

GLÜCKAUF

Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift

Nr. 35

26. August 1916

52. Jahrg.

Neue Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Kohlenextraktion.

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung von Professor Dr. Franz Fischer und Dr. W. Glud Mülheim (Ruhr).

Die Kohle ist bekanntlich in keinem Lösungsmittel auch nur annähernd völlig löslich. Man hat sich deshalb auf folgenden drei verschiedenen Wegen weiterzukommen bemüht.

Man hat zunächst versucht, durch Einwirkung von chemischen Agentien definierbare und lösliche Veränderungsprodukte aus der Kohle zu erhalten. Durch Nitrieren, Sulfurieren, Kalischmelze, Brom usw. ist es zwar gelungen, Umwandlungsprodukte der Kohle, die sich in Lösung bringen ließen, zu erhalten, aber die Ausbeuten waren entweder so gering oder die erhaltenen Produkte bereits so tief abgebaut, daß man aus ihnen keinen Schluß auf die ursprüngliche Kohlesubstanz ziehen konnte. In den Fällen, wo größere Ausbeuten zur Verfügung standen oder das Produkt anscheinend nicht so weit abgebaut war, erhielt man zumeist so unentwirrbare Gemische und Lösungen vorwiegend kolloidaler Natur¹, daß ihre Untersuchung beiseite geschoben wurde².

Man kann daher über dieses Gebiet auch heute noch ziemlich kurz hinweggehen. Immerhin sei darauf hingewiesen, daß hier zweifellos für die Kohlenforschung nicht nur ein sehr weites, sondern wahrscheinlich auch sehr dankbares Feld ist. Versuche, die der eine von uns³ in jüngster Zeit über die Einwirkung von Ozon auf Kohle ausgeführt hat, und die, soweit es zugänglich ist, fortgeführt werden, berechtigen uns zu der Hoffnung, auch auf diesem Gebiet bald zu greifbarern Ergebnissen, als man bisher erzielt hat, zu gelangen.

Der zweite Weg, den man eingeschlagen hat, um aus der Kohle Stoffe zu erhalten, die der chemischen Forschung zugänglich sind, ist die Destillationsmethode, die neuerdings durch Anwendung des Vakuums in wissenschaftlicher Hinsicht zwar sehr wesentlich vervollkommenet worden ist, aber wegen der hohen Tem-

peratur, die immer noch angewendet werden muß, doch auch in dieser Form für die Erforschung der Kohle recht wenig geeignet ist. Weiter werden durch die Destillation, sei es im Vakuum, sei es bei gewöhnlichem Druck, immer nur einige wenige Procente der Kohle in eine der Untersuchung zugängliche Form übergeführt, während ihre bei weitem größere Masse als Koks zurückbleibt, d. h. in einen Zustand übergeführt wird, der mit der ursprünglichen Kohlesubstanz infolge der hohen Temperatur, bei der er entstanden ist, sicher nicht mehr viel gemeinsam hat und zudem noch den Untersuchungsmethoden nach wie vor unzugänglich bleibt. Die heute vorhandene genaue Kenntnis des Teers hat über die Kohle selbst keinerlei Aufschluß gebracht; ebenso würde man mit einem Studium des Koks wohl nur die Fragestellung beim Kohleproblem verschieben, der Lösung aber schwerlich näherkommen. Da die Vakuumdestillation erst kürzlich ausführlich beleuchtet worden ist¹, sei hier nur darauf verwiesen.

Die dritte Methode, die uns helfen sollte, in das Wesen der Kohle einzudringen, und die an sich wohl die nächstliegende ist, um lösliche Stoffe zu erhalten, ist die direkte Behandlung der Kohle mit Lösungsmitteln. Da es aber mit keinem der uns bekannten Lösungsmittel gelingt, die Kohle als Ganzes und unverändert in lösliche Form überzuführen, so mußte sich auch diese Methode von vornherein darauf beschränken, nur einen Bruchteil zugänglich zu machen. Trotzdem hat uns aber diese Methode bei unsern gemeinschaftlichen Versuchen Ergebnisse geliefert, die die Grundlage zu weiterer Arbeit bilden sollen und die wahrscheinlich auch in technischer Beziehung Anregung geben werden.

Daher soll die Extraktion der Kohle genauer und im Zusammenhang besprochen werden, und während bisher nur von der Steinkohle die Rede war, die Beschreibung unserer Versuche auch auf die Braun- und Kennelkohle ausgedehnt werden, zumal die Benzolextraktion der Braunkohle ein bereits in die Technik eingeführtes Verfahren ist und zu dem augenblicklich sogar recht wichtigen Montanwachs führt.

Was zunächst den Wert der Kohlenextraktion in wissenschaftlicher Hinsicht betrifft, so ist die Extraktionsmethode den beiden andern Methoden einstweilen noch entschieden überlegen, weil sie gestattet, Stoffe unverändert in der Form zu isolieren, wie sie ursprüng-

¹ Hierher gehören die Versuche von Fremy (Compt. rend. 1861, Bd. 52, S. 114), Guignet (Compt. rend. 1879, Bd. 88, S. 590), Friswell (Proc. Chem. Soc. 1892, S. 9; Chem.-Ztg. 1892, S. 204) Stahlschmidt (Z. f. angew. Ch. 1899, S. 790), Giraud, Bartoli und Papasogli sowie vielen andern (vgl. hierzu die Zusammenstellung in Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe 1897, Bd. 1, S. 527); ferner W i b a u t, Chemisch. Weekblad 1915, S. 758). Auch eigene Versuche, die uns zeigten, daß man durch konz. Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur die gesamte Kohle in wasserlösliche Formen überführen kann, gehören hierher.

² In diesem Zusammenhang wäre auch eigentlich die Wirkung von Pyridin und Anilin zu besprechen, da beide Körper höchstwahrscheinlich nicht rein lösend, sondern auch chemisch auf die Kohle einwirken; weil man sich aber gewöhnt hat, Pyridin und Anilin als Lösungs- oder Extraktionsmittel zu betrachten, soll ihre Besprechung erst im Zusammenhang mit diesen erfolgen.

³ Fischer: Die Überführung der Steinkohle in lösliche Stoffe durch Ozon, Ber. D. chem. Ges. 1916, S. 1472.

lich in der Kohle enthalten waren. Dies gilt nicht nur für die in lösliche Form übergeführten Bestandteile, die man vielleicht als die Teerbildner ansprechen darf, sondern ebenso auch für den ungelöst zurückbleibenden Anteil, in dem man, falls alle teerbildenden Bestandteile ausgezogen sind, vermutlich den eigentlichen Koks bildner zu sehen hätte.

Man könnte also hoffen, mit Hilfe der Extraktion eine einigermaßen reinliche Scheidung der Kohle in ihre zwei Hauptbestandteile: Teerbildner und Koks bildner, zu erzielen und damit das Kohleproblem in zwei Teile zu zerlegen, um einerseits die Extraktivstoffe (Teerbildner) und andererseits den Extraktionsrückstand (Koks bildner bzw. Wasserstoff bildner im Hinblick auf die Gas erzeugung) in Angriff zu nehmen.

Eine solche schematische Anschauung über die Zusammensetzung der Kohle, die lediglich als Arbeitshypothese dienen soll, rechtfertigt sich durch mancherlei und wird auch von anderer Seite in ähnlicher Weise angewendet. Zunächst sprechen die Erfahrungen der Destillation entschieden dafür, und auch Wheeler ist durch ein genaues Studium der Destillation der Kohle auf diese Anschauung geführt worden¹, worauf hier wohl nicht näher eingegangen zu werden braucht. Andererseits gibt die Anschauung, nach der man sich die Kohle aus pflanzlichen Resten irgendwelcher Art und irgendwie hervorgegangen denkt, eine einleuchtende Erklärung für das Zustandekommen verschiedener Typen von Substanzen in der Masse der Kohle und zugleich auch einige Vermutungen an die Hand, wie sie sich chemisch etwa einordnen ließen. Man könnte hiernach in den Extraktivstoffen die Veränderungsprodukte ehemaliger Fette, Wachse, Harze usw. sehen, während die überwiegende Hauptmenge als Veränderungsprodukte der zellulose- und ligninartigen Substanzen ohne weiteres verständlich wäre. Gleichzeitig damit erklärt sich auch ganz ungezwungen das Überwiegen des einen Bestandteils, einmal infolge der verschiedenen Mengenverhältnisse in den fossilen Pflanzen und sodann infolge der verschiedenen Beständigkeit der Umwandlungsprodukte.

Legt man diese Anschauung, ohne ihr vorläufig einen weitem Wert als den einer Arbeitshypothese beizumessen, zugrunde, so überblickt man ohne weiteres, was man von der Kohlenextraktion überhaupt erwarten kann und mit welchen Mitteln man vorzugehen hat. Das Höchste, was man von der Extraktion erwarten darf, kann also nur sein, daß sie die den ehemaligen Fetten, Harzen, Wachsen usw. entsprechenden Veränderungsprodukte aus der Kohle herauslöst, im Vergleich zur Hauptmenge also vielleicht nur etwa ein Zehntel der Gesamtsubstanz². Diese Höchstausbeute an Extraktivstoffen

¹ Journ. Chem. Soc. 1913, Bd. 103, S. 1704.

² Ein Maßstab zur Schätzung der Höchstgrenze dieses Gehalts für Steinkohle ergibt sich aus den Teer- und Gasmengen (ohne den Wasserstoff), die die Steinkohle unter den günstigsten Bedingungen überhaupt abzugeben imstande ist. Ob ihr Gehalt in früheren Zeitabschnitten nicht höher gewesen und irgendwie nach andern Schichten abgewandert ist, mag dahingestellt bleiben, da es sich hier nur um eine Arbeitshypothese für tatsächlich vorliegendes Material handelt. In diesem Zusammenhang vgl. die Berichte über Öleinschlüsse und Ölabtropfungen in Kohlenflözen (K u k u k, Glückauf 1909, S. 60; C o h e n und F i n n, Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, Bd. 31, S. 12, u. a.), auch die Beschreibung einer japanischen Kohle (W a t s o n S m i t h, Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, Bd. 10, S. 975; W a t s o n S m i t h, und C h o r l e y, Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, Bd. 11, S. 591; 1893, Bd. 12, S. 221), ferner die Theorien über die Entstehung bituminöser Schiefer; vielleicht mag auch die Kennelkohle in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

ist bisher noch nicht erreicht worden, hier haben daher unsere unten näher besprochenen Versuche eingesetzt.

Weiter muß es Vorbedingung aller Extraktion sein, die Stoffe chemisch unverändert zu lassen, um ihre verschiedene Löslichkeit in der Form, wie sie wirklich in der Kohle auf Grund ihrer verschiedenen Entstehung herangereift sind, zu benutzen. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer kritischen Sichtung der Lösungsmittel, um diejenigen, die hierfür nicht geeignet sind, auszuschneiden.

Ältere Arbeiten.

Pyridin als Extraktionsmittel.

Von den Lösungsmitteln, mit denen man versucht hat, die Kohle zu extrahieren, ist zunächst das Pyridin zu besprechen, da sein überragendes Lösungsvermögen zu zahlreichen Arbeiten Veranlassung gegeben hat. Die erste Mitteilung scheint von Bedson herzurühren¹ und dem Glasgower Universitäts-Laboratorium zu entstammen. Auf Bedsons Anregung ist dann von verschiedenen Seiten die Wirkung des Pyridins auf Kohle näher untersucht worden². Bedson selbst hat dann etwa 8 Jahre später das Gesamtergebnis in einer größeren Arbeit zusammengefaßt³, so daß es sich erübrigt, auf die frühern Arbeiten im einzelnen einzugehen. Die Arbeitsweise bestand meist darin, daß die feingepulverte Kohle mehrere Stunden im Soxhlet extrahiert wurde, bis das Pyridin farblos blieb. Die erhaltenen Pyridinlösungen sind dunkel rotbraun und manchmal grün fluoreszierend. Die Ausbeute an Extrakt ist sehr wechselnd und schwankt von 0% beim Anthrazit bis zu 33%, die bei einer guten Gaskohle erhalten wurden. Irgendeine Gesetzmäßigkeit oder ein Zusammenhang zwischen Ergiebigkeit an Extrakt und Gehalt an flüchtiger Substanz scheint aber durchaus nicht zu bestehen. Denn als minderwertig bezeichnete Gaskohlen gaben teils ebenso hohe Extraktausbeuten wie gute, und bei 4 als Kennelkohle bezeichneten Proben schwankte die Extraktausbeute von 7 bis 29%. Teilweise verlieren die Kohlen ihr Backvermögen durch die Pyridinextraktion vollständig, teilweise wird es nur abgeschwächt. Bedson gibt nach diesen Ergebnissen selbst an, daß es zwecklos sei, aus den Extraktmengen irgendwelche weitem Schlüsse auf die Kohle zu ziehen. Die Bestimmung der Extraktausbeute erfolgte teils durch Wägen des Extraktes, nachdem die Hauptmenge Pyridin im Vakuum verdampft und die Extraktivstoffe durch Fällen mit verdünnter Salzsäure zur Abscheidung gebracht waren, teils wurde die Extraktausbeute als Differenz aus der zurückbleibenden Kohlenmenge bestimmt, da sich gezeigt hatte, daß durch Zersetzen der Pyridinlösung mit Säuren nicht alle gelöste Substanz wieder niedergeschlagen wurde. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die »lösende« Wirkung des Pyridins auf Bestandteile der Kohle nicht eine rein lösende, sondern auch zum guten Teil eine chemische

¹ Trans. N. Engl. Inst. 1899, Bd. 48, S. 82; Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, Bd. 18, S. 738.

² B a k e r, Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, Bd. 20, S. 789; Trans. N. Engl. Inst. 1901, Bd. 50, S. 23; Anderson und Henderson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, Bd. 21, S. 237.

³ B e d s o n, Journ. Soc. Chem. Ind. 1908, S. 147; J. f. Gasbel. 1908, S. 505.

ist. Über die Extrakte selbst macht Bedson nur einige ganz allgemeine vorläufige Angaben und stellt eine genauere Beschreibung in Aussicht; sie scheint jedoch bisher nicht erfolgt zu sein. Neuere und sehr lehrreiche Angaben macht dann Wahl¹. Um im Soxhlet die gepulverte und gesiebte und im Vakuum getrocknete Kohle wegen der starken Aufblähung, die sie in Berührung mit dem Pyridin zeigt, überhaupt extrahieren zu können, mischt er sie mit einer indifferenten Substanz (NaCl oder K₂SO₄), die sich nachher durch Lösen mit Wasser leicht wieder entfernen läßt. Der Pyridinextrakt wird dann ebenso wie von Bedson mit (heißer) Säure zur Abscheidung gebracht und das ausfallende amorphe Pulver gewaschen und getrocknet. Dieses ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Säure, mit Ausnahme von rauchender Salpetersäure, die oxydierend wirkt. Es ist löslich in organischen Lösungsmitteln und zeigt Analysenzahlen, die recht genau mit denen der ursprünglichen Kohle übereinstimmen (auch der N-Gehalt)². Die Extraktausbeuten schwanken auch von 0 bis 25%. Besonders auffallend ist, daß sich der Gehalt der Kohlen an flüchtiger Substanz, auch nachdem ihnen rd. 20% an Extrakt entzogen worden sind, nur um ganz wenige Prozente vermindert hat. Hervorgehoben sei ferner noch, daß das Pyridin auch der extrahierten Kohle äußerst hartnäckig anhaftet und daß es selbst 5–6 maliges Auswaschen der Kohle mit heißer Salzsäure nicht völlig entfernen kann.

In einer Arbeit von Dennstedt und Büinz³ finden sich im großen und ganzen die Angaben Bedsons bestätigt. Die Forscher bestätigen, daß Pyridin leichter und mehr zu extrahieren vermag als andere Lösungsmittel, vielleicht mit Ausnahme des Anilins, und bemerken ebenfalls, daß es sich nur recht schwer wieder aus dem Extrakt entfernen läßt. Nach ihren Angaben enthalten die Extrakte außer C, H und O auch noch S und N, und die Genannten messen bei der Besprechung des Pyridins als Lösungsmittel seinem basischen Charakter besondere Bedeutung bei.

Eine neuere Arbeit über die Pyridinextraktion rührt dann noch von Harger⁴ her. Er bestätigt die gemachten Angaben, daß die Extrakte neben C, H und O auch S und N enthalten, daß das Pyridin ganz außerordentlich schwer wieder entfernbar ist und daß die Analysen der Extrakte mit denen der ursprünglichen Kohle so gut wie völlig übereinstimmen, ja, ab und zu sogar mehr N aufweisen. An experimentell Neuem fügt er die Extraktion bei höherer Temperatur in geschlossenen Röhren hinzu. Bei 24stündigem Erhitzen auf 160 bis 180° konnte er so aus einer Kohle, die in 14 Tagen im Soxhlet nur 22,5% atgab, 40,5% herausholen. Auch Harger kommt auf Grund seiner Versuche über die Wirkung des Pyridins auf Kohle zu der Ansicht: »that this is not a case of ordinary solution«.

In diesem Zusammenhang seien aus der Literatur nur noch Angaben von Donath⁵, Rau⁶, Vignon⁷

sowie Nübling und Wanner¹, von denen die beiden letzten die mit Pyridin extrahierbaren Stoffe für die Selbstentzündlichkeit der Kohle verantwortlich machen, angeführt².

Wenn auch dieser kurze Abriß über die Pyridinextraktion keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, so genügen die nachgewiesenen Stellen und gemachten Angaben immerhin, um ein Urteil über das Wesen und die Ergebnisse der Pyridinextraktion zu geben. Man kann hiernach sagen, daß das Pyridin, wenngleich es auch mehr aus der Kohle in lösliche Form überführt, als es andere Substanzen tun, doch gerade die reinliche Unterscheidung zwischen löslichen und unlöslichen Substanzen der Kohle, die den Wert der Extraktionsmethode in dem oben entwickelten Sinne ausmacht, verwischt. Reines Lösungsvermögen im physikalischen Sinne, Löslichmachen durch Salzbildung und chemisches Lösungsvermögen durch Veränderung der Substanz unter Bildung von löslichen, nicht leicht zersetzlichen Anlagerungsverbindungen greifen ineinander, und in den Extrakten, die an sich schon genügend komplex sind, führt sich das Pyridin als neuer verwickelnder Faktor auch noch selbst mit ein. Ähnlich äußert sich auch Lewes³, und man kann ihm nur beistimmen, wenn er, nachdem er das Lösungsvermögen des Pyridins voll anerkannt hat, sagt: »Dennoch hat das Pyridin ein lästiges Bestreben, sich an andere Moleküle anzulagern. Dadurch wird erschwert, es vollständig wieder zu entfernen, ohne so drastische Methoden anzuwenden, daß dadurch auch die Natur der im Pyridin gelösten Körper verändert wird«.

Anilin und Chinolin als Extraktionsmittel.

Dieselben Bedenken, die gegen die Wertschätzung des Pyridins für die rein wissenschaftliche Erforschung der Kohle gelten, erheben sich auch gegen die Verwendung des Anilins und Chinolins u. a. Die Einwirkung des Anilins ist neuerdings von Vignon⁴ genauer untersucht worden. Hier gilt ziemlich genau dasselbe wie beim Pyridin. Die empirische Zusammensetzung des Extrakts ist innerhalb der Fehlergrenze die gleiche wie die der ursprünglichen Kohle, und füglich enthält der Extrakt auch N und S, wie Dennstedt und Büinz⁵ bereits angegeben hatten. Von einem Herauslösen einzelner Substanzen im Sinne einer Extraktion kann also auch hier wohl kaum die Rede sein. Die Ausbeute an Extrakt stellt sich bei 3 verschiedenen Kohlen aus dem Loire-Becken (Montrambert) folgendermaßen:

fette Gaskohle 23,4% oder, berechnet auf aschefreie Kohle, 26,8%;
 halbfette Kohle 6,58% oder, berechnet auf aschefreie Kohle, 7,2%;
 magere Kohle 1,56% oder, berechnet auf aschefreie Kohle, 1,8%.

¹ J. I. Gasbel. 1915, S. 515.

² Auch Wheeler hat bei seinen Arbeiten verschiedentlich vom Pyridin Gebrauch gemacht, jedoch würde ein genaueres Eingehen hierauf zu weit führen (vgl. z. B. Burgess und Wheeler, Journ. Chem. Soc. 1911, Bd. 99, S. 654; Clark und Wheeler, Journ. Chem. Soc. 1913, Bd. 103, S. 1705; Journ. Chem. Soc. 1915, Bd. 107, S. 1320).

³ Lewes: Carbonisation of coal, S. 33.

⁴ Compt. rend. 1914, Bd. 158, S. 1421.

⁵ a. a. O.

¹ Compt. rend. 1912, Bd. 154, S. 1094.

² vgl. hierzu die Tabellen von Baker, Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, Bd. 20, S. 789.

³ Z. f. angew. Chem. 1908, S. 1833.

⁴ Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, Bd. 33, S. 389.

⁵ Z. f. angew. Ch. 1906, S. 667.

⁶ Stahl u. Eisen 1910, S. 1236.

⁷ Compt. rend. 1914, Bd. 158, S. 1423.

Zur Erlangung dieser Ergebnisse war die Kohle 1 st lang mit Anilin unter Rückfluß gekocht (182°) und die Ausbeute aus der Gewichtabnahme bestimmt worden, nachdem die Kohle mit verdünnter Salzsäure vom Anilin befreit war.

