

# GLÜCKAUF

## Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift

Nr. 21

20. Mai 1916

52. Jahrg.

### Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle 1909–1915<sup>1</sup>.

Von Professor Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde:

Natrium wird dargestellt: in Deutschland von der Elektrochemischen Fabrik Natrium in Rheinfelden, den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld und den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst; in der Schweiz von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel; in Frankreich von der Société d'Electrochimie in Clavaux sowie in Rioupésoux; in England von drei Fabriken und in den Vereinigten Staaten von Amerika von einer Fabrik, deren Erzeugung nahezu die Hälfte der gesamten europäischen erreichen soll.

Für die Gewinnung der Alkalimetalle in fabrikmäßigem Maßstabe kommen nur geschmolzene Verbindungen in Betracht. Unter ihnen spielen die wichtigste Rolle die Hydroxyde, die, wenigstens für Natrium, nach neuen Forschungen vorteilhaft karbonathaltig genommen werden. Auch die Chloride sind mehrfach angewendet und häufig vorgeschlagen worden.

Der Betrachtung der nach den Bädern geordneten Verfahren ist ein Abschnitt vorausgeschickt, der die Hauptbedingungen der Elektrolyse behandelt. Wenn die Erkenntnisse auch hauptsächlich bei der Verarbeitung von Natriumhydroxyd gewonnen worden sind, haben sie doch größtenteils darüber hinaus allgemeine Bedeutung. An diese Ausführungen schließt sich erst eine Betrachtung der für die Elektrolyse getroffenen Einrichtungen, die gleichfalls für die verschiedenen Schmelzen manche gemeinsame Züge besitzen, ehe auf die Einzelpunkte bei der Elektrolyse der verschiedenen Verbindungen näher eingegangen wird. Daran reihen sich Angaben über die Eigenschaften der Alkalimetalle, soweit sie mit dem Gegenstand des Aufsatzes in Beziehung stehen, und über die Verarbeitung der Kathodenerzeugnisse. Schließlich werden die Systeme, die für die Darstellung der Legierungen Bedeutung haben, betrachtet und die neuern Ergebnisse der Untersuchungen über diese Darstellung selbst und über die Eigenschaften der Legierungen mitgeteilt.

#### Die Hauptpunkte der Elektrolyse.

Hauptbedingungen für eine erfolgreiche Durchführung der Elektrolyse, namentlich des Natriumhydroxyds, sind nicht zu hohe Badtemperatur, nament-

lich in der Nähe der Kathode, Wasserfreiheit des Elektrolyten und mögliche Unschädlichmachung des Wassers, das sich während der Elektrolyse durch die Entladung der Hydroxylionen an der Anode bildet, ferner schnelles Zusammenfließen der Metalltröpfchen zu größeren Kugeln und tunlicher Schutz vor der Schmelze und namentlich vor den Anodengasen.

Die erstgenannte Forderung hat schon Castner aufgestellt. Er erkannte, daß, wenn die Badtemperatur den Schmelzpunkt des Hydroxyds um mehr als 20° übersteigt (also bei Ätznatron z. B. höher als 330° wird), die auch schon beim Schmelzpunkt vorhandene Aufnahmefähigkeit des geschmolzenen Hydroxyds für Sauerstoff und Natrium so groß wird, daß praktisch keine Zersetzung eintritt. Nach den Untersuchungen von G. von Hevesy<sup>1</sup> ist die Löslichkeit des Natriums im geschmolzenen Natriumhydroxyd nicht von der Menge des Metalls, sondern nur von der Höhe der Temperatur abhängig<sup>2</sup>, so daß echte Lösungen vorliegen müssen. Die Löslichkeit wird durch Zusatz von Natriumhalogeniden zum Hydroxyd nicht beeinflusst. Sie allein erklärt aber nicht die starke Abnahme der Stromausbeute mit der Temperatur, namentlich nicht im Vergleich zu der viel geringern beim Kalium<sup>3</sup>. Während nämlich die Elektrolyse<sup>4</sup> von Natriumhydroxyd Hevesy<sup>5</sup> bei 315–340° eine Stromausbeute von 27%, bei 360–390° aber keine mehr gab, lieferte die von Kaliumhydroxyd bei 320–340° 55% und bei 350–390° noch 34%. Diese großen Unterschiede bei den beiden Metallen werden nur erklärlich, wenn man die Einwanderungsgeschwindigkeit der Metalle in die Schmelze mit berücksichtigt. Diese steigt bei Natrium von 0,2% bei 340° auf 5,5% bei 400°, während sie bei Kalium auch bei noch höherer Temperatur unter 0,5% bleibt. In umgekehrter Weise werden die Dampfspannungen der Metalle wirksam sein. Für diese ermittelte L. Hackspill<sup>6</sup> folgende Werte:

<sup>1</sup> Dissertation, Freiburg; Z. f. Elektrochem. 1909, Bd. 15, S. 513.

<sup>2</sup> Die Deutung der Feststellungen, daß die Löslichkeit von Natrium in reinem geschmolzenem Hydroxyd über 480° (also bei Temperaturen, die für die Darstellung des Metalls nicht in Betracht kommen) abnimmt (von 25,3 auf 6,9% bei 800°), als Sättigungskonzentrationen hält B. Neumann (Z. f. angew. Chem. 1914, Bd. 27, S. 199) für verfehlt, dabei diesen Temperaturen das Metall chemisch auf sein Hydroxyd wirkt.

<sup>3</sup> Dieses ist allerdings (a. a. O. S. 534) auch weniger löslich in seinem geschmolzenen Hydroxyd als das Natrium in dem seinigen, nämlich zu 7,8–8,9% bei 480°, 0,5–1,3% bei 700°.

<sup>4</sup> mit einer Eisenkathode, die zur Fernhaltung des Luftsauerstoffs in einen Magnesitliegel eingekapselt ist; in kleinem Maßstabe.

<sup>5</sup> a. a. O. S. 534.

<sup>6</sup> Compt. rend. Acad. sci. 1912, Bd. 154, S. 877.

<sup>1</sup> Über die Vorjahre ist in meinen frühern Aufsätzen berichtet worden: s. Glückauf 1905, S. 755; 1906, S. 1557; 1909, S. 1549.

Natrium	350° 0,08	355° 0,12	390° 0,21	397° 0,26	
Kalium	264° 0,1	331° 1,15	360° 2,13	400° 4,61	
Rubidium	250° 0,06	292° 0,98	305° 1,46	340° 3,29	367° 6,14
Caesium	230° 0,2	272° 0,99	308° 2,58	350° 6,72	397° 15,88

Bei zu hoher Temperatur konnten B. Neumann und S. Giertsen<sup>1</sup> kein Zusammenlaufen der Natriumtröpfchen erzielen. Sie vereinigten sich erst zu Kugeln, wenn die Schmelze dickflüssig wurde.

Zu den physikalischen Mißständen bei höherer Badtemperatur treten chemische Einwirkungen. Bei 400° kann zwar, wie M. Le Blanc und J. Brode<sup>2</sup> gezeigt haben, Natrium neben seinem Hydroxyd bestehen. Aber schon bei 450° beginnt nach den Untersuchungen von M. Le Blanc und L. Bergmann<sup>3</sup> die chemische Einwirkung<sup>4</sup>, wenn auch eine Verflüchtigung von Natrium selbst bei 550–585° nicht eintritt. Es zeigt sich Wasserstoffentwicklung, die sich bei 550° verstärkt. Wird der Strom sehr stark, so kann nach Le Blanc und Brode der Sauerstoff an der Anode vollständig durch das Natrium gebunden werden. Neben Oxyd entsteht Natriumperoxyd, das sich in dem Bade leicht löst und dann auch die Kathode depolarisiert.

Nach allem fordert B. Neumann<sup>5</sup> bei der Elektrolyse des Natriumhydroxyds eine Temperatur unter 350° oder, im Verein mit E. Bergve<sup>6</sup>, eine von 335°. Vorteilhaft für die Ausbeute ist es, den Schmelzpunkt des Bades durch Zusätze<sup>7</sup> herabzudrücken. O. R. von Wartburg<sup>8</sup> meint, es wäre am vorteilhaftesten, die Schmelze erst zu elektrolysieren, nachdem sie bis zur beginnenden Erstarrung abgekühlt worden ist. Dann könne man ohne Schaden eine sonst wegen der starken Temperatursteigerung unbenutzbare hohe Kathodenstromdichte verwenden, die bessere Ausbeuten als eine niedrige liefert. Denn mit dem Wachsen der Kathodenstromdichte wird die Zahl der Berührungspunkte des abgeschiedenen Natriums mit der Schmelze verringert, weil die schnell entstehenden kleinen Metalltropfen sich sofort zu größeren vereinigen können. Leider ist bei der tiefen Temperatur nur ein kurzes Arbeiten möglich.

Ist durch übermäßige Steigerung der Temperatur des Bades die Ausbeute an Natrium sehr stark gesunken, so will sie E. Marguet<sup>9</sup> durch Abkühlung von außen oder innen wieder heben.

Ein wirtschaftliches Arbeiten bei höherer Temperatur will R. J. MacNitt<sup>10</sup> dadurch ermöglichen, daß er den Siedepunkt des Alkalimetalls durch Druck hinaufsetzt. Der Druck kann auf verschiedene Weise erzielt werden. Beispielsweise wird die Elektrolysezelle an den Boden der Vorrichtung verlegt, so daß eine hohe Schmelzschicht

auf ihr lastet; oder man setzt den Kathodenraum durch ein chemisch nicht wirksames Gas unter Druck und erzeugt im Anodenraum durch Drosselung der hier entwickelten Gase einen entsprechenden Gegendruck.

Der zweite Hauptpunkt für ein möglichst verlustloses Arbeiten ist die Wasserfreiheit des Elektrolyten. Die in gereinigtem Ätznatron noch vorhandene geringe Menge Wasser (etwa 2,5%) entweicht nun nach Le Blanc und Bergmann schon bei 400° in wenigen Stunden vollständig. Man wird auch zur Beschleunigung der Entwässerung die Temperatur beträchtlich steigern können, da selbst bei 700° NaOH sich weder verflüchtigt noch in NaO und H<sub>2</sub>O dissoziiert. Kann man nicht so hoch gehen, so muß man elektrische Energie verschwenden, wenn man nicht zu lange Zeit gebrauchen will. Dementsprechend entwässern (wie es meist auch in der Technik geschieht) Neumann und Giertsen<sup>1</sup> dadurch, daß sie, ohne die Glocke über die Kathode zu setzen, mit 150 Amp<sup>2</sup> Natrium erzeugen, das sofort das Wasser zersetzt. Bei 200 Amp schwimmt überschüssiges Natrium an der Oberfläche der Schmelze und verbrennt zu Oxyd und Peroxyd, die mit dem Wasser im Bade ebenfalls Hydroxyd liefern. Die Entwässerung ist beendet, wenn das Aufschäumen an der Kathode schwächer wird, die Wasserstoffentwicklung aufhört, die Spannung, die bis dahin gestiegen war, unverändert bleibt und, falls die Schmelze schon mehrfach gebraucht worden ist und dabei viel Eisen aufgenommen hat, die rote Färbung und Trübung einer schwach grünen Farbe und ziemlich starker Aufhellung Platz machen. In der Regel erfordern 16 kg Ätznatron  $\frac{1}{4}$  st zur Entwässerung.

Ähnlich arbeitet von Wartburg<sup>3</sup>, der im Anfang der Elektrolyse an der Oberfläche der Schmelze eine hohe Anodenstromdichte verwendet. Erst nach der Entwässerung wird die Temperatur herabgesetzt.

Aber auch vollständig entwässertes Hydroxyd wird, sobald die eigentliche Elektrolyse beginnt, wieder wasserhaltig. Denn eine Zersetzung von wasserfreiem NaOH in Na', O'' und H' läßt sich, wie J. F. Sacher<sup>4</sup> sowie Le Blanc und Brode<sup>5</sup> gezeigt haben, nicht erzielen. Vielmehr wird anodisch immer OH' entladen. Es muß sich also aus (OH)<sub>2</sub> neben O auch H<sub>2</sub>O bilden, und zwar 1 Mol. auf 2 At. Na, die an der Kathode frei gemacht werden. Das 1 Mol. H<sub>2</sub>O verbraucht aber wieder 1 At. Na, so daß, wenn das anodisch entstehende Wasser nicht gänzlich oder teilweise beseitigt oder an der Reaktion mit dem Natrium gehindert wird, die Stromausbeute höchstens 50% betragen kann. Tatsächlich rechnet man im Betrieb mit 30–40%. Die Verluste sind namentlich bei höherer Badtemperatur groß und von Explosionen begleitet<sup>6</sup>.

Zur Erforschung der Vorgänge im Gasraum über der Schmelze hat von Wartburg<sup>7</sup> geschmolzenes Natriumhydroxyd im stark luftverdünnten Raum elektrolysiert. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen liefern<sup>8</sup> folgendes

<sup>1</sup> Z. f. angew. Chem. 1914, Bd. 27, S. 66.

<sup>2</sup> Z. f. Elektrochem. 1902, Bd. 8, S. 697 und 717.

<sup>3</sup> Ber. D. chem. Ges. 1909, Bd. 42, S. 4728.

<sup>4</sup> Solche tritt über 100° auch durch Eisen und Nickel ein.

<sup>5</sup> Z. f. angew. Chem. 1914, Bd. 27, S. 200.

<sup>6</sup> Z. f. Elektrochem. 1915, Bd. 21, S. 151.

<sup>7</sup> z. B. Soda, vgl. spätere Ausführungen.

<sup>8</sup> Über die elektrolytische Darstellung von metallischem Natrium.

Dissertation München (Techn. Hochschule) 1912, S. 22.

<sup>9</sup> Franz. P. 467 991 vom 9. April 1913; Chem.-Ztg. 1915, Bd. 39.

Repert. S. 79.

<sup>10</sup> D. R. P. 281 951 vom 13. Dez. 1913; Franz. P. 466 205 vom 15. Dez. 1913.

<sup>1</sup> a. a. O. S. 67.

<sup>2</sup> in ihrer weiter unten beschriebenen Vorrichtung mit etwa 150 qcm Kathodenfläche.

<sup>3</sup> Dissert. S. 16.

<sup>4</sup> Z. f. anorg. Chem. 1901, Bd. 28, S. 385.

<sup>5</sup> a. a. O. S. 732.

<sup>6</sup> vgl. a. Le Blanc und Brode, a. a. O. S. 727.

<sup>7</sup> Dissert. S. 44.

<sup>8</sup> Dissert. S. 62.

Bild: Sinkt die Temperatur bei der Elektrolyse von 500° ab, so nimmt die Gasentwicklung ständig zu, bis sie etwa das Fünffache des Anfangswertes erreicht hat. Gleichzeitig sinkt der Gehalt der Gase an Wasserstoff und steigt der an Sauerstoff. Von 435° ab wird die entwickelte Gasmenge kleiner, bis 415° in verstärktem Maße. Bei 410° sinkt der Druck von selbst auf 58 mm, bleibt auf dieser Höhe und ergänzt sich zu ihr wieder, nachdem Gas abgesaugt worden ist. Der Gleichgewichtsdruck nimmt (unabhängig von der Stromstärke) bis 380° ab<sup>1</sup> (auf 10–8 mm). Bei 350° würde er (ebenso wie bei 435°), falls er vorhanden ist, über 60 mm betragen. An beiden Grenzen der Gleichgewichtsdrücke enthält das abgesaugte Gas etwa 1 Vol. Wasserstoff auf 2 Vol. Sauerstoff. Fällt die Temperatur von 350° an bis zum Schmelzpunkt, so nimmt die Stärke der Gasentwicklung beträchtlich zu. Gleichfalls steigt der Sauerstoffgehalt bis 98,1% bei 330°, wohl weil überschüssig vorhandenes Natriumoxyd das entstehende Wasser bindet, ehe es mit Natrium weiter reagieren kann.

Beginnt die Elektrolyse bei 310°, so reagieren<sup>2</sup> die Anodenerzeugnisse Sauerstoff und Wasser wieder mit dem an der Kathode abgeschiedenen Natrium. Die<sup>3</sup> wird dadurch befördert, daß bei dieser niedrigen Temperatur die Schmelze etwas Wasser löst. Ist die Kathodenstromdichte hoch genug, so überwiegt die Metallabscheidung. Bei steigender Temperatur geht mit sehr schnell abnehmender Löslichkeit des Wassers in der Schmelze die Wasserstoffentwicklung zurück und die Oxydation des Natriums wird beschleunigt. Reichert sich dadurch die Schmelze an Natriumoxyd an, so wird Wasser sogleich unter Hydroxydbildung gebunden. Über 350° entsteht als Zwischenprodukt durch unmittelbare Einwirkung von Sauerstoff auf Natrium das Peroxyd, das durch Natrium zu Oxyd oder durch Wasserstoff zu Hydroxyd reduziert werden kann. Mit dieser Annahme steht die Beobachtung in Einklang, daß Wasserstoff erheblich langsamer als Sauerstoff verbraucht wird. Bei Temperaturen bis 410° verläuft das Verfahren im Kreise, indem die Oxydation bei einer bestimmten Sauerstoffkonzentration und einer bestimmten Natriummenge ebenso schnell erfolgt wie die Bildung des Natriums an der Kathode. Wird durch Absaugen die Sauerstoffkonzentration verringert, so muß ein kleiner Überschuß an Natrium entstehen, der zum Teil mit Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoff reagieren kann. Ist der Natriumüberschuß verbraucht und der Wasserstoffüberschuß durch Natriumperoxyd entzogen, so tritt, wenn nicht weiter abgesaugt wird, der frühere Zustand wieder ein.

Zwei Wege, auf denen man versuchen kann, an der Anode gebildete Wasser unschädlich zu machen, haben schon Le Blanc und Brode<sup>3</sup> gewiesen: die Erzeugung eines durch Kühlung der Schmelze zwischen Kathode und Anode gebildeten Diaphragmas oder das Durchleiten eines trocknen, kohlen säurefreien Luftstromes durch die Anodenschmelze.

