff im Koks mit Kohlenstoff befindet, so war es von Interesse, den Stickstoff noch nach einer Methode zu bestimmen, die den Gesamtstickstoffgehalt zu ermitteln gestattet.

Es ist dies möglich, wenn man die Verbrennung des Kokes in einem passend gestalteten Rohre in chemisch reinem Sauerstoff vornimmt und dann gasanalytisch das hierbei entstehende Gemisch von Stickstoff, Kohlensäure und Sauerstoff analysiert.

Hierbei ergab sich ein etwas höherer Gehalt an Stickstoff, als die Kjeldahl'sche Methode liefert. Während die Kjeldahl'sche Methode 0,53% Stickstoff ergeben hatte, erhielt man bei der Verbrennung im Sauerstoff 0,64% N.

Ein Gaskoks ergab nach Kjeldahl 0,79% Stickstoff, bei der Verbrennung im Sauerstoff 1,6% Stickstoff. Die Gesamtanalyse des Gaskokes ergab

77,08% C
1,6% N
0,47% H
0,3 % H <sub>2</sub> O (mechanisch beigemischt)
0,36% S
0,28% Si
1,09% Fe
18,85% Asche
100,00 %Summe.

Nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung einiger Koksorten.

Die Analysen lehren, daß bei der Konstitution der Koke die anorganischen Bestandteile eine wichtige Rolle spielen. Die für den Koks charakteristische grauschwarze Farbe und große Festigkeit hat seinen Grund in der Bildung von Ferrosilicium und Carborundum.

Ausgehend von dieser Erkenntnis, mußte es möglich sein, durch passende Zusätze und Manipulationen jede Kohle in guten Koks überzuführen.

Es wurde eine große Reihe von Versuchen ausgeführt, die lehrten, daß dies in der Tat möglich ist. Um ein Urteil über die Festigkeit der bei den Ver-

suchen erzielten Produkte zu gewinnen, wurden diese mit einer einfachen Druckeinrichtung auf Druckfestigkeit geprüft. Die besten Koke aus der Technischen Hochschule zu Dresden ergaben eine Tragfähigkeit von 86—109 kg pro 0,6 qcm.

Buschtherader Steinkohle mit 4,9% Asche, die an sich bei der Verkokung einen Rückstand von 60,5% gab, der leicht mit den Fingern zerdrückt werden konnte, lieferte beim Glühen in einem Tiegel bei einer Mischung von

120 g roher Steinkohle,

18 g aus Buschtherader Kohle gewonnenem, pulverförmigem Koks,

4,8 g Lehm,

8 g käuflichem Steinkohlenpech gelöst in

18 g Teer, welcher bei der Vergasung von Buschtherader Kohle gewonnen worden war,

einen Koks, der 235 kg Tragfähigkeit auf 0,6 qcm hatte.

Der hergestellte Koks hatte weniger als 10% Asche. Die Versuche lehren, daß durch Zusatz von Lehm, Teer und Pech die Eigenschaften der Koke in der günstigsten Weise beeinflusst werden können.

[A. 164.]

#### Stickstoff.

	C	H	Vol. Sauerstoff- Verbrennung	Kjel- dahl	Si	Fe	Si	Asche	Wasser
Koks . . . . .	85,4	0,6	0,6	0,5	2	2,5	2	6,5	0,5
Gaskoks . . . . .	77,08	0,5	1,6	0,8	0,3	1,1	0,4	18,8	0,3
Koks aus Ruhrgebiet .	93,3	0,8	0,7	0,4	0,4	1,8	0,5	2,3	0,1
Mexikanischer Koks .	87,5	0,6	1,3	0,9	0,2	3,6	0,8	5,8	0,1

## Über die Genauigkeit von Nitratbestimmungen.

Von S. SEYDEL und L. WICHERS.

(Aus dem landwirtschaftlich-bakteriologischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingeg. 21.8. 1911.)

Da es für Bodenanalysen und speziell für die im hiesigen Institut auszuführenden Nitratbestimmungen<sup>1)</sup> von der größten Wichtigkeit ist, eine genaue Nitratbestimmung zu haben, und die Fehlergrenze resp. diejenigen der Anwendbarkeit der einzelnen Methoden zu kennen, haben wir es unternommen, die üblichen Methoden nochmals auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

Zuerst seien kurz die hauptsächlichsten Befunde einiger anderer Forscher auf diesem Gebiete erwähnt.

Wilfarth<sup>2)</sup> hält nur diejenigen Methoden für wirklich gut, die auf dem Prinzip von Schlösing beruhen, hält aber die Schlösingsche Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure für untauglich. Er fand ferner, daß bei Anwendung von 0,5 g Rohrzucker von 56,01 mg Nitratstickstoff 1,5 mg und von 28 mg Nitratstickstoff

0,81 mg nicht wiedergefunden werden, und nimmt daher an, daß reduzierende organische Substanzen die Salpeterbestimmung nach Schlösing verhindern.

Pagnoul<sup>3)</sup> und Krog und Sebelien<sup>4)</sup> fanden ebenfalls, daß die Schlösingschen Methoden bei zuckerhaltigen Nitratlösungen, wie Rübensaft, nicht anwendbar ist. Die letzteren beiden Forscher empfehlen in diesem Falle die Nitronmethode.

Mitscherlich und Herz<sup>5)</sup> fanden, daß bei Reduktion des Nitratstickstoffes mit Zn und Fe in alkalischen sehr verd. Lösungen stets Verluste an N eintreten, bei Anwesenheit von 6,84 mg N pro Versuch ca. 6%. Da die Anwendung größerer Metallmengen das Resultat nicht beeinflusst, nehmen sie an, daß freier N gasförmig entweicht. Bei Anwendung von Devardas Legierung fanden sie, daß die Reduktion vollkommen gelang, und daß die Fehler der Analyse nicht größer waren, als die der Ammoniakdestillation (S. 289). Bei Anwendung von weniger als 6,84 mg Nitrat-N wurde der Fehler (S. 290) noch kleiner.

Mitscherlich und Merres<sup>6)</sup> geben dann an, daß bei der quantitativen Stickstoffanalyse

<sup>1)</sup> Vgl. Alfred Koch, Versuche über Salpeterbildung im Ackerboden. Journ. f. Landwirtsch. 1911, 85.

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 1888, 412.

<sup>3)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 8, 359 (1909).

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 17, 145 (1911).

<sup>5)</sup> Landw. Jahrbücher 1909, 313—317.

<sup>6)</sup> Landw. Jahrbücher 1910, 345.