Das Chinolin übertrifft nach den Angaben Vignons das Pyridin und Anilin noch erheblich an Lösungsvermögen, denn durch einstündiges Kochen (238°) stellte er eine Gewichtabnahme der Kohle von 47,3% fest. Ob indessen hier die höhere Temperatur, bei der die Lösung vor sich ging, nicht die ausschlaggebende Rolle spielt, mag dahingestellt bleiben.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Kohle.

Im Zusammenhang mit diesen Lösungsmitteln, bei deren Einwirkung auf Kohle zweifellos der basische Charakter von wesentlicher Bedeutung ist, mag auch noch an die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Kohle erinnert werden¹. Auch hier liegen die Verhältnisse wahrscheinlich ganz ähnlich wie beim Pyridin.

Trotz der verführerisch hohen Extraktausbeuten, die diese Mittel zu liefern vermögen, haben wir uns, ebenso wie Pictet² bei seinen schönen Arbeiten von ihrer Verwendung abgesehen hat, aus den oben angeführten Gründen einstweilen auch nicht mit ihnen beschäftigt.

Phenol als Extraktionsmittel.

Ein anderes Mittel, das sich schon seit langer Zeit wegen der verhältnismäßig hohen Extraktausbeute größerer Beliebtheit erfreut, ist das Phenol. Nach dem Vorgange Guignets³ ist es von Zeit zu Zeit immer wieder versucht worden, ohne daß die Untersuchungen indessen zu weitem Ergebnissen geführt hätten. Die Ausbeute beträgt zwar bis zu 10%⁴; ob aber das Phenol nicht auch chemisch verändernd wirkt, zumal bei der immerhin hohen Temperatur, bei der die Extraktionen ausgeführt worden waren, und umso mehr, als das Phenol selbst ein recht reaktionsfähiger Körper ist, dürfte doch nicht ganz von der Hand zu weisen sein. Wir haben uns daher einstweilen nicht entschließen können, die auf diesem Wege erhältlichen Extrakte zur Grundlage weiterer Studien zu machen⁵.

Indifferente, organische Extraktionsmittel.

Greift man zu den in jeder Beziehung einwandfreiesten Mitteln, nämlich den möglichst indifferenten, so ergibt sich leider, daß fast keines davon eine Extraktausbeute zu liefern vermag, die mit den mit Pyridin oder Phenol erhaltenen auch nur annähernd zu wetteifern vermag, vielmehr zählt hier die Ausbeute nur nach Tausendteilen. Versuche mit Alkohol¹, Äther², Amylacetat³, Schwefelkohlenstoff⁴, Toluol und Chloroform⁵, die größtenteils nur bei verhältnismäßig niedriger Temperatur anwendbar sind, wurden von den verschiedensten Seiten ausgeführt und neuerdings teilweise von Vignon⁶ wiederholt⁷.

Die Zahl der in der Literatur verstreuten Angaben über Versuche mit solchen Lösungsmitteln ist recht bedeutend, hier muß jedoch eine kleine Auswahl genügen, umso mehr, als die erzielten Ergebnisse durchweg recht gering sind.

Benzol als Extraktionsmittel.

Am geeignetsten hat sich von allen Lösungsmitteln noch das Benzol erwiesen. Einerseits stehen seiner Anwendung in chemischer Hinsicht keinerlei Bedenken im Wege, andererseits verträgt es auch höhere Temperatur, ohne durch Selbstersetzung zu Verwicklungen Anlaß zu geben. Weiter läßt es sich ohne Schwierigkeit wieder vollständig aus dem Extrakt entfernen. Leider ist hier aber die Extraktausbeute auch recht schlecht. Pictet, der ja diese Erfahrung ebenfalls gemacht hat, griff daher seiner Zeit zur Vakuumdestillation in der Hoffnung, auf diesem Wege leichter reichere Mengen von Ausgangsmaterial zu erhalten. Später hat er dann die Benzolextraktion in einer Fabrik im großen betreiben können⁸ und war dadurch der Schwierigkeit der Materialbeschaffung überhoben. So schön die von Pictet erhaltenen Ergebnisse aber auch sind, so bleibt ihnen doch infolge dieser geringen Ausbeute, die er an Benzolextrakt erhielt, der Mangel anhaften, daß sie nur Aufklärung über einen ganz winzigen Teil der Kohle geben. Die von ihm durch die Benzolextraktion erhaltenen Mengen stellen nur etwa 1 Tausendstel der gesamten Kohlesubstanz⁹ dar, und nur über diesen tausendsten Teil der Kohle liefern seine Arbeiten Aufschluß. In aller Würdigung der wertvollen Arbeiten Pictets muß man sich dies stets vor Augen halten und sich daher vor zu weit gehenden Schlüssen aus dem Tausendstel, das untersucht worden ist, auf die 999 Tausendstel, die nach wie vor unbekannt bleiben, hüten.

¹ vgl. z. B. Dennstedt und Bünz, a. a. O.; Hart, Chem. Centralbl. 1907, Bd. 2, S. 484.

² Pictet und Ramseyer, Ber. D. chem. Ges. 1911, Bd. 44, S. 2486.

³ Compt. rend. 1879, Bd. 88, S. 590.

⁴ Frazer und Hoffmann, U. S. Bureau of Mines 1912, Techn. paper 5, im Auszug Journ. Soc. Chem. Ind. 1912, Bd. 31, S. 213, (zur Verwendung kam eine bituminöse Kohle aus Illinois, die 3 bis 4 mal bei 140° extrahiert wurde).

⁵ Ganz auffallende Ergebnisse werden in jüngster Zeit in einer Arbeit von Parr und Hadley (Illinois) berichtet, die uns aber bisher nur auszugsweise im Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, Bd. 34, S. 213, vorgelegt haben. Danach wurden durch 20stündige Extraktion bei nur 1100 35-400% Extrakt erhalten aus einer an flüchtigen Substanzen reichen Vermilion-County-Kohle und 20-30% aus einer an flüchtigen Bestandteilen ärmern Kohle (Williamson Co. U. S. A.). Die Extraktion wird in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen und diesem Umstand besondere Bedeutung beigemessen, da Extrakt und extrahierte Kohle begierig Luftsauerstoff aufnehmen. Ausdrücklich wird dabei noch bemerkt, daß weder an der Kohle selbst, noch an ihren Bestandteilen chemische Veränderungen wahrgenommen wurden. Diese überraschenden Ergebnisse konnten bislang von uns noch nicht nachgeprüft werden, was aber bei geeigneter Gelegenheit geschehen soll.

¹ Reinsch, Journ. f. prakt. Chem. 1880, Bd. 22, S. 188.

² Siepmann, im Auszug Chem.-Ztg. Rep. 1891, S. 86.

³ Anderson und Henderson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1902, Bd. 21, S. 1242.

⁴ Donath, Chem.-Ztg. 1908, S. 1271.

⁵ Siepmann, a. a. O. (vgl. hierzu auch die Arbeiten von Wheeler).

⁶ a. a. O. S. 1122.

⁷ vgl. auch Boudonard, Compt. rend. 1909, Bd. 148, S. 349, der neben vielen Lösungsmitteln auch Schweißers Reagens verwendete aber nur Angaben macht, wie weit die Lösungsmittel die Backfähigkeit beeinflussen.

⁸ Auszug Chem.-Ztg. 1916, S. 211.

⁹ Pictet und Ramseyer, Ber. D. chem. Ges. 1911, Bd. 44, S. 2486.

Über die Benzolextraktion der Kohle liegen schon verschiedene Arbeiten vor, über die hier einige Literatur nachgewiesen sei.

Watson Smith¹ extrahierte Kennelkohlen aus den verschiedensten Weltteilen und erhielt dabei Ausbeuten von 0,5 bis 1%. Die Kohlen waren dabei jedesmal etwa zu Schrotgröße zerkleinert und wurden im Soxhlet 14 Tage lang extrahiert, bis das Benzol völlig farblos abließ².

Die hauptsächlichsten Arbeiten über die Benzolextraktion sind dann die Untersuchungen von Pictet³ und seinen Mitarbeitern, die als erste wirklich einmal wohldefinierte Substanzen, die als solche in der Kohle vorkommen, aus den Extrakten isoliert haben. Wie schon oben erwähnt wurde, ist die Ausbeute an Extrakt aus der fetten Kohle, die Pictet verwendete, auch nicht höher als etwa 1 auf 1000. Eine höhere Extraktausbeute erzielte Rau⁴ durch Anwendung von höherer Temperatur und Steigerung des Druckes bis zu 14 at. Bei 200° erhielt Rau auf diese Weise aus westfälischer Steinkohle 1- bis 1½% Extrakt.

Eigene Arbeiten.

Benzolextraktion unter Druck.

Allgemeines. Hier haben wir versucht, weiter zu kommen, da es uns nach den oben entwickelten Gesichtspunkten wichtig erschien, die Extraktbeute zunächst einmal zu steigern, um einerseits einen größeren Bruchteil der Kohle der Untersuchung zugänglich zu machen und andererseits eine einigermaßen reinliche Scheidung zwischen löslichen und unlöslichen Teilen der Steinkohle zu erzielen. Bei diesen Versuchen ist es uns gelungen, die Ausbeute bei der Benzolextraktion nicht unbeträchtlich zu verbessern und besonders bei der Steinkohle Ausbeuten zu gewinnen, die ebenso groß sind, wie man sie durch irgendeine der Destillationsmethoden erhält. Damit gewinnt die Kohlenextraktion mit Benzol eine ganz andere Bedeutung, als sie bisher gehabt hat, und wenn auch die erhaltenen Produkte ganz andere sind, als sie sich bei der Destillation ergeben, so können sie trotzdem ebenso wertvoll, vielleicht noch wertvoller sein als die Bestandteile des Teers, auf deren Auswertung sich die ganze gewaltige Farbenindustrie aufgebaut hat. Für die wissenschaftliche Forschung ist damit jedenfalls eine sehr viel breitere Grundlage als durch die bisherigen winzigen Ausbeuten der Benzolextraktion geschaffen worden.

Um einen Überblick zu gewinnen, haben wir unsere Versuche auf die Vertreter der drei wichtigsten Kohlentypen, Steinkohle, Braunkohle und bituminöse Kohle (deutsche Kennelkohle), ausgedehnt. Wir haben dabei Temperatur und Druck über die bisher im Laboratorium

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, Bd. 10, S. 975; Watson Smith und Chorley, Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, Bd. 11, S. 591; 1893, Bd. 12, S. 221.

² Aus einer japanischen Kohle erhielt er mit Benzol zwar 100% Extrakt, jedoch handelt es sich hier um einen sehr bemerkenswerten Ausnahmefall, da die extrahierte Kohle mit den bekannten Kohlentypen wohl in keiner Weise vergleichbar ist.

³ Die Arbeiten dürfen wohl als bekannt vorausgesetzt werden; vgl. hierzu die Ergebnisse der Vakuumdestillation, die im Zusammenhang mit der Benzolextraktion erhalten wurden, Glückauf 1916, S. 443; s. dort auch die Literaturzusammenstellung der Arbeiten Pictet's.

⁴ Stahl u. Eisen 1910, S. 1236.

üblichen Grenzen hinaus bis in das Gebiet der kritischen Konstanten des Lösungsmittels (etwa 288° und 50 at) gesteigert¹.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Aus Steinkohle, die bei 80° nur 0,1 bis 0,15% Lösliches an Benzol abgab, erhielten wir über 6½% Extrakt.

Aus Braunkohle, die bei der Extraktion im Soxhlet 11% Extrakt abgab, erhielten wir 25%.

Aus Kennelkohle, die bei 80° etwas über 1% Lösliches an Benzol abgab, erhielten wir 4%.

In wissenschaftlicher Beziehung ist die Steigerung der Ausbeute bei der Steinkohle am bemerkenswertesten, da hierdurch die Extraktionsmethode den verschiedenen Destillationsmethoden, die auch nur 4–6% Teer liefern², gleichwertig wird. In technischer Beziehung dürfte die Verbesserung der Ausbeute bei der Braunkohle vielleicht ins Gewicht fallen, weil hier die Benzolextraktion bereits ein in die Technik eingeführtes Verfahren ist.

In Übereinstimmung mit den Angaben Wheelers³, der auch die beginnende Zersetzung der Steinkohle erst über 270° beobachtete, haben wir bei unsern Extraktionen bis zu dieser Temperatur bei Stein- und Kennelkohle beim Öffnen der erkalteten Bombe kein Entweichen von Gasen feststellen können. Auch Geruch nach Schwefelverbindungen, der sonst das erste Anzeichen für beginnende Zersetzung ist, konnte bei den Extraktionen der Stein- und Kennelkohle nicht wahrgenommen werden. Anders bei der Braunkohle, die schon bei der ersten Extraktion recht deutliche Mengen von Schwefelwasserstoff abgab.

Wir glauben daher, daß bei den von uns eingehaltenen Bedingungen bei Stein- und Kennelkohle noch keine wesentliche Zersetzung erfolgt, und daß man in den Extrakten auch einen Teil der ursprünglich in der Kohle enthaltenen Substanzen unverändert wiederfinden wird. Andererseits sind wir uns bewußt, daß die Steigerung von Temperatur und Druck auf manche der löslichen Bestandteile der Kohle wohl nicht ohne Einfluß sein wird und besonders jedweder Neigung zur Polymerisation Vorschub leistet. Trotzdem glauben wir, daß auch für die wissenschaftliche Erforschung, insonderheit der Steinkohle, diese Methode der Extraktion mindestens gleich geeignet ist wie die Vakuumdestillation, zumal die von uns in Anwendung gebrachte Temperatur gegen die Höchsttemperatur der Vakuumdestillation noch um mehr als 150° zurücksteht.

Will man ohne Rücksicht auf etwaige Zersetzung in der Kohle die Extraktion möglichst weit treiben, so scheint uns das Naphthalin als Lösungsmittel sehr geeignet, da es nicht so starken Druck entwickelt und doch mit dem Benzol die Beständigkeit gegen höhere Temperatur teilt; allerdings hat es den Nachteil, daß

¹ Landolt-Börnsteins Tabellen, S. 442.

² Als durchschnittliche technische Teerausbeute nimmt man in der Regel 4% an, die Ausbeute an Vakuumteer geben Pictet und Bouvier (Ber. D. chem. Ges. 1913, S. 3344) mit etwa 4%, Wheeler, der bituminöse Kohle benutzte, mit etwa 6½% an (Journ. Chem. Soc. 1914, Bd. 105, S. 140).

³ Journ. Chem. Soc. 1914, Bd. 104, S. 130.

es sich nicht so leicht aus dem Extrakt wieder entfernen läßt¹.

Über die Benzolextraktion der Kohle bei hoher Temperatur und hohem Druck scheint bislang nur eine Angabe, und zwar die oben erwähnte über westfälische Steinkohle von O. Rau², vorzuliegen, der bei 200° und 14 at Druck gearbeitet hat, aber nur 1 bis 1½% Extrakt erhielt, während wir über 6% Ausbeute gewinnen konnten. Leider macht Rau gar keine näheren Angaben, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. Nach unsern Erfahrungen ist die Kohle durch einmalige Extraktion auch bei so hoher Temperatur und selbst dann, wenn keine an Extrakt gesättigte Lösung eintritt, noch lange nicht erschöpft. Vielleicht ist die Angabe Raus dahin zu verstehen, daß sie nur auf die einmalige Anwendung der Extraktion Geltung haben soll; in diesem Fall würde sie sich der Größenordnung nach mit unserm Befund wohl in Einklang bringen lassen. Wir haben die Extraktion der Kohle so oft wiederholt, bis die aufs neue in Lösung gegangenen Mengen nicht mehr wesentlich waren, was in der Regel nach 4 bis 5 Malen der Fall war.

Wahrscheinlich werden wir unsere Extraktausbeute noch weiter steigern können, wenn wir die Kohle in sehr viel feinerer Verteilung dem Lösungsmittel darbieten und auch eine Anordnung nach dem Prinzip des Soxhlet-Apparates, bei der dem Extraktionsgut stets frisches Lösungsmittel zugeführt wird, in Anwendung bringen. Wegen der baulichen Schwierigkeiten eines solchen Apparates für Drücke von 50 bis 60 at mußten wir diese Versuche einstweilen verschieben. Mit der Verarbeitung der Extrakte sind wir, soweit es die Verhältnisse gestatten, beschäftigt und geben daher vorläufig hierüber nur eine Übersicht.

Beschreibung der Versuche. Als Apparatur diente uns eine stählerne Bombe von 12 cm lichter Weite, 62 cm Länge und 2 cm Wandstärke. Sie war mit Manometer versehen und bis auf 200 at geprüft. Im Innern der Bombe war ein Drahtnetzinsatz (9 qmm Maschenweite) so eingehängt, daß er mit allen Teilen etwa 1 bis 1½ cm von der innern Wandung entfernt blieb. Berührung der Kohle mit der heißen Wandung war so vermieden. In diesem Drahteinsatz wurde die Kohle in Form von etwa haselnußgroßen Brocken untergebracht. Von der schweren Kennelkohle ließen sich auf diese Weise bequem fast 2 kg, von der leichtern Braunkohle dagegen nur 1 kg auf einmal extrahieren. An Lösungsmittel wurden jedesmal 3 bis 3½ l Benzol angewendet³. Damit war die Kohle schon in der Kälte an allen Teilen mit Lösungsmittel bedeckt. Um eine bessere Durchspülung des Extraktionsgutes zu gewährleisten, wurde in das Innere des Drahteinsatzes konzentrisch noch ein Drahtzylinder von gleicher Länge und etwa 2 cm lichter Weite eingesetzt, der als Kanal für das Lösungsmittel wirken konnte. Das Anheizen erfolgte durch unmittelbar unter die Bombe gestellte

kräftige Teclu- oder Dreibrenner, deren Hitze noch durch einen die Bombe konzentrisch umgebenden Eisenblechmantel, der als Schornstein wirkte, zusammengehalten wurde. Die Dauer des Erhitzens war verschieden. Im allgemeinen wurde bis auf 275° und etwa 55 at angeheizt, die Temperatur 1 st lang gehalten, dann ruhig erkalten gelassen, das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert, zuletzt unter einem Druck von etwa 200 mm, und der zurückbleibende Extrakt gewogen. Die Temperaturmessung geschah in einem Rohr, das vom Deckel der Bombe in das Innere hinein bis auf 9 cm vom Boden geführt war; sie wurde teils mit einem Thermoelement, teils mit einem langen Stielthermometer ausgeführt.

Die für die Versuche verwendete Steinkohle, Fettkohle (Koksrückstand 78%¹) von der Zeche Osterfeld (Flöz Albert, 585 m Teufe) war uns für diese und andere Versuche von der Gutehoffnungshütte in Oberhausen zur Verfügung gestellt worden². Bei mehrmaligem Auskochen mit Benzol unter Rückfluß gab die feingepulverte Kohle insgesamt etwas mehr als 1 Tausendteil Extrakt.

Zur Ausführung der Druckversuche benutzten wir frisch geförderte Kohle und verwendeten nur die Teile der zerkleinerten Kohle zur Extraktion, die durch ein Sieb von 1 qcm Lochgröße gingen und auf einem Sieb von 9 qmm Lochgröße blieben. 1300 g Kohle wurden mit 3½ l Benzol in der oben beschriebenen Apparatur angeheizt. Das Steigern von Temperatur und Druck während der ersten Stunde ist in der nachstehenden Zusammenstellung für die erste und zweite Extraktion wiedergegeben. Daneben sind die Zahlen gestellt, die an der gleichen Apparatur für reines Benzol (4½ l) beobachtet wurden:

1. Extraktion		2. Extraktion		Benzol allein	
Temp.	Druck	Temp.	Druck	Temp.	Druck
°C	at	°C	at	°C	at
141	5	141	5	147	5
190	15	193	15	199	15
230	25	235	25	238	25
251	35	251	35	258	35
265	45	270	45	270	45
275	55	275	55	275	55

Wenn diese Zahlen auch keinen Anspruch auf völlige Genauigkeit machen und nur die Werte angeben, die wir an den technischen Instrumenten abgelesen haben, so geben sie doch ein Bild dessen, was sich im Innern der Bombe abspielt, und zeigen deutlich, daß von einer Gasentwicklung in nennenswertem Umfang (anders als von okkludierten Gasen herrührend) keine Rede sein kann. Die erreichte Höchsttemperatur wurde eine Stunde lang innegehalten und dann die Apparatur abkühlen gelassen.

Die erhaltene Benzollösung ist eine im auffallenden Licht stark grün fluoreszierende, in dicker Schicht undurchsichtige und in dünner Schicht tief portweinfarbene Flüssigkeit, die keinen andern Geruch als den des Benzols erkennen läßt. Beim Eindampfen hinterbleibt ein tiefdunkler, ziemlich beweglicher und in der Hitze dünn-

¹ Boudouart (Compt. rend. 1909, Bd. 148, S. 349) hat Naphthalin bereits versucht, macht aber gar keine näheren Angaben, so daß ihm die Beobachtung des starken Lösungsvermögens offenbar entgangen ist.

² Stahl u. Eisen 1910, S. 1236.

³ Die Anwendung von mehr Lösungsmittel verbot sich durch die starke Ausdehnung, die flüssiges Benzol mit der Temperatur erfährt.

¹ Nach Bestimmung durch Dr. Gröppel im Institut.

² Von andern Steinkohlen ist bisher nur eine Gasflammkohle untersucht worden. Sie gab annähernd dieselben Ausbeuten wie obige Fettkohle.

flüssiger Extrakt: 40 g von ausgesprochenem, an Petroleum erinnerndem Geruch.