<sup>1</sup> Bei dieser Temperatur scheint Natrium auf Natriumhydroxyd unter Wasserstoffentwicklung zu reagieren.

<sup>2</sup> Dissert. S. 64.

<sup>3</sup> a. a. O. S. 728.

Den ersten Weg hat der Österreichische Verein für Chemische und Metallurgische Produktion<sup>1</sup> beschritten. Die Scheidewand aus erstarrter Schmelze so ll tiefer als die Elektroden in das Bad tauchen. Die in Form eines Eisenringes dicht unter der Oberfläche des geschmolzenen Alkalihydroxyds angeordnete Kathode, die rechteckigen Querschnitt hat und nach unten kegelförmig verjüngt ist, wird von dem Anodenring konzentrisch umgeben. Zwischen beiden Ringen, aber zweckmäßig näher an der Kathode als an der Anode, liegt ein von Luft durchströmter Kühlring. Dieser bedeckt sich mit einer Schicht von erstarrtem Hydroxyd, die sich vorteilhaft bis zur Kathode fortsetzt, so daß als wirksame Kathodenfläche nur die Innenwandung des Kathodenringes übrig bleibt. Die Schicht von erstarrter Schmelze ragt einige Zentimeter tiefer in den Elektrolyten als die Elektroden, so daß die wasserhaltig gewordene Schmelze nicht zur Kathode gelangen kann, in der das Alkalimetall infolgedessen ohne Verlust bis zum Ausschöpfen anzusammeln ist. Im Anodenraum wird die Wasserabgabe des Alkalihydroxyds durch eine möglichst große Oberfläche erleichtert.

Von einem ähnlichen Gesichtspunkt gehen G. O. Seward und F. von Kugelgen<sup>2</sup> aus. Sie kühlen bei Vorrichtungen, die eine glockenförmige Kathode besitzen, deren untern Teil, so daß eine Salzkruste als Scheidewand<sup>3</sup> zwischen dem ausgeschiedenen Natrium und der die Kathode umgebenden Anode entsteht. Auch unter dem Zellenboden werden Kühlräume angebracht.

Das zweite Mittel zur Beseitigung oder Verminderung der Wassermenge an der Anode, einen Luftstrom über oder durch den Elektrolyten im Anodenraum zu leiten, hat sich vor mehr als 10 Jahren Ewan schützen<sup>4</sup> lassen. Neumann und Giertsen ziehen es, wie weiter unten<sup>5</sup> näher beschrieben werden wird, vor, in dem auf einfache Weise um die Anode abgegrenzten Raum das Wasser durch Erhöhung der Anodenstromdichte zu verdampfen.

Eine wirksame Abhilfe der Mißstände an der Anode dürfte auch der Vorschlag der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>6</sup> schaffen, an jener wasserfreies Alkalihydroxyd zuzuführen, durch dieses das wasserhaltige zu verdrängen und letzteres außerhalb der Vorrichtung zu entwässern. Zur Ausführung des Verfahrens kann eine Zelle benutzt werden, die eine nur wenig in den Elektrolyten tauchende Scheidewand oder mehrere solcher Wände oben in zwei oder mehrere Räume teilen, und bei der die unter die Wände herabreichenden Elektroden außerdem durch ein Drahtnetz voneinander geschieden sein können. Der Schmelzkessel hat zwei Stützen. Der eine an der Kathodenseite führt das entwässerte Alkalihydroxyd zu, der andere an der Anodenseite das wasserhaltig gewordene ab. Durch die Zelle geht also ein Alkalistrom von der Kathode

<sup>1</sup> D. R. P. 267 897 vom 23. Jan. 1912.

<sup>2</sup> Amer. P. 1 007 897 vom 23. April 1906. Eine Abbildung bringt z. B. Z. f. Elektrochem. 1912, Bd. 18, S. 117.

<sup>3</sup> Über die Abgrenzung des Anodenraumes durch eine Scheidewand s. a. die Einrichtungen der Virginia Laboratory Co. und des Elektrizitätswerks Lonza bei den Einrichtungen zur Elektrolyse, S. 442/3.

<sup>4</sup> s. Glückauf 1905, S. 756. Die Angabe von Neumann (a. a. O. S. 200), daß Le Blanc und Brode mit diesem Mittel keinen Erfolg gehabt hätten, deckt sich nicht mit der angeführten Veröffentlichung dieser Fachmänner.

<sup>5</sup> s. S. 441.

<sup>6</sup> D. R. P. 284 742 vom 6. Jan. 1914.

zur Anode, so daß das Wasser in entgegengesetzter Richtung nicht übertreten kann. Die Strömung darf natürlich nicht so stark sein, daß sie die von der Kathode aufsteigenden Metalltröpfchen mit sich reißt. Sie müssen vielmehr im Kathodenraum auf der Oberfläche der Schmelze zusammenfließen können. Von dort fließt das Metall entweder ununterbrochen ab oder wird ausgeschöpft. Das frische wasserfreie Ätzalkali kann auch durch einen Stutzen am Boden zugeführt und ein Ablauf sowohl an der Anoden- als auch an der Kathodenseite angebracht werden.

Entfernt man das Natrium schnell aus der Schmelze, so muß die Ausbeute steigen. Das in kathodischen Drahtnetzzyklindern angesammelte abzusaugen, stößt indessen nach von Wartburg<sup>1</sup> auf erhebliche technische Schwierigkeiten. Auch gelang es ihm nicht, das Metall in dem Maße, wie es entstand, ablaufen zu lassen, weil in das Rohr auch Schmelze drang, die erstarrte.

### Die Einrichtungen zur Elektrolyse.

Die in der Technik angewendeten Apparate, die sich an die Einrichtung von H. Y. Castner<sup>2</sup> anlehnen, liefern nach B. Neumann und S. Giertsen<sup>3</sup> hauptsächlich deshalb niedrige Stromausbeuten (30–40%), weil sie nicht die Entfernung des sich bei der Entladung der Hydroxylionen bildenden Wassers von der Anode ermöglichen, zumal, wenn die Elektroden zu wenig voneinander entfernt sind. Der von H. Becker<sup>4</sup> vorgeschlagene umgekehrt trichterförmige Sammelbehälter für das Natrium, der über die Kathode gehängt wird, bewährt sich nicht. Vielmehr erhält man<sup>5</sup> heftige Explosionen, weil Schmelze und Natrium in den Anodenraum gedrückt werden.

Die in Abb. 1 dargestellte Vorrichtung, die Neumann und Giertsen<sup>6</sup> für ihre Versuche verwendet haben und deren Ausmessungen sich in genügender Weise den in der Technik benutzten nähern<sup>7</sup>, lehnt sich an die Castnersche an. Sie besteht aus einem gußeisernen Schmelzkessel von 31,5 cm Durchmesser (29,5 cm innen) und (bis zum Flansch) 37 cm Höhe, der mit Asbest umhüllt ist. Von ihm durch einen Asbestschiefferring isoliert ist die Anode, die aus einem genieteten, 26½ cm weiten und 7½ cm hohen Kranz von Nickelblech besteht und 1 cm tief in die Schmelze taucht, aber mehr oder weniger tief in sie eingesenkt werden kann. Sie hat überall 13 cm Abstand von der Kathode. Als solche dient am besten ein Kupferkegel von 3½ cm oberm, 5 cm unterm Durchmesser und 8 cm Höhe, dessen wirksame Oberfläche durch Längsrillen auf 156 qcm gebracht ist. Dieser Kopf, der oben 6 cm vom obern Kesselrand entfernt ist, sitzt auf einem Eisenrohr, in das zur Kühlung Wasser eingeführt wird. Das Rohr platzt aber leicht wegen des großen Unterschiedes zwischen Außen- und Innentemperatur. Außer-

dem bildet sich an der Verschraubungsstelle ein örtliches galvanisches Element, in dem Eisen Anode ist, so daß das Rohr in verhältnismäßig kurzer Zeit durchgefressen wird. Dann dringt Kühlwasser in die Schmelze, die 1–2 cm über der Kathode steht, und führt zu Explosionen. Besser ersetzt man deshalb das Eisenrohr durch eine volle Kupferstange. Dies ist angängig, weil bei einiger Übung die Kühlung gut entbehrt werden kann. Über der Kathode ist isoliert die 7 cm weite und 11,5 cm hohe Sammelglocke für das Natrium befestigt, von der ein 10 cm langer Nickeldrahtzylinder herabhängt, der als eine Art Diaphragma zwischen Kathode und Anode wirkt. Ein um den Hals der Glocke gelegter federnder Stahlring hält sie in jeder Höhenlage fest.

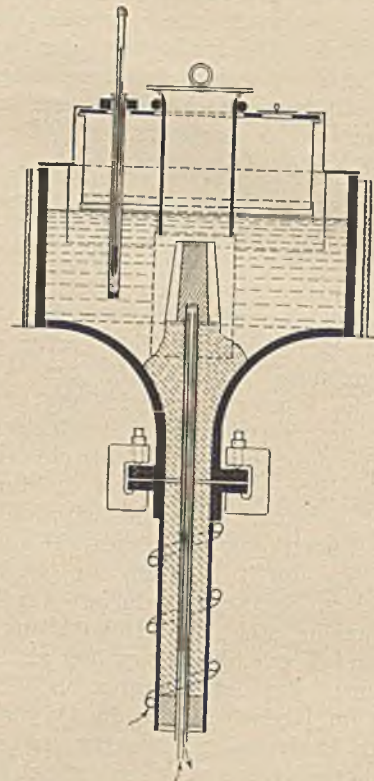


Abb. 1. Gefäß von Neumann und Giertsen zur Elektrolyse geschmolzenen Ätznatrons.

Die Glocke geht durch die mittlere Öffnung eines Deckels, der einen kleinern Durchmesser als der Schmelzkessel, nämlich 23,5 cm, hat und auf dessen Rand durch drei angenietete Eisenblechstreifen isoliert aufliegt. Er besteht aus zwei dünnen Eisenblechen mit Asbestzwischenlage. Außer dem Ausschnitt für die Glocke hat er zwei Löcher für Thermometer, die in den Anoden- und in den Kathodenraum reichen, und eine rechteckige, gewöhnlich mit einem Eisenblech bedeckte Öffnung, die zum Einhängen und Warmhalten des Löffels, mit dem das Natrium ausgeschöpft wird, hauptsächlich aber als Explosionsventil dient. An der untern Kante des Deckelrandes ist ein Ring aus Nickelblech angenietet, dessen unterste Kante bei aufgelegtem Deckel noch 5 mm über der Schmelze bleibt. So kann der Nickelring nicht als Zwischenleiter wirksam werden.

<sup>1</sup> Dissert. S. 19.

<sup>2</sup> Engl. P. 13 356 und D. R. P. 58 121 vom 25. Aug. 1890.

<sup>3</sup> Z. f. angew. Chem. 1914, Bd. 27, S. 66 und 70.

<sup>4</sup> D. R. P. 101 955 vom 21. Jan. 1899.

<sup>5</sup> a. a. O. S. 66.

<sup>6</sup> a. a. O. S. 67. Einige Angaben auch nach B. Neumann,

Z. f. angew. Chem. 1914, Bd. 27, S. 195.

<sup>7</sup> Sie taßt, bis 5 cm unter dem Rande gefüllt, 16 kg Ätznatron, während die im Betrieb verwendeten Vorrichtungen bis 70 kg aufnehmen.

Andererseits verdeckt der bei der Elektrolyse auftretende Schaum bald den schmalen Spalt und schließt so den innern Raum des Schmelzkessels in sich ab. Macht man durch Hochziehen des Anodenkranzes die Anodenstromdichte sehr groß (5 Amp/qcm), so wird die Schmelze im Außenring sehr heiß, so daß ein größerer Teil des an der Anode entstandenen Wassers von dem Gase mit fortgeführt wird. Der untere stielartige Ofenteil wird vom Anfang des Einschmelzens an bis zum Schluß der Elektrolyse von außen mit Wasser berieselt.

Bei der Vorrichtung von Castner versieht die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rößler<sup>1</sup> die Vorlage mit einem Mantel aus chlorbeständigem Stoff.

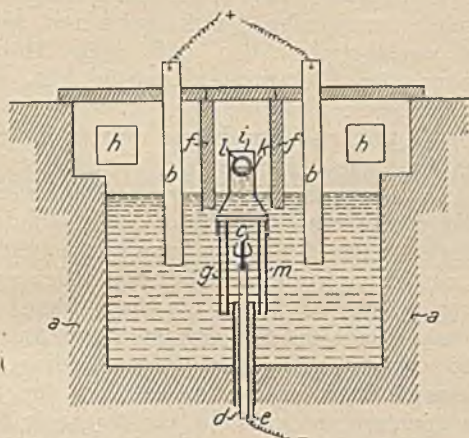


Abb. 2. Rechteckig gestaltete Vorrichtung der Gesellschaft für chemische Industrie Basel zur Elektrolyse geschmolzener Alkalichloride.

Die Gesellschaft für chemische Industrie Basel<sup>2</sup> hat an den bis 1909 vorgeschlagenen Vorrichtungen für die Gewinnung der Alkalimetalle auszusetzen, daß einfache Diaphragmen im allgemeinen der Einwirkung des Metalls von der einen und der gleichzeitigen des Chlors von der andern Seite nicht widerstehen, während doppelte Diaphragmen mit Widerstandsfähigkeit gegen das Metall auf der einen und gegen Chlor auf der andern Seite entweder von Anfang an Leiter erster Klasse sind oder durch die hohe Temperatur bei der Elektrolyse Leiter zweiter Klasse werden, so daß entweder die trennenden Wände nach einiger Zeit durch das Alkalimetall kurz geschlossen werden oder sich als doppelte Elektroden in den Stromkreis schalten und dadurch schnell zerstört werden. Gekühlte Zwischenwände haben sich auf die Dauer auch nicht bewährt. Diese Mißstände lassen sich vermeiden, wenn die Abscheidung des Metalls an den Teilen in der Nähe der Kathode verhindert wird, und wenn man die Trennwände für die Stromlinien durchlässig macht, ohne daß beim Stromdurchgang Jonenentladung stattfinden kann, oder sie so anordnet, daß sie an den Stellen, wo eine Durchbildung als Diaphragma nicht zugänglich ist, von

den Stromlinien überhaupt nicht getroffen werden. In dem rechteckigen mit Schamotte ausgemauerten Ofen *a* der Abb. 2 mit den Anoden *b* und der von unten eingeführten Kathode *c*, deren Zuleitungen *d* von Magnesithülsen *e* umschlossen sind, tauchen die gegen Chlor beständigen Scheidewände *f* nur wenige Zentimeter in die Schmelze oder sind, wenn sie weiter nach unten geführt werden, in der Schmelze durchlöchert. Ebenso gestaltet oder aus Drahtnetzen oder klapppladenförmigen Blechen zusammengesetzt sind die weitem von der Kathode isolierten, gegen Natrium beständigen Trennwände *g*. Sie verhindern, daß die lebhaft bewegte Schmelze durch Konvektionsströme mit dem Chlor,

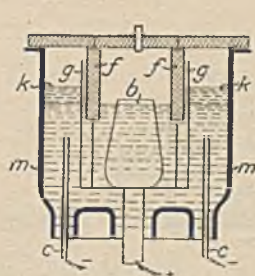


Abb. 3.

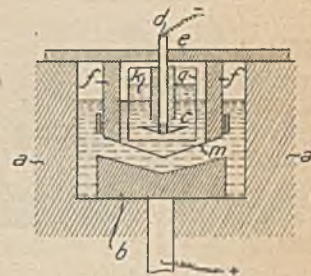


Abb. 4.

Abb. 3 und 4. Runde Ausführungsformen der Vorrichtung der Gesellschaft für chemische Industrie Basel zur Elektrolyse geschmolzener Alkalichloride.

das durch Öffnungen *h* abgeführt wird, zum Natrium gelangen kann. Das aufsteigende Natrium wird unter der Glocke *i* aufgefangen, über der Salzschnmelze in einer einige Zentimeter dicken Schicht *k* angesammelt und durch das Rohr *l* abgeleitet. Da es nicht in leitender Berührung mit der Kathode steht, kann es diese mit den umgebenden Teilen der Vorrichtung nicht kurzschließen, so daß auch die Ausscheidung von Metall an unerwünschter Stelle ausgeschlossen ist. Außer *g* können isoliert noch weitere Drahtnetze angebracht werden, von denen Abb. 2 eins bei *m* zeigt. Dadurch wird die Stromausbeute erhöht. Wählt man statt des rechteckigen Ofenquerschnitts einen kreisförmigen, so erhalten Elektroden und Scheidewände die Form konzentrischer Zylinder. Ihre Lage gegeneinander kann auch die in den Abb. 3 und 4 dargestellte werden. Eine Ausführung der Vorrichtung beim Einbringen der Kathode *c* von oben zeigt Abb. 4. Ihre Zuführung *d* muß dann bis etwa zu der Stelle, wo die Durchlöcherung von *g* beginnt, isoliert werden (durch *e*). Der Raum zwischen den Trennwänden *f* wird durch ein chlorbeständiges Gewebe (z. B. aus Asbest) *m* nach unten abgesperrt, so daß das Chlor seitlich entweichen muß. Vertauscht man bei sonst ähnlicher Bauart die Lage der Elektroden, so wird das Gewebe *m* wieder durch ein feinmaschiges Drahtnetz ersetzt.

Wenn bei Darstellung der Leichtmetalle auch durch Kühlung der Scheidewand eine sie isolierende und gegen den Angriff der Elektrolyseenerzeugnisse schützende feste Salzschnmelze auf ihr erhalten werden muß, so darf die Schicht doch nicht so stark werden, daß sie den

<sup>1</sup> Engl. P. 1933 vom 23. Jan. 1913.  
<sup>2</sup> D. R. P. 236 804 vom 23. Dez. 1909. Entsprechenden Inhalt hat das Amer. P. 1 012 470 vom 22. Aug. 1910 für E. Steinbusch.

ringförmigen Raum zwischen Scheidewand und Kathode verstopft. Um eine solche, auch nur teilweise Verstopfung zu verhindern, erhöht die Virginia Laboratory Company<sup>1</sup> Spannung und Stromdichte am oberen Teil der Kathode, so daß der Elektrolyt flüssig bleibt und ein schnelles Aufsteigen des Metalls in die Natriumkammer zuläßt. Das Natrium fließt in die hohle Kathode über und fällt durch sie frei in ein Gefäß hinunter. Ein aus Stahlplatten bestehender Kasten *a* (s. Abb. 5) ist an den Seiten und am Boden mit isolierendem, gegen Chlor und den Elektrolyten beständigem Stoff, *b* und *c*, (Schamotte, Asbestfasern, Zement) ausgekleidet. Gegen die Seitenisolation legt sich die aus Kohlen- oder Graphit

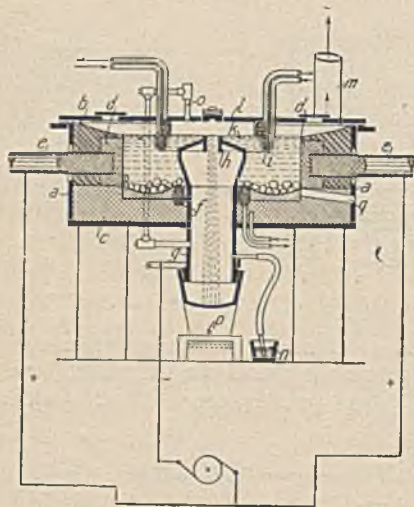


Abb. 5. Vorrichtung der Virginia Laboratory Co. zur elektrolytischen Darstellung von Leichtmetallen.

platten bestehende Anode *d*, die nicht über den Elektrolyten hinausragt und den Strom durch Graphitstifte *e* erhält. Durch den Gefäßboden tritt, unter Wasserkühlung durch das Schlangenrohr *f* dicht über der Bodenfüterung, die hohle Gußeisenkathode *g*. Ihr oberes Ende ragt über die Elektrolytoberfläche hinaus, ist ringsum ausgebaucht und hat in der mittlern Öffnung ein Mundstück *h*, durch das das Natrium überfließt. Um die Kathode legt sich die mit festem Salz überzogene Scheidewand *i*, die teilweise unter der Oberfläche des Elektrolyten bleibt. Sie besteht aus zwei getrennten Windungen nahtlosen Kupferrohrs, von denen jede mit Asbestschnur bekleidet ist. Ihr Abstand von der Kathode wird so gewählt, daß beispielsweise durch eine Stromdichte von 1,5 Amp auf 1 qdm der gesamten Eisen- und Natriumoberfläche *g* und *k* der Elektrolyt um die Kathode herum flüssig gehalten werden kann. Anoden- und Kathodenraum werden mit einer isolierten Eisenplatte *l* bedeckt. Sie wird durch die Luftkühlung und durch Kondensation von Salzdämpfen an der Unterseite vor dem Angriff durch Chlor geschützt. Dieses entweicht durch *m* unter schwachem Saugen. Damit bei gefülltem Mundstück *h* kein Saugen eintritt, steht der innere Kathodenraum

mit der Atmosphäre in Verbindung. Ein Petroleumverschluß *n* ist zwischengeschaltet. Andererseits ist der genannte Innenraum mit der Natriumkammer durch *o* verbunden. Der Elektrolyt schmilzt vorteilhaft bei 600°, während die Elektrolyse mit 3000 Amp und mehr bei 630–670° durchgeführt wird. Bei ihrem Beginn wird die Scheidewand durch wiederholtes Eintauchen mit Salz überzogen. Die Ausbeute an Natrium wird normal, sobald die Feuchtigkeit völlig ausgetrieben ist. Das Metall wird zeitweilig durch *p* abgezapft, während die Arbeitsöffnung *q* eine Erneuerung des Elektrolyten gestattet. Werden Natriumteilchen in der Salzkruste auf der Scheidewand eingeschlossen, so muß die Kruste abgeschmolzen werden. Eine neue wird dann nach Entfernung der Natriumbrücken durch Wechselstrom erzeugt. Flußmittel braucht erst nach längerer Arbeit nachgegeben zu werden. Das Verfahren soll wenig Aufsicht verlangen, außer daß man Höhe und Temperatur des Elektrolyten richtig hält und das Natrium zeitweise absticht.

Bei einer solchen Vorrichtung umgibt die Sodium Process Co.<sup>1</sup> die Kathode mit einem Metallmantel, der oben mit ihrem Eisenzyylinder metallisch verbunden, unten von ihm getrennt und isoliert ist. Auch der Raum zwischen den beiden Zylindern kann mit Asbestpackung gefüllt sein. Durch diese Anordnung sollen unvorteilhafte magnetische Einflüsse, die die Ströme von sehr hoher Ampèrezahl in den gewöhnlichen Natriumöfen ausüben, aufgehoben werden. Ist nämlich, wie bei ältern Anordnungen, der Stromlauf in der Kathode abwärts gerichtet, so entsteht ein magnetisches Feld, das bei Betrachtung von oben im Sinne des Uhrzeigers um die Kathode gerichtet ist. Durch seine Einwirkung auf den durch die Natriumschmelze auf dem Elektrolyten fließenden wagerechten Teil des Stromes wird das geschmolzene Metall aufwärts getrieben, während durch die auf den senkrecht verlaufenden Teil des Stromes das Natrium von der Kathode zurückgedrängt wird. Daher wird der Katolyt gehoben und teilweise von der Eisenkathode abgestoßen, so daß die obere Natriumschicht leicht durch die Entleerungsöffnung in der hohlen senkrechten Kathode abläuft, während es vorteilhaft ist, sie als Erweiterung der Eisenkathode zu bewahren und den Stromfluß hauptsächlich in dem oberen Teil des Elektrolyten zu halten. Legt man aber den Mantel um die Kathode, die dadurch lediglich Stromleiter wird, so werden alle Stromlinien, die nicht aufwärts in das geschmolzene Natrium gerichtet sind, vereinigt und durch den Mantel bis nahe an das oberste Ende der Kathode aufwärts gedrängt. Da so die Stromrichtung in der Kathode gegenüber den ältern Anordnungen umgekehrt ist, wird jetzt auch das magnetische Feld im umgekehrten Sinne wie der Uhrzeiger gerichtet. Es ist demnach bestrebt, das Natrium abwärts und nach der Kathode hin zu treiben. Zu dieser Wirkung kommt die weitere, daß der Strom, wie es erwünscht ist, nach dem oberen Ende der Kathode hin verdichtet wird.

Die Aktiengesellschaft Elektrizitätswerk Lonza<sup>2</sup> schließt den oben durch die Sammelkathode gebildeten

<sup>1</sup> D. R. P. 247 444 vom 10. Mai 1910; Österr. P. 56 173 vom 10. Mai 1910; vgl. a. Eng. Min. J. 1911, Bd. 92, S. 24.

<sup>2</sup> D. R. P. 268 727 vom 12. Mai 1912. Abbildungen bringt u. a. Z. f. Elektrochem. 1915, Bd. 21, S. 516.

<sup>3</sup> D. R. P. 268 280 vom 16. Febr. 1912.

Raum, aus dem eine Rinne das Alkalimetall entleert, von dem über den Anoden liegenden Chlorsammelraum ab durch eine Scheidewand aus isolierenden, feuerfesten und möglichst wenig sauern Stoffen, wie Zink- oder Koksretortenmasse, Zirkonerde oder Korund. Sie wird gegen die Kathode gedrückt, die sie beiderseitig überragt. Infolge der Ablenkung der den Elektrolyten flüssig erhaltenden Stromlinien kühlt sich die Schmelze in der Nähe der Scheidewand so weit ab, daß letztere an der Kathode durch die Schicht erstarrten Salzes haftet, die durch Kühlung verstärkt werden kann. Dieses Ankleben genügt, um den Austritt von Natrium aus den Fugen zu verhindern. Ist die Scheidewand bei fortgesetzter Elektrolyse unbrauchbar geworden, so

läßt sie sich ohne Stromunterbrechung oder sonstige Störung des Betriebes und ohne Beeinflussung der übrigen Ofenteile leicht dadurch auswechseln, daß durch Erhöhung der Stromstärke die erstarrte Masse genügend aufgeweicht wird. Die Auswechslung dauert nur Minuten, so daß Natrium weder aus der Sammelkathode verlorengeht noch verbrennt. Die Scheidewand haftet noch besser, wenn man ihre freien Enden oder einen Teil des Raumes zwischen ihnen und der Sammelkathode kühlt. Ein solcher Ofen für 1000 Amp, in dem in einem Monat 520 kg Natrium erzeugt wurden, benötigte nur einmalige Auswechslung der Scheidewand.

(Forts. f.)

## Die bisher vorliegenden wissenschaftlichen Ergebnisse der Steinkohlendestillation bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck<sup>1</sup>.

Von Dr. W. Gluud, Assistenten am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr).

Die bisher über die Vakuumdestillation der Steinkohle vorhandene wissenschaftliche Literatur ist in Anbetracht der ungeheuern technischen Bedeutung aller Fragen, die mit der Steinkohle zusammenhängen, eigentlich recht gering. Sie knüpft sich im wesentlichen an die beiden Namen R. V. Wheeler<sup>2</sup> und A. Pictet<sup>3</sup> und dürfte im allgemeinen bekannt sein. Die Arbeiten des einen sind in Cumberland, die des andern in der Westschweiz entstanden. Eine deutsche diese Frage behandelnde und mit den angeführten vergleichbare Arbeit ist mir nicht bekannt, ich bin jedoch überzeugt, daß die deutsche Technik auch auf diesem Gebiet reiche Kenntnisse besitzt, sie aber bisher aus begrifflichen Gründen der Allgemeinheit nicht zugänglich gemacht hat.

Das Ergebnis der Destillation der Kohle im Vakuum läßt sich in großen Zügen etwa folgendermaßen kennzeichnen. Man erhält dabei, ganz entsprechend der üblichen Verkokung, Gase, Teer und Koks. Das wichtigste Erzeugnis, der Teer, ist indessen dem gewöhnlichen Teer vollständig unähnlich. Gerade die typischen aromatischen Verbindungen fehlen dem Vakuumteer fast ganz. An ihre Stelle treten Naphthene, und zwar in so beträchtlicher Menge, daß dadurch der Vakuumteer dem ebenfalls Naphthene enthaltenden Petroleum einiger Fundstellen der Erde sehr viel näher steht als dem gewöhnlichen Teer. Trotzdem ist dieser Vakuumteer als die echte Vorstufe des gewöhnlichen Teers zu betrachten. Schaltet man nämlich die besondern

Bedingungen (niedrige Temperatur), bei der er entstanden ist, aus und unterwirft ihn den Entstehungsbedingungen des gewöhnlichen Teers, indem man ihn durch glühende Röhren destilliert, so erhält man ein Erzeugnis, das vollständig dem gewöhnlichen Teer entspricht und alle für diesen typischen Vertreter enthält. Der alten Berthelotschen Theorie, die das Azetylen für das Zustandekommen dieser Stoffe verantwortlich machte, wird damit der Boden entzogen.

Die Überlegung, auf Grund deren man versucht hat, die Steinkohle in Vakuum zu destillieren, beruht auf der Erkenntnis, daß die wahren Bausteine der Steinkohle in Wirklichkeit sehr viel empfindlichere Individuen sind, als man angenommen hatte, und daß das übliche Verfahren der Steinkohlendestillation für sie doch wohl ein zu gewaltsamer Prozeß ist. Der Vorgang bei der heutigen Steinkohlendestillation ist eigentlich keine Destillation im wahren Sinn des Wortes, sondern günstigstenfalls eine Kolonnendestillation oder noch richtiger eine Kolonnenpolymerisation durch glühende Röhren.

Man stelle sich den Vorgang, wie die in einem Brocken Kohle durch Erhitzung zur Destillation gebrachten Stoffe ihren Weg ins Freie und in die rettende kühle Vorlage finden, in allen Einzelheiten vor. Die Hitze geht von außen nach innen und, wie man weiß, verhältnismäßig recht langsam. Zunächst entweicht daher von der Oberfläche des Kohleteilchens alles, was sich nur irgendwie selbständig oder mit Hilfe seiner Zersetzungsprodukte verflüchtigen kann. Inzwischen werden die weiter nach dem Innern des Kohleteilchens gelegenen Stoffe, die noch keinen freien Weg nach außen haben, so weit erhitzt, daß sie durch ihre eigene Dampfspannung oder mit Hilfe ihrer Zersetzungsprodukte die hemmenden Wandungen sprengen und

<sup>1</sup> Vortrag, gehalten in der zweiten Chemiker-Sitzung am 17. April 1916 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr).

<sup>2</sup> Wheeler und Mitarbeiter: The distillation of coal in a vacuum. I, J. Chem. Soc. 1914, Bd. 104, S. 131; II, 1914, Bd. 105, S. 2562. Ferner: The composition of coal. J. Chem. Soc. 1914, Bd. 104, S. 140, s. a. die frühern Arbeiten, J. Chem. Soc. 1910, Bd. 97, S. 1917; 1911, Bd. 99, S. 649; 1913, Bd. 103, S. 1704 und 1715.

<sup>3</sup> Pictet und Mitarbeiter, Ber. D. chem. Ges. 1911, Bd. 44, S. 286; 1913, Bd. 46, S. 3342 (s. a. Glückauf 1914, S. 147); 1915, Bd. 48, S. 927; Chem.-Ztg. 1916, S. 211.

sich selbst einen Ausweg bahnen. Diese Druckerhitzung, der noch ein langdauernder Umlauf durch die überhitzten Zickzackgänge des außen schon Koks gewordenen Kohleteilchens folgt, bietet zweifellos für Polymerisation und Zersetzung die beste Gelegenheit.

Wären Naphthalin oder Benzol vorgebildet in der Kohle enthalten, so würden sie durch eine derartige Behandlung kaum beeinflusst werden; die hydroaromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die wohl in Wirklichkeit den größern Teil der Teerbildner der Kohle ausmachen, sind aber empfindlicher und erscheinen außerhalb des Kohleteilchens in stark veränderter Gestalt. Will man hier also Erzeugnisse erhalten, die wirklich als solche in der Kohle vorgebildet waren, so müßte man mit der Temperatur zunächst ganz erheblich heruntergehen. Da die Moleküle aber eine gewisse Dampfspannung brauchen, um sich ihren Weg ins Freie zu bahnen, so ist bei der Herabsetzung der Temperatur eine Grenze gegeben, und es bleibt nur die Möglichkeit, daß man den Außendruck herabsetzt, d. h. die Vakuumdestillation anwendet. Es hat sich gezeigt, daß auch hierbei Temperaturen von 350–450° als obere Grenze<sup>1</sup> erforderlich sind.

Darin spricht sich schon ein sehr erheblicher Fortschritt aus, und die Untersuchung des Vakuumteers hat ja auch bewiesen, daß man auf diese Weise im Teer Stoffe erhält, die den ursprünglich in der Kohle enthaltenen Körpern schon sehr wesentlich näher stehen. Solange man aber ohne derartige Temperaturen nicht auskommen kann, erscheint die Vakuumdestillation als ein für die Erforschung der Kohle sehr wenig glückliches Verfahren. Sie kann meiner Ansicht nach auf diesem Gebiet nur vorläufige Ergebnisse zeitigen. Denn mit Recht läßt sich gegen die erhaltenen Ergebnisse stets geltend machen, daß dadurch nur Zersetzungserzeugnisse ausgesondert werden, da die Zahl der organischen Verbindungen, bei denen Temperaturen von 350–450° keine tiefgreifende Zersetzung herbeiführen, doch recht beschränkt ist.

Ähnlich scheint Pictet den Wert der Vakuumdestillation einzuschätzen und arbeitet daher bei seinen Untersuchungen über den Vakuumteer nur Hand in Hand mit der Benzolextraktion. Das, was im Vakuumteer gefunden worden ist, wird im Benzolextrakt gesucht und umgekehrt. Erst wenn das im Vakuumteer gefundene auch im Benzolextrakt nachgewiesen ist, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß ein primäres und nicht ein sekundäres Erzeugnis aus der Steinkohle vorliegt.

Übrigens ist Pictet anscheinend bei seiner letzten größern Untersuchung, von der mir der vollständige Bericht allerdings bis jetzt nicht zugänglich war, wieder mehr vom Vakuumteer ab- und zur Benzolextraktion zurückgekommen<sup>2</sup>. Auch Wheeler scheint sich letzthin nicht mehr ausschließlich mit dem Vakuumteer beschäftigt zu haben.