Die zweite, in gleicher Weise durchgeführte Extraktion gab 22 g Extrakt, der äußerlich dem ersten völlig gleich, allerdings etwas weniger beweglich war. Die dritte Extraktion lieferte 11,5 g, die vierte 8 g Extrakt, die fünfte endlich ergab noch 5,5 g. Die Gesamtausbeute aus 1300 g Kohle betrug also 87 g oder 6,7%.

Die drei letzten Extrakte sind sehr viel schwerer beweglich als die beiden ersten. Die Farbe der Benzol-lösung ist auch beim letzten Extrakt noch fast ebenso kräftig wie beim ersten, trotzdem die gelöste Menge erheblich viel kleiner war. Die extrahierte Kohle ist äußerlich nicht in auffallender Weise verändert. Immerhin verliert sie beträchtlich an Glanz und auch sehr an innerer Festigkeit.

Für den erhaltenen Extrakt ist sein großer Gehalt an festen Substanzen kennzeichnend. Er erfuhr zur vorläufigen Aufklärung über die Natur seiner Bestandteile folgende Behandlung: Die vereinigten Extrakte wurden in wenig Benzol gelöst, so daß die Masse eben einigermaßen dünnflüssig war, und in dünnem Strahl langsam in 500 ccm Petroläther eingegossen. Dabei schied sich 45 g eines braunen, in trockenem Zustande staubfeinen Pulvers ab¹. Die Petrolätherlösung wurde im Vakuum verdampft und dabei ein öliges Produkt, aus dem etwa die Hälfte mit Wasserdampf abgetrieben werden konnte, erhalten. Das zurückbleibende Öl wurde wieder mit Petroläther ausgezogen, wobei der größte Teil in Lösung geht und durch Verdampfen daraus als rötlich-gelbes, dickflüssiges, fettiges Öl wiedergewonnen wird (Ausbeute etwa 12 g). Alle diese Produkte unterliegen selbstverständlich zur Zeit genauerer Untersuchung.

Die angewandte Braunkohle stammte aus der Grube Webau der Riebeck'schen Montan-Werke. Zur Extraktion im Soxhlet wurde die Kohle feingepulvert und die Extraktion 6 Stunden lang betrieben. Nach dieser Zeit lief der Extrakt farblos ab und gingen keine merklichen Mengen mehr in Lösung (Ausbeute 11%).

Für die Versuche bei hoher Temperatur wurde 1 kg der in haselnußgroße Stücke zerkleinerten Kohle mit 3 l Benzol in der oben beschriebenen Apparatur erhitzt. Im Verlauf einer Stunde war eine Temperatur von 260° erreicht, und das Manometer zeigte einen Druck von 60 at. Von da ab wurde erkalten gelassen. Beim Öffnen der Bombe entwich beträchtlich Gas von starkem Schwefelwasserstoffgeruch, und auch der Extrakt hatte einen unangenehmen Geruch nach Schwefelverbindungen. Er stellte eine gesättigte Lösung dar und hatte bereits während der Abkühlung reichlich Substanz wieder ausgeschieden, die sich wiederum auf der Kohle niederschlug. Durch Filtrieren wurden aus dem tiefroten Extrakt abermals 35 g hellbrauner, in trockenem Zustande pulveriger Substanz abgeschieden. Beim Eindampfen hinterließ das Filtrat 97 g in der Wärme flüssiger, beim Erkalten wachsartig fester Masse. Die Gesamtausbeute der ersten Extraktion stellt sich damit auf 132 g. Da das im Handel befindliche rohe Montan-

wachs, das im wesentlichen den Benzol-extrakt der Braunkohle darstellt, auch nur eine Löslichkeit von etwa 4 g in 100 ccm Benzol von Zimmertemperatur zeigt, so konnte keine höhere Ausbeute im ersten Extrakt erwartet werden.

Die Braunkohle wurde in genau gleicher Weise ein zweites Mal mit Benzol erhitzt. Hierbei trat keine Ausscheidung von in der Hitze gelöst gewesener Substanz mehr auf. Als Extrakt wurden jetzt 84 g, die dem ersten Produkt äußerlich völlig gleichen, erhalten.

Die dritte Extraktion lieferte nur noch 35 g eines äußerlich wieder völlig gleichen Produktes.

Infolge des starken Abfalls der Ausbeute wurde von einer vierten Extraktion abgesehen. Die Gesamtausbeute stellt sich also auf $132 + 84 + 35 = 251$ g oder 25% der angewandten Kohle¹.

Da die Benzol-extraktion der Braunkohle bereits technische Bedeutung hat, soll über die Aufarbeitung des von uns erhaltenen Extraktes, soweit wir bislang vorläufig orientierende Versuche angestellt haben, berichtet werden, um einen annähernden Vergleich mit den bisherigen Erfahrungen zu ermöglichen. Zur Verarbeitung wurden die Extrakte 1 und 2 vereint, ersterer abzüglich der zuerst ausgeschiedenen 35 g (also $97 + 84$ g). Die Masse wurde in wenig Benzol gelöst und langsam in 1 l kaltes Benzin (Siedepunkt 90 bis 100°) eingegossen; auf diese Weise wurden 70 g feste Substanz zur Abscheidung gebracht, der Rest ging in Lösung. (Das unlösliche Produkt besteht zu etwa $\frac{3}{4}$ aus alkohol-löslicher Substanz; etwa $\frac{1}{4}$ wird vom heißen Alkohol ohne weiteres nicht aufgenommen. Von der gelösten Menge scheidet sich beim Erkalten etwas mehr als die Hälfte in Form eines staubfeinen Pulvers vom Schmelzpunkt 80 bis 81° wieder aus. Dieser Teil dürfte danach rohes Montanwachs sein. Der Rest der in Alkohol gelösten Substanz wird durch Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen und stellt im Gegensatz zu den wachsartigen Produkten eine ausgesprochen harzige Masse dar.) Die erwähnte Benzinlösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand, der noch das unangenehm riechende Prinzip enthält, von diesem durch Wasserdampfdestillation befreit. Der Träger des Geruchs geht hierbei als wasserhelles, leicht bewegliches Öl, das leichter als Wasser ist, in einer Menge von etwa 10 ccm über. Dieses Öl scheint optisch nicht oder höchstens nur sehr schwach aktiv zu sein. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation ist eine dunkle, feste, glänzende Masse, die in heißem Azeton gelöst wird. Beim Erkalten fallen aus dieser Lösung etwa 7 g einer fein kristallinen Substanz, die nach der Analyse offenbar eine sauerstoffhaltige Verbindung ist, aus. Die Hauptmenge verbleibt in der Azetonlösung und stellt eine in der Kälte feste schellack- oder harzähnliche Masse dar.

Über die Benzol-extraktion der Kennelkohle liegen u. a. die oben erwähnten, sehr sorgfältigen Arbeiten von Watson Smith vor², der Kennelkohle aus den ver-

¹ Versuche von Dr. Schneider im Institut mit magerer rheinischer Braunkohle (Unionbriketts) haben nach unserer Methode über 6% Extrakt ergeben. Die Versuche werden fortgesetzt.

² Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, Bd. 10, S. 975; Watson Smith und Chorley, Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, Bd. 11, S. 591.

¹ Gegen 140° beginnt es zu schwinden und zu erweichen, fließt aber erst gegen 180° zu einer schwarzen Schmelze zusammen.

schiedensten Weltteilen im Soxhlet 14 Tage lang extrahiert hat. Nach seinen Erfahrungen ist die auf diese Weise in Lösung zu bringende Menge nicht höher als $\frac{1}{2}$ bis 1%. Für unsere Versuche diente eine deutsche Kennelkohle von der Zeche Rhein I in Wehofen (Flöz V, Überhauen), die uns von der Thyssenschen Handelsgesellschaft in Hamborn-Bruckhausen zur Verfügung gestellt wurde. Zur Größe von Vogelschrot zerkleinert, wurde sie dreimal je 20 Stunden mit je 100 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht. An Extrakt wurden so 0,72% bei der ersten, 0,29% bei der zweiten und 0,1% bei der dritten Extraktion erhalten, im ganzen also 1,1%.

Für die Versuche in der Bombe wurden 1820 g Kennelkohle zu walnußgroßen Stücken zerkleinert und mit $3\frac{1}{2}$ l Benzol jedesmal 3 Stunden lang bei 250 bis 255° gehalten. Die durch 3 solcher Extraktionen derselben Kohle nacheinander erhaltenen Mengen waren 35, 12 und 9 g, im ganzen also 3% der angewandten Kohle. Trotz ihres Reichtums an Bitumen steht also die Kennelkohle bei unserm Verfahren der Steinkohle an Ergiebigkeit durchaus nach.

Offenbar sind die in Anwendung gebrachten Temperaturen noch nicht hoch genug. Eine Bestätigung für diese Vermutung lieferte uns das Verhalten der Kennelkohle bei noch höherer Temperatur. Erhitzt man nämlich die Kennelkohle im Druckgefäß bis etwa 350° mit Naphthalin und entfernt das Lösungsmittel nebst gebildetem Extrakt durch Chloroformextraktion im Soxhlet, so hinterbleibt eine blättrige, aus vielen feinsten Schichten bestehende, lockere Masse, die äußerlich kaum noch an die ursprüngliche Kennelkohle erinnert. Durch Bestimmung dieses Rückstandes ließ sich feststellen, daß 25 bis 30% des Gewichts der Kennelkohle an das Lösungsmittel abgegeben worden waren. Allerdings dürfte hierbei schon merkliche Zersetzung in der Kohle stattgefunden haben, da eine beträchtliche Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases beobachtet wurde. Immerhin scheint es uns, daß der Punkt, bei dem Kennelkohle wirklich wirksam und ihrem Bitumengehalt entsprechend aufgeschlossen wird, über 275° liegt.

Für eine vierte und fünfte Extraktion der schon dreimal mit Benzol extrahierten Kohle wurden nur 700 g unter Anwendung von 3 l Benzol benutzt, die Temperatur bis 275° gesteigert und 1 Stunde lang dabei gehalten. Die im ganzen durch die vierte und fünfte Extraktion erhaltene Menge betrug 1%, so daß sich die Gesamtausbeute bei fünfmaliger Extraktion auf 4% stellte.

Die fünfmal mit Benzol bis 275° extrahierte Kennelkohle ist in ihrem Äußern auch verändert. Sie zeigt zahlreiche parallele Risse, die eine deutliche Schichtenbildung erkennen lassen. Auch die ursprüngliche große Festigkeit der Kohle ist erheblich herabgesetzt. Die Benzollösung der Extrakte zeigte im Vergleich zu denen der Steinkohle sehr viel schwächere Fluoreszenz und statt der roten Farbe der Steinkohlenextrakte eine mehr bräunliche Färbung.

Mit Petroläther läßt sich der aus der Benzollösung erhaltene Extrakt in zwei Teile zerlegen: einen unlöslichen, in trockenem Zustande feinpulverigen, kakaoähnlichen, der etwa ein Drittel der Gesamtmenge ausmacht, und in einen petrolätherlöslichen Teil. Aus

letztem konnte neben andern Produkten durch mehrmalige Extraktion mit Azeton ein schön kristallisierter, fast farbloser Körper gewonnen werden, der nach dem Ergebnis der Analyse eine sauerstofffreie Verbindung zu sein scheint und noch genauer untersucht wird.

Flüssige schweflige Säure als Extraktionsmittel.

Allgemeines. Neben der eben beschriebenen Methode, die durch Steigerung von Temperatur und Druck zu einer verbesserten Ausbeute führt, haben wir noch eine zweite neue Methode gesucht, die ein Gegenstück zu der beschriebenen kräftigen Methode sein und vor allem für die Isolierung der flüchtigsten und subtilsten Substanzen besonders brauchbar sein sollte, denn gegen alle bisher üblichen Extraktionsmethoden läßt sich manches einwenden. Erstens bringen alle bis jetzt bekannten Extraktionsverfahren die Kohle mit einem organischen Lösungsmittel zusammen, d. h. während man nach organischen Substanzen sucht, setzt man in großen Mengen organische Mittel, z. B. Benzol, künstlich zu. Zweitens wird bei diesen Extraktionsmethoden gewöhnlich längere Zeit bei höherer Temperatur, meist dem Siedepunkt des Lösungsmittels, gearbeitet, um eine erträgliche Ausbeute zu erzielen, oder, falls dies nicht geschieht, wird in der Regel nachher zur Gewinnung des Extraktes die Lösung beim Abdampfen des Lösungsmittels längere Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt. Drittens liegt es in der Natur der Extraktionsmethode, und bei der Kohle gilt dies ganz besonders, daß man im Vergleich zur Extraktmenge unverhältnismäßig große Mengen Lösungsmittel anwendet. Infolgedessen reichern sich prozentual kleine organische Verunreinigungen des Lösungsmittels im Extrakt in unverhältnismäßig großer Menge an und stören das Bild. Auch wird die Erkennung von nur in kleinster Menge im Extrakt enthaltener Substanz, besonders wenn sie leichter oder gleich flüchtig ist wie das Lösungsmittel, sehr schwierig.

Die Aufgabe war also, ein wenn möglich anorganisches Lösungsmittel zu finden, das hinreichend Substanz aus der Kohle in Lösung bringt, das die Substanz der Kohle nicht angreift, das sich bei niedrigerer Temperatur, wo möglich unter 0°, restlos entfernen läßt und keinerlei organische Verunreinigungen im Extrakt zurückläßt.

Es ist uns gelungen, ein Mittel, das diesen zahlreichen Ansprüchen einigermaßen gerecht wird, in der flüssigen schwefligen Säure zu finden! Wir sind uns bewußt, daß die flüssige schweflige Säure nur auf bestimmte Klassen der organischen Verbindungen stark lösend wirkt. Immerhin dürften gerade die empfindlichen Substanzen unter den ungesättigten Verbindungen zu suchen sein und sich daher auch im Schwefligsäureextrakt vorfinden.

Beschreibung der Versuche. Im Laufe der Arbeit hat sich indessen gezeigt, daß die Bewältigung der apparativen Schwierigkeiten zur Durchführung unserer Versuche doch sehr viel zeitraubender war, als wir ursprünglich gedacht hatten, und dies ist der Grund, warum wir schon jetzt mit einem kurzen Bericht an

¹ Von den andern angestellten Versuchen mag erwähnt werden daß sich u. a. das flüssige Ammoniak als höchst unbefriedigend erwies, da es der Kohle gegenüber zu wenig lösende Kraft besitzt.

die Öffentlichkeit treten, um uns dadurch ein ruhiges Fortarbeiten zu sichern.

Wir haben zunächst in Einschlußröhren, dann in Druckflaschen, dann im Eisengefäß und schließlich unter Zuhilfenahme eines eigens für diesen Zweck gebauten Extraktionsapparates gearbeitet, mußten uns aber überzeugen, daß auf diesem Wege auch noch nicht mit genügender Leichtigkeit hinreichende Extraktmengen zu erhalten waren, um eine planmäßige Durchforschung des Extraktes zu beginnen. Wir sind daher zur Zeit damit beschäftigt, unsere Versuche in sehr viel größerem Maßstabe zu wiederholen, was jedoch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Die überraschendste Erscheinung bei der Behandlung der Steinkohle¹ mit flüssiger schwefliger Säure ist, daß die Kohle durch die Berührung mit der Säure anfängt, gelinde aufzuquellen, und dabei vollständig ihren innern Zusammenhang verliert, so daß sie schon beim geringsten Schütteln in der Flüssigkeit in staubfeine Teilchen zerfällt. Man kann dies im Glasrohr sehr schön beobachten. Wir haben dieselbe Beobachtung bei andern Kohlesorten gemacht; anthrazitische Magerkohle, halbfette Eßkohle, auch zwei andere Fettkohlen zerfielen ebenso glatt; Anthrazit selbst macht eine Ausnahme und merkwürdigerweise auch eine an flüchtiger Substanz sehr reiche Gasflammkohle. Kennelkohle ist gegen schweflige Säure sehr beständig. Sorgt man durch vorsichtiges Arbeiten dafür, daß die Kohle in ihrer ursprünglichen Form einigermaßen erhalten bleibt, so kann man auch nach dem Entfernen des Lösungsmittels beobachten, daß sie ihre innere Festigkeit vollständig verloren hat und schon bei leiser Berührung in staubfeines Pulver zerfällt. Offenbar löst also die schweflige Säure für die Verkittung der Kohlesubstanz sehr wesentliche Stoffe heraus. Bei der Benzolextraktion, auch nachdem der Kohle schon über 6½% Extrakt entzogen waren, haben wir diese auffällige Erscheinung nicht beobachtet.

¹ Zur Anwendung kam wieder dieselbe Fettkohle von der Zeche Osterfeld.

In Berührung mit der Kohle färbt sich die flüssige schweflige Säure sehr bald gelb bis rotgelb; ist sie stark an Extrakt angereichert, so wird sie tief bordeauxrot, ohne indessen besondere Fluoreszenz zu zeigen. Nach dem Abdunstenlassen der schwefligen Säure bleibt neben Wasser ein ganz tief dunkelrotes, schweres, aber ziemlich bewegliches Öl zurück¹. Nach dem Behandeln mit kalter Bikarbonatlösung läßt sich hieraus mit Wasserdampf ein leichtes, schwach fluoreszierendes Öl von angenehmem petroleumartigem Geruch abtreiben. Durch Ausziehen des Destillationsrückstandes mit Petroläther konnten weitere goldgelbe, ölige Produkte, die, wie es scheint, an der Luft unverändert haltbar sind und zwischen 200 und 350° ohne Zersetzung destillieren, erhalten werden. Mehr können wir über die Produkte einstweilen nicht sagen, da die Versuche mit zu kleinen Mengen ausgeführt werden mußten.

Immerhin ist sicher, daß der mit schwefliger Säure bei niedriger Temperatur gewonnene Extrakt im Gegensatz zu dem mit Benzol bei 275° gewonnenen unvergleichlich viel ärmer an fester Substanz ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser mit schwefliger Säure erhaltene Extrakt Aufschlüsse auch hinsichtlich der optischen Aktivität der Kohle liefern wird, und wir möchten daher, bevor wir weiteres über die erhaltenen Produkte mitteilen, erst die Versuche in größerem Maßstabe wiederholen.

Wir haben oben darauf hingewiesen, daß die flüssige schweflige Säure im Vergleich zum Benzol auswählend extrahiert, und zwar, daß der Schwefligsäureextrakt dünnflüssiger und ärmer an fester Substanz ist als der von uns gewonnene Benzolextrakt. Etwas Analoges können wir bereits bezüglich der Extraktion der Braunkohle mitteilen. Während nämlich Benzol aus Braunkohle das sog. rohe Montanwachs, ein Gemenge eines wirklichen Wachses mit ausgesprochenen Harzen, herauslöst, hinterläßt der mit kalter schwefliger Säure gewonnene Extrakt der Braunkohle ein typisches Harz. Wir werden auch die Extraktion der Braunkohle mit schwefliger Säure noch weiter bearbeiten.

¹ Die Ausbeute an Extrakt beträgt etwa 1/2 0/0.

Die Elektrometallurgie der weniger häufigen Metalle in den Jahren 1906 bis 1915.

Von Professor Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde.

(Fortsetzung.)

Die Platinmetalle.

Ähnlich wie Bor schmilzt E. Weintraub (General Electric Co.)¹ Osmium und andere schwer schmelzbare Metalle als Anode eines Quecksilberlichtbogens im Vakuumofen². Die Metalle der Platingruppe konnte H. Moissan³ in Mengen von je 150 g mit 500 Amp

und 110 V in 1–2 min schmelzen und in 4 min zum Sieden bringen; Osmium gut erst mit 700 Amp. Von ihnen destilliert im elektrischen Ofen Osmium am schwierigsten, Platin und Rhodium anscheinend ebenso leicht wie das niedriger schmelzende Palladium. Von je 150 g destillierten bei 110 V mit 500 Amp in 5 min 12 g Platin, 10,2 g Rhodium, 10 g Ruthenium, 9,6 g Palladium und 9 g Iridium, mit 700 Amp 29 g Osmium. Sämtliche Schmelzen lösen Kohlenstoff, der sich beim Erkalten als Graphit abscheidet.

¹ Amer. P. 997 882 und 997 883, erteilt am 11. Juli 1911.

² Beispiele für solche Öfen bringen die Patentschriften.

³ Compt. rend. Acad. sci. 1906, Bd. 142, S. 189; La Revue él. 1906, Bd. 5, S. 86.

Kolloide Lösungen lassen sich durch Zerstäuben des Platins durch den elektrischen Lichtbogen oder Funken erhalten. Solche in Wasser wurden dargestellt von G. Bredig¹, auch in Gemeinschaft mit R. Müller von Berneck², sowie von C. Ernst³. Alkosole und Lösungen in andern organischen Mitteln bereiteten The Svedberg⁴, auch mit K. Inouye⁵, K. Degen⁶, J. Billitzer⁷ und E. F. Burton⁸.