Im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung ist daher auch, soweit sich neben den durch die Kriegsbedürfnisse gegebenen Tagesaufgaben Zeit und Ge-

legenheit zur wissenschaftlichen Bearbeitung des Kohleproblems geboten hat, der Weg der Vakuumdestillation bisher nicht eingeschlagen worden. Manche der bei der Vakuumdestillation gewonnenen Erkenntnisse fanden hier indessen Bestätigung, trotzdem man auf zwei ganz anders gearteten Wegen dem Problem der Kohle näherzukommen hofft. Im großen und ganzen scheint sich mir der allgemeine Eindruck in ähnlicher Form, wie ihn Wheeler gewonnen hat, zu bestätigen, nämlich, daß in der Kohle zwei grundverschiedene Stoffgruppen vorliegen. Einerseits handelt es sich um sehr hohe Polymerisations- oder Verkohlungerzeugnisse mit vielleicht hohem und höchstem Kohlenstoffgehalt, die allen Lösungsmitteln widerstehen und bei den Höchsttemperaturen des Vergasungsvorgangs wohl die großen Wasserstoffmengen liefern, andererseits um Reste von noch nicht soweit veränderten und hinaufpolymerisierten Stoffen, die die eigentlichen Teerbildner sind und bei der Vergasung dem Gase vorwiegend den Kohlenwasserstoffgehalt mitteilen. Die Teerbildner, die die übrige Masse der Kohle zu dem uns geläufigen gleichmäßigen, Kohle genannten Stoff verkitten, sind Körper, die meines Erachtens wohl größtenteils der chemischen Erforschung mit den heute bekannten Mitteln zugänglich sein dürften. Diese Gruppe läßt sich sogar mit Hilfe von Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur mit dem Ergebnis aussondern, daß damit die Kohle ihres innern Zusammenhangs beraubt wird und zerfällt. An diesen Stoffen dürfte auch die Selbstentzündlichkeit der Kohle hängen. Sie enthalten u. a. auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindungen von unverkennbarem Petroleumgeruch. Die wissenschaftlich und geologisch sehr wichtige Frage, ob gerade diese sich als dem Petroleum verwandt verratenden Stoffe auch für die optische Aktivität der Kohle verantwortlich zu machen sind, ließ sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden, weil bei der Kleinheit der Drehung zu leicht die Fehlergrenze gestreift wird.

Immerhin eröffnen sich hier im Hinblick auf die Petroleumtheorie Englers äußerst bemerkenswerte Aussichten, über deren Einzelheiten voraussichtlich nach dem Eintritt ruhigerer Zeiten, die wieder ein planmäßiges Arbeiten nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten gestatten, berichtet werden kann.

Daß man bei der Vakuumdestillation bzw. bei der Aufarbeitung des dabei erhaltenen Vakuumteers trotz der wenigen Arbeiten doch schon verhältnismäßig bedeutsame Ergebnisse gewonnen hat, ist wohl zum großen Teil der ausgezeichneten Kenntnis zu verdanken, die man von den Bestandteilen des gewöhnlichen Teers besitzt. Man hatte dadurch zahlreiche Anhaltspunkte, auf Grund deren sich ungefähr vermuten ließ, nach welchen Erzeugnissen man etwa zu suchen haben würde. Ganz außergewöhnlich dürftig stellen sich dagegen die Ergebnisse dar, die man bisher auf dem Gebiet der Extraktion der Kohle erzielt hat. Hier liegt eine Fülle von Arbeiten vor, aber so gut wie keine, außer denen von Pictet, hat irgendetwas Wesentliches geliefert. Günstigstenfalls sind amorphe schwarze oder braune Pulver beschrieben und Betrachtungen über eine höchst ungewisse Formel daran geknüpft worden. Insofern

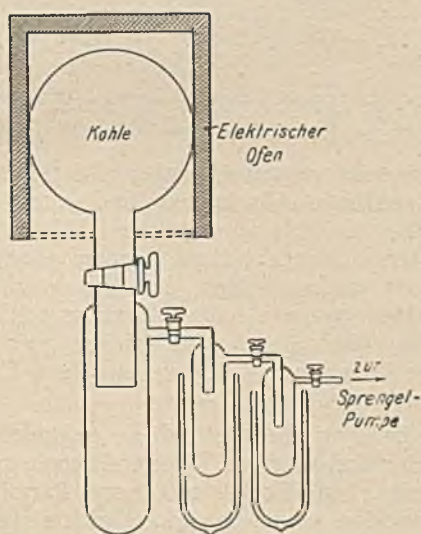
<sup>1</sup> Die jüngste Arbeit von Wheeler zeigt, daß man bei 550° bereits die gleichen Erzeugnisse erhält wie bei 450°, J. Chem. Soc. 1914, Bd. 105, S. 2582.

<sup>2</sup> s. Auszug in Chem.-Ztg. 1916, S. 211.



hat also in wissenschaftlicher Beziehung die Vakuumdestillation zweifellos wertvollere Ergebnisse geliefert, wenn man auch stets im Auge behalten muß, daß sie nicht ganz eindeutig sind. Die Frage, ob die durch die Vakuumbehandlung der Kohle erhaltenen Erzeugnisse in technischer Beziehung brauchbar sind, soll hier nicht berührt werden.

Die bereits genannten Arbeiten Wheelers und Pictets, die im Zusammenhang besprochen werden sollen, unterscheiden sich schon rein äußerlich sehr erheblich. Die erstern sind überaus sorgfältig ausgeführt, trotzdem aber in chemischer Beziehung weniger erfolgreich als die Pictets. Wheeler braucht fast ein Vierteljahr zur Herstellung seines Vakuumteers und pumpt die Kohle 8–14 Tage lang bei derselben Temperatur aus; Pictet ist in 5 Stunden mit der ganzen Operation fertig. Ob eine so lange Versuchsdauer, wie sie Wheeler anwendet, trotz aller Genauigkeit nicht Anlaß zu neuen Fehlerquellen gibt, mag dahingestellt bleiben.



Vorrichtung von Wheeler für die Vakuumdestillation von Steinkohle.

Die Vorrichtung, in der Wheeler seine Vakuumdestillation ausführt, ist aus der vorstehenden Abbildung ersichtlich. Sie besteht ganz aus Glas. Der Kolben, der die Kohle enthält (Jena-Glas), wird von außen durch einen elektrischen Ofen angeheizt. Dadurch, daß Wheeler diesen Kolben nach abwärts richtet, sichert er sich einen schnellen Abfluß allen Destillates und vermeidet nach Möglichkeit, daß die schwersten Dämpfe irgendwie einen Rückfluß erleiden und so neue Gelegenheit zur Polymerisation finden. Pictet saugt dagegen die Destillationserzeugnisse oben ab. Als Pumpe dient Wheeler eine selbsttätig wirkende Sprengel-Pumpe, die den Vorteil hat, daß man die abgesogenen Gase sammeln kann. Der Druck wird damit auch während der stärksten Gasentwicklung ständig unter 20 mm gehalten. Die Vorlagen sind einzeln abnehmbar und können daher auch während des Versuches jede für

sich ausgewechselt werden. Die beiden letzten Vorlagen vor der Pumpe werden mit flüssiger Luft oder mit Äther und fester Kohlensäure gekühlt. Bei der Untersuchung der entweichenden gasförmigen Erzeugnisse wurden von Wheeler etwa 200 g Kohle als feines Pulver benutzt. Wenn es auf die Gewinnung des Vakuumteers ankam, wurde die Kohle nur zu kleinen Brocken zerkleinert und  $1\frac{1}{4}$  kg davon verwandt. Der Fassungsraum des Kolbens war dementsprechend. Für den nachstehend beschriebenen Versuch wurde eine bituminöse Silkstonekohle verwendet, die vorher nicht getrocknet worden war. Im großen und ganzen wurden keine wichtigen Unterschiede im Verhalten von Kohlen verschiedener Herkunft beobachtet. Die Vorrichtung wurde zunächst leergepumpt, bis alle okkludierten Gase entfernt waren, was bei ungetrockneter Kohle mehrere Tage dauerte, dann wurde die Temperatur schrittweise um 50 oder 100° gesteigert und bei jeder Temperatur so lange gepumpt, bis alle Gase entwichen waren, was teilweise mehr als 14 Tage in Anspruch nahm. Die beobachteten Erscheinungen waren bei ungetrockneter Kohle folgende:

Bei 100°: Auf 100 g Kohle entwichen 34 ccm Gas mit etwa 7%  $\text{CO}_2$  und 85% Paraffinkohlenwasserstoffen.

Bei 200°: Auf 100 g Kohle entwichen 66 ccm Gas. Die Zusammensetzung war ungefähr die gleiche, und zwar rd. 9%  $\text{CO}_2$  und 81% Paraffinkohlenwasserstoffe. Durch Verflüssigung wurde hieraus ein Produkt abgeschieden, dessen Zahlenergebnis auf Butan schließen ließ.

Bei 270°: Hier begann die Zersetzung von schwefelhaltigen Verbindungen. Damit trat die Zusammensetzung der Gase in ein neues Stadium. Die bis 300° gesammelten Gase enthielten reichlich Schwefel,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = 35\%$ . Die Paraffinkohlenwasserstoffe gingen auf 19% zurück. Wasserstoff (13%), CO (10%) stellten sich in größerem Umfang ein, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe fingen an, in ungefähr gleicher Menge wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe aufzutreten. Die Gesamtmenge der Gase war aber noch gering, 59 ccm auf 100 g Kohle. Auch hier ließ sich durch Verflüssigung Butan abscheiden.

Über 300°: Offenbare Zersetzung trat im Innern der Kohle ein, die Gasentwicklung wurde lebhaft und steigerte sich rasch mit zunehmender Temperatur.

Bei 350°: Innerhalb 8 Tagen wurden 1000 ccm Gas aus 100 g Kohle abgepumpt.

Bei 400°: In 16 Tagen wurden 4000 ccm Gas aus 100 g Kohle abgepumpt. Die Zusammensetzung war wieder wesentlich anders, gesättigte Kohlenwasserstoffe rd. 50%, Wasserstoff 37%;  $\text{CO}_2$ , CO, ungesättigte Kohlenwasserstoffe usw. bildeten den Rest.

Höhere Temperaturen sind nicht untersucht worden, weil diese Grenze durch die Anwendung des Glasgefäßes gegeben war. Im ganzen wurden also rd. 5000 ccm Gas aus 100 g Kohle erhalten. Die Hauptmenge des

Gases oder richtiger vor allem des Wasserstoffs blieb also noch in der Kohle zurück.

Die kritische Temperatur, bei der sich die Hauptwasserstoffbildner zersetzen, liegt also auch im luftverdünnten Raum sicher nicht unter  $400^{\circ}$ .

Neben den gasförmigen Erzeugnissen wurden außer Wasser, das bei  $200^{\circ}$  anfängt, reichlich aufzutreten, aber bis  $450^{\circ}$  hin ein ständiges Destillationsprodukt bleibt, noch etwa  $6\frac{1}{2}\%$  Teer erhalten. Zur Teerbereitung wurden bituminöse Kohlen, und zwar eine schottische Kohle und Durhankohle verwandt, die 70 und 65% Koksrückstand und 87% Kohlenstoff aufwiesen.

Der Teer begann etwa von  $310^{\circ}$  ab aus der Kohle herauszudestillieren und sammelte sich größtenteils in der ersten Vorlage. Er stellte eine dünne, braune, angenehm riechende Flüssigkeit vom spezifischem Gewicht 0,999, das also kleiner als 1 war, dar. Das nebenher gebildete Wasser war sauer und enthielt freie Salzsäure neben Chlorammonium. Der Teer selbst destillierte etwa zur Hälfte unter  $300^{\circ}$ . Neben diesem Teer, der sich, wie erwähnt, in der ersten Vorlage absonderte, und neben den leichtflüchtigen Bestandteilen, die in den stark gekühlten Vorlagen zur Kondensation gebracht wurden, blieb erfahrungsgemäß ein Teil der flüchtigsten Erzeugnisse im Gase gelöst.

Die Produkte aus dem Gas wurden durch langsames Durchleiten des Gases durch einen mit Äther und fester Kohlensäure beschickten Kühler gewonnen. Die so erhaltenen flüchtigsten Öle vom spezifischen Gewicht 0,699 siedeten von  $35-125^{\circ}$  und dürften je zur Hälfte aus Olefinen sowie einer Mischung von Naphthenen und gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Benzol war nicht dabei, wie ausdrücklich festgestellt wurde.

Der Teer wurde zunächst in zwei Teile zerlegt und der bis  $200^{\circ}$  bei 30 mm übergelende Teil untersucht. Dieser wurde wie üblich aufgearbeitet, erst mit Alkali, dann mit Säure behandelt und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, worauf eine Analyse der einzelnen Fraktionen erfolgte. Dabei zeigte sich, daß fast alle Fraktionen bis  $300^{\circ}$  nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestanden. Durch Behandlung mit konzentrierter, dann mit schwachrauchender Schwefelsäure und zuletzt mit Nitriergemisch gingen alle diese Fraktionen etwa auf die Hälfte zurück; der unangegriffene Teil wurde über Natrium im Vakuum destilliert und ergab angenehm, petroleumartig riechende Flüssigkeiten. Die Analysenzahlen ließen darauf schließen, daß sie Naphthene der Formel  $C_n H_{2n}$  enthielten. Einzelne Individuen wurden nicht zur Abscheidung gebracht. Die die Phenole enthaltende alkalische Lösung wurde angesäuert, und die gewonnenen Phenole wurden unter stark vermindertem Druck destilliert und analysiert. Die Analysenzahlen ließen auf Kresole und Xylenole schließen. Der sichere Nachweis, daß Phenol selbst anwesend war, konnte nicht erbracht werden. In den höchstsiedenden Fraktionen konnte die Anwesenheit von Homologen des Naphthalins, besonders von Dimethylnaphthalin, mit Hilfe seines kristallisierten Pikrates wahrscheinlich gemacht werden. Naphthalin selbst konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus dem höchstsiedenden Bestandteil des Teers, der unter stark vermindertem Druck zwischen  $200$  und  $260^{\circ}$  übergang, wurde eine geringe Menge eines kristallisierten Paraffins ausgeschieden. Es ergab bei der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung Zahlen, die auf die Größenordnung  $C_{26}H_{54}$  und  $C_{27}H_{56}$  paßten. Ein anderer fester Stoff konnte daraus nicht zur Abscheidung gebracht werden, im besondern kein Anthrazen, das sich auch mit Chromsäure als Anthrachinon nicht nachweisen ließ.

Der Rückstand vom Teer nach Abdestillation dieser sämtlichen Erzeugnisse war ein weiches Pech vom spezifischen Gewicht 1,13, über das weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt werden.

Zusammenfassend läßt sich also der Vakuumteer folgendermaßen kennzeichnen.

Er enthält:

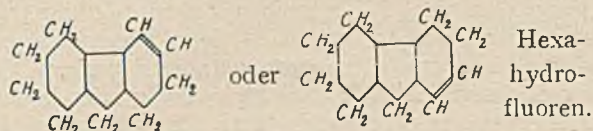
1. ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu 40–45 %;
2. Naphthene und flüssige Paraffine, die erstern überwiegend, im ganzen etwa 40 %;
3. 12–15 % Phenole, besonders Kresole und Xylenole;
4. aromatische Verbindungen, Homologe des Naphthalins, zu 7 %, Naphthalin selbst offenbar nicht;
5. eine geringe Menge von festen Paraffinen;
6. Pyridinbasen nur in sehr geringen Mengen.

Als abwesend vermutet werden also Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin, Anthrazen und auch Schwefelkohlenstoff sowie feste aromatische Kohlenwasserstoffe. Damit unterscheiden sich diese Ergebnisse sehr wesentlich von den nachstehenden, die Pictet erhalten hat. Wie ich schon erwähnte, haben allerdings beide Forscher unter recht verschiedenen Bedingungen gearbeitet. In chemischer Beziehung ist der wesentlichste Unterschied folgender:

Pictet hat basische Bestandteile gefunden, Wheeler nicht. Dafür sind aber von Wheeler Phenole in beträchtlicher Menge, Ammoniak und feste Paraffine nachgewiesen worden, von denen Pictet nichts sagt. Bis zu einem gewissen Grade wird für diesen recht beträchtlichen Mangel an Übereinstimmung wohl die Verschiedenheit der Kohle verantwortlich zu machen sein, es wäre daher wertvoll, wenn jeder die Kohle des andern in seiner Vorrichtung destillieren und sich überzeugen würde, ob die Verschiedenheit der Beobachtungen wirklich auf den verschiedenen Ausgangsstoff oder auf die verschiedene Arbeitsweise zurückzuführen ist.

Bei seinem ersten Versuch, die Steinkohle im Vakuum zu destillieren, hat sich Pictet mit einer ganz einfachen Vorrichtung beholfen. Ein eisernes Rohr, das in einem Verbrennungsofen lag und mit Mengen von je 250 g einer fetten Gaskohle aus dem Loiregebiet (Montrambert) beschickt war, wurde mit der Wasserstrahlpumpe luftleer gemacht. Bei der von 150 bis  $450^{\circ}$  getriebenen Destillation wurden  $3\frac{1}{2}\%$  Teer erhalten. Das gewonnene Destillat wurde bei gewöhnlichem Druck fraktioniert und aus der Fraktion  $255-285^{\circ}$  das besonders ins Auge gefaßte Hexahydrofluoren richtig gefunden. Bekanntlich hatte Pictet gerade dieses Erzeugnis vorher aus dem Benzolextrakt ausgeschieden und

identifiziert, so daß ihm sein Nachweis im Vakuumteer von besonderem Wert war.



In seiner zweiten, zusammen mit Bouvier veröffentlichten Arbeit hat Pictet genauere Angaben über die benutzte Vorrichtung und die erhaltenen Ergebnisse gemacht. Die Kohle, wiederum von Montrambert, wurde in nußgroßen Stücken in eine eiserne Retorte von etwa 10 l Inhalt eingefüllt, die mit einem Ableitungsröhr versehen war. An dieses schlossen sich ein Kühler und mit Kältemischung gekühlte Vorlagen; aus ihnen gelangten die Gase in drei Wasserstrahlpumpen, die den Druck in der Vorrichtung auf 15–17 mm erniedrigten. Je 2–5 kg Kohle wurden auf einmal verarbeitet, dabei war es noch möglich, auch während der Gasentwicklung den Druck nicht über 40 mm steigen zu lassen. Die Temperatur überschritt nicht 450°; die Dauer des Versuches betrug etwa 5 st.

Bei dieser Anordnung mußten Pictet natürlich die gasförmigen und leichtflüchtigen Erzeugnisse entgehen. Dieser Mangel wird durch die Wheelersche Arbeit sehr glücklich ergänzt. Pictet beobachtete aber immerhin, daß die abziehenden Gase dem Wasser einen an Butadien und Isopren erinnernden Geruch mitteilten.

Hier mag eingeschaltet werden, daß Staudinger aus Steinkohle auch Isopren und Butadien erhalten hat, allerdings nur in sehr bescheidenem Umfang, und zwar sowohl bei vermindertem als auch bei gewöhnlichem Druck. Bei letzterm zeigte sich, daß die Ausbeute höher als im Vakuum war, und zwar betrug sie aus je 100 g Kohle 0,22 g in dem einen, 0,15 g in dem andern Fall, wobei noch zu bemerken ist, daß diese Zahlen nur die Ausbeute an unreinem Tetrabromid darstellen. Man kann daher vermuten, daß hierbei wohl auch sekundäre Entstehung eine Rolle spielt, da sonst nicht verständlich wäre, warum die vorsichtiger Vakuumbehandlung geringere Ausbeuten ergeben sollte.

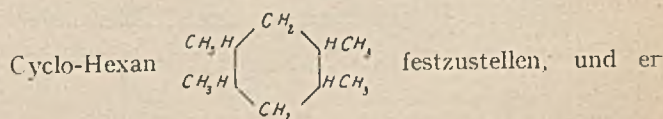
Die bei der Vakuumdestillation erhaltenen Erzeugnisse beschreibt Pictet der Reihe nach wie folgt.

Auf das Teerwasser des Vakuumteers entfielen 1,5% des verwendeten Gewichts der Kohle. Das Wasser war sauer und enthielt kein Ammoniak, auch nicht in Salzform (Unterschied gegenüber Wheeler).

Der bei der Vakuumdestillation verbleibende Koks war leichter brennbar und lockerer als der gewöhnliche Koks und erinnerte an den Petroleumkoks. Es muß jedoch ausdrücklich bemerkt werden, daß er noch nicht erschöpft war, sondern beim Erhitzen noch weitere Bestandteile abgab.

Der Vakuumteer, hier das Haupterzeugnis, wird von Pictet genau so beschrieben wie von Wheeler. Die Ausbeute betrug in der verbesserten Vorrichtung rd. 4%, im ganzen stand 1 kg davon zur Verfügung. Pictet arbeitete ihn in der üblichen Weise auf, d. h. zunächst mit Alkali, dann mit Säure. Dabei zeigte sich aber ein erheblicher Unterschied von Wheelers Er-

gebnissen. Pictet fand keine Phenole, wohl aber Basen. Dann wurde der Teer durch sehr sorgfältige Fraktionierung zunächst bei vermindertem, dann bei gewöhnlichem Druck zerlegt. Bei Atmosphärendruck begann das Sieden bei 120° und hielt ebenso wie bei Wheeler bis 300° an. Der Rückstand war ein schwarzes Pech. Alle Fraktionen blieben auch in der Kälte flüssig und dürrten daher keine namhaften Mengen an festen aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten haben. Auch bei der Oxydation wurden nur Säuren der Fettreihe erhalten, keine aromatischen. Aus den einzelnen Fraktionen ließ sich allerdings noch kein einheitliches Erzeugnis herausdestillieren, da die Mischung offenbar noch zu komplex war. Daher wurden zunächst die sauerstoffhaltigen Körper aus jeder einzelnen Fraktion mit Natrium entfernt. Das dann zurückbleibende Gemisch, das reichlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt, wurde zu ihrer Entfernung mit anhydridhaltiger Schwefelsäure behandelt. Die Fraktionen büßten hierbei 22–40% ein. Der Rest, der nunmehr nur noch aus Naphthenen oder gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen mußte, ergab nach erneuter Rektifikation bei der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung Zahlen, die recht einheitlich auf die Formel  $C_n H_{2n}$  stimmten. Als solche identifiziert wurden im besondern die Glieder  $C_{10} H_{20}$  und  $C_{11} H_{22}$ . Durch Vergleich der physikalischen Konstanten dieser Kohlenwasserstoffe mit denen der aus dem kanadischen Petroleum von Mabery gewonnenen Naphthene  $C_{10} H_{20}$  und  $C_{11} H_{22}$  stellte sich die Übereinstimmung beider Verbindungen heraus. Über das Brom- und das Nitroprodukt gelang es Pictet dann wirklich, die Übereinstimmung des einen mit Hexahydrodul, d. h. 1.2.4.5. Tetramethyl-

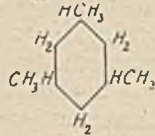


spricht die Vermutung aus, daß die zweite Verbindung  $C_{11} H_{22}$  vielleicht das entsprechende Pentamethylderivat ist.

In einer letzten Veröffentlichung aus dem Jahre 1915 hat Pictet die Durcharbeitung des Vakuumteers etwas vervollkommenet, indem er die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht mehr mit rauchender Schwefelsäure herausnimmt, sondern mit gasförmiger schwefliger Säure. Bekanntlich löst diese aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf, wahrscheinlich unter Betätigung der Nebenvalenzen und unter Bildung ganz lockerer Anlagerungsverbindungen, die sofort wieder zerfallen, wenn man die schweflige Säure absaugt. Hiermit wäre es möglich, die gelösten Stoffe, ohne daß sie irgendwie durch die Abtrennung verändert worden wären, für sich auszusondern. Die Untersuchung dieser Stoffe, d. h. der ungesättigten und aromatischen, hat Pictet bislang aber noch nicht ausgeführt, sondern sich in der eben genannten Arbeit wieder ausschließlich mit den gesättigten beschäftigt, deren weitere Aufarbeitung wieder ganz wie beim frühern Versuch erfolgte. Die Analyse der sorgfältig fraktionierten Öle führte wieder ausnahmslos zu der

Formel  $C_{11}H_{20}$ . Das Molekulargewicht dagegen wies deutlich darauf hin, daß hier Homologe einer Reihe vorliegen, und zwar die Glieder ( $C_9H_{18}$ ) ( $C_{10}H_{20}$ ) ( $C_{11}H_{22}$ ) ( $C_{12}H_{24}$ ) ( $C_{13}H_{26}$ ). Ihrem chemischen Verhalten nach sind diese Körper als Cyclane anzusprechen. Von diesen wird außer dem schon in der früheren Arbeit als Hexahydrodurol festgestellten Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  noch das erste Glied der Reihe,  $C_9H_{18}$ , identi-

ziert, das sich als mit Hexahydro-Mesitylen



übereinstimmend erwies. Die Destillation dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe ergab aus den höchsten Fraktionen ferner noch einen kristallisierten Kohlenwasserstoff, für den sich die Formel  $C_{30}H_{60}$  herausstellte und der mit Melen identifiziert wurde. Die erhaltenen Erzeugnisse wurden wieder mit den von Mabery aus dem kanadischen Petroleum gewonnenen Kohlenwasserstoffen verglichen, und wiederum ergab sich die gleiche Übereinstimmung, so daß Pictet in dieser Arbeit von neuem auf »die weitgehende Analogie des Vakuumteers mit gewissen Steinölen« hinweist.

Wenn die Identifikation der Kohlenwasserstoffe des Vakuumteers mit den von Mabery beschriebenen Produkten aus dem Petroleum größtenteils auch nur auf Grund der Übereinstimmung gewisser physikalischer Konstanten erfolgt ist, da man nicht vergessen darf, daß man es hier bei der Mehrzahl der Stoffe noch mit chemisch nicht konstitutionell festgelegten Verbindungen zu tun hat, so kann man doch wohl an der Übereinstimmung nicht mehr zweifeln.

Die chemische Konstitution des festen Kohlenwasserstoffes  $C_{30}H_{60}$  ist jedoch noch völlig dunkel. Nach seinem

chemischen Verhalten ist er offenbar eine gesättigte Verbindung und liegt allem Anschein nach vorgebildet in der Kohle vor, da er auch aus dem Benzolextrakt ausgesondert werden konnte. Sehr bemerkenswerte Ausblicke knüpfen sich indessen an zwei weitere Vorkommen desselben Stoffes, die Pictet nachweisen konnte. Man begegnet ihm nämlich auch im galizischen Petroleum und im Bienenwachs. Damit bestätigt sich eine alte Arbeit aus dem Jahre 1848, in der Brodie diesen Kohlenwasserstoff zuerst als ein Erzeugnis aus dem Bienenwachs beschreibt.

Durch diese Ergebnisse, die eine Verwandtschaft zwischen so weit auseinanderliegenden Stoffen wie Bienenwachs, kanadischem oder galizischem Petroleum und französischer Steinkohle ergeben, eröffnet sich für die wissenschaftliche Forschung eine ganze Reihe neuer Theorien und Arbeitshypothesen, die hoffentlich weitere Erkenntnis zeitigen werden, und es mag darauf hingewiesen sein, daß sich die Anzeichen für die Vermutung mehren, daß Steinkohle und Petroleum doch wohl inniger zusammenhängen, als man gemeinhin annimmt. Hier kann uns indessen nur sehr geduldige chemische Forschung ganz langsam Schritt für Schritt weiterbringen und uns das wieder erzählen, was sich in den früheren Zeitschnitten der Erde abgespielt hat und als dessen Ergebnisse wir heute die Steinkohle und das Petroleum einfach als etwas Selbstverständliches hinnehmen.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt ist die Vakuumdestillation der Kohle eins der Werkzeuge, das auf diesem Forschungswege vorwärts helfen soll und dessen man sich bedient hat, um einen ersten Schritt darauf zu unternehmen. Wenn sie auch schon ganz gute Dienste geleistet hat, so wird es doch nur eine Frage der Zeit sein, wann sie durch bessere Verfahren überholt wird.

## Geschäftsbericht der Bergwerksgesellschaft Hibernia über das Betriebsjahr 1915.

(Im Auszug.)

Die Besserung der allgemeinen wirtschaftlichen Lage in Deutschland während des Weltkrieges, die im September 1914 allmählich einsetzte, hat im Geschäftsjahr 1915 weitere Fortschritte gemacht. Die zu Beginn und während des Krieges auf landwirtschaftlichem und gewerblichem Gebiet getroffenen Maßnahmen waren in erster Linie auf die Beschaffung der wichtigsten Lebensmittel und Rohstoffe gerichtet.

Die Gütererzeugung nahm einen verhältnismäßig zufriedenstellenden Verlauf, trotzdem ihr der Krieg mancherlei Beschränkungen auferlegte. Von großer Bedeutung waren hierbei die Lieferungen für die Heeresverwaltung, die für die seit Beginn des Krieges ausgebliebenen Aufträge vom Ausland Ersatz gebracht haben.

Die Entwicklung des Güterverkehrs auf den deutschen Eisenbahnen zeigt, wie lebhaft und erfolgreich die Arbeit im deutschen Wirtschaftsleben trotz des Krieges und der durch ihn bewirkten Hemmungen fortgesetzt wurde. Während

im August 1914 die Einnahmen aus dem Güterverkehr auf 41,6% der Einnahmen des Monats August 1913 zurückgegangen waren, stiegen sie im Vergleich zu den entsprechenden Friedensmonaten des Vorjahres im Januar 1915 auf 90%, im Juli 1915 auf 97,5%.

Der Geldmarkt bewahrte während des ganzen Berichtsjahres seine Flüssigkeit, und der Reichsbankdiskont blieb unverändert auf dem Satz von 5% stehen, auf den er am 23. Dezember 1914 herabgegangen war. Die wirtschaftliche Leistungsfähigkeit hat sich besonders in den glänzenden Erfolgen der Zeichnungen auf die ersten drei Kriegsanleihen gezeigt. 25,7 Milliarden hat das deutsche Volk in der Zeit von September 1914 bis jetzt aufgebracht.

Die allmähliche Zunahme des Kohlenabsatzes seit Überwindung der Stockung bei Beginn des Krieges machte in den ersten 6 Monaten des Berichtsjahres weitere Fortschritte. Der Absatz in Kohle im Syndikat, der im Dezember 1914 62,95% der Beteiligungsziffer betragen hatte, erhöhte sich

im Juni 1915 auf 70,16%; er betrug durchschnittlich in den ersten 6 Monaten 1915 66,08%, bei der Gesellschaft Hibernia 64,86%. Von Juli 1915 ab trat ein Rückgang im Kohlenabsatz ein. Dieser Rückgang hatte seine Ursache zunächst darin, daß die vorhandenen Lagerbestände bis Ende Juni größtenteils zum Versand gelangt waren, während andererseits vom Monat Juli ab die gegen das erste Halbjahr höhere Kohlenförderung infolge des im zweiten Halbjahr einsetzenden Wagenmangels nicht voll zur Ablieferung gelangen konnte.

Während der Absatz im Kohlen-Syndikat von 67,16% im Juli 1915 auf 63,91% im Dezember 1915 herunterging, gelang es der Gesellschaft, die Förderung zu verstärken und den Absatz von 63,17% im Juli 1915 auf 68,24% der Beteiligungsziffer im Dezember 1915 zu erhöhen. Daß trotz des Wagenmangels dieser höhere Absatz erzielt wurde, war zum großen Teil dem Umstand zu verdanken, daß vom Juli 1915 ab größere Mengen Kohle und Koks über den Wanner Hafen sowie über den Hafen auf Wilhelmine-Victoria auf dem Wasserwege zum Versand gebracht werden konnten. Die beiden genannten Häfen liegen an dem im August 1914 dem Verkehr übergebenen

Rhein-Herne-Kanal. Der Hafenbetrieb auf Wilhelmine-Victoria begann am 3. Mai 1915, und am 14. Juli konnte der Versand nach dem Hafen in Wanne, der von der Hafenbetriebsgesellschaft Wanne-Herne m. b. H. angelegt worden ist und an den die Zechen Shamrock I/II und Shamrock III/IV durch eine Verbindungsbahn angeschlossen sind, aufgenommen werden.

Im Berichtsjahr wurden über diese Häfen von der Gesellschaft zum Versand gebracht:

	Kohle t	Koks t
Wilhelmine-Victoria . . . . .	20 002	310
Shamrock I/II . . . . .	34 316	3 540
Shamrock III/IV (Behrensschächte) . . . . .	45 932	4 766
zus.	100 250	8 616

Die Kohlenförderung der Gesellschaft Hibernia stellte sich in 1915 auf 4 119 159 t gegen 4 715 104 t im Vorjahr, d. s. 595 945 t = 12,64% weniger.

Auf die einzelnen Zechen der Gesellschaft verteilten sich Kohlenförderung und Kokserzeugung wie folgt:

Zeche	Kohlenförderung				Koksherstellung		Zu Koks verarbeitete Kohlenmenge	
	insgesamt		durchschnittlich auf 1 Arbeitstag		1914	1915	1914	1915
	1914 t	1915 t	1914 t	1915 t	t	t	t	t
Wilhelmine Victoria . . . . .	559 557	430 806	1 894	1 431	4 168	126 045	5 362	165 126
Hibernia . . . . .	405 468	415 765	1 379	1 381	—	—	—	—
Shamrock . . . . .	776 965 <sup>1</sup>	730 223 <sup>1</sup>	2 607	2 426	222 424	212 555	529 687	273 081
Shamrock III/IV (Behrensschächte) . . . . .	875 951	690 345	2 969	2 294	180 659	176 009	—	226 227
Schlägel u. Eisen . . . . .	1 203 976	1 039 893	4 040	3 455	77 315	80 621	101 594	105 215
General Blumenthal . . . . .	1 043 051	964 862	3 506	3 206	171 186	166 313	225 629	216 872
Alstaden . . . . .	263 974	235 226	889	781	—	—	—	—
zus.	5 128 942	4 507 120	17 284	14 974	655 752	761 543	862 272	986 521

<sup>1</sup> Hiervon sind in 1915 76 791 t (94 710 in 1914) aus dem Grubenfelde der Zeche Shamrock III/IV (Behrensschächte) gewonnen worden.

Die Rohförderung der Gesellschaft gliederte sich in den Jahren 1909 - 1915 in folgender Weise:

	1909		1910		1911		1912		1913		1914		1915	
	t	von der Summe %	t	von der Summe %	t	von der Summe %	t	von der Summe %	t	von der Summe %	t	von der Summe %	t	von der Summe %
Selbstverbrauch . . . . .	277463	5,01	306520	5,56	321615	5,74	359957	6,19	386486	6,21	375666	7,30	373477	8,36
Abfall bei der Sieberei und Aufbereitung . . . . .	504739	9,12	432559	7,85	421307	7,52	457196	7,87	518384	8,32	413838	8,05	387961	8,68
Eigene Betriebe . . . . .	976111	17,64	839831	15,24	805591	14,38	905221	15,58	994053	15,96	908357	17,66	1059523	23,71
Landdebit . . . . .	26515	1,74	92167	1,67	87403	1,56	89212	1,54	85846	1,38	86708	1,69	80105	1,79
Eisenbahnversand . . . . .	3679192	66,48	3838159	69,67	3966818	70,80	3999723	68,83	4243792	68,13	3358961	65,30	2466508	55,21
Versand über den Rhein-Herne-Kanal . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100250	2,24
zus.	5531020	100,00	5509235	100,00	5602734	100,00	5811310	100,00	6228561	100,00	5143531	100,00	4467824	100,00

Durchschnittlich betrug im

	Vierteljahr			
	1.	2.	3.	4.
Zahl der Belegschaft . . . . .	13 663	13 518	13 541	14 093
Kohlenförderung auf 1 Arbeits- tag . . . . .	13 269	13 507	13 511	14 455
Von der durchschnittlichen För- derung in den ersten 5 Kriegs- monaten 1914 von 11 919 t auf 1 Arbeitstag . . . . .	% 111,32	% 113,32	% 113,36	% 121,27
Demnach mehr . . . . .	% 11,32	% 13,32	% 13,36	% 21,27

	1.	2.	3.	4.
	Vierteljahr			
Von der durchschnittlichen För- derung in den 7 Monaten des Jahres 1914 vor dem Kriege von 18 837 t auf 1 Arbeits- tag . . . . .	% 70,44	% 71,70	% 71,73	% 76,74
Demnach weniger . . . . .	% 29,56	% 28,30	% 28,27	% 23,26

Der auf die Beteiligungsziffer anzurechnende Kohlenabsatz der Gesellschaft betrug im Berichtsjahr 3 752 169 t = 64,64% gegen 4 312 638 t = 74,18% in 1914, d. i. ein

Rückgang von 560 469 t oder 9,64%. Die Koksherstellung der Gesellschaft betrug in 1915 761 543 t gegen 655 752 t in 1914, d. s. 105 792 t = 16,13% mehr. Der auf die Beteiligungsziffer anzurechnende Koksabsatz (einschl. Koksgrus) stellte sich in 1915 auf 802 609 t = 52,73% gegen 555 534 t = 43,08% im Vorjahr, d. s. 247 075 t oder 16,23% mehr.