Untersuchungen über Verplatinieren hat W. J. McCaughey⁹, auch in Gemeinschaft mit H. E. Patten¹⁰ angestellt. Es wurde gefunden, daß Kupfer oder Messing, die mit einer Platinschicht elektrolytisch bedeckt werden sollen, am Lösen gehindert werden, wenn sie zunächst aus einem Alkalizyanidbade einen weichen, festhaftenden Goldüberzug erhalten. Als Elektrolyte sind Lösungen von Platinhydroxyd in Phosphor- oder Oxalsäure ungeeignet. Eine Zyanidlösung von Kaliumchloroplatinat liefert zunächst zwar einen guten Überzug, bildet aber nach einiger Zeit komplexe Zyanide, aus denen kein Platin mehr abgeschieden wird. Zweiprozentige Kaliumchloroplatinatlösung gibt nur, solange sie frisch ist, einen guten kathodischen Überzug. Auch die heiße konzentrierte Lösung trübt sich sehr bald durch fein verteiltes Platin. Die Trübung veranlaßt ein Rauwerden des kathodischen Überzugs. Dies kann durch Drehen der Anode verzögert werden. Besser ist es in manchen Fällen, viel Zitronensäure zum Bade zu fügen, so daß dieses auf 100 T. Wasser und 2 T. Kaliumchloroplatinat 10 T. der Säure enthält. Das Platin kann in dem Maße, wie es sich abscheidet, ersetzt werden. Trotzdem erhält man zuletzt keinen glatten Überzug mehr. Auch die Zitronensäure verliert bei fortgesetztem Gebrauch ihre Wirksamkeit, indem sie teilweise reduziert, teilweise zu Buttersäure oxydiert wird. Treten die oben erwähnten Mißstände auf, so kann durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure (1 oder 2 Tropfen auf 100 ccm Lösung) die Alkalinität an der Kathode aufgehoben werden. Freie Mineralsäure sollte aber, besonders beim unmittelbaren Verplatinieren von Kupfer, nicht zugegen sein. Indessen erhielt Patten (1904) aus der nicht gesättigten Lösung von Kaliumchloroplatinat in schwacher Schwefelsäure (mit Kohleanode) auf einer Platinschale eine Abscheidung, die nicht von der Schale zu unterscheiden war. Benutzt man statt des Kaliumsalzes das ebenso gut arbeitende Ammoniumsalz, so braucht Salzsäure nicht zugegeben zu werden. Aus der zweiprozentigen Lösung des Salzes allein erhält man mit 0,12 Amp/qdm zunächst einen guten, hellen Kathodenüberzug, der fest haftet. Erscheint Wasserstoff, so wird er kristallinisch und läßt sich leicht abbürsten. Nach 163 min trübt sich der Elektrolyt. Dies, aber nicht das Kristallinischwerden der Ab-

scheidung, wird durch Zugabe von 10% Zitronensäure verhütet. Zunächst ist der Niederschlag stahlartig, schwarz und haftet gut. Dasselbe gilt für die Kaliumsalzlösung in den ersten 30 min bei einer Stromdichte von 0,11–0,12 Amp (an der Anode zehnmal so groß). Bei niedrigerer, bei der sich kein Wasserstoff entwickelt, wird der Überzug silberartig, glänzend, haftet aber nur in dünnen Schichten fest, während er in stärkern beim Polieren und Kratzen abblättert. Höhere Stromdichte (0,19 Amp) liefert einen harten, rauhen Überzug, wenn man nicht den Gegenstand nur kurze Zeit (1 min) im Bade läßt und die Schicht durch wiederholte Behandlung mit frischer Lösung verstärkt. Dieselben äußern harten Kristalle, die beim Polieren das vorher niedergeschlagene Platin fortschneiden, entstehen auch bei 0,11 Amp Stromdichte, wenn man eine heiß gesättigte Chloroplatinatlösung verwendet. Zur Erzeugung guter, dicker Überzüge elektrolysiert man in der mit 10% Zitronensäure versetzten Lösung 10 min, trocknet das Metall, behandelt es mit der Polierscheibe, elektrolysiert nach Zusatz von Kaliumchloroplatinat wieder usw. Nach 20–30 Arbeitsgängen setzt man Salzsäure zu und kann dann die Lösung noch fünf- bis sechsmal benutzen.

P. Marino¹ will den Bädern, die für Platin aus Kaliumchloroplatinat, für Palladium aus ammoniakalischer Chloridlösung (wohl Ammoniumchloroplatinat gemeint), für Rhodium aus dem Natriumchlorosalz und für Iridium aus dem Chlorid bestehen, Magnesiumborazitrat und nach dem Erhitzen und Wiedererkalten 15% (auf das Metallsalz bezogen) eines Gemenges aus 1 Mol. Glukose und 3 Mol. Zitronen- oder 2 Mol. Weinsäure zusetzen.

G. Nicolaus² empfiehlt als Bad, das vorteilhafter klein als groß sein sollte, eine Lösung von 4 g Platinchlorid, 20 g Ammoniumphosphat, 90 g Natriumphosphat und 5 g Natriumchlorid in 1 l Wasser und elektrolysiert in der Siedhitze mit 6–8 V. Der zu überziehende Gegenstand wird tüchtig bewegt und ist möglichst dicht von den ziemlich großen Anoden umschlossen. Gold, Silber, Messing und Kupfer können unmittelbar verplatinieren werden, während Eisen, Stahl, Zink, Zinn und Blei vorher stark verkupfert werden müssen. Die an der Kathode leicht eintretende Bildung von Platinschwarz und Einschließung von Gasen will W. C. Arsen³ bzw. die General Electric Co.⁴ durch Verwendung von Wechselstrom vermeiden, der auch beim Niederschlagen anderer Metalle, die sich bei Umkehr von Gleichstrom im Elektrolyten nicht wieder lösen, verwendbar ist. Die wäßrigen Lösungen lassen sich durch solche in andern Mitteln ersetzen. Man kann auch in Schmelzen arbeiten.

Bei der Elektrolyse von Platinchloridlösung mit Platinanode hat Kohlrausch an dieser schon früher eine Braunfärbung beobachtet. Diese rührt nach C. Marie⁵ von einem Platinperoxyd her.

Da die unedeln Metalle mit hohem Schmelzpunkt (Eisen, Nickel, Kobalt) sich erst nach vorhergehendem

¹ Z. f. Elektrochem. 1908, Bd. 14, S. 514.

² Z. f. physik. Chem. 1899, Bd. 31, S. 272.

³ Z. f. physik. Chem. 1901, Bd. 37, S. 451.

⁴ Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen anorganischer Stoffe, Dresden 1909, S. 463; Z. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 1906/7, Bd. 1, S. 162 und 259; 1907/8, Bd. 2, S. 144; Ber. D. chem. Ges. 1906, Bd. 39, S. 1712.

⁵ Z. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 1911, Bd. 9, S. 154.

⁶ Beiträge zur Kenntnis kolloidaler Metallösungen, Dissertation, Greifswald 1903.

⁷ Z. f. Chem. u. Ind. der Kolloide 1906/7, Bd. 4, S. 226.

⁸ Phil. Magazine 1906, 6. Reihe, Bd. 11, S. 442.

⁹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1909, Bd. 15, S. 523; Elektrochem. Z. 1909, Bd. 16, S. 214.

¹⁰ ebenda 1910, Bd. 17, S. 275.

¹ D. R. P. 276 258 vom 31. Okt. 1912.

² Elektrochem. Z. 1914, Bd. 21, S. 193.

³ Amer. P. 811 759 vom 25. Juli 1904.

⁴ Brit. P. 18 840 vom 31. August 1904.

⁵ Compt. rend. Acad. sci. 1907, Bd. 145, S. 117.

Verkupfern haltbar mit Platin überziehen lassen, die Platinschicht bei höherer Temperatur abspringt, weil sich schon bei 350–400° Platin mit Kupfer legiert, und da auch Legierungen, wie Nickelplatin, sich beim Erhitzen oxydieren und nicht säurebeständig sind, will M. Baum¹ solche elektrolytischen Legierungsüberzüge bei hoher Temperatur in reduzierenden Gasen glühen, reines Platin aufbringen und dies nach jedesmaligem ebensolchem Glühen öfter wiederholen. So soll auf verhältnismäßig billige Weise ein gleichwertiger Ersatz für das reine Platin erhalten werden. Soll beispielsweise ein Nickeldraht diesem Zweck dienen, so glüht man ihn zur vollständigen Befreiung von Fett und Oxyd zunächst in einem reduzierenden Gase, kratzt ihn und bringt ihn in ein auf folgende Weise bereitetes Bad: Man fällt die Lösung von 25 T. Platinchlorid (mit 40% Pt) in 500 T. Wasser durch die von 100 T. Ammoniumphosphat in der fünffachen Menge Wasser, bringt Niederschlag und Flüssigkeit in eine Lösung von 500 T. Natriumphosphat in 1000 T. Wasser, gibt 4000 T. einer Lösung von Nickelphosphat in Natrium-pyrophosphat hinzu, die in 115 g Nickel enthält, und kocht so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Lösung schwach sauer geworden ist und kein Ammoniak mehr abgibt. In diesem Bade wird der Nickeldraht mit Platinnickel überzogen. Der Überzug wird in sich selbst verdichtet und mit dem Grundmetall durch Glühen in Wasserstoff bei etwa 1000° verschweißt, wieder gekratzt, entfettet und in dem obigen Bade, das aber kein Nickel enthält, mit reinem Platin überzogen. Dieses Verplatinieren mit voraufgehendem reduzierendem Glühen² wird so oft (gewöhnlich dreibis fünfmal) wiederholt³, bis sich der Draht beim Glühen an der Luft nicht mehr oxydiert.

Platin-Osmium-Legierungen, namentlich solche mit 1–10% Osmium, lassen sich nach F. Zimmermann⁴ verhältnismäßig leicht zu sehr feinen Drähten ziehen. Diese sind sehr hart und säurebeständig. Ihr elektrischer Widerstand ist beträchtlich größer als der einer Platinlegierung mit demselben Prozentsatz Iridium.

Bor.

Mit der Darstellung des Bors und seiner Legierungen mit Kohlenstoff und andern Elementen hat sich (unter Mithilfe von E. Kraus und G. Weintraub) E. Weintraub⁵ eingehend befaßt. Er hat auch die physikalischen Eigenschaften des reinen Produkts nachgeprüft und zum ersten Mal ermittelt.

Zur Darstellung wird⁶ ein Gemenge von Bortrichloriddampf und Wasserstoff im Lichtbogen, der mit hochgespanntem Wechselstrom zwischen wassergekühlten Kupferelektroden⁷ in einem Glas- oder Kupfer-

gefäß erzeugt ist, erhitzt. Die Blaswirkung des Bogens entfernt¹ das Bor schnell aus der Reaktionszone. Vorteilhaft verwendet man mehrere Lichtbogen, weil die Ausbeute mit der Größe der Berührungsfläche zwischen dem Bogen und dem Gasgemisch wächst. Ebenso ist ein Überschuß an Wasserstoff von Nutzen, wenn natürlich auch die in der Zeiteinheit erhaltene Bormenge abnimmt. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 30% der theoretischen. Vereinzelt wurden 50% erhalten. Das Bor wird teilweise als feines Pulver auf den Gefäßwandungen und den kälteren Stellen der Elektroden abgelagert, teilweise setzt es sich an den Enden der Elektroden in Form von Stäben an, die schließlich niederschmelzen. Letzteres Produkt ist chemisch rein, das Pulver nach dem Auswaschen kleiner Mengen von Borsäure 99–99,5%ig. Der Rest entfällt jedenfalls auf Borsuboxyd. Das entweichende Bortrichlorid wird kondensiert und wieder verwendet.

Die Darstellung des Bors gelingt auch, wenn man² ein Gemisch von Bortrichloriddampf und Wasserstoff in ein Gefäß leitet, in dessen Mitte sich ein dünnwandiges Kohlen- oder Graphitrohr befindet, und dieses elektrisch erhitzt. Das reduzierte Bor schlägt sich auf dem Rohr nieder. Zur Auskleidung des Ofens ist nur Bornitrid³ geeignet, das von allen Stoffen am feuerbeständigsten ist.

Borsuboxyd entsteht in größerer Menge, so daß das Pulver bräunlich wird, wenn man viel Bortrioxyd bei 1300–1600° durch Magnesium reduziert⁴. Die hohe Temperatur wird beispielsweise⁵ in einem elektrischen Ofen erzeugt. So entstehen Produkte mit 82–85% Bor und 16–14% Sauerstoff. Zur Entfernung des Sauerstoffs sowie gegebenenfalls⁶ kleiner Mengen Magnesiumborid⁷ preßt E. Weintraub⁸ aus der bräunlichen Masse Stäbe, macht sie durch Erhitzen auf 1000° etwas leitend und klemmt sie an wassergekühlte Kupferrohre, die sich in einem gasdichten Gefäß aus Glas oder Kupfer befinden, an. Bei einem anfänglichen Abstand der Enden der Stäbe von 6 mm in einer Wasserstoffatmosphäre von nicht mehr als 125 mm Quecksilberdruck gelingt die Erzeugung eines Lichtbogens durch 15 000 bis 30 000 V. Er wird durch die Wasserstoffhülle an den äußeren Enden der Borstäbe konzentriert gehalten. Das Bor schmilzt mit zunehmender Erhitzung zu einer dichten Masse⁹ und wird rein.

Erhitzt man die gepreßten Stücke in einem Kohlenwiderstandsrohr, so nimmt¹⁰ das Bor, da eine Temperatur von etwa 2500° herrscht, etwas Kohlenstoff¹¹ auf. Will

¹ Andernfalls würde der erzeugte Chlorwasserstoff wieder auf das Bor wirken. In starker Hitze reagiert Bor auch auf Kieselsäure und (bei 2500°) auf Magnesia.

² Amer. P. 1 019 394.

³ S. Internat. Kongreß für angew. Chem.; Metall. Chem. Eng. 1912, Bd. 10, S. 820.

⁴ Bei niedrigerer Temperatur und nicht überschüssigem Bortrioxyd bilden sich außer Bor mehrere Procente seiner Magnesiumlegierung. Diese und außerdem das Suboxyd werden erhalten, wenn ein zu großer Überschuß an Bortrioxyd verdünnend wirkt und die Reaktionstemperatur herabsetzt.

⁵ Man kann sie auch im Innern der Masse im Gasofen erzeugen.

⁶ vgl. die Fußnote 4.

⁷ S. a. S. 732.

⁸ Amer. P. 1 019 392.

⁹ vgl. a. das Verfahren der Allgemeinen Elektrizitäts-Ges. S. 732.

¹⁰ Amer. P. 1 019 393.

¹¹ vgl. dagegen das auf S. 732 beschriebene Reinigungsverfahren.

¹ D. R. P. 201 664 vom 20. August 1907.

² Ohne dieses hatten die Überzüge nicht. Rotglut ist ungenügend zum Durchlegieren.

³ Wollte man das Platin auf einmal in dicker Schicht aufbringen, so würde es abplatzen.

⁴ Chem. News 1914, Bd. 110, S. 62.

⁵ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1909, Bd. 16, S. 165; Electrochem. Metall. Ind. 1909, Bd. 7, S. 509.

⁶ a. a. O. S. 510; Amer. P. 1 019 393, erteilt am 5. März 1912. Dieses und die folgenden Patente sind auf die General Electric Co. übertragen worden.

⁷ Die Verwandtschaft des Kupfers zum Bor ist gering. Kohlen- oder Graphitelektroden werden zerstört.

man dessen Menge vermehren, so mischt man den Rest dem Borsuboxyd vor der Einführung in das Erhitzungsrohr zu. Man kann auch das auf die oben beschriebene Art und Weise erhaltene 99%ige Borphpulver mit der gewünschten Menge Kohlenstoff mischen, in Stäbe pressen und diese als Elektroden für den Hochspannungsbogen verwenden¹. Fäden mit beliebigem Kohlenstoffgehalt erzielt man², wenn auf glühende Kohlenfäden Bor aus dem Gemenge von Bortrichlorid und Wasserstoff niedergeschlagen wird. Gibt man außerdem Gasolin oder Kohlenstofftetrachlorid zu, so gelangt man zu besonders hohem Kohlenstoffgehalt. Gleichförmig werden die Massen durch Niederschmelzen im Lichtbogen.

Auf ähnliche Weise wie vorher beschrieben hat E. Weintraub (General Electric Co.) früher vorgeschlagen, Bor, das aus Bortrioxyd durch Reduktion mit Magnesium gewonnen und³ durch Schlämmen mit Wasser oder Salzsäure vorgereinigt ist, weiter von Magnesiumborid und Borhydrid dadurch⁴ zu befreien, daß Stäbe (von beispielsweise 6 cm Länge und 5 mm Durchmesser), die aus dem braunen Pulver gepreßt sind, im elektrischen Vakuum-Widerstandofen hoch erhitzt werden. Selbst bei mehrstündiger Behandlung bei 1200° wird das Bor nicht durch den Kohlenstoff des Erhitzungswiderstandes verunreinigt. Durch dieses Reinigungsverfahren wird zugleich der vorher nicht leitende Stab ein verhältnismäßig guter elektrischer Leiter. Für die Verwendung zu Glühfäden oder Widerstandsstäben wird⁵ das wie vor erhaltene Produkt als Anode in einem elektrischen Vakuumofen niedergeschmolzen, als dessen Kathode etwas Quecksilber dient. Dabei wird der Bogen auf das untere Ende des Borstabes durch Wasserstoff unter einem Druck von 2½–15 cm Quecksilber zusammengedrängt.

Durch Kohle läßt sich nach den in elektrischen Widerstandofen ausgeführten Untersuchungen von A. Stähler und J. J. Elbert⁶ Bortrioxyd bei 1200° reduzieren. Dagegen findet auf Borokalzit, der vorher bei 1000° entwässert ist, bei 1400° noch keine Einwirkung statt, es sei denn, daß Stickstoff zugegen ist, der natürlich Bornitrid bildet. Reduktion von Borsäure durch Kalziumkarbid führt⁷ zum Kalziumborid.

Elektrolytisch läßt sich aus geschmolzenem Bortrioxyd kein Bor erhalten, da es den Strom nicht leitet. W. Hampe⁸, der dies ermittelt hat, schlug deshalb vor, geschmolzenen Borax zu elektrolysieren, aus dem Bor durch das zunächst abgeschiedene Natrium frei gemacht wird. Wird in einem Tiegel aus Retortenkohle mit einem Platinstift als Anode und einem Gaskohlenstab als Kathode gearbeitet, letzterer von Zeit zu Zeit herausgehoben, die borhaltige Schlacke von ihm abgeklopft und mit Salzsäure und Wasser ausgelaugt, so wird amorphes Bor, das bis auf etwas eingeschlossene Kohle rein ist, erhalten. Nach Stähler und Elbert⁹ ist bei

dunkler Rotglut der Widerstand der Schmelze so groß, daß bei 65 V nur 4 Amp durchgehen. Bei sehr heller Rot-, fast Weißglut kann man bei 15 V mit 15 Amp elektrolysieren. Kohlenanoden brennen an der Oberfläche der Schmelze sehr schnell durch. Eisenanoden sind zwar etwas besser, aber noch sehr mangelhaft haltbar. Vielleicht bewährt sich Magneteisenstein mehr. Bei Weißglut erhält man mit 38 Amp und 18 V eine Stromausbeute von nur etwa 12% der Theorie, wenn angenommen wird, daß das Bor durch Reduktion des Anions $B_4O_7^{2-}$ durch das kathodisch abgeschiedene Natrium entsteht.

Unter den physikalischen Eigenschaften des reinen Bors muß an dieser Stelle auf seinen hohen elektrischen Widerstand bei großem negativem Temperaturkoeffizienten hingewiesen werden. Der spezifische Widerstand beträgt nach Weintraub¹ bei 23° annähernd $1,7 \times 10^6$, d. h. er ist 10^{12} mal so groß wie der des Kupfers. Mit steigender Temperatur nimmt der Widerstand sehr stark ab², z. B. von 5 620 000 Ohm bei 27° auf 46 000 bei 180°, 2 250 bei 290° und 5 Ohm bei beginnender Rotglut. Einführung kleiner Mengen Kohlenstoff in das Bor vermehrt die Leitfähigkeit in der Kälte stark und erniedrigt den negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Schon wenige Zehntel Prozente Kohlenstoff drücken den Widerstand des Bors bei Zimmertemperatur auf den zwölften Teil seines Wertes herab. Umgekehrt verwandeln Spuren von Bor den negativen Temperaturkoeffizienten der Kohle in einen positiven und vermindern ihren Widerstand, so daß sich die Kohle elektrisch den Metallen nähert.

Der außerordentlich hohe negative Widerstandskoeffizient des Bors läßt es im Verein mit seiner hohen Sintertemperatur nicht zu, daß aus dem Pulver oder unregelmäßig geformten Teilen zusammenhängende gleichförmige Körper nach der sonst üblichen Arbeitsweise erzeugt werden können, nach der ein durch mechanischen Druck oder mit einem später leicht zu entfernenden Bindemittel hergestellter locker zusammenhängender Körper durch einen hindurchgeschickten Strom elektrisch erhitzt wird. Außerdem führt ein Bindemittel entweder chemische Verunreinigungen ein, die sich nicht beseitigen lassen, oder es verflüchtigt sich schon unter der Sintertemperatur des Bors. Das zweite Verfahren, das in Betracht kommen könnte, das Bor im elektrischen Ofen zu schmelzen und dann zu gießen, verbietet sich wegen der starken Reaktionsfähigkeit des Metalls bei dieser hohen Temperatur. Diese Schwierigkeiten will³ die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft⁴ dadurch überwinden, daß sie das zu sinternde Gut⁵ in eine stark hitzebeständige, die Wärme und die Elektrizität sehr schlecht leitende Masse, die auf den chemisch zu verfestigenden Stoff nicht wirkt, einbettet und während des Stromdurchgangs auf diese Masse

¹ Ähnlich lassen sich Legierungen des Bors mit Silizium, Magnesium und Aluminium erzeugen.

² Amer. P. 1 019 569.

³ Amer. P. 997 879, erteilt am 11. Juli 1911.

⁴ Amer. P. 997 880, erteilt am 11. Juli 1911.

⁵ Amer. P. 997 881, erteilt am 11. Juli 1911.

⁶ Ber. D. chem. Ges. 1913, Bd. 46, S. 2063.