Die Beteiligungsziffer der Bergwerksgesellschaft Hibernia in Kohle betrug unverändert 5 813 500 t. Die Beteiligungsziffer in Koks belief sich durchschnittlich für das Jahr 1915 auf 1 522 152 t. Nachdem die Beteiligungsziffern für die Kokereianlagen Wilhelmine-Victoria I/IV und für Wilhelmine-Victoria II/III ab 15. März 1915 mit je 100 000 t sowie diejenige für Schlägel & Eisen I/II ab 1. Dezember 1915 mit 100 000 t festgesetzt worden sind, stellt sich die Gesamtbeteiligung in Koks am Ende des Berichtsjahres auf 1 612 800 t.

Die bisherige Preßkohlenbeteiligung von 54 450 t erfuhr vom 1. Januar 1916 ab eine Erhöhung auf 66 350 t.

Der durchschnittliche Erlös der Gesellschaft stieg in 1915 gegen 1914: für Kohle um 13,06%, für Koks um 1,70%.

Die Syndikatumlage betrug durchschnittlich für Kohle 5 1/4% in 1915 gegen 7% in 1914, für Koks 4% in 1915 gegen 7% in 1914.

Die Löhne der Arbeiter betragen 5,83  $\mathcal{M}$  auf 1 Mann und Schicht in 1915 gegen 5,49  $\mathcal{M}$  in 1914, mithin in 1915 gegen 1914 6,19% mehr.

Seit Kriegsausbruch haben die Löhne eine wesentliche Steigerung erfahren, sie waren gegen Ende des Berichtsjahres höher als vor dem Krieg. Die Löhne sämtlicher Arbeiter betragen im:

	$\mathcal{M}$
Juli 1914 . . . . .	5,57
August 1914 . . . . .	5,19
August bis Dezember 1914 . . . . .	5,31
August 1914 bis Juli 1915 . . . . .	5,52
August bis Dezember 1915 . . . . .	6,05
Dezember 1915 . . . . .	6,16

Im Monat Dezember 1915 stellten sich die Löhne um 10,59% höher als im letzten Friedensmonat Juli 1914 und um 18,69% höher als im ersten Kriegsmont August 1914.

Die Aufwendungen für den Kriegsliebesdienst, besonders infolge der Zuwendungen an die Angehörigen der zur Fabne einberufenen Beamten und Arbeiter, belaufen sich für das Berichtsjahr auf 1 089 067  $\mathcal{M}$ , hierzu treten die der Gesellschaft im Jahre 1914 erwachsenen Kosten im Betrage von 334 897  $\mathcal{M}$ . Seit Beginn des Krieges bis Ende 1915 stellten sich mithin die Aufwendungen für den Kriegsliebesdienst auf 1 423 964  $\mathcal{M}$ .

Die Gesamtselbstkosten für Kohle erhöhten sich in 1915 gegen 1914 um 8,40%, diejenigen für Koks um 2,73%.

Die geplante Verlängerung des am 31. Dezember 1915 abgelaufenen Vertrages zwischen dem Kohlen-Syndikat und den rheinisch-westfälischen Zechen auf eine Dauer von 5 Jahren ist leider nicht zustande gekommen, da es trotz der größten Bemühungen nicht gelang, die außenstehenden Zechen zu annehmbaren Bedingungen zum Beitritt zu bewegen. Inzwischen wurde durch Verordnung des Bundesrats in Aussicht genommen, für den rheinisch-westfälischen Bezirk ein Zwangs-Syndikat zu errichten, falls nicht bis zum 15. September 1915 ein freiwilliges Syndikat zustande gekommen sein würde, dem mindestens 97% der in Betracht kommenden Beteiligten angehören sollten.

Da das 5jährige freiwillige Syndikat nicht zu erreichen war, es aber zweifellos im Interesse des gesamten Bergbaus und der gesamten wirtschaftlichen Entwicklung der Industrie lag, ein Zwangs-Syndikat zu vermeiden, einigte

man sich am 14. September 1915 auf die Bildung eines freiwilligen Übergangs-Syndikats für die Dauer vom 1. Januar 1916 bis zum 31. März 1917.

Diesem Übergangs-Syndikat sind sämtliche im neuen Vertrag aufgeführten Zechen, mit Ausnahme der Zechen Admiral und Glückaufsegen, mit denen eine Verständigung nicht zu erzielen war, beigetreten, so daß 99,5% der in Betracht kommenden Beteiligten zusammengeschlossen sind, womit die Verordnung des Bundesrats erfüllt und das Zwangs-Syndikat vermieden wurde.

Die Gesellschaft wird durch das Gesetz vom 24. Dezember 1915 über vorbereitende Maßnahmen zur Besteuerung der Kriegsgewinne für die Jahre 1914 und 1915 nicht betroffen, denn der Mehrgewinn, den sie im zweiten Kriegsgeschäftsjahre 1915 gehabt hat, wird durch den Minderertrag des ersten Kriegsgeschäftsjahres 1914 mehr als ausgeglichen; die Sonderrücklage braucht erst gebildet zu werden, wenn und insoweit das Gesamtergebnis der abgelaufenen Kriegsgeschäftsjahre einen Mehrgewinn im Sinne des § 10 des Gesetzes aufweist.

Über die Entwicklung des Schichtverdienstes und der Leistung auf den einzelnen Zechen der Gesellschaft unterrichtet für die letzten beiden Jahre die folgende Zusammenstellung.

Zechen	Förderanteil eines				Reiner Lohn eines Arbeiters der Gesamtbelegschaft			
	Arbeiter d. Gesamtbelegschaft		Hauers		für 1 Schicht		für das Jahr	
	1914	1915	1914	1915	1914	1915	1914	1915
	t	t	t	t	$\mathcal{M}$	$\mathcal{M}$	$\mathcal{M}$	$\mathcal{M}$
Wilhelmine-Victoria . . . . .	1,06	1,06	1,96	2,12	5,45	5,64	1702	1878
Hibernia . . . . .	1,10	1,08	2,57	2,67	5,47	5,88	1668	2042
Shamrock . . . . .	1,10	1,15	2,22	2,27	5,43	6,10	1742	2181
Shamrock III/IV (Behrensschächte)	1,16	1,12	2,46	2,58	5,54	6,05	1693	2098
Schlägel u. Eisen . . . . .	1,06	1,04	2,31	2,43	5,50	5,65	1717	1941
General Blumenthal . . . . .	0,94	0,96	2,32	2,23	5,58	5,82	1765	1967
Alstaden . . . . .	0,99	0,94	2,49	2,26	5,18	5,61	1616	1919
durchschnittlich	1,06	1,05	2,30	2,36	5,49	5,83	1717	2006

An Nebenprodukten wurden folgende Mengen hergestellt.

Zechen	Steinkohlenteer und Verdickungen Naphthalin		Teerpech	Schw. Ammoniak	Ammoniakwasser	Ausbringen	Rohbenzol und Homologen	Daraus hergestellte ger. Benzol und Homologen	
	t	Ausbringen <sup>1</sup> %							
Wilhelmine-Victoria . . . . .	5726	3,47	—	1958	1374	0,33	499	376	
Shamrock . . . . .	6394	2,34	—	2567	373	0,31	941	709	
Shamrock III/IV (Behrensschächte)	7677	3,39	427	2033	835	0,29	1582	1192	
Schlägel & Eisen	3562	3,39	—	488	901	0,26	541	407	
General Blumenthal I/II . . . . .	1817	3,32	—	791	—	0,36	—	—	
General Blumenthal III/IV . . . . .	5103	3,15	—	1008	1163	0,29	966	727	
	1915	30279	3,07	427	8845	4647	0,29	4530	3412
	1914	28033	3,25	758	10639	375	0,32	3635	2869

<sup>1</sup> In Prozenten der verkokten Kohle.

Die auf das Ringnetz arbeitenden Kraftwerke der Gesellschaft erzeugten im Berichtsjahr 52 Mill. KWst, d. s. 2 Mill. KWst mehr als im Vorjahr. Außerdem wurden rd. 3,95 Mill. KWst auf dem Kraftwerk der Zeche Alstaden gewonnen, so daß sich in 1915 für sämtliche Kraftwerke der Gesellschaft eine Erzeugung von 56 Mill. KWst gegen 54 Mill. KWst in 1914 ergibt. Näheres ist aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

Zeche	Erzeugung der Kraftwerke	
	1914 KWst	1915 KWst
Hibernia . . . . .	3 591 170	4 211 490
Shamrock . . . . .	11 478 400	13 393 000
Shamrock III/IV (Behrenschächte)	16 922 630	16 971 590
Schlägel u. Eisen III/IV . . . . .	9 757 630	6 401 570
General Blumenthal III/IV . . . . .	8 452 150	11 106 120
zus.	50 201 980	52 083 770
Alstaden . . . . .	3 825 322	3 951 690
insgesamt	54 027 302	56 035 460
Davon wurden abgegeben:		
an fremde Betriebe . . . . .	14 603 114	13 380 506
an eigene Betriebe . . . . .	39 424 188	42 654 954

An Steuern und Gefällen entrichtete die Gesellschaft:

	1914	1915
	„	„
an Staatssteuern . . . . .	216 825,00	296 325,00
„ Bergwerkssteuern für Schlägel u. Eisen (für den Herzog von Arenberg)	108 914,42	87 667,57
„ Bergwerkssteuern für General Blumenthal (für den Herzog von Arenberg)	86 264,87	74 99,23
„ Kommunal-, Grund-, Gebäude- und Gewerbesteuern . . . . .	1 244 627,86	1 402 112,40
„ Knappschaftsgefällen, ausschl. Arbeiterbeiträge von = 957 730,79 (1 352 641,88) „ . . . . .	1 349 179,20	956 880,34
„ Beiträgen für die Invaliden- und Hinterbliebenen-Versicherung, ausschl. Arbeiterbeiträge von 166 081,44 (226 968) „ . . . . .	226 968,00	166 081,20
„ Beiträgen für die Knappschafts-Berufsgenossenschaft . . . . .	287 948,12	600 759,99
„ Beiträgen für die Berggewerkschaftskasse . . . . .	28 487,90	23 575,40
„ Beiträgen für die Handelskammern . . . . .	10 476,67	5 837,44

	1914	1915
	„	„
an Beiträgen für die Emschergenossenschaft . . . . .	148 238,25	156 320,25
„ Beiträgen für den Verein für die bergbaulichen Interessen	27 681,60	23 562,85
zus.	3 735 611,89	3 793 221,67

Das Verhältnis der von der Gesellschaft gezahlten Beiträge an Steuern und Gefällen zum Wert der Förderung und, zum Roh- und Reingewinn stellte sich in den Jahren 1879 - 1915 wie folgt:

Jahr	Auf 1 t der verwerteten Kohlenförderung	in Prozenten		
		des Wertes der Kohle	des Rohgewinns	des Reingewinns
	„	%	%	%
1879	0,28	5,55	22,55	35,23
1880	0,28	4,97	11,43	16,06
1881	0,22	5,78	20,60	32,62
1882	0,33	5,74	19,87	27,97
1883	0,33	5,54	19,07	28,29
1884	0,31	5,53	18,70	26,72
1885	0,31	5,64	20,17	28,82
1886	0,39	7,23	26,05	35,30
1887	0,45	8,62	34,25	47,42
1888	0,44	8,03	29,32	45,36
1889	0,47	7,46	28,06	41,17
1890	0,56	5,54	12,52	19,26
1891	0,53	5,49	15,50	26,60
1892	0,69	7,30	27,56	55,70
1893	0,66	9,50	52,41	100,76
1894	0,58	8,07	40,87	75,68
1895	0,39	5,13	20,17	40,04
1896	0,36	4,68	16,21	30,91
1897	0,35	4,40	14,54	26,33
1898	0,35	4,16	15,14	27,05
1899	0,38	4,30	14,58	27,22
1900	0,43	4,27	13,31	24,44
1901	0,54	5,23	18,85	34,93
1902	0,66	6,81	25,60	49,75
1903	0,55	5,87	20,60	37,79
1904	0,61	6,56	28,13	53,28
1905	0,63	6,59	26,45	42,90
1906	0,61	6,10	22,46	36,04
1907	0,63	5,79	23,30	38,06
1908	0,77	7,00	34,90	64,60
1909	0,81	7,80	39,64	74,90
1910	0,86	8,60	40,81	75,47
1911	0,80	8,20	39,00	66,90
1912	0,78	7,40	31,52	53,30
1913	0,78	6,73	27,17	42,10
1914	0,79	7,21	36,64	60,94
1915	0,92	7,44	30,60	51,12

### Mineralogie und Geologie.

Deutsche Geologische Gesellschaft. Sitzung am 3. Mai 1916. Vorsitzender: Professor Belowski.

Professor Wolff sprach über die Geologie der Gegend von Bremen und besonders über die geologische Geschichte des Wesertals. Die geologische Geschichte des Rheins ist gut bekannt, die der Ems und Weser nur wenig, die der Elbe etwas besser. Letztere läßt sich in ihrem heutigen Verlauf

erst nach der Haupteiszeit nachweisen, obwohl bereits im Miozän eine Einbuchtung des Meeres im heutigen Elbgebiet deutlich erkennbar ist. Noch im ältern Diluvium reichen hier marine Ablagerungen weit landeinwärts, die in dieser Richtung einen immer brakischern Charakter annehmen. Die von Posen bis zum Niederrhein verbreitete Paludina diluviana, das Leitfossil der ältern Interglazialzeit, fehlt im untern Elbgebiet völlig. Die zweite oder Haupteiszeit verwischte zunächst in gründlichster Weise

alle landschaftlichen Oberflächenformen, und erst nach ihrem Verschwinden bildete sich mit zunehmender Deutlichkeit das Tal der heutigen Elbe heraus.

Die Weser zeigt einen auffälligen Gegensatz ihres Unterlaufs gegen den im Gebirge liegenden Oberlauf, denn dieser ist während der ganzen Diluvialzeit vorhanden und deutlich nachweisbar, während der Flachlandanteil des Flußlaufs erst, wie bei der Elbe, nach der zweiten Eiszeit erkennbar wird. In der miozänen Unterlage des Diluviums der untern Weser findet sich eine bis zu mehr als 200 m Tiefe reichende, mit Diluvium erfüllte Einsenkung, in der aber grobe einheimische Weserkiese fehlen. Was an gröberem Material vorhanden ist, ist rein nordischer Natur. Erst nach der zweiten Eiszeit begegnen uns die ersten echten Weserkiese, die an ihren zahlreichen Geröllen von Buntsandstein, Kieselschiefer und Porphyren des Thüringer Waldes sehr leicht erkennbar sind.

Südlich von Bremen dehnt sich am Geestrand eine Terrasse aus, die ausschließlich nordisches Material besitzt und völlig frei von Wesergeröllen ist; dadurch verrät sie ihre Aufschüttung durch die zahlreichen aus der Geest in parallelen Tälern herkommenden Flüsse. Weiter südlich findet sich dann im Wesertal eine ausgesprochene Niederterrasse mit Wesergeröllen, die aber bereits vor Erreichung jener rein nordischen Terrasse unter das Alluvium des Tals untertaucht. Noch etwas weiter südlich, in der Gegend von Niendorf, treten die Weserschotter, gemischt mit nordischen, in großer Verbreitung und bis zu beträchtlichen Höhen emporsteigend auf, was kaum anders eine Erklärung finden kann, als durch das Vorhandensein eines ausgedehnten Stausees südlich von Bremen in irgendeinem Abschnitt der Haupteiszeit, in dem sich die Schmelzwasser des Inlandeises und die Weserwasser samt ihrem mitgeführten Geröllmaterial vermischten.

In der Erörterung wies Dr. Mestwerdt darauf hin, daß die Weserkiese sich im Gebirgsanteil außerordentlich weit vom heutigen Fluß in der Richtung nach Bünde und Osnabrück entfernen, was für eine erhebliche Ablenkung des Stromes in altdiluvialer Zeit nach Westen spricht.

Geh. Bergrat Dr. Keilhack wies darauf hin, daß auch die mittlere Elbe zwischen Magdeburg und dem sächsischen Gebirge erst nach der Haupteiszeit entstanden sein kann, da sich nördlich vom heutigen Fluß Harzgerölle finden, die völlig frei von nordischem Material sind und der ältern Interglazialzeit angehören.

Dasselbe gilt für die mittlere Oder, denn rein sudetische Gerölle finden sich östlich von der Oder bis an die russische Grenze, so daß notwendigerweise dieses Gebiet in der ältern Diluvialzeit von dem schlesischen Randgebirge nicht durch einen ihm parallelen großen Flußlauf getrennt gewesen sein kann.

Dr. Hennig sprach unter Vorlegung zahlreicher Knochenreste über einen der Saurier der großen ostafrikanischen Saurierlagerstätte am Tendaguru, an deren Ausbeutung der Vortragende starken Anteil hatte. Zu der vor mehr als einem halben Jahrhundert aufgestellten Gruppe der Dinosaurier sind seit ihrer Begründung so außerordentlich viele, nach allen Richtungen hin entwickelte Formen hinzugekommen, daß diese Gruppe heute äußerst unnatürlich erscheint und annähernd denselben Formenreichtum aufweist wie die gesamte Familie der Säugetiere. Sie werden nach der Beckenform in zwei große Gruppen, die Ornithischia und die Saurischia, eingeteilt und erstere wieder in die Gruppen der Stegosaurier und der Ceratopsiden getrennt. Beide sind durch einen mächtigen Hautpanzer ausgezeichnet, der bei der ersten Gruppe im wesentlichen die hintern, bei der zweiten die vordern Körperteile schützte, so daß diese mehr zum

Angriff, jene mehr zur Verteidigung gedient zu haben scheinen.

Von den Stegosauriern, deren einem die vorgelegten Reste angehören, sind 14 Gattungen mit 21 Arten beschrieben, ein Umstand, der allein schon auf außerordentlich große Lücken unserer Kenntnisse hinweist. Die älteste Form, die im untersten Lias auftritt, ist der leichtgepanzerte Scelidosaurus. Im mittlern Jura findet sich dann die Gattung Dacentrurus, in der untersten Kreide die Gattung Antodon. Die jüngste Gattung endlich, Ankylosaurus, die in der jungkretazeischen Laramie-Formation Nordamerikas auftritt, ist durch einen außerordentlich starken, starr mit dem Skelett verbundenen Hautpanzer ausgezeichnet. Die vorgelegten ostafrikanischen Formen schließen sich eng an die Gattungen Dacentrurus und Stegosaurus an. Das massenhafte Auftreten (an einem Platz allein mindestens 30 Individuen) spricht für ein herdenweises Zusammenleben dieser großen Geschöpfe. Der Vortragende machte eine Reihe von Mitteilungen über die Eigentümlichkeiten der Panzerung mit den gewaltigen Panzerstacheln, über die schlitzenartige Panzerung der Unterseite des hintern Schwanzendes, über den Dornfortsatz der Schwanzwirbel, die die eigentümliche Erscheinung der Antiklinie zeigen, indem sie zuerst nach hinten gerichtet sind, im letzten Teil des Schwanzes aber nach vorn, und über die Formen der winzigen Schädel, von denen Ausgüsse vorliegen. Tibia und Fibula sind bei jüngern Tieren getrennt, verwachsen aber mit zunehmendem Alter vollständig. Die Bewegung erfolgte nach der Äußerung des Vortragenden über die viel umstrittene Stellung des lebenden Tieres wahrscheinlich derart, daß die Hinterbeine gestreckt, die Vorderbeine dagegen geknickt waren.

K. K.

## Volkswirtschaft und Statistik.

### Kohlen-Eln- und -Ausfuhr der Niederlande im 1. Vierteljahr 1916.

	Großbritannien und Irland	Deutschland	Belgien	Frankreich	insges.
	t	t	t	t	t
Einfuhr					
1. Viertelj.	1915   437 788   1 293 413   55 471   —   1 786 900				
	1916   263 840   1 147 629   163 268   —   1 574 737				
Ausfuhr					
1. Viertelj.	1915   —   158 916   29 048   —   188 767				
	1916   —   31 956   1 680   1 000   48 108.				

## Verkehrswesen.

**Ämtliche Tarifveränderungen.** Ausnahmetarif für die Beförderung von Eisenerz und Manganerz sowie Koks usw. zum Hochofenbetrieb aus bzw. nach dem Lahn-, Dill- und Siebgebiet vom 1. Sept. 1915. Bes. Tarifheft N. Seit 10. Mai 1916 ist die Station Carlshütte des Dir.-Bez. Cassel in die Abteilung A des Tarifs als Versandstation aufgenommen worden.

Ausnahmetarif 2 III k für Steinkohle usw. nach Stationen in Ostpreußen sowie nach Hafenstationen zur Verschiffung nach Ostpreußen. Mit Gültigkeit vom 15. Juli 1916 scheidet.



die Nordseehäfen aus dem Ausnahmetarif für die Verschiffung nach Ostpreußen aus.

Oberschlesisch-rumänischer Kohlenverkehr, Tfv. 1297, gültig vom 1. Sept. 1913. Infolge Erhöhung des rumänischen Lokaltarifs wird der ober-schlesisch-rumänische Kohlenverkehr mit Ablauf des 31. Juli 1916 ohne Ersatz aufgehoben.

## Patentbericht.

### Anmeldungen,

die während zweier Monate in der Auslegehalle des Kaiserlichen Patentamtes ausliegen.

Vom 4. Mai 1916 an.

5 b. Gr. 7. P. 34 214. Hermann Prager, Unterbreizbach (Rhön). Schlangenbohrer mit auswechselbarer Schneide. 7. 9. 15.

10 a. Gr. 17. H. 69 327. Gebr. Hinselmann, Essen. Kokslösch- und verladeeinrichtung mit fester, schräger Rampe und in diese eingebauter Löschwasserrinne. 1. 12. 15.

10 a. Gr. 19. K. 60 527. Heinrich Koppers, Essen, Moltkestr. 29. Einrichtung zur gefahrlosen Ableitung der sich bei der Beschickung von Koksöfen entwickelnden Füllgase; Zus. z. Pat. 291 053. 9. 4. 15.

10 a. Gr. 23. C. 25 856. Dr. Ernst Ziegler, Berlin, Scharnhorststr. 18. Schwelofen mit mehrern Schwelräumen. 5. 11. 15.

12 l. Gr. 5. W. 42 339. Wülfig, Dahl & Co. A.G., Barmen. Einrichtung an gußeisernen Apparateilen, wie Sulfatofendeckeln. 24. 5. 13.

12 r. Gr. 1. F. 38 416. Dipl.-Ing. Johannes Fritzsche, Oetzsch b. Leipzig. Destillierblase für Teer, Mineralöl und andere Flüssigkeiten mit eingebauten Heizkörpern. 12. 3. 14.

12 r. Gr. 1. R. 42 938. Arthur Riedel, Kössern (Amtsh. Grimma i. Sa.). Verfahren zur Abscheidung des Wassers aus alkalisch reagierenden Teeren oder Ölen. 21. 2. 16.

24 b. Gr. 7. G. 42 598. Edward Grube, Alt-Rahlstedt. Heizbrenner für flüssigen Brennstoff mit Preßluft oder Dampf als Zerstäubungsmittel. 29. 1. 15.

24 e. Gr. 3. D. 31 878. Eugen Dolensky, Frankfurt (Main), Körneistr. 6. Generator zur Erzeugung von Generatorgas oder Wassergas aus Steinkohle im Gemisch mit den Destillationsgasen der Kohle im Wechselbetrieb. 5. 7. 15.

26 e. Gr. 7. M. 54 007. Gustav Crawford Maag und Dr. Emil Schill, New York City (V. St. A.); Vertr.: Fr. Meffert u. Dr. L. Sell, Pat.-Anwälte, Berlin SW 68. Verfahren zur Abscheidung von leicht siedenden Kohlenwasserstoffen der Methanreihe aus Kohlenwasserstoffgemischen. 20. 10. 13.

26 e. Gr. 4. B. 80 979. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.G., Berlin. Vorrichtung zum Laden und Ausstoßen von Retorten. 27. 1. 16.

35 b. Gr. 7. D. 31 367. Deutsche Maschinenfabrik A.G., Duisburg. Steuerung für Blockzangen. 30. 10. 14.

40 a. Gr. 31. M. 56 049. The Metals Research Company, New York (V. St. A.); Vertr.: A. du Bois-Reymond, Max Wagner u. G. Lemke, Pat.-Anwälte, Berlin SW 11. Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus kupferhaltigen Stoffen durch Auslaugen dieser Stoffe mit Schwefelsäure zur Bildung einer Kupfersulfatlösung und Ausfällen des Kupfers aus der Lösung durch Erhitzen unter Druck in Gegenwart von schwefligen Säuren. 1. 5. 14. V. St. Amerika 27. 10. 13.

40 a. Gr. 34. Z. 9395. Dipl.-Ing. Emil Herter, Berlin, Warschauerstr. 31. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Feinmetallen höchster Reinheit aus unreinen Metallen und Metallegierungen im Vakuum. 5. 6. 15.

81 e. Gr. 1. B. 77 564. Hermann Bock, Buchatz (O.-S.). Becherwerk, an dessen Abwurfstelle unter dem zu kippenden Becher ein Auffangbehälter liegt, der das Gut ohne Verschütten weiter leitet. 9. 6. 14.

87 b. Gr. 2. F. 39 120. Fabrik für Bergwerks-Bedarfsartikel, G. m. b. H., Sprockhövel (Westf.). Rohrschiebersteuerung für Druckluftwerkzeuge. 3. 7. 14.

Vom 8. Mai 1916 an.

12 i. Gr. 31. F. 39 065. Dr. Gustav Fester, Breslau, Hansastr. 9. Verfahren zur Auslaugung von Vanadinerzen durch Behandeln mit Alkalisulfid. 22. 6. 14.

12 r. Gr. 1. B. 79 306. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.G., Berlin. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung eines zur Entwässerung besonders geeigneten Tees aus den bei der Verkokung oder Destillation von Kohlen, Holz, Torf usw. entfallenden Gasen. 3. 4. 15.

23 b. Gr. 1. P. 33 476. Philipp Porges, Wien, Richard Neumann u. Leo Steinschneider, Brünn; Vertr.: Dr. Franz Düring, Pat.-Anw., Berlin SW 61. Vorrichtung zur Destillation von Petroleum-, Teerölen u. dgl. unter hohem Vakuum. 19. 9. 14. Österreich 1. 10. 13.

35 a. Gr. 14. T. 19 901. Gesellschaft für doppeltwirkende Fahrstuhl-Fangvorrichtungen. Tillack & Co., Berlin. Doppeltwirkende Fangvorrichtung für Fahrkörbe; Zus. z. Pat. 270 797. 20. 6. 14.

35 b. Gr. 7. K. 60 960. John James Kiman Koughan, South Berkeley, California (V. St. A.), Vertr.: Dipl.-Ing. C. Fehlert, G. Loubier, F. Harmsen, A. Büttner, E. Meißner, Dr.-Ing. G. Breitung, Pat.-Anwälte, Berlin SW 61. Hubseilklemme. 21. 7. 15.

42 e. Gr. 27. L. 43 183. James Edward Lea, Manchester; Vertr.: E. W. Hopkins u. H. Neubart, Pat.-Anwälte, Berlin, SW 11. Integrierende Vorrichtung zur Messung von körniger oder pulverförmigem Beschickungsgut. 8. 5. 15. England 9. 5. 14.

50 e. Gr. 8. A. 25 205. Alpine Maschinenfabrik-Gesellschaft m. b. H. vorm. Holzhäuersche Masch.-Fabrik G. m. b. H. u. Albert Kuhr, Augsburg-Göggingen. Mit zwei rotierenden Zerkleinerungsschnecken arbeitender Koksbrecher. 5. 1. 14.

80 b. Gr. 8. K. 59 091. Dr.-Ing. Alfred Krieger, Ickern (Post Habinghorst, Westf.). Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Steinen. 4. 6. 14.

81 e. Gr. 15. F. 39 962. H. Flottmann & Co., Herne (Westf.). Antrieb für im Niederfall fördernde Schüttelrutschen. 17. 5. 15.

### Zurücknahme von Anmeldungen.

Die am 9. Aug. 1915 im Reichsanzeiger bekannt gemachte Anmeldung

80 b. A. 26 197. Verfahren zur Herstellung runder, brikettartiger Körper aus Zementrohmehl und Kohle oder Koks ist zurückgenommen worden.

### Versagung.

Auf die am 11. Jan. 1915 im Reichsanzeiger bekannt gemachte Anmeldung

78 e. Sch. 46 443. Verfahren zur Herstellung plastischer Sprengstoffe mit Gehalt an Nitroglyzerin-Kollodiumwoll-Gelatine ist ein Patent versagt worden.

### Gebrauchsmuster-Eintragungen,

bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 8. Mai 1916.

5 d. 646 498. Richard Golly, Mittel-Lazisk b. Nikolai (O.-S.). Dichtungsschutzring für Spülversatzrohre. 10. 11. 15.

20 a. 646 543. Gesellschaft für Förderanlagen Ernst Heckel m. b. H., Saarbrücken. Seilknoten für Drahtseilbahnen. 16. 3. 16.

20 a. 646 571. Fabrikationsgesellschaft automatischer Schmierapparate „Helios“ Otto Wetzel & Co., Berlin. Schmiervorrichtung für die Tragseile von Drahtseilbahnen. 9. 6. 14.

20 f. 646 551. Rudolf Höing, Gelsenkirchen, Steinmetzstraße 24. Bremsvorrichtung für Grubenwagen. 27. 3. 16.

24 b. 646 495. Selas A.G., Berlin. Gasfeuerungsanlage für Dampfkessel. 30. 10. 14.

24 b. 646 502. Dr. Rud. Wagner, Hamburg, Bismarckstraße 105. Trommelschieber für Ölfeuerungskessel. 5. 2. 16.

24 b. 646 509. Gebr. Junggebauer, Breslau. Brenner für Naphthalin o. dgl. 16. 3. 16.

24 h. 646 312. Theo Schmidt, Hannover, Seilwinderhaus. Beschickungs- und Verteilungsvorrichtung von Schacht- und ähnlichen Öfen. 6. 7. 14.

27 b. 646 329. A. G. Kühnle, Kopp & Kausch, Frankenthal (Pfalz). Parallelschaltung von Turbogebläsen mit Kolbenkompressoren und Kapselgebläsen. 19. 2. 16.

47 d. 646 388. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin. Gabelförmiges Spließauge für Drahtseile. 15. 4. 16

78 e. 646 373. Bochum-Lindener Zündwaren u. Wetterlampen-Fabrik C. Koch m. b. H., Linden (Ruhr). Sicherheitzünder zum Entzünden von Zündschnüren. 8. 4. 16

81 e. 646 600. A. Stotz A.G., Stuttgart. Selbsttätig wirkende Sortier- und Verteilungsvorrichtung bei Kohlentransportanlagen, die zur Beschickung von Kohlenilos dienen. 3. 4. 16.

#### Verlängerung der Schutzfrist.

Folgende Gebrauchsmuster sind an dem angegebenen Tage auf drei Jahre verlängert worden.

5 b. 553 143. Maschinenfabrik Westfalia, A.G., Gelsenkirchen. Vorschubvorrichtung für Bohrhämmer usw. 7. 4. 16.

10 a. 551 524. Ebert & Co., Horstermark b. Essen. Abdichtung für Vergasungskammern. 25. 3. 16.

10 a. 551 732. Ebert & Co., Horstermark b. Essen. Schutzrahmen für Koksofentüren. 25. 3. 16.

10 a. 552 050. Ebert & Co., Horstermark b. Essen. Planierstopfenverschluß. 25. 3. 16.

10 a. 552 109. Ebert & Co., Horstermark b. Essen. Abdichtung für Ofentüren. 25. 3. 16.

10 a. 554 390. Ebert & Co., Horstermark b. Essen. Rahmen für Feuertüren. 25. 3. 16.

12 c. 544 234. Friedrich Adolf Bühler, Berlin-Lichterfelde, Zietenstr. 3. Kristallisator. 21. 2. 16.

24 b. 554 315. Ifö Ofenbaugesellschaft m. b. H., Berlin. Rekuperationsofen usw. 5. 4. 16.

78 e. 607 542. Sprengstoff-A.G. Carbonit, Hamburg. Sprengkapsel usw. 10. 4. 16.

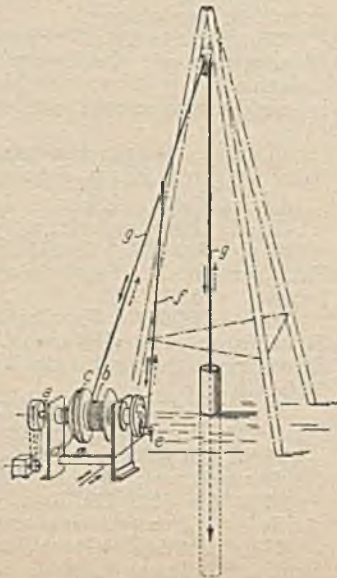
81 e. 552 111. Fabrik für Bergwerks-Bedarfsartikel, G. m. b. H., Sprockhövel (Westf.). Zwillingmotor usw. 20. 3. 16.

81 e. 556 036. Gebr. Eickhoff, Bochum. Seitenkipper für Grubenwagen u. dgl. 27. 3. 16.

#### Deutsche Patente.

5 a (2). 291 899, vom 14. März 1914. August Richter in Berlin. Tiefbohrmaschine, bei der der Bohrer unter Vermittlung eines Arbeitsseiles durch eine Kurbel zur Ausführung von Schlagbewegungen gehoben und gesenkt wird.

Das Arbeitsseil *f* der Maschine, mittels dessen dem Werkzeug durch eine Kurbel *e* die Bohrbewegung erteilt wird, ist lösbar mit einem Förderseil *g* verbunden, das auf der auf ihrer Antriebsachse *a* frei drehbaren Trommel *b* aufgewickelt ist, und das Arbeitsseil ist so um die Kurbel *e* geschlungen, daß es durch Nachlassen seines von Hand gehaltenen freien Endes dem Bohrfortschritt entsprechend nachgelassen werden kann. Auf der Antriebsachse *a* der Trommel ist ferner die eine Hälfte *d* einer Reibungs-



kupplung, deren andere Hälfte *c* fest mit der Trommel *b* verbunden ist, so verschiebbar angeordnet, daß die Trommel mit ihrer Antriebsachse gekuppelt werden kann, wenn das Bohrwerkzeug aus dem Bohrloch gezogen werden soll.

12 i (25). 291 775, vom 27. Mai 1914. Firma Karl Still in Recklinghausen. Verfahren zum Aufarbeiten der Abfallschwefelsäure aus der Teeröl- oder Erdölreinigung.