⁷ Näheres s. S. 733.

⁸ Chem.-Ztg. 1889, Bd. 12, S. 841.

⁹ a. a. O. S. 2064.

¹ a. a. O. S. 512.

² Über die technische Verwendbarkeit machte E. Weintraub vor einer gemeinsamen Versammlung mehrerer Vereine, über die im Metall. Chem. Eng. 1914, Bd. 12, S. 185, berichtet wird, nähere Mitteilungen.

³ vgl. a. die Arbeitsweise Weintraubs bzw. der General Electric Co. S. 731.

⁴ D.R.P. 289 864 vom 29. Mai 1913.

⁵ Das Verfahren ist auch anwendbar auf Borkarbid, Silizium-Kohlenstoff, Wolfram, Molybdän, Chrom oder Legierungen dieser Metalle.

und das Sintergut einen Druck ausübt. Als Einbettungsstoff hat sich Bornitrid bewährt. Es wird zwischen einem Kern, der später entfernt und durch das Sintergut ersetzt wird, und einem äußern Rohr aus Quarz oder Alundum gepreßt. Um dieses wird ein Metallrohr gebracht, das, wie die andern Teile, auf einer mit dem einen Pol verbundenen Metallplatte aufsitzt. Von dieser wird der Strom dem Stoff, der verfestigt werden soll, durch einen Graphitklotz zugeführt, während er ihn oben durch einen andern Graphitklotz verläßt. Der auf diesem ruhende Stab, an dem die zweite Klemme angeschlossen ist, dient gleichzeitig zur Übertragung des Druckes von einer durch ein Gewicht belasteten Platte her. Diese wird durch Stäbe, die auf einer hölzernen Grundplatte sitzen, senkrecht geführt. Zur Ausübung des einer Formänderung entgegenwirkenden Druckes auf das Bornitridfutter dient ein Graphitring, auf dem eine Platte mit Gewichten ruht. Die Sinter-temperatur beträgt etwa 2000°. Da das Bornitrid selbst bei 3000° nicht erweicht, kann man die Graphitklotz-elektroden einander nähern, so daß sich eine gute Berührung sowohl zwischen ihnen und den sinternden Teilen als auch zwischen diesen untereinander aufrecht-erhalten läßt. Andernfalls würden sich im Innern Licht-bogen ausbilden, die Masse örtlich schmelzen und der Stromkreis unterbrochen werden.

Um das gewöhnliche Bornitrid, das zur Oxydation neigt und durch heißes Wasser langsam zersetzt wird, beständiger zu machen, erhitzt es G. Weintraub¹ im elektrischen Widerstandofen auf 2000° und höher, bis kein Rauch mehr abgegeben wird. Zugabe von etwa 20% einer Borverbindung (Borax, Borsäure) verhindert dabei eine Oxydation. Das Bornitrid wird, wie erwähnt, wegen seiner hohen Feuerbeständigkeit, die mit sehr schlechter elektrischer Leitfähigkeit verbunden ist, technisch verwendet.

Borkarbid hat u. a. E. Weintraub² bzw. die General Electric Co. dargestellt. Solche mit hohem Gehalt an Bor in Stückform lassen nach S. A. Tucker³ alle Verwendungen zu, bei denen die Härte des Stoffs eine Rolle spielt. Als Heizwiderstände und andere elektrische Leiter widerstehen sie sogar der Hitze des Lichtbogens. Ferner können sie zur Herstellung von Legierungen benutzt werden. Zu ihrer Darstellung wird ein Gemenge von Kohlenstoff mit überschüssigem Borsäureanhydrid unter Druck im elektrischen Ofen auf etwa 2500° erhitzt. Vorteilhaft erfolgt dies stufenweise in einem länglichen Behälter, an dessen einem Ende die Temperatur etwas höher als am andern ist. Wird nach Beendigung der Reaktion der elektrische Strom nicht unterbrochen, sondern allmählich abgeschwächt, so daß auch die Temperatur nur nach und nach sinkt, so entsteht die besonders verwertbare Verbindung B₆C, die das spezifische Gewicht 2,7 hat, in zahlreichen großen Kristallen.

Aus Borkarbid erhält Körper von bestimmter Form F. Bölling⁴ auf entsprechende Weise wie solche aus

Siliziumkarbid (Silundum)¹, indem er sie aus Kohle formt, in fein gepulvertes Borkarbid oder in ein Gemisch von Borsäure mit Kohle einbettet und im elektrischen Ofen brennt. Die Bildung einer Kruste von Karborundkristallen auf den Gegenständen wird vermieden², wenn sich die Kohlenkörper in Hohlräumen befinden, die in einer borreichen Masse ausgespart oder in bereits borierten Körpern gebildet sind. Borkarbid eignet sich nach C. R. Böhm³ für Bogenlichtkohlen. Wegen seiner geringen Festigkeit läßt es sich allein für Glühfäden nicht verwenden. In Gemengen mit Zirkonium-Kohlenstoff-Verbindungen wirken der hohe Kohlenstoffgehalt und die elektrolytische Zerstäubung störend

Siliziumbor erhält⁴ E. Weintraub bzw. die General Electric Co. durch elektrisches Erhitzen des Gemisches der pulvrigen Bestandteile auf entsprechende Weise wie Siliziumkarbid. Ähnlich will E. Achenbach⁵ Widerstandkörper aus Silizium und Borsäure mit guten Kontaktenden versehen. Er häuft zu dem Zweck an den Enden der Körper eine Mischung von Silizium- und Borpulver auf, preßt und schmilzt. Das Siliziumbor leitet die Elektrizität sehr gut, so daß die Kontaktenden beim Belasten des Widerstandes nicht ins Glühen kommen, sondern schwarz bleiben. Es wird ferner auch bei hoher Temperatur nicht oxydiert, so daß sich der Kontakt nicht verschlechtern kann.

Legierungen des Bors mit Magnesium und Aluminium lassen sich nach E. Weintraub⁶ ähnlich wie das Borkarbid durch elektrische Erhitzung eines Gemenges der pulvrigen Bestandteile, auch bei Gegenwart von Borsuboxyd erhalten. Für die Darstellung der Boride im kleinen bevorzugt E. Wedekind⁷ den elektrischen Vakuumofen. Erzeugt man in ihm den Lichtbogen zwischen Stäben aus einem Gemisch des entsprechenden Metalls mit Bor, die gepreßt und durch Fritten genügend leitend gemacht worden sind, so reduziert das Bor etwa noch vorhandenes Metalloxyd, das Borid wird geschmolzen erhalten, und die Haupt-übelstände, die im gewöhnlichen Lichtbogenofen mit Kohlenelektroden auftreten, werden vermieden. So sind die Legierungen mit Zirkon (Zr₂B₄), Vanadin (VB), Uran (UB₂), Molybdän (nicht einheitlich), Wolfram (WB₂) und Titan erhalten worden.

Sehr bequem läßt sich nach Stähler und Elbert⁸ ein Produkt, das jedenfalls Kalziumborid ist, als harte, schwarze, metallische Masse erhalten, wenn 2,5 T. Borsäure mit 2 T. Kalziumkarbid im elektrischen Widerstandofen geschmolzen werden. Ein Gemenge von Molybdän mit 15–20% Bor läßt sich nach Binet du Jassonneix⁹ mit 400 Amp und 100 V in kurzer Zeit im Magnesiatiegel schmelzen, eins mit höherem Bor-gehalt erst mit 500–600 Amp. Im letztern Fall bildet sich im Ofen viel Kohlenoxyd und -dioxyd, die Borkarbid bilden. Ein stark zusammengepreßtes Gemenge

¹ s. später bei Silizium.

² D. R. P. 183 134 vom 24. Sept. 1905.

³ Chem.-Ztg. 1907, Bd. 31, S. 1014.

⁴ vgl. S. 732 links, Anm. 1.

⁵ D. R. P. 278 402 vom 9. Mai 1913.

⁶ vgl. S. 732 links, Anm. 1.

⁷ Ber. D. chem. Ges. 1913, Bd. 46, S. 1198.

⁸ a. a. O. S. 2065.

⁹ Compt. rend. Acad. sci. 1906, Bd. 143, S. 169.

¹ Amer. P. 1 157 271, erteilt am 19. Okt. 1915; übertragen auf die General Electric Co.

² Amer. P. 1 019 393 und 1 019 569; s. S. 731.

³ D. R. P. 206 177 vom 22. Okt. 1907.

⁴ D. R. P. 173 066 vom 21. April 1904 und Zusatzpatent 183 134 vom 24. Sept. 1905.

von Manganoxyd und Bor liefert¹ bei kurzem Erhitzen mit 400 Amp und 100 V ein leicht feilbares Produkt mit einem Mangan Gehalt bis zu 97%, wenn Manganoxyd im Überschuß vorhanden ist, dagegen bei überschüssigem Bor mit dessen Menge immer schwerer schmelzbar werdende Gemische, die bis zu 20% Bor das höchst unbeständige Borid MnB , bei größerer Bormenge auch MnB_2 enthalten. Über 28% läßt sich der Borgehalt nicht erhöhen.

Von den Eisenboriden konnte Binet du Jassonneix² durch Zusammenschmelzen von reduziertem Eisen und amorphem Bor die Verbindung FeB_3 , eine Quarz ritzende, gelbliche, harte und brüchige Masse nur im elektrischen Ofen erhalten. Allmählich bildet sich ein Gleichgewicht mit Borkarbid heraus. Mit schwächern Strömen lassen sich³ mit Kobalt oder Nickel Schmelzen mit mehr als 20% Bor erzeugen, die nur wenig Borkarbid lösen. Macht man die 5% Bor aufweisende Bor-Nickel-Schmelze, die beim gewöhnlichen Erhitzen auf 1100–1200° in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht, in Nickelochloridlösung zur Anode, so zerfällt sie in ein aus schwach gelblichen Nadeln der Verbindung Ni_2B bestehendes Pulver. Soll das Boreisen kohlenstofffrei werden, so reduziert man nach C. A. Hansen (General Electric Co.)⁴ mit Silizium oder dem billigeren Siliziumeisen bei mehr als 2000°. Colemanit ($2 CaO, 3 B_2O_3, 5 H_2O$) wird zunächst bei 450° entwässert, dann gepulvert, mit gepulvertem Siliziumeisen und Wasserglas gemischt, zu Kügelchen gepreßt und im elektrischen Ofen erhitzt. Ferrobor mit Gehalten bis 1% Bor entsteht nach den Versuchen von K. Iwai und J. C. Ballagh⁵ im indirekten Bogenofen, zu dessen ständiger Auskleidung Magnesit nicht geeignet ist, aus Eisenerz (500 T. mit 66,6% Fe), Colemanit (390 T. mit 27,23% B_2O_3), Kieselsäure (70 T.) und Holzkohle (200 T.), die auf 8–30 Maschenfeinheit vermahlen sind, wenn man z. B. mit 230 Amp bei 25 V arbeitet. Unter denselben Verhältnissen (ohne Kohle in der Beschickung) gibt Colemanit einen Teil seines Bors an Stahl ab. Durch Verwendung wasserfreier Borate kann man vielleicht zu Produkten mit höherem Borgehalt gelangen. Boride des Eisens, Nickels, Kobalts oder Molybdäns erhält B. F. Halvorsen⁶ durch Erhitzen von Colemanit mit den Metallsulfiden im elektrischen Ofen. Das von Eisensulfid und einer hellen Kalziumsulfidschlacke überlagerte Ferrobor (FeB_3) wird durch erneutes Umschmelzen mit Colemanit von den letzten Resten Schwefel befreit. Ähnlich läßt sich Stahl von Schwefel befreien.

Durch Elektrolyse von Boraxschmelze mit 300 Amp gelang es O. P. Watts⁷, an einer Eisenkathode Legierungen mit 1–3% Bor zu erhalten.

Silikoboride, z. B. die Verbindung oder feste Lösung $Fe_2Si, 3 FeSi, 3 FeB$, lassen sich nach Watts vielleicht im elektrischen Ofen erzeugen.

Bor, das aus Borsäure oder Boraten erst frei gemacht wird, soll nach H. Herrenschildt¹ geeignet sein, bei der Darstellung anderer Metalle im elektrischen Ofen ihre Trennung zu erleichtern oder ihre Kohlung zu verhindern. Zusatz von $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{10}$ % Bor oder $\frac{1}{10}$ –1% Borkarbid entfernt nach E. Weintraub² aus Kupfer, das auf 1350° überhitzt ist, die Gase, die ungesunde blasige Güsse veranlassen und führt, unähnlich andern Desoxydationsmitteln, zu einem Produkt, das 95% der Leitfähigkeit des reinen Kupfers besitzt. Auf die Anwendung von Bor, Boreisen oder andern Boriden als Reduktionsmittel hat auch F. M. Becket³ ein Patent genommen, das auf die Electro Metallurgical Co. übertragen worden ist. Benutzt man Borkarbid, so unterstützt der Kohlenstoff die Reduktion. So können, besonders im elektrischen Ofen, außer Chrom auch Molybdän, Wolfram, Vanadin und ihre Legierungen erzeugt werden. Das Verfahren wird erleichtert durch die Gegenwart von Basen, die sich mit dem entstehenden Boroxyd vereinigen können. So enthält Chromeisenstein meist 8–15% Al_2O_3 und MgO , die als basische Flußmittel dienen. Andernfalls müssen sie zugesetzt werden. Chromeisenstein kann⁴ unmittelbar durch Erdalkaliboride oder Borkarbid reduziert werden. Man kann auch⁵ Borsilizium benutzen. Die Schlacken werden auf Borate verarbeitet oder durch Kohle reduziert. Im letztern Fall wird die erhaltene Legierung wieder zur Verarbeitung von Chromeisenstein usw. benutzt.

Beryllium.

Das Aufschließen von Beryll (Smaragd) mit Kohle im elektrischen Ofen gelang P. Lebeau⁶ nicht. Zwar wurde eine Bodenschicht erhalten. Aus ihr konnte aber kein Beryllium, sondern nur Silizium abgetrennt werden. Hingegen lassen sich 90–95% des im Smaragd vorhandenen Berylliums ausziehen, wenn man 100 kg des Erzes und 50 kg Kalziumkarbid mit 1500 Amp erhitzt, das Schmelzprodukt an feuchter Luft liegen läßt und dann mit Fluß- und Schwefelsäure behandelt.

Die Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel führt nach L. Liebmann⁷ zum Ziel, wenn außerdem Fluorverbindungen zugegen sind, denen vorteilhaft noch Alkali- oder Erdalkalihalogenide als Flußmittel beigemischt werden. Das Silizium entweicht dann als Fluorid. Beryllium wird als Metall oder als Karbid erhalten. Letzteres läßt sich durch überschüssiges Berylliumoxyd oder durch Kalk entkohlen. Stellt man die Beschickung ohne Kohle zusammen, so entsteht ein feuerflüssiger Elektrolyt, in dem Berylliumoxyd vorhanden ist. Dieses wird dann durch den Strom reduziert, wobei Kohle, Beryllium oder ein anderes Metall Kathode ist. Die Tonerde bildet mit dem Kalziumsilikat eine leicht schmelzbare Schlacke.

Dem letztern Vorschlag ähnelt der von Grätzel von Grätz⁸, eine Schmelze zu elektrolysieren, die neben Bariumchlorid die Oxyde des Bariums und Berylliums

¹ Compt. rend. Acad. sci. 1904, Bd. 139, S. 1209; Bull. soc. chim. de France 1906, 3. Reihe, Bd. 35, S. 102.

² Compt. rend. Acad. sci. 1907, Bd. 145, S. 121.

³ a. a. O. S. 240.

⁴ Amer. P. 982 135, erteilt am 17. Jan. 1911.

⁵ Min. Scient. Press vom 7. Aug. 1909; Metallurgie 1909, Bd. 6, S. 701.

⁶ Norw. P. 20 844 vom 19. Okt. 1909; Chem.-Ztg. 1911, Bd. 35, Repert. S. 136.

⁷ Bull. Univ. Wisconsin 1906, S. 255; Chem. Zentralbl. 1908, 1. Hälfte, S. 598.

¹ D. R. P. 204 004 vom 15. Sept. 1907.

² Amer. P. 1 023 604 vom 30. Juni 1911, erteilt am 16. April 1912.

³ Amer. P. 924 130, erteilt am 8. Juni 1909.

⁴ Amer. P. 930 028, erteilt am 3. Aug. 1909.

⁵ Amer. P. 930 027, erteilt am 3. Aug. 1909.

⁶ Compt. rend. Acad. sci. 1898, Bd. 126, S. 1202; Ann. Chim. Phys. 1899, 7. Reihe, Bd. 16, S. 465.

⁷ D. R. P. 101 326 vom 9. Febr. 1898.

⁸ D. R. P. 58 600 vom 22. April 1890.

enthält. Entsprechend will A. Feldmann¹ das geschmolzene Berylliumchlorid verwenden, dem das Oxyd eines stärker elektropositiven Metalls zugesetzt ist. A. Althen² erhielt durch Eintragen von Berylliumoxyd in geschmolzenen Kryolith und Elektrolyse mit 50–60 Amp bei 13–15 oder 30 V sowie mit 200–250 Amp bei 14–15 V (Kathode: Graphittiegel von 50 mm lichter Weite und 65 mm Höhe) kein Beryllium, sondern Aluminium, durch Eintragen in das geschmolzene Doppelfluorid $\text{BeF}_2 + 3 \text{NaFl}$, das für sich den Strom leitet, aber kein Beryllium abscheidet, mit 200 Amp bei 60 V ein dunkelgraues Pulver, in dem kein Metall vorhanden war.

Die bloßen Halogenide oder Doppelhalogenide des Berylliums sind schon früher zur elektrolytischen Gewinnung des Metalls vorgeschlagen worden. So hat H. N. Warren³ geschmolzenes Berylliumbromid mit 8 Amp und 12 V elektrolysiert. P. Lebeau⁴ behauptet aber, das Metall, das Warren erhalten habe, könne nur Aluminium, das von Verunreinigungen der Berylliumverbindung stammte, gewesen sein, da die reinen Halogenide des Berylliums den elektrischen Strom nicht leiten, wenn sie nicht als Alkalidoppelhalogenide vorhanden seien.

Er hat demgemäß die Natriumdoppelfluoride verwendet. Von ihnen ist die bei 350° schmelzende Verbindung Na_2BeF_4 bei starkem Strom benutzbar. Vorzuziehen ist die Elektrolyse der Verbindung NaBeF_3 , die bei dunkler Rotglut schmilzt, mit schwachem Strom. Als Kathode dient ein Nickeltiegel, als Anode ein Graphitstab. Mit 6–7 Amp bei 35–40 V erhält man ein von Eisen und Nickel freies Metallpulver aus weißen, stark glänzenden Kristallen, wenn man das Produkt der Elektrolyse von der rückständigen Schmelze durch siedendes Wasser befreit. Auf gleiche Weise konnte Althen aus Na_3BeF_5 ⁵, obgleich die Verbindung leitete, und auch aus K_2BeF_4 ⁶ kein Beryllium abscheiden. Hingegen erhielten Fr. Fichter und K. Jablczynski⁷ durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von 2 Mol. BeF_2 und 1 Mol. NaFl mit Kohleanode, wobei einer Stromstärke von 7–10 Amp eine Spannung von 15 V entsprach, unter 33% Stromausbeute das Metall in kristallisiertem Zustand. Es läßt sich von mechanisch beigemengtem Oxyd so weit befreien, daß es 98%ig wird. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt $5,41 \times 10^4$ Ohm.

Schon früher hat W. Borchers⁸ Berylliumchloridlösung unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden, ausgenommen Kalzium- und Magnesiumchlorid, zur Trockne verdampft, etwas Salmiak zur Verhütung von Oxydbildung zugefügt und die Schmelze in Gefäßen aus gutem Schmiedeeisen elektrolysiert. Soll Legieren vermieden werden, so darf der Schmelzpunkt des Berylliums nur eben erreicht werden. Althen⁹ konnte dagegen

sowohl aus dem Natrium- als auch aus dem Ammoniumdoppelchlorid, die leicht schmelzen und den Strom gut leiten, mit Stromstärken bis zu 50 Amp Beryllium nicht ausscheiden.

Wie bei andern Schmelzen¹ kann auch bei derjenigen der Alkaliberylliumhalogenide das Auftreten des Anodeneffekts die Elektrolyse ungünstig beeinflussen. Fr. Fichter und E. Brunner² haben Na_2BeF_4 ohne diese Erscheinung überhaupt nicht elektrolysieren können. Bei NaBeF_3 trat sie unter Stromdichten von 0,2 Amp/qcm Anodenfläche (6–8 Amp Stromstärke) vereinzelt nach halbstündigem Stromdurchgange, anhaltend nach 1 st, dagegen bei NaBe_2F_6 , das eine höhere Stromdichte zuläßt, erst nach einigen Stunden auf. G. Oesterheld und E. Brunner³ haben als kritische Stromdichten festgestellt: bei Na_2BeF_4 0,38 Amp/qcm, bei NaBeF_3 2,2 und bei NaBe_2F_6 9,5 Amp. Bei Stromdichten, die niedriger sind als diese, läßt sich also die Elektrolyse (wenigstens 15 min lang) ohne Störung durchführen. Verstärkt man den Strom schnell, so tritt der Anstieg der Spannung und der damit verbundene Abfall der Stromstärke später als bei den genannten Stromdichten, die für langsame Stromverstärkung gelten, (für NaBe_2F_6 z. B. erst bei 14–15 Amp) ein. Bei NaBe_2F_6 zeigt sich der Anodeneffekt erst spät, trotzdem seine Schmelze dickflüssig, die des NaBeF_3 dagegen leichtflüssig ist. Die Viskosität der Schmelze ist also nicht ausschlaggebend, wohl aber die Haftfähigkeit an der heißen Kohlenelektrode: Na_2BeF_4 benetzt sie nicht. Außer Zähflüssigkeit und schwacher Adhäsion des geschmolzenen Elektrolyten an der Kohle beeinflussen die Menge des an der Anode abgeschiedenen Gases und die Temperatur des Elektrolyten die Ausbildung des Anodeneffekts. Diese Einflüsse können vereint in gleichem Sinne, aber auch, wie oben angedeutet ist, einander entgegenwirken⁴. Oesterheld und Brunner betrachten den Anodeneffekt als Leidenfrostsches Phänomen. Das Leuchten dabei wird durch zahlreiche kleine Lichtbogen verursacht, die zwischen Kohle als Anode und geschmolzenem Salz als Kathode brennen.

Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids hat Becquerel stahlgrau glänzende Blättchen erhalten. Jedoch enthielt die konzentrierte Lauge Ferrochlorid. Aus reiner konnten Nilson und Pettersson⁵ an einer Quecksilberkathode kein Amalgam abscheiden.

Versuche, die Althen⁶ sowohl mit Gleich- als auch mit Wechselstrom anstellte, das äußerst schlecht leitende Berylliumpulver in Wasserstoffatmosphäre als Widerstand oder durch den Lichtbogen zu schmelzen, mißlingen, wohl infolge der Gegenwart von Oxyd und besonders der Unmöglichkeit, die aus dem Pulver gepreßten Stifte vor dem Schmelzversuch genügend zu härten. In der Wechselstromflamme zerstäubte ein großer Teil der Stifte. Vielleicht läßt sich aber ein Umschmelzen bei genügend starkem Strom unter Zuhilfenahme der Luftverdünnung erreichen.

¹ vgl. Glückauf 1916, S. 113, 242 und 461.

² Z. f. anorg. Chem. 1915, Bd. 93, S. 84.

³ Z. f. Elektrochem. 1916, Bd. 22, S. 38.

⁴ Weitere Beispiele an andern Salzen s. im Original.

⁵ Ber. D. chem. Ges. 1878, Bd. 11, S. 906.

⁶ Dissertation, S. 21 und 29.

¹ Brit. Pat. 9783 vom 5. Juli 1888.

² Versuche zur Herstellung von metallischem Beryllium, Dissertation der Technischen Hochschule München 1911, S. 27.

³ Chem. News 1895, Bd. 72, S. 311.

⁴ Compt. rend. Acad. sci. 1898, Bd. 126, S. 744; Ann. Chim. Phys. 1899, 7. Reihe, Bd. 16, S. 495.

⁵ Dissertation, S. 28.

⁶ Dissertation, S. 25.

⁷ Ber. D. chem. Ges. 1913, Bd. 46, S. 1601.

⁸ Z. f. Elektrochem. 1895, Bd. 2, S. 40.

⁹ Dissertation, S. 26.

Legierungen des Berylliums haben L. Liebmann und P. Lebeau dargestellt. Ersterer will sie aus den Sauerstoffverbindungen des Metalls allein¹ oder in Gegenwart von Fluoriden² erhalten. Nach jenem Verfahren wird ein Gemenge von 100 T. der Sauerstoffverbindung mit 50 T. Kohle unter Zusatz des Legierungsmetalls in Form von Drähten oder Drehspänen oder in Form einer seiner Verbindungen durch den elektrischen Lichtbogen auf stärkste Weißglut gebracht. Die Legierung, die nahe dem Tiegelboden zeitweise abgestochen

¹ D. R. P. 94 507 vom 22. Sept. 1896.

² D. R. P. 104 632 vom 1. Dez. 1892; Zusatz zu D. R. P. 101 326 (s. S. 734).

werden kann, soll sich von dem gleichzeitig entstandenen Karbid leicht sondern lassen. Das zweite Verfahren entspricht vollständig dem oben für die Darstellung des Berylliums beschriebenen. Nach dem ersten arbeitet auch Lebeau¹, indem er ein Gemenge der Metalloxyde mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt. So werden z. B. Kupferlegierungen mit 10 und mit 5% Beryllium erzeugt. Berylliumärmere gewinnt Lebeau durch Schmelzen der reichern mit Kupfer.

(Forts. f.)

¹ Compt. rend. 1897, Bd. 125, S. 1172; Bull. soc. chim. Paris 1898, 3. Reihe, Bd. 19, S. 61.

Die Tätigkeit des Kgl. Materialprüfungsamtes im Betriebsjahr 1914.

(Schluß.)

In der Abteilung für allgemeine Chemie wurden 491 Anträge mit 868 Untersuchungen erledigt. Von den Anträgen entfielen 106 mit 213 Untersuchungen auf Behörden, 385 mit 655 Untersuchungen auf Private. Von den 491 Anträgen gingen 469 aus dem Inlande, 22 aus dem Auslande ein.

Von Eisen, Stahl und sonstigen Eisenlegierungen gelangte im Berichtsjahr wieder eine große Anzahl zur Untersuchung. In mehreren Fällen war die chemische Untersuchung zur Ergänzung des Befundes der metallographischen Untersuchung erforderlich, so bei der Untersuchung von Hartguß, Zahnrädern, Schienen, Trägern, Stahlkugeln u. a.

Im Berichtsjahr waren zahlreiche Proben von Normalstahl zur Kohlenstoffbestimmung sowie solche zur Manganbestimmung abgegeben worden. Von Normalproben zur Manganbestimmung werden nunmehr vorrätig gehalten: eine Stahlprobe mit 1% Mangan, Spiegeleisenproben mit 10 und 14%, Ferromanganproben mit etwa 60 und 82% Mn. Weitere Proben werden vorbereitet.

In der chemischen Metallprüfung erstreckten sich die Untersuchungen auf die Feststellung des Reingehaltes von Metallen, wie Kupfer, Zinn, Zink, Aluminium u. a., auf die Ermittlung der Zusammensetzung von Legierungen aller Art, ferner auf die Prüfung von Metallüberzügen, sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit als auch Bestimmung der Stärke der Metallaufträge.

Außer Eisen- und Manganerzen wurden ein schwierig aufschmelzbares Titanerz mit 20% Titansäure sowie ein wolframhaltiges Wismuterz mit 2,6% Wolframsäure zur Untersuchung eingesandt.

Eine unbrauchbar gewordene Sammelbatterie besaß gewöhnliche Bleisammlerplatten in einzelnen Gefäßen aus Zelluloid und war nach Angabe des Antragstellers nach auffallend kurzer Zeit unbrauchbar geworden. Da die bisher in Gebrauch gewesenen Batterien, die sich gut bewährt hatten, Glasgefäße besaßen, so war man zu der Annahme geneigt, daß die Zerstörung der Batterie durch die Zelluloidgefäße bedingt worden sei. Die nähere Untersuchung ergab indessen keinerlei Anhaltspunkte für diese Annahme. Zunächst zeigte sich, daß die Flüssigkeit in den Zelluloidgefäßen nicht aus Schwefelsäure, sondern aus einer neutralen Lösung des Bleisalzes einer organischen Säure bestand, während in den Zellen reichlicher Bodensatz mit erheb-

lichen Mengen von Bleisulfat vorhanden war. Die Zelluloidgefäße selbst wiesen keinerlei Angriffe auf; das Unbrauchbarwerden der Batterie war durch die Gegenwart von organischer Säure in den Gefäßen erklärbar, jedoch konnte nachträglich nicht mehr ermittelt werden, woher die organische Säure stammte.

Neben den üblichen Analysen von Zement, Beton und andern Baumaterialien wurden auch mehrfach Untersuchungen von Wasser- und Erdbodenproben auf Stoffe ausgeführt, die erfahrungsgemäß Beton anzugreifen vermögen.

In der Abteilung für Ölprüfung wurden 447 Proben zu 300 Anträgen untersucht (gegenüber 714 Proben zu 501 Anträgen im Vorjahr).

In diese Anträge ist ein gemeinsamer Antrag des Ministers der öffentlichen Arbeiten, des Ministers für Handel und Gewerbe und des Reichs-Marineamts einbegriffen, der sich auf die Prüfung des chemischen Aufbaues der Mineralöle sowie auf die Ermittlung der Ursachen von Rückstandsbildungen in Zylindern von Dampf- und Kraftmaschinen erstreckt. Von den übrigen Anträgen entfielen 53 mit 105 Proben auf Behörden und 247 mit 342 Proben auf Private.

Aus den auf Antrag ausgeführten Untersuchungen ist folgendes hervorzuheben:

Ein dünnflüssiges, asphaltarmes Roherdöl wurde auf die Menge und Art der aus ihm zu gewinnenden Destillate geprüft; es bestand in der Hauptsache aus Leuchtöl, daneben enthielt es wenig Schmieröl und sehr wenig Benzin.

Ein Normalbenzin wurde auf Reinheit, spezifisches Gewicht, Asphaltausfällungsvermögen usw. geprüft. Die Probe genügte den bekannten für die Beschaffenheit von Normalbenzin erlassenen Vorschriften.

24 Treiböle (Mittel- oder Gasöle aus Erdöl) und 7 Proben Motorenpetroleum wurden nach bestimmten Lieferungsbedingungen eingehend auf physikalische und chemische Eigenschaften geprüft. Bei den Treibölen schwankte der Flüssigkeitsgrad nach Engler (bei 20°) von 1,2–2,8, der Flammpunkt im geschlossenen Tiegel von 48–128°, das spezifische Gewicht von 0,83–0,90. Der Erstarrungspunkt der weitaus meisten Öle lag unter 0°, in manchen Fällen unter –10°. Die Petroleumproben hatten normale Zusammensetzung.

Bei einem Heizöl war festzustellen, worauf die im Betriebe beobachteten klumpigen Ablagerungen und die Unbrauchbarkeit des Öles zurückzuführen seien. Die Probe enthielt über 50% Wasser und bestand im übrigen aus dünnflüssigem Steinkohlenteer. Die klumpigen Ablagerungen waren ein Gemenge von kohligem Stoffen, Teer und Wasser. Die Unbrauchbarkeit des Öles erschien hiernach in der Zusammensetzung des Öles begründet.

Von den auf Teerzahl nach den Bedingungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke geprüften 10 Transformatorölen genügten 3 den gestellten Anforderungen (höchstzulässige Teerzahl 0,10), bei 6 Ölen schwankte die Teerzahl von 0,12 – 0,17, in einem Fall betrug sie 0,4.

Die Untersuchungen zeigten, daß wegen der mangelnden Einfuhr von raffinierten Schmierölen vielfach versucht wurde, ungereinigte asphaltreiche und säurehaltige Öle auch für solche Zwecke, wo die Verwendung dieser Öle bedenklich ist, auf den Markt zu bringen.

Zwei wasserlösliche Öle wurden auf Zusammensetzung geprüft. In einem Fall wurde auch das Angriffsvermögen der mit Wasser hergestellten Emulsionen auf Metalle ermittelt.

In einem vor dem Reichsgericht schwebenden Patentstreit wurde ein Patent auf Herstellung wasserlöslicher Mineralöle eingehend auf seine Neuheit geprüft.

9 Ölrückstände, größtenteils aus Dampfzylinderölen, zum kleinern Teil aus Motor-Zylinderöl bzw. -Treiböl herrührend, wurden auf Zusammensetzung geprüft. Die in den meisten Fällen gleichzeitig zur Untersuchung gelangenden Öle, aus denen die Rückstände stammten, entsprachen den an Öle normaler Beschaffenheit gestellten Anforderungen. Hiernach ergaben sich in keinem Fall Anhaltspunkte dafür, daß die Bildung der Rückstände in besonders ungünstigen Eigenschaften der Öle begründet sei.

Bei 9 untersuchten Ozokeriten bzw. Zeresinen waren in 4 Fällen Paraffinzusätze nachweisbar, in den übrigen Proben waren keine fremden Zusätze zu erkennen.

In 2 Asphaltmehlen wurden die Mengen, Art und Schmelzpunkte der in ihnen enthaltenen bituminösen Stoffe sowie die Zusammensetzung der Mineralstoffe vergleichenderweise geprüft.

Eine als »Goudron« bezeichnete Probe erwies sich als ein weichpechartiger Erdölrückstand.

Mit Rücksicht auf die Unzütrügligkeiten, die sich bei Benutzung teerhaltiger, leicht verdunstbarer Kesselanstrichmittel in der Praxis ergeben hatten, war ein dem gleichen Zweck dienendes Erzeugnis daraufhin zu prüfen, ob es ein Mineralöl- oder Teerölpräparat sei, ob es flüchtige Lösungsmittel enthalte und bei Verwendung in Innenräumen (Kesseln, Bottichen u. dgl.) bei 50 – 60° weder Geruch noch Gase entwickle oder explosions- und feuergefährlich sei. Die untersuchte Probe erwies sich als frei von unverseifbaren Ölen (Mineralöl, Teeröl) sowie von flüchtigen Lösungsmitteln, wie Benzol, Benzin, Alkohol, Terpentinöl usw. Das nach Firnis riechende Produkt entflamte im offenen Tiegel erst gegen 300°, entwickelte demnach bei 50 – 60° keine Dämpfe und war auch nicht als feuer- oder explosionsgefährlich anzusehen.

Über die im letzten Berichtsjahr zum Abschluß gebrachten wissenschaftlichen Untersuchungen ist folgendes zu berichten:

Im Anschluß an frühere Beobachtungen von Richter und Dolezalek wurde festgestellt, daß die beim Strömen von Benzin und andern feuergefährlichen Flüssigkeiten durch enge Röhren auftretenden starken elektrischen

Ladungen in der Praxis deshalb in der Regel nicht zu Selbstentzündungen der Flüssigkeit führen, weil durch die tatsächlich vorhandene Erdung der Auffanggefäße eine schnelle Ableitung der gefährlichen Aufladungen aus den Tanks an die Erde stattfindet. Theoretisch erklärt sich dieser gegenüber den elektrisch isolierenden Eigenschaften des Benzins auffällig erscheinende Vorgang dadurch, daß infolge der Wirbelbewegungen und konvektiven Strömungen der Flüssigkeit im Auffanggefäß alle elektrisch geladenen Teile mit der geerdeten Gefäßwandung schnell in Berührung kommen. Zusätze von kleinen Mengen Alkohol oder Essigsäure zum Benzin setzen dessen elektrische Erregbarkeit bedeutend herab, während entsprechend die Leitfähigkeit bedeutend erhöht wird.

Weiterhin wurde die Beeinflussung der Leitfähigkeit von schweren Erdöl- und Teerölkohlenwasserstoffen durch Naphthenate und Phenole festgestellt.

Um breitere Grundlagen zum refraktometrischen Nachweis von Paraffin in Zeresin mittels des Alkoholchloroformverfahrens zu erlangen, wurden die refraktometrischen Eigenschaften von technischen Braunkohlenteer- und Petroleumparaffinen geprüft, deren Schmelzpunkt innerhalb weiter Grenzen schwankte. Es ergab sich hierbei, daß die Grenzwerte der bei 90° bestimmten Refraktometerzahlen entsprechend den zwischen 38 und 69° liegenden Schmelzpunkten bedeutend mehr schwankten (von – 8,5 bis + 8,5), als dies nach den bisherigen Feststellungen bekannt war. Für den praktischen Nachweis von technischen Paraffinen in Zeresin kommen diese erheblichen Schwankungen aber als nachteilig kaum in Betracht, weil die niedriger schmelzenden Paraffine den refraktometrischen Nachweis nur günstiger gestalten und die seltenern, sehr hoch schmelzenden Paraffine wegen ihres hohen Preises als Zusätze wenig in Frage kommen.

Die von H. Loebell gegen die hier ausgebildeten Verfahren zur Unterscheidung von Natur- und Erdölasphalt erhobenen Einwände sind widerlegt worden. Gleichzeitig wurden die in Naturasphalten in beträchtlichen Mengen vorkommenden verseifbaren Stoffe nach Zusammensetzung und Herkunft näher gekennzeichnet. Die Verfahren zur Bestimmung des Schmelz- und Tropfpunktes der Asphalte wurden durch Klärung der Beziehungen zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungsarten auf zuverlässigere Grundlagen gestellt.

Gegen die hier aufgestellte Cholesterintheorie, nach der die rechtsdrehenden Bestandteile des Erdöls gesättigte aus Cholesterin herrührende Kohlenwasserstoffe sind, ist von K. v. Traubenberg geltend gemacht worden, daß die beim Erhitzen des Cholesterins gewinnbaren Destillate ungesättigten Charakter zeigen. Demgegenüber wurde nachgewiesen, daß die genannten Destillate bei längerem Erhitzen — Bedingungen, die bei der Erdölbildung stets vorlagen — allmählich in gesättigte Polynaphthene überzugehen vermögen, so daß ein Widerspruch mit der Cholesterintheorie nicht vorliegt.

Um den Mißständen entgegenzutreten, die sich für Wissenschaft und Technik daraus ergeben, daß die Thermometerablesungen in der Literatur häufig unberichtigt hinsichtlich des herausragenden Quecksilberfadens angegeben werden, wurden für die gebräuchlichsten Fälle der Praxis Formeln abgeleitet. Ferner wurden für einige im Materialprüfungswesen besonders häufig vorkommende Fälle die mit der zu messenden Temperatur wechselnden mittleren Fadentemperaturen bestimmt und in Tabellenform angegeben.

Volkswirtschaft und Statistik.

Roheisenerzeugung der deutschen und luxemburgischen Hochofenwerke im Juli 1916.

	Gießerei-	Bessemer-	Thomas-	Stahl- und	Puddel-	Gesamterzeugung	
	Roheisen und Gußwaren I. Schmelzung	Roheisen (saurer Verfahren)	Roheisen (basisches Verfahren)	Spiegeleisen (einschl. Ferromangan, Ferrosilizium usw.)	Roheisen (ohne Spiegeleisen)	1915	1916
	t	t	t	t	t	t	t
Januar	164 389	16 875	683 752	191 354	21 998	874 133	1 078 368
Februar	156 528	12 207	663 422	184 603	19 923	803 623	1 036 683
März	161 556	16 965	713 691	202 134	19 848	938 438	1 114 194
April	165 895	13 864	687 689	187 704	18 564	938 679	1 073 716
Mai	161 191	4 646	713 425	212 430	20 882	985 968	1 112 574
Juni	176 222	14 650	692 140 ¹	181 245 ¹	17 250	989 877	1 081 507
Juli	174 782	12 612	723 754	206 183	16 975	1 047 503	1 134 306
<i>Davon im Juli</i>							
Rheinland-Westfalen	65 628	11 049	281 510	125 131	31	456 515	483 349
Siegerland, Kreis Wetzlar und Hessen-Nassau	29 081	210	—	38 046	4 634	73 453	71 971
Schlesien	9 096	1 353	13 280	30 836	11 715	63 801	66 280
Mitteldeutschland	1 723	—	19 503	12 170	—	33 429	33 396
Norddeutschland (Küsten- werke)	21 388	—	—	—	—	19 719	21 388
Süddeutschland und Thüringen	5 985	—	17 223	—	—	20 132	23 208
Saarbezirk	8 513	—	80 147	—	—	72 618	88 660
Lothringen	14 461	—	163 405	—	447	165 195	178 313
Luxemburg	18 907	—	148 686	—	148	142 641	167 741
Jan. bis Juli 1916	1 160 563	91 819	4 877 873	1 365 653	135 440		7 631 348
„ „ „ 1915	1 379 699	98 329	4 013 300	913 566	173 327	6 578 221	
± 1916 gegen 1915 %	—15,88	—6,62	+21,54	+49,49	—21,86		+16,01

¹ Berichtigt.

Bericht des Vorstandes des Rheinisch-Westfälischen Kohlen-Syndikats über den Monat Juli 1916. Die Entwicklung der Absatzverhältnisse des Berichtsmonats hat sich bei unverändert lebhafter Nachfrage im Rahmen des Vormonats gehalten. Die Gesamtabsatzmengen sind entsprechend der höhern Zahl der Arbeitstage (26 gegen 22³/₈ im Vormonat) durchweg gestiegen, während das arbeits-tägliche Durchschnittsergebnis in Kohle und Preßkohle das vormonatige nicht erreicht hat.

Im einzelnen stellt sich das Ergebnis im Vergleich zum Vormonat wie folgt:

Der rechnungsmäßige Absatz in Kohle ist um 649 964 t gestiegen, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 11 471 t = 4,39% gefallen;

der Gesamtabsatz in Kohle ist um 552 130 t gestiegen, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 2972 t = 1,71% gefallen;

in Koks um 106 374 t, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 1 012 t = 1,35% gestiegen;

in Preßkohle um 28 977 t gestiegen, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 720 t = 5,47% gefallen.

Der Absatz für Rechnung des Syndikats einschließlich des auf Vorverkäufe zu verrechnenden Absatzes ist

in Kohle um 507 318 t gestiegen, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 1305 t = 0,87% gefallen;

in Koks um 80 890 t, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 853 t = 1,57% gestiegen;

in Preßkohle um 25 615 t gestiegen, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 675 t = 5,67% gefallen.

Der starke Rückgang im arbeitstäglichen Durchschnitt des rechnungsmäßigen Absatzes ist darauf zurückzuführen, daß sich die darin enthaltenen Kohlenmengen für die Erzeugung des abgesetzten Koks im Berichtsmonat auf 26, im Vormonat aber nur auf 22³/₈ Arbeitstage verteilt haben.