Das Verfahren besteht darin, daß die zu verarbeitende Abfallsäure entweder unmittelbar nach ihrer Gewinnung aus der Teeröl- bzw. Erdölreinigung, wenn sie noch warm und daher dünnflüssig ist, oder nachdem sie zur Erzielung einer genügenden Dünnflüssigkeit etwas vorgewärmt ist, einem mit gespanntem Wasserdampf oder einem gleichwertigen Energieträger betriebenen Strahlgebläse zugeleitet und in diesem mit dem Dampf- bzw. Gasstrom innig gemischt wird. Bei der Behandlung in dem Strahlgebläse scheidet sich aus der Abfallsäure augenblicklich reine flüssige Schwefelsäure und ein fester Rückstand von krümeliger Beschaffenheit aus, während alle flüchtigen Bestandteile mit dem aus dem Strahlgebläse austretenden Dampf- bzw. Gasstrom entweichen.

12 i (4). 291 793, vom 25. März 1914. Oskar Bothner, Maschinenfabrik in Leipzig. Verfahren zum Kühlen und Trocknen von heißen Löserückständen der Chlorkaliumherstellung.

Die Rückstände sollen pneumatisch zur Lagerstelle gefördert werden, so daß sie bei der Förderung gekühlt und gründlich gelüftet werden. Dadurch wird verhütet, daß sich die Rückstände auf der Lagerstelle (Halde) zu einem festen Gestein verbinden, das nicht ohne weiteres in die zu versetzenden Schächte und Stollen gefördert werden kann.

24 c (5). 291 907, vom 11. Nov. 1914. George Lewis Danforth jr. in South-Chicago (Illinois, V. St. A.). Regenerator.

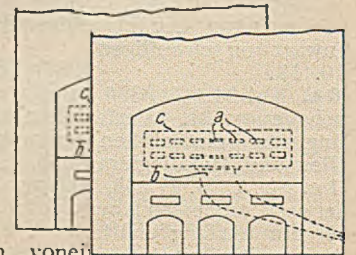
Das Mauerwerk des Regenerators ist am Eintrittende für die Abgase zur Vergrößerung der Eintrittfläche mit Vertiefungen versehen. In dem Mauerwerk kann ferner ein von der Zuführungsstelle für die Abgase ausgehender Hauptkanal angebracht sein, von dem Querkanäle ausgehen.

24 d. 291 300, vom 15. August 1914. Stettiner Chamotte-Fabrik, A.G., vorm. Didier in Stettin. Doppelkegeldüse zur Windzuführung für Verbrennungsofen. Für diese Anmeldung ist gemäß dem Unionsvertrag vom 2. Juni 1911 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Holland vom 15. August 1913 beansprucht.

Die Düse ist in einem Abstand von etwa  $\frac{2}{3}$  der Gesamtdüsenlänge am engsten und erweitert sich auf dem letzten Drittel um so viel, daß der Luftaustrittsquerschnitt gleich dem Lufttrittsquerschnitt ist. Infolgedessen kreuzen sich die Luftstrahlen in einem noch innerhalb der Düse liegenden Punkt ohne Wirbelbildung und verlassen die Düse in geschlossenem, geradlinigem Strom.

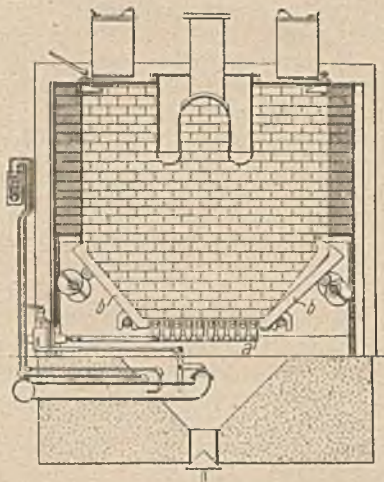
24 e (3). 291 657, vom 12. Oktober 1913. Dipl.-Ing. Fritz Heller in Kasnau b. Pilsen. Windkasteneinrichtung mit Dampfstrahlgebläse für Gaserzeuger mit im Querschnitt viereckiger Vergasungskammer.

Die Querschnitte der Düsen *a* der Einrichtung nehmen von der Eintrittsstelle *b* des Dampfstrahlgebläses in den Windkasten *c* gegen dessen Enden hin an Größe zu. Hierdurch wird eine gleichmäßigere Verteilung des Gemisches auf den ganzen Querschnitt des Vergasers erzielt. Ferner ist die Entfernung der Düsen voneinander so bemessen, daß sich die aus den benachbarten Düsen ausströmenden, pyramidenförmigen Streukörper noch rechtzeitig und in



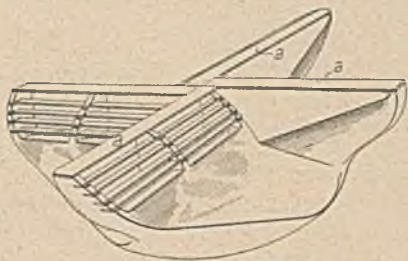
entsprechender Entfernung von der gegenüberliegenden Wand schneiden.

21 e (11). 291 500, vom 10. Mai 1914. Harry Ford Smith in Lexington (Ohio, V. St. A.). *Gaserzeuger mit mittlerem Gasauslaßkanal und seitlichen Brennstoffräumen.*



Die Brennstoffräume sind außer mit dem unten liegenden gemeinschaftlichen Rost *a* mit seitlichen schrägen, steilstehenden Schwingrosten *b* ausgestattet. Die letzteren drücken, wenn sie z. B. durch Exzenterwellen in Schwingbewegung gesetzt werden, den Brennstoff in den unter dem Gasauslaßkanal liegenden Mittelraum, d. h. in den heißesten Teil der Feuerung. Dadurch wird die Abscheidung von Ruß nach Möglichkeit verhindert und eine vollständige Zersetzung der Gase gesichert, so daß das erzeugte Generatorgas gleichmäßig beschaffen und von schwerem Kohlenwasserstoff frei ist.

24 e (11). 291 626, vom 23. Juni 1914. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.G. in Berlin. *Sternförmiger Generatordrehtrost, dessen Arme eine geneigte Vorderfläche besitzen und an der hintern Fläche Rostspalten tragen.*



Die hintere Fläche jedes Armes des Rostes ist so geneigt, daß sich der Rostkörper nach unten zu verjüngt und die äußeren Enden der Arme über die runde Grundfläche des Rostkörpers vorstehen. Die oberen Flächen *a* des Rostes können ferner ungleich hoch liegen, um das Wegräumen der Asche und Schlacke zu erleichtern.

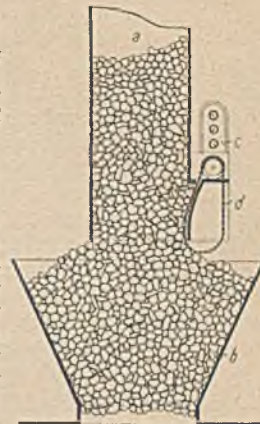
50 e (4). 291 744, vom 8. Mai 1915. Firma Joh. Maaß in Krefeld. *Gasfilterschlauch.*

Die Naht und die die Nahtstellen begrenzenden Gewebeteile des zur Reinigung von Gicht- oder andern Gasen dienenden Filterschlauchs ist mit einem breiförmigen Dichtungsmittel bestrichen, das die Nahte gasdicht macht und gleichzeitig das Verschieben der Gewebeteile verhütet. Das Dichtungsmittel wird vor dem Vernähen des Stoffes aufgetragen, dringt bei der Vernähung in die Nahtlöcher sowie in das diesen benachbarte Gewebe ein und vereinigt sich mit dem letztern zu einem gasdichten Ganzen, das mit der Zeit gegen die in Betracht kommenden Einflüsse widerstandsfähig wird. Nach erfolgter Vernähung kann

noch ein Webstreifen mit Hilfe des Dichtungsmittels über die Naht geklebt werden.

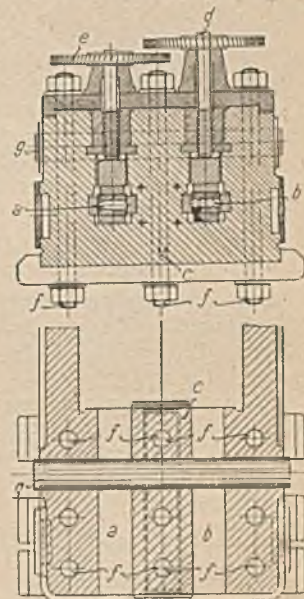
42 e (27). 291 573, vom 4. August 1915. Heinrich Ernst Hoff in Koblenz. *Vorrichtung zum Messen von Stückgut (Kohle) und körnigen Mengen.*

In ein in einen Fülltrichter *b* mündendes Fallrohr *a* ist eine endlose, ein Zählwerk *c* bewegende Kette *d* eingeschaltet, die von dem sich durch das Fallrohr bewegenden Gut mitgenommen wird. Aus der Zahl der Umdrehungen und einer für jede Kohlenart einmal *g* zu ermittelnden Verhältniszahl ergibt sich dann die aus dem Trichter entnommene Gutmenge bzw. deren Gewicht.



80 a (24). 291 890, vom 16. August 1914. Maschinenfabrik Buckau A.G. zu Magdeburg in Magdeburg-Buckau. *Preßkopf für Braunkohlen-Brikettpressen.*

Der Preßkopf hat zwei durch einen festen Mittelsteg *c* vollständig voneinander getrennte Formzeugkanäle *a* und *b*, in welche die aus Stahl bestehenden Formen eingesetzt werden. Durch Bohrungen des Mittelsteges sowie der beiden äußeren Wände des Preßkopfes sind der Zungenbolzen *g* und die Preßkopfverklammerungsbolzen *f* hindurchgeführt. Der Mittelsteg hat eine solche Breite, d. h. die Formkanäle haben eine solche Entfernung voneinander, daß die Spindel *d*, die zum Einstellen der in den Kanal *b* eingesetzten Forme dient, frei an dem Schneckenrad *e* vorbeigeht, das auf der Spindel befestigt ist, die zum Einstellen der in den Kanal *a* eingesetzten Formen dient.



## Zeitschriftenschau.

(Eine Erklärung der hierunter vorkommenden Abkürzungen von Zeitschriftentiteln ist nebst Angabe des Erscheinungsortes, Namens des Herausgebers usw. in Nr. 1 auf den Seiten 21-23 veröffentlicht. \* bedeutet Text- oder Tafelabbildungen.)

### Mineralogie und Geologie.

Dolomite und Erzgänge am Nordrand des Rheinischen Schiefergebirges. Von Behr. (Schluß) Bergb. 11. Mai. S. 289/90. Die Ursachen der Dolomitierung. Wirtschaftliche Angaben über die Kalksteinvorkommen.

Die Kupfervorkommen in Polen. Von Fiedler. Metall u. Erz. 8. Mai. S. 215/21\*. Kurze geologische Darstellung der polnischen Kupfererzvorkommen.

**Bergbautechnik.**

Versuche und Verbesserungen beim Bergwerksbetriebe in Preußen während des Jahres 1915. Z. B. H. S. H. I. S. 1/36\*. Übersicht über die im Bergwerks-, Aufbereitungs und Salinenbetriebe angestellten Versuche und erzielten Fortschritte und Verbesserungen.

Seilsicherheit bei der Schachtförderung. Von Baumann. (Schluß.) Kohle u. Erz. 1. Mai. Sp. 193/206\*. Vergleich der Vorschläge zur Verringerung der Seildurchmesser für sehr tiefe Schächte und große Förderlasten.

Limits of inflammability of mixtures of methane and air. Von Burrell und Oberfell. Coll. Guard. 28. April. S. 800/2\*. Besprechung von in Amerika vorgenommenen Versuchen zur Feststellung der Entzündungsgrenzen von Schlagwetter-Luftgemischen.

Firedamp detector for miners electric safety lamps. Von Thomas. Coll. Guard. 28. April. S. 799/800\*. Versuche mit einem Schlagwetteranzeiger für elektrische Grubenlampen.

Untersuchungen und Erfahrungen auf dem Gebiete des Sprengens mit flüssigem Sauerstoff und Ruß. Von Nicolai. Z. B. H. S. H. I. S. 37/49\*. Angaben über die Patronenfüllmasse, die Gestaltung der Patronen, die Tauchflüssigkeit, den fertigen Sprengstoff, die Zündung mit Schnur oder auf elektrischem Wege, die Behandlung von Versagern und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

**Dampfkessel- und Maschinenwesen.**

Die Dampfkesselexplosionen im Deutschen Reich während des Jahres 1914. (Forts.) Wiener Dampfz. April. S. 42/4\*. Besprechung weiterer Explosionen. (Schluß f.)

Vergleiche zwischen Braunkohlen und Steinkohlen im Kesselbetrieb. Von Knust. Braunk. 5. Mai. S. 57/60\*. Berechnung und Gegenüberstellung der Wirtschaftlichkeit von Stein- und Braunkohle im Dampfkesselbetrieb.

Die Bamag-Unterschubfeuerungen. Von Schubert. Z. Turb. Wes. 30. April. S. 125/8\*. Bauart und Betriebsweise einer derartigen Feuerung. Ihre Leistung und Bewährung.

**Elektrotechnik.**

Das Wasserkraft-Elektrizitätswerk der Papelera Espanola am Gándara in Spanien. Von Mohr und v. Troeltsch. Z. d. Ing. 6. Mai. S. 381/8\*. Allgemeine Angaben über Lage und Zweck der Anlage, die für rd. 9000 PS Turbinenleistung ausgebaut ist. Der Oberwasserkanal. Die Druckleitung. Das Maschinenhaus. Die Turbinen. (Forts. f.)

Unfälle in elektrischen Betrieben auf den Bergwerken Preußens im Jahre 1914, mit besonderer Berücksichtigung der Salzbergwerke. Von Gropp. Kali. 1. April. S. 100/2. Kurze Besprechung der Unfälle in elektrischen Betrieben Preußens, besonders der Salzbergwerke, an Hand einer Zusammenstellung in der preußischen Ministerialzeitschrift.

Einfluß der Temperatur auf die Reibungsverluste und den Wirkungsgrad von Dynamomaschinen. Von Peukert. E. T. Z. 27. April. S. 217/9\*. Durch Versuche wird die Abhängigkeit der Reibungsverluste einer Maschine von der Temperatur untersucht und gefunden, daß diese Verluste bei steigender Temperatur abnehmen; hierdurch wird auch der Wirkungsgrad beeinflusst, und es wird rechnerisch nachgewiesen, daß er bei zunehmender Temperatur steigt.

**Hüttenwesen, Chemische Technologie, Chemie und Physik.**

Die Eisenindustrie in Belgien. Von Kind. (Schluß.) St. u. E. 11. Mai. S. 454/63\*.

Die Bewertung von Eisenerzen unter Zugrundelegung der theoretischen Wärmeverhältnisse der Reduktion und des Schmelzens. Von Thaler. Feuerungstechn. 1. Mai. S. 173/8. Ermittlung der Grundlagen für die Bewertung von geröstetem Spateisenstein, rohem Spateisenstein, Brauneisenstein und Roteisenstein. Untersuchung der Wärmeverhältnisse.

Über einige moderne Zinkofen-Regenerativsysteme, ihre Betriebsführung und Reparaturen. Von Juretzka. (Forts.) Feuerungstechn. 1. Mai. S. 178/80\*. Der Betrieb der Öfen. Die Wahl des Ofensystems. (Forts. f.)

Die schädliche Einwirkung von Sauerstoff auf Feinsilber. Von Roman. Metall u. Erz. 8. Mai. S. 221/5.

Vergiftung durch Gase der Ammoniakfabrik. Von Leybold. J. Gasbel. 6. Mai. S. 256/7. Besprechung des in einer kleinen Gasfabrik vorgekommenen Falles einer Vergiftung durch Schwefelwasserstoff und Zyanwasserstoff. Zweckmäßige Vorsichtsmaßregeln.

Neuere Initialexplosivstoffe. Von Stettbacher. (Schluß.) Z. Schieß. Sprengst. 1. Maiheft. S. 147/51\*. Diazobenzolperchlorate. Brisanz- und Durchschlagvermögen der Initialsprengstoffe.

**Volkswirtschaft und Statistik.**

Der Krieg und die Kaliindustrie. Von Sehling. Kali. 1. April. S. 97/100. Besprechung der kritischen Lage der Kaliindustrie.

Die Lage der englischen Gasindustrie im Jahre 1915. (Schluß.) J. Gasbel. 6. Mai. S. 252/5. Angaben über Bedarf und Erzeugung von Nebenprodukten und Koks, Teer und Toluol, Teerfarben, Ammonsulfat und Salpeter, ferner über die Lage der Gasunternehmungen, die Kriegsbeschädigungen auf Gaswerken und den Gaswerksbetrieb.

Mineral and metal production in the United States in 1915. Min. Eng. Wld. 5. Febr. S. 229/30. Statistische Angaben über die Metallgewinnung der Welt im Jahre 1915.

The world's production of gold in 1915. Min. Eng. Wld. 5. Febr. S. 231/3. Die Goldgewinnung der Welt im Jahre 1915.

Production of gold in the United States in 1915. Min. Eng. Wld. 5. Febr. S. 234/8\*. Die Goldgewinnung der einzelnen Staaten.

**Personalien.**

Bei dem Berggewerbegericht in Beuthen (O.-S.) ist der Berginspektor Brunner in Kattowitz zum Stellvertreter des Vorsitzenden unter gleichzeitiger Betrauung mit der ständigen Stellvertretung im Vorsitz der Kammer Süd-Kattowitz dieses Gerichts ernannt worden.

Der Bergassessor Heberle (Bez. Clausthal) ist zur Fortsetzung seiner Tätigkeit beim Verein der Deutschen Kaliinteressenten in Berlin auf ein weiteres Jahr beurlaubt worden.

Das Eiserne Kreuz ist verliehen worden: dem Revierbeamten des Bergreviers Ost-Halle, Bergrat Lüdicke, Oberleutnant d. L., dem Bergassessor Hundt in Naumburg a. S., Leutnant d. R.