Der auf die Verkaufsbeteiligung der Mitglieder anzu-rechnende Absatz stellte sich im Berichtsmonat:

in Kohle auf 69,19% gegen 72,36% im Vormonat;
in Koks auf 80,01%, einschließlich 1,32% Koksgrus,
gegen 78,81 bzw. 1,23%;

in Preßkohle auf 64,07% gegen 66,22%.

Die Förderung belief sich auf 8 161 726 t und ist gegen den Vormonat um 814 262 t gestiegen, im arbeitstäglichen Durchschnitt um 14 465 t = 4,40% gefallen; abgesetzt wurden dagegen an Kohle einschließlich der für abgesetzten Koks und Preßkohle sowie der für Betriebszwecke der Zechen verbrauchten Kohle rechnermäßig 8 342 287 t, tatsächlich 8 328 164 t; die über die Förderung hinaus mehr abgesetzte und verbrauchte Kohlenmenge von 166 438 t entfällt auf den Versand aus den Lagerbeständen der Zechen.

Die Kokserzeugung betrug 2 331 145 t, was gegen den Vormonat eine Steigerung von insgesamt 94 499 t, im arbeitstäglichen Durchschnitt von 643 t = 0,86% ergibt.

Im Eisenbahnversand machten sich mehrfach, besonders im letzten Monatsdrittel, Schwierigkeiten in der Deckung des Wagenbedarfs bemerkbar.

Der Umschlagverkehr in den Rheinhäfen verlief ohne Störungen. Der Versand über den Rhein-Weser- und Dortmund-Ems-Kanal behielt seine steigende Entwicklung bei; er betrug im Juli in der Richtung nach

	t
Ruhrort	312 595
Emden	85 345
Minden-Bremen	37 312
Minden-Hannover	645
Datteln-Hamm	1 498
zus.	437 395
arbeitstäglich im Juli	16 823
arbeitstäglich im Juni	16 101.

Monat	Zahl der Arbeitstage	Kohlenförderung		Rechnungsmäßiger Absatz			Gesamt-Kohlenabsatz		Versand einschl. Landabsatz, Deputat und Lieferungen der Hüttenzechen an die eigenen Hüttenwerke					
		insges. t	arbeits-täglich t	insges. t	arbeits-täglich t	in % der Beteiligung	insges. t	arbeits-täglich t	Kohle		Koks		Preßkohle	
									insges. t	arbeits-täglich t	insges. t	arbeits-täglich t	insges. t	arbeits-täglich t
1916														
Jan.	24 ¹ / ₄	7 542 982	311 051	6 004 998	247 629	68,68	7 847 464	323 607	4 350 958	179 421	1 998 677	64 473	353 366	14 572
Febr.	25	7 697 792	307 912	5 815 544	232 622	64,35	7 657 412	306 296	4 371 908	174 876	1 842 608	63 588	342 327	13 693
März	27	8 320 676	308 173	6 354 468	235 351	65,11	8 317 000	308 037	4 701 983	174 148	2 067 290	66 687	350 481	12 981
April	23	7 235 857	314 602	5 745 259	249 794	69,10	7 546 978	328 129	4 034 571	175 416	2 074 762	69 159	301 590	13 113
Mai	27	8 435 478	312 425	6 700 816	248 178	68,66	8 548 787	316 622	4 700 648	174 098	2 276 700	73 442	350 568	12 984
Juni	22 ³ / ₈	7 347 464	328 378	5 852 811	261 578	72,36	7 589 623	339 201	3 884 853	173 625	2 249 839	74 995	294 357	13 156
Juli	26	8 161 726	313 913	6 502 775	250 107	69,19	8 342 287	320 857	4 436 983	170 653	2 356 213	76 007	323 334	12 436
Jan.-Juli	174 ⁵ / ₈	54 741 975	313 483	42 976 671	246 108	68,11	55 849 551	319 826	30 481 904	174 556	14 866 089	69 794	2316 023	13 263

Der Versand der Werke des Stahlwerks-Verbandes im Juli 1916 betrug insgesamt 282875 t (Rohstahlgewicht) gegen 298 753 t im Juni d. J. und 258 092 t im Juli 1915. Der Versand war um 15 878 t niedriger als im Juni d. J. und 24 783 t höher als im Juli 1915.

	Halbzeug t	Eisenbahnmaterial t	Formeisen t	zus. t
1915				
Januar	51 832	151 841	51 343	255 016
Februar	66 050	140 490	60 365	266 905
März	86 865	160 435	104 260	351 560
April	80 143	132 210	93 762	306 115
Mai	62 002	142 207	84 357	288 566
Juni	77 804	154 736	86 412	318 952
Juli	61 768	118 737	77 587	258 092
August	59 303	120 057	70 720	250 080
September	67 220	117 426	62 194	246 840
Oktober	68 344	130 981	57 953	257 278
November	69 099	118 942	53 709	241 750
Dezember	75 089	135 820	54 061	264 970
zus.	825 519	1 623 882	856 723	3 306 124
1916				
Januar	75 045	157 345	53 394	285 784
Februar	74 491	141 076	66 702	282 269
März	82 787	153 994	74 868	311 649
April	83 132	119 936	68 688	271 756
Mai	80 765	142 327	88 528	311 620
Juni	77 483	134 584	86 686	298 753
Juli	69 386	130 465	83 024	282 875
Jan. - Juli 1916	543 089	979 727	521 890	2 044 706
" " 1915	486 464	1 000 656	558 086	2 045 206
+1916 gegen 1915	+ 56 625	- 20 929	- 36 196	- 500

Absatz der österreichischen Eisenwerke im Juni 1916.

	Juni		Jan.-Juni		Zunahme 1916 geg. 1915 t
	1915 t	1916 t	1915 t	1916 t	
Stab- u. Fassoneisen	36 036	47 004	204 091	301 365	97 274
Träger	6 789	9 438	37 722	54 646	16 924
Grobbleche	4 964	7 102	26 793	39 517	12 724
Schienen	6 033	6 961	26 762	49 289	22 527

Verkehrswesen.

Ämtliche Tarifveränderungen. Westdeutsch-Sächsischer Verkehr. Seit 15. Aug. 1916 sind einige neu eröffnete Stationen in den Tarif aufgenommen und verschiedene Stationen als Empfangsstationen in den Ausnahmetarif 6 c für Rohbraunkohle usw. einbezogen worden.

Badischer Gütertarif. Die Ziffern 1 und 2 des Warenverzeichnisses der Kohlenausnahmetarife 6 und 6a erhalten folgende klarstellende Fassung: 1. Steinkohle und Preßsteinkohle, 2. Braunkohle, auch pulverisiert, und Preßbraunkohle.

Patentbericht.

Anmeldungen,

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

Vom 3. Aug. 1916 an.

26 a. Gr. 1. R. 42 632. Riter-Conley Manufacturing Company, Leetsdale, Pennsylvania, (V. St. A.); Vertr.: Dipl.-Ing. G. Benjamin, Pat.-Anw., Berlin SW 11. Verfahren zur Kohlendestillation in von außen geheizten Retorten. 4. 12. 15.

46 d. Gr. 5. B. 81 097. Hermann Boßmann, Düsseldorf-Gerresheim, Benderstr. 158. Antriebsmaschine für Schüttelrutschen, besonders für Druckluftbetrieb. 15. 2. 16.

Vom 7. Aug. 1916 an.

59 a. Gr. 9. Sch. 49 012. Hermann Schierenbeck, Nürnberg, Fromannstr. 14. Selbsttätiger Druckschalter für Pumpen mit Elektromotorantrieb. 30. 8. 15.

81 e. Gr. 15. H. 69 610. Gebr. Hinselmann, Essen (Ruhr). Lösbare Stoßverbindung der einzelnen Schüsse einer Pendelrutsche. 29. 1. 16.

81 e. Gr. 38. H. 69 558. Hans Hansen, Kopenhagen; Vertr.: A. Loll, Pat.-Anw., Berlin SW 48. Entzündungssichere Behälteranlage für feuergefährliche Flüssigkeiten. 19. 1. 16. Dänemark 22. 1. 15.

Gebrauchsmuster-Eintragungen,

bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 7. Aug. 1916.

12 c. 650 124. G. Heinrich Wichmann, Bremen, Lahnstraße 74. Vorrichtung zur Abscheidung von nassen und öligen Bestandteilen aus Gasen und Dämpfen unter Verwendung schlechter Wärmeleiter an den Abscheidungsorganen. 26. 5. 14.

12 e. 650 180. Carl Heine, Düsseldorf, Roßstr. 7. Reinigungs- und Kühlvorrichtung für Gase, Luft u. dgl. 18. 7. 16.

35 a. 650 157. Gottlieb Werner, Gladbeck (Westf.). Vorrichtung zum Aufziehen eines Förderseiles. 26. 6. 16.

46 d. 650 387. Hugo Klerner, Gelsenkirchen, Schalkerstraße 164. Einrichtung an einfach wirkenden Schüttelrutschenmaschinen zur Unterstützung des Kolbenrückganges bei kurz angehobener Rutsche. 3. 7. 16.

50 e. 650 258. Deutsche Luftfilter-Baugesellschaft m. b. H., Breslau. Filter zur Reinigung der Betriebsluft für Kompressoren, Turbodynamos u. dgl. 11. 7. 16.

81 e. 650 168. Reinhold Wagner, Charlottenburg, Kaiserin-Augusta-Allee 30. Koksutsche für lagenweise Beschickung von Behältern. 7. 7. 16.

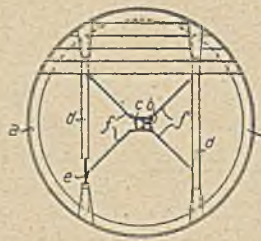
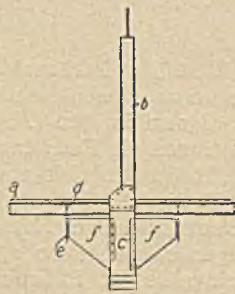
81 e. 650 169. Reinhold Wagner, Charlottenburg, Kaiserin-Augusta-Allee 30. Grobkoks-Verladebehälter innerhalb der Kokslöschrampe. 7. 7. 16.

81 e. 650 437. Gebr. Hinselmann, Essen (Ruhr). Antrieb für Rutschen. 18. 3. 15.

Deutsche Patente.

5 e (1). 293 464, vom 29. Mai 1914. Heinrich Bade jun. in Wunstorf. Stützvorrichtung der schwebenden Arbeitsbühne für den Schachibau. Zus. zum Patent 283 412. Längste Dauer: 25. November 1928.

Bei der durch Patent 283 412 geschützten Vorrichtung sind zur Stützung des Bodens der Arbeitsbühne kranartig verstärkte Schwenkstützen verwendet, die einstellbar an dem den Boden umgebenden Ring befestigt werden können. Gemäß der Erfindung sind hingegen unterhalb des Bodens zwei zu beiden Seiten der Bühnenachse liegende Träger *d* und *e* angeordnet. Diese Träger unterstützen und versteifen den den Boden umgebenden Ring *a* und sind mit einer unterhalb des Bodens liegenden Verlängerung *c* der Seilführungsschienen *b* durch strahlenartig angeordnete Streben *f* verbunden.



5 e (4). 293 420, vom 28. Juli 1915. Jacob Fecht in Altenwald (Saar). Eiserner Grubenausbau.



An eisernen, durch Stempel *c* gestützten Trägern *f* sind Bolzen *a* gelenkig befestigt, die in Bohrlöcher *e* des Arbeitsstoßes *d* eingeschoben werden. An den Trägern, die den Einbruch des Hangenden verhüten, ist eine in der Höhen- und Breitenrichtung einstellbare Arbeitsbühne *b* aufgehängt.

21 h (6). 293 364, vom 27. Juni 1913. Bergmann-Elektrizitäts-Werke, A.G. in Berlin. Elektrischer Widerstandofen für Betrieb mit unverkettetem, mehrphasigem Wechselstrom.

Bei dem Ofen, bei dem die Elektroden in einer oder mehreren Gruppen auf einer den Schmelzraum umschließenden Mantelfläche angeordnet sind, ist für jede Phase die

Zahl und die gegenseitige Lage der Elektroden die gleiche; außerdem sind die Elektroden verschiedener Phasen um einen dem Phasenunterschied entsprechenden Winkel gegeneinander verschoben, so daß eine symmetrische Belastung des Netzes erzielt wird. Die Elektroden jeder Gruppe können über den Umfang gleichmäßig verteilt sein und abwechselnd mit Anfängen oder Enden der Phasen in Verbindung stehen. Außerdem können die Abstände der Elektroden jeder Gruppe den Potentialdifferenzen proportional sein, und die Elektroden können sich annähernd über die ganze Länge bzw. Höhe der Heizkammer erstrecken. Endlich kann den Elektroden eine solche schraubenförmige Gestalt gegeben werden, daß in allen senkrechten und in allen wagerechten Schnitten aufeinanderfolgende Elektroden-schnittflächen verschiedenes Potential haben.

21 h (9). 293 620, vom 27. Oktober 1915. Carl Svensson in Jörpeland b. Stavanger (Norwegen). Zustellungsform an elektrischen Induktionsöfen.

Die Rinne und das Bad der Öfen sind so geformt, daß ihr unterer Teil näher an die Primärspule herantritt als ihr oberer Teil. Dadurch soll die Zerstörung des Futters vermindert werden.

21 h (11). 293 341, vom 17. November 1915. Westdeutsche Thomasphosphatwerke, G. m. b. H. in Berlin. Freibewegliche, über dem Ofeninhalt anzuordnende Elektrode und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Elektrode besteht aus einem Leiter zweiter Klasse, der mit einem Leiter erster Klasse durchsetzt ist. Nach dem durch das Patent geschützten Verfahren soll eine solche Elektrode in der Weise hergestellt werden, daß Dolomit mit Metall in Form von Streifen, Spänen, Spiralen o. dgl. durchsetzt, unter Beigabe von Bindemitteln (Pech, Teer und kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie Koks o. dgl.) in Formen eingestampft und gebrannt wird. Alsdann soll durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes das in die Masse eingebettete Metall zum Schmelzen gebracht werden.

35 a (9). 293 382, vom 1. Juni 1915. Walter Kurth in Holdenstedt (Kr. Sangerhausen). Förderkorbzwischen-geschirr.

Zwischen dem Förderkorbtragbügel *e* und der mit diesem Bügel längsverschiebbar verbundenen Königstange *a* des Geschirres sind zwei Schlitzhebel *b* eingeschaltet, die um den in einem Längsschlitz *h* der Stange *a* ruhenden Tragbolzen *d* des Bügels *e* drehbar sind. In die unten abgebogenen Schlitz *f* der Hebel *b* greift ein an der Königstange befestigter Bolzen *c* so ein, daß letzterer bei auf tretendem Hängeseil nur in dem geraden Teil der Schlitz *f* spielt und daher die Hebel *b* in ihrer Lage hält (s. Abb. 1), während der Bolzen bei einem Seilbruch in den schrägen Teil der Schlitz eintritt und dadurch die Backen freigibt, so daß diese um den Tragbolzen *d* schwingen und die mittels Ketten *g* an ihm hängende Fangvorrichtung auslösen (s. Abb. 2).

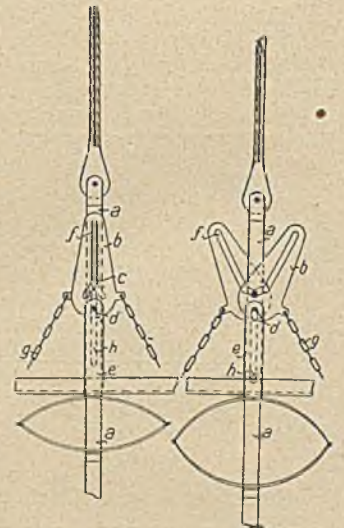


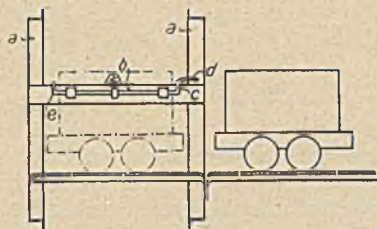
Abb. 1.

Abb. 2.

35 a (9). 293 404, vom 27. Januar 1914. Herrmann Bock in Buchatz (O.-S.). Verriegelungseinrichtung für die Wagen auf Förderkörben usw.

An dem Förderkorb, dem Wipper o. dgl. *a* ist seitlich in der Längsrichtung der Wagen eine unter Federdruck stehende Stange *b* drehbar gelagert, die sich an beiden

Enden vor die Stirnwände der Wagen legende Arme *c* bzw. *e* hat. An dem Ende der Stange, das an der Stirnwand des Korbes, Wippers o. dgl. liegt, von der die Wagen aufgeschoben werden, ist ferner ein Arm *d* vorgesehen, der so



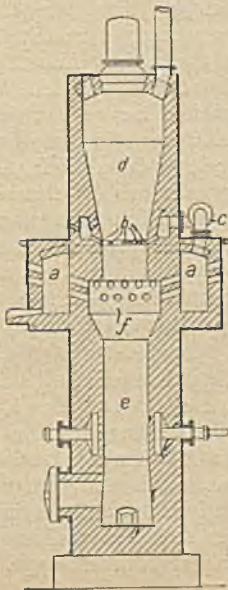
gebogen ist, daß die auf den Korb oder den Wipper fahrenden Wagen gegen ihn stoßen und die Stange aus der Verriegelungslage drehen.

40 a (7). 293 580, vom 29. Juli 1914. New Metals-Process Company in Chicago (V. St. A.). Ofen zum Reduzieren von Erzen, bei dem die stark vorgewärmte Beschickung (Erz und Brennstoff) in ausschließlich reduzierender Atmosphäre bei hoher Temperatur behandelt wird.

Der Ofen hat eine niedrige senkrechte Reduzierkammer mit Lufteinlässen und mit einer lediglich zum Ableiten der Reduziergase dienenden, die Reduzierkammer mit Reduziergas gefüllten haltenden Leitung, die mit einer zweiten Luftzuführungsleitung so in die der Kammer die festen Stoffe zuführende Leitung mündet, daß diese Stoffe, ohne zu oxydieren, in der Leitung vorgewärmt werden. Die Düsen, die zum Einführen der Verbrennungsluft in die Reduzierkammer dienen, münden im oberen Teil der Kammer, während die zum Abführen der Reduziergase dienenden Öffnungen etwa in der mittlern Höhe der Kammer liegen und in einen Ringkanal münden, der mit der zum Ableiten der Reduziergase dienenden Leitung in Verbindung steht. Die Reduzierkammer kann mit einer zweiten Speisöffnung versehen sein, durch die sich frischer, reduzierendes Gas entwickelnder Brennstoff in den Ofen einführen läßt.

40 a (39). 293 344, vom 16. Februar 1915. Coswiger Braunkohlen-Werke, G. m. b. H. in Coswig (Anhalt). Ofen für metallurgische Zwecke, z. B. für die Gewinnung von Zink, bei dem ein Vorwärmeschacht zwischen Gicht und Reduktionsraum und eine an ihm befindliche Kondensationskammer derart angeordnet sind, daß die aus dem Reduktionsraum aufsteigenden Metaldämpfe und Gase einen Teil ihrer Wärme an das in dem Vorwärmeraum befindliche Gut abgeben.

An den Ofen ist ein Exhaustor *e* o. dgl. so angeschlossen, daß die aus dem Reduktionsraum *e* aufsteigenden Metaldämpfe und Gase gezwungen werden, in die Kondensationskammer *a* einzutreten. In dieser werden die Metaldämpfe auf die Kondensationstemperatur abgekühlt und kondensiert, während die Gase (Kohlenoxyd u. dgl.) durch den Exhaustor o. dgl. aus der Kammer unten in den Ofenschacht *d* gedrückt werden, in dem sie ihre Wärme an das sich in dem Schacht abwärts bewegende Beschickungsgut abgeben. Die Düsen *b*, durch welche die Gase in den Ofenschacht *d* strömen, können so zu diesem angeordnet werden, daß die aus ihnen austretenden Gase eine Stauung der in dem Vorwärmeschacht *f* hinaufströmenden Gase bewirken. Infolgedessen können die die Metaldämpfe enthaltenden Gase nicht in den Ofenschacht *d* hineintreten und sich dort kondensieren; diese Gase müssen vielmehr alle in die Kon-



densationskammer *a* gehen. In dieser Kammer können ferner Gittersteine eingebaut werden, damit eine möglichst große Abkühlungsfläche erhalten wird.

81 e (38). 293 637, vom 25. April 1912. Hermann Hoffmann in Frankfurt (Main). Steuerung für Anlagen zum Abfüllen von Flüssigkeiten, besonders feuergefährlichen Flüssigkeiten mittels eines Druckgases.

Die Steuerung, die bei solchen Anlagen Verwendung finden soll, bei denen die Druckgasleitung zum Lagerbehälter zum Zweck des Druckausgleichs während des Ruhezustandes der Anlage mit der Steigleitung für die Flüssigkeit verbunden ist, hat einen in der Druckgasleitung angeordneten verschiebbaren Kolben, der bei seiner von Hand zu bewirkenden Verschiebung in der einen Richtung die Verbindung zwischen der Druckgasleitung und der Flüssigkeitssteigleitung abschließt, bei seiner durch eine Feder o. dgl. bewirkten Verschiebung in der andern Richtung dagegen diese Verbindung wieder öffnet. Der verschiebbare Kolben kann mit einem Absperrorgan für die primäre, von dem Druckgasvorratsbehälter kommende Druckgasleitung so verbunden werden, daß die primäre Druckgasleitung gegen die sekundäre, zum Lagerbehälter führende Druckgasleitung beim Abschluß der Verbindung zwischen der sekundären Druckgasleitung und der Flüssigkeitssteigleitung geöffnet und beim Öffnen dieser Verbindung wieder geschlossen wird. Ferner kann der Kolben mit einem den Auslaustützen abschließenden Zapfventil so verbunden werden, daß dieses sich beim Schließen oder beim Öffnen der Verbindung zwischen der sekundären Druckgasleitung und der Flüssigkeitssteigleitung öffnet bzw. schließt, so daß das Zapfventil zusammen mit der Gegendruckfeder des Kolbens als Sicherheitsventil gegen zu hohen Gasdruck im Lagerbehälter dient.

Bücherschau.

Geologie. Von Dr. Alexander Tornquist, k. k. ord. Professor an der Technischen Hochschule zu Graz. 1. T. Allgemeine Geologie. 576 S. mit 235 Abb. und 1 Titelbild. Leipzig 1916, Wilhelm Engelmann. Preis geh. 27 M., geb. 30 M.

Das gegenwärtige Geschlecht der auf deutschen Hochschulen vorgebildeten Bergleute hat außer aus Vorlesungen seine geologischen Kenntnisse in der Hauptsache aus den beiden Lehrbüchern von Hermann Credner und Emanuel Kayser geschöpft. Durch den Hingang Credners ist ein in vielen Auflagen bewährtes Buch verwaist.

Zu einer Neubearbeitung hat sich wohl niemand verstehen wollen, denn auch der beste Stamm wird alt und hält auf die Dauer das Zurechtstutzen und Aufpfropfen nicht aus. Zumal wenn es sich um eine Wissenschaft handelt, die wie die Geologie ihr Antlitz in jedem Jahrzehnt so wesentlich ändert.

Die Vermutung liegt nahe, daß das hier zu besprechende Werk Tornquists, das dem Andenken v. Koenens gewidmet ist, als Lehrbuch die Stelle des alten, erfolgreichen Credners ersetzen soll. Dafür spricht auch das Erscheinen im gleichen Verlag, auf dessen Wunsch es verfaßt ist. Aber darüber hinaus verraten der Titel und der größere Umfang, daß es noch mehr sein will als eine erste Einführung für den Studierenden, nämlich ein Buch, das auch einen größeren und anspruchsvolleren Leserkreis mit der Geologie in ihrer heutigen Entwicklung bekannt machen will.

In der Vorrede begründet der Verfasser die Veröffentlichung dieser neuen und umfangreicheren Geologie mit dem Hinweis auf die seit zwei Jahrzehnten eingetretene Vermehrung, Vertiefung und zum Teil völlige Umgestaltung unseres Wissens von der Erde, die ein selbständiges Buch und auf der erweiterten Grundlage eine ausführlichere Behandlung verlange.

Durch das ganze Buch, von dem vorläufig erst die eine Hälfte vorliegt, zieht sich wie ein roter Faden das Bestreben, überall den Leser mit dem neuesten Standpunkt der Wissenschaft bekannt zu machen und alles in den Kreis der Besprechung zu ziehen, was bis in die jüngste Zeit die geologische Forschung bewegt, selbst auf die Gefahr hin, daß nicht alles Vorgetragene zu einem voll gesicherten Gut der Erkenntnis geworden ist.

In der Anlage und Stoffeinteilung sind im allgemeinen die alten und bewährten Richtlinien beibehalten worden. Wir finden zu Eingang einen Abschnitt, der, als kosmische und physikalische Geologie bezeichnet, die Erde in ihrer Rolle als Weltkörper und nach ihren physikalischen Eigenschaften behandelt. Ihm schließt sich ein Abriss der Gesteinkunde unter dem Namen petrogenetische Geologie an, in dem dieser Benennung entsprechend die Gesteine namentlich aus dem Gesichtspunkt ihrer Entstehung betrachtet werden. Der inhaltreiche Abschnitt über die dynamische Geologie bespricht die im Innern der Erde und auf deren Oberfläche tätigen Kräfte und schildert sie nach ihrem Wesen und ihren Wirkungen. In ihn hinein verarbeitet ist zugleich eine bergmännischen Anforderungen nicht ganz gerecht werdende Darstellung des Schichtenbaus und der Lagerungsart, die in andern Büchern wohl ein Kapitel für sich bildet oder bei der Gesteinkunde untergebracht ist. Überhaupt tritt als Merkmal der ganzen Vortragsweise die rein sachliche Beschreibung hinter die genetische und erklärende Betrachtung zurück, was bei dem Aufundab geologischer Theorien nicht in jedem Fall als Vorzug anzusehen ist.

Neu und eigenartig sind in dem Buch die zu einem besonderen Abschnitt ausgestalteten Darlegungen über die in den Gesteinschichten enthaltenen Fossilien, ihre Lebensweise und ihre Beziehungen zu der geologischen Umwelt. Ferner erscheint als selbständiger Teil die morphogenetische Geologie, d. h. die Erforschung des Zusammenhangs zwischen den Formen der Erdoberfläche und ihrer innern Struktur bzw. den bildenden und umbildenden Kräften.

Die Menge der zur Sprache gebrachten und erläuterten Einzelheiten ist außerordentlich groß. Für die Fülle des andrängenden Stoffes und das Bestreben, vielerlei zu berücksichtigen, reicht aber selbst ein ganzer Band von 35 Bogen nicht aus, zumal der Raum noch durch zahlreiche, als photographische Abdrücke nicht immer deutliche Abbildungen eingeschränkt wird. Manche Dinge hätten zum bessern Verständnis ein wenig eingehender erörtert werden können, wofür dann andere, die mehr dem Arbeitsgebiet des Geophysikers und des Geographen angehören, ganz gut eine Kürzung vertragen hätten. Wenn daneben auch gelegentlich einige sachliche Anstände zu machen sind, so fällt das bei der Menge des wissenschaftlich verarbeiteten Stoffes nicht ins Gewicht und kann nicht wundernehmen. Es ist heute keinem Geologen mehr gegeben, alle Einzelgebiete der Geologie mit gleichem Verständnis zu erfassen und den im Sondergebiet Erfahrenen voll zufrieden zu stellen.

Die Darstellung ist übersichtlich. Jeder Gegenstand der Besprechung ist durch Überschrift oder voranstehendes Merkwort seinem Inhalt nach gekennzeichnet. Vielfach sind auch größere Teile des vorgeführten Lehrstoffes noch einmal nach ihren wesentlichen Ergebnissen zusammengefaßt. Den Mangel des noch ausstehenden Inhaltsverzeichnisses empfindet man nicht, weil eine sehr umfangreiche und wohl geordnete Inhaltsübersicht voraufgeht.

Die Geologie der neuesten Zeit weist eine ganz ungewöhnliche Neigung zur Namengebung auf, bei der Lateinisch und Griechisch die Patenschaft hergeben müssen. Es handelt sich dabei nicht immer um Dinge, die den ältern

Geologen völlig fremd und für die nicht schon recht gute deutsche Bezeichnungen vorhanden wären. Um sich in dem bestehenden Wirrsal der Kunstausdrücke und ihrer Bedeutung zurecht zu finden, ist das Tornquist'sche Buch, das auch sonst im verbindenden Text das Fremdwort liebt, ein geeigneter Führer.

Die deutsche Literatur hat Platz für mehrere Lehrbücher der Geologie, und ein solches hat Recht auf Bestehen, wenn es wie das vorliegende die schwierige Aufgabe zu lösen versucht, den gegenwärtigen Zustand einer heute mehr als je in Fluß befindlichen Wissenschaft zu einem übersichtlichen Gesamtbild auszuarbeiten und diesem Bilde eigenartige Züge zu verleihen. Die anhaftenden Mängel lassen sich begründen mit der schnellen Fertigstellung in schwerer Zeit und werden sich bei fernern Auflagen beseitigen lassen.

Klockmann.

Die wirtschaftliche und soziale Lage der italienischen Arbeiter in Deutschland. Von Dr. Ina Britschgi-Schimmer. (Ein Beitrag zur ausländischen Arbeiterfrage.) 190 S. mit 2 Abb. Karlsruhe (Baden) 1916, G. Braunsche Hofbuchdruckerei und Verlag. Preis geh. 4,20 M.

Die Verfasserin gibt einen auf persönlicher Anschauung und auf fleißiger Benutzung der einschlägigen deutschen und italienischen Literatur beruhenden guten Überblick über die gewerbliche Tätigkeit und das Ergehen der italienischen Arbeiter in Deutschland, namentlich soweit sie vor Kriegsausbruch im Bergbau, in der Hüttenindustrie und in der Ziegelindustrie als Dauer- oder als Saisonarbeiter Beschäftigung gefunden hatten. Ob und wie weit sich darin durch den Krieg grundlegende Änderungen ergeben werden, muß naturgemäß dahingestellt bleiben, verringert aber nicht den Wert der vorliegenden Untersuchung.

Im einleitenden Abschnitt sind die Darlegungen über die landschaftliche Herkunft der Italiener beachtenswert im Hinblick auf ihre damit im Zusammenhang stehende Leistungsfähigkeit und ihre Verwendung als gelernte oder ungelernete Arbeiter. Weiterhin werden die im lothringischen Erzgebiet, im rheinisch-westfälischen Industriebezirk und in der rheinischen Braunkohlenindustrie beschäftigten italienischen Arbeiter nach Zahl, Art der Tätigkeit, Dauer der Arbeitszeit sowie hinsichtlich der Lohnverhältnisse behandelt, woran sich eine gleichartige Schilderung der in der lothringischen Hüttenindustrie tätigen Italiener anschließt. Die Schlußfolgerung im letztgenannten Abschnitt besagt über diese (S. 105), daß »obwohl sie bei den verantwortungsvollen Posten nur selten beschäftigt werden, sondern in weitaus größerer Anzahl den tieferstehenden Arbeiterkategorien angehören, doch ein langsames Auf-rücken zu beobachten ist, daß ferner an ihre physischen Kräfte große Anforderungen gestellt werden, sowohl durch die Art der Arbeit, als auch infolge der oft übermäßig ausgedehnten Arbeitszeit«. Ähnliche Erfahrungen sind bekanntlich mit italienischen Arbeitern auch in andern Industrien gemacht worden, wobei aber die Verlängerung der Arbeitszeit weniger auf den Mangel an sozialem Sinn bei den Arbeitgebern als auf den starken Spartrieb der Italiener zurückzuführen ist.

Ausgedehnter als die vorerwähnten Abschnitte ist das Kapitel über die Italiener in deutschen, und zwar vorzugsweise süddeutschen Ziegeleien wegen der hinzugenommenen Schil'derung der oft noch recht unzulänglichen Verpflegungs- und Wohnverhältnisse der beschäftigten Arbeiter, was wiederum mit dem System der sich zwischen Arbeitgeber und Arbeitnehmer einschiebenden, wegen der Anwerbung der Arbeiter vielfach aber unentbehrlichen »Akkordanten« eng zusammenhängt.

Kl.

Zur Besprechung eingegangene Bücher.

(Die Schriftleitung behält sich eine Besprechung geeigneter Werke vor.)

Bücking, H.: Geologischer Führer durch die Rhön. (Sammlung geologischer Führer, 21. Bd.) 270 S. mit 46 Abb., 1 Eisenbahn- und Routenkarte und 3 Taf. Profile. Berlin, Gebr. Borntraeger.

Suter, Ernst: Berechnung des kontinuierlichen Balkens mit veränderlichem Trägheitsmoment auf elastisch drehbaren Pfeilern sowie Berechnung des mehrfachen Rahmens mit geradem Balken nach der Methode der Fixpunkte. 86 S. mit 125 Abb. Berlin, Julius Springer. Preis geh. 4 .fl.

Dissertationen.

Finzi, Moritz (Mosko): Der Achsenwechsel während der Kugeleigendrehungen als Vorschubbewegung beim Kugelschliff in Kugelschleifmaschinen. (Technische Hochschule Breslau) 130 S. mit 4 Taf.

Glaser, Ludwig Carl: Beiträge zur Kenntnis des Spektrum des Berylliums. (Technische Hochschule Breslau) 40 S. mit 1 Abb. und 6 Taf. Berlin, Verlag von Glasers Annalen für Gewerbe und Bauwesen.

Zeitschriftenschau.

(Eine Erklärung der hierunter vorkommenden Abkürzungen von Zeitschriftentiteln ist nebst Angabe des Erscheinungsortes, Namens des Herausgebers usw. in Nr. 1 auf den Seiten 25-27 veröffentlicht. * bedeutet Text- oder Tafelabbildungen.)

Mineralogie und Geologie.

Geologie Kleinasiens im Bereich der Bagdadbahn. Ergebnisse eigener Reisen und paläontologische Untersuchungen. Von Frech. Z. Geol. Ges. H. 1. S. 1/144*. H. 2. S. 145/288*. Der Gebirgsbau von Anatolien. Geologische Einzelbeschreibung der verschiedenen Gebirgszonen des Tauros und des Amanos sowie Erörterungen über die Verbreitung der Erdbebengefahr. Der Gebirgsbau Kleinasiens. Paläontologie und vergleichende Stratigraphie des Tauros. (Schluß f.)

Die fossilen Kohlen Bosniens und der Hercegovina. Von Katzer. (Forts.) Bergb. u. Hütte. 1. Aug. S. 263/7*. Die allgemeine Entwicklung der Liegend-Schichtenzone in der Zenica-Sarajevoer Braunkohlenablagerung und ihre Kohleführung. (Forts. f.)

Die Braunkohlenablagerungen von Livno-Podkraj und Zupanjac. Von Turina. (Forts.) Mont. Rdsch. 1. Aug. S. 469/72. Lagerungsverhältnisse des Braunkohlenvorkommens von Zupanjac und seine räumliche Verbreitung. Zusammenfassende Darstellung der geschilderten Verhältnisse. (Schluß f.)

Bewegungsepochen beim Aufsteigen des Sarstedt-Sehnder Salzhorstes. Von v. Marées. Kali. 15. Aug. S. 241/8*. Die Ausbildung des Juras und der Kreide. Die Lagerungsverhältnisse von Jura und Kreide und die Bewegungen des Gebirges. Die einzelnen Abschnitte beim Aufsteigen des Salzgebirges.

Bergbautechnik.

Der Kohlenabbau unter verbauten Stadtgebieten. Von Goldreich. (Forts.) Mont. Rdsch. 1. Aug. S. 465/9*. Angestellte Beobachtungen im Zwickauer Revier über Bodensenkungen und vorgesehene Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung. Gutachten von Illner über die Frage des Abbaus unter der Stadt Zwickau. Kritische Bemerkungen dazu. (Forts. f.)

Grundeigentümerbergbau und Bergwirtschaft bei Gewinnung der Kohle durch Tagebau. Von Herwegen. (Forts.) Braunk. 11. Aug. S. 183/6. Besprechung weiterer Fälle. Vertragsform. (Schluß f.)

Coal resources of the United Kingdom. Von Lupton. Ir. Coal Tr. R. 28. Juli. S. 95/6. Die Kohlenvorräte Englands und der Welt. Ersatzmittel für Kohle. Wirkung der Kohlenverbrennung auf die Atmosphäre. Sparsamkeit und Vergeudung im Kohlenverbrauch.

Der Erzbergbau in Bolivien. Von Martell. Bergb. 17. Aug. S. 514/6. Kurzer Überblick über Vorkommen und Gewinnung der einzelnen Erze.

Scraper mining for low veins. Coal Age. 17. Juni. S. 1044/5*. Anwendung und Bewährung einer maschinenmäßig angetriebenen Kratzervorrichtung zur Beförderung der Kohle aus geringmächtigen Flözen in die Förderstrecke.

Steep-seam longwall in Illinois. Von Herbert. Coal Age. 17. Juni. S. 1050*. Abbauverfahren im stark gefalteten Sattel eines Flözes mit wechselndem Einfallen und schlechtem Hangenlen.

Recent improvements in by-product coke-oven practice. Von Lishman. Ir. Coal Tr. R. 28. Juli. S. 104*. Besprechung einiger Neuerungen auf dem Gebiet der Koks-erzeugung mit Nebenproduktengewinnung.

Dampfkessel- und Maschinenwesen.

Versuche an einem Stierle-Kessel mit Betrachtungen über den Wärmedurchgang. Von Kammerer. (Forts.) Z. Bayer. Rev. V. 15. Aug. S. 125/7. Wärmeübergang der Heizgase zur Wand durch Berührung. (Forts. f.)

Neue Patente auf dem Gebiete der Dampfkesselfeuerung. Von Pradel. (Forts.) Z. Dampfk. Betr. 11. Aug. S. 251/2*. Schräg liegender Wanderrost, Bauart Linke-Hoffmann-Werke. Wurfbeschicker, Bauart Axer. Schlackenziehvorrichtung der Maschinenbauanstalt Humboldt. Ruß- und Flugaschenfänger, Bauart Murray und Grady. (Schluß f.)

Neuere Werkzeuge zur Beseitigung des Kesselsteins. Von Schnell. Z. Bayer. Rev. V. 15. Aug. S. 121/3*. Kesselhammer für Heizrohrkessel. Verschiedene Bauarten von Turbinenreinigern, Preßluftschlämmern und elektrisch angetriebenen Werkzeugen.

Beiträge zur Theorie und Berechnung der Schraubenpumpen auf Grund von Versuchen. Von Pfeiffer. (Forts.) Z. Turb. Wes. 10. Aug. S. 228/33*. Versuche mit Saug- und Druckleitrad bei nicht zugeschärften Lauf- und Leitradschaukeln. Versuche ohne Leiträder mit zugeschärften Lauf- und Leitradschaukeln. Versuche mit Saugleitrad bei zugeschärften Lauf- und Leitradschaukeln. Versuche ohne Saugleitrad mit Druckleitrad bei zugeschärften Lauf- und Leitradschaukeln. (Forts. f.)

Zur Frage der Erweiterung der Düsen von Dampfturbinen. Von Baer. (Schluß.) Z. d. Ing. 12. Aug. S. 669/75*. Ergebnisse von Versuchen zur Klärung der Frage, bis zu welchem Gefälle nicht erweiterte Düsen angewendet werden können.

Die Dämpfung am mittelbar wirkenden Geschwindigkeitsregler für Kraftmaschinen. Von Moog. Z. d. Ing. 12. Aug. S. 665/9*. Starre Rückführung. Der gewöhnliche Isodromregler. (Schluß f.)

Über die neuen Bauarten von Bohrschärfmaschinen. Von Gerke. (Nachtrag.) Bergb. 10. Aug. S. 497/8*. Bohrschärfmaschine der Försterschen Maschinen- und Armaturenfabrik.

Über geschmierte Arbeitsräder. Von Gümbel. (Forts.) Z. Turb. Wes. 10. Aug. S. 225/8*. Grundlagen der Verzahnungen bei trockener Reibung. (Forts. f.)

Über Druckluftlokomotiven. Von Peter. Bergb. u. Hütte. 1. Aug. S. 257/62*. Angaben über die verschiedenen Bauarten von Druckluftgrubenlokomotiven. Berechnungen und Betrachtungen über den Arbeitsverbrauch des Kompressors und die Wärmeabfuhr bei der Verdichtung. (Forts. f.)

Elektrotechnik.

Drehstrom-Kraftübertragung mittels Hochspannungs-Freileitungen. Von Bryn. E. T. Z. 17. Aug. S. 437/40*. Beitrag zur übersichtlichen Darstellung der Spannungsverhältnisse bei Belastung und Leerlauf.

Drehstrommotoren für schwierige Betriebe. Von Philippi. El. Bahnen. 14. Aug. S. 237/45*. Allgemeine Angaben. Sicherung der Motoren gegen Einflüsse ihrer Umgebung. (Forts. f.)

Untersuchungen über den einphasigen Kommutatormotor mit besonderer Berücksichtigung der schweren Zuförderung. Von Ossanna. (Schluß.) El. u. Masch. 13. Aug. S. 395/7*. Die Normalisierung. In einem Anhang werden die allgemeinen Untersuchungen mit Hilfe eines praktischen Beispiels in zahlenmäßiger Weise ergänzt.

Beanspruchung und Schutzwirkung von Spulen bei schnellen Ausgleichsvorgängen. Von Wagner. (Forts.) E. T. Z. 17. Aug. S. 440/3*. Die Wirkung der Eigenkapazität von Spulen. Aufnahme von Oszillogrammen. (Schluß f.)

Hüttenwesen, Chemische Technologie, Chemik und Physik.

Neuere Ausführungen von Roheisenwagen. St. u. E. 17. Aug. S. 789/97*. Beschreibung neuerer Bauarten.

Über die Verteilung der Gase in Flußeisenblöcken. Von Goerens und Collart. Ferrum. Juli. S. 145/51*. Versuche, die Verteilung der Gase in zwei Flußeisenblöcken festzustellen. Versuchsmaterial und Arbeitsweise. Untersuchungsergebnisse.

Über neuere Ätzmittel zur Ermittlung der Verteilung des Phosphors in Eisen und Stahl. Von Oberhoffer. St. u. E. 17. Aug. S. 798/9*. Die in letzter Zeit vorgeschlagenen Ätzmittel. Anwendungsbeispiele.

Kohlenverfeinerung und Kohlenstaubfeuerung. Von Riisager. St. u. E. 17. Aug. S. 799/801*. Trocknerei- und Verfeinerungsanlagen der Firma Smidth & Co. in Kopenhagen.

Die Metallprüfung mittels Röntgenstrahlen. Von Scheffer. Gieß. Ztg. 15. Aug. S. 241/4*. Bau und Wirkungsweise der Coolidge-Röhre. Das Röntgenbild. Die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens, an deren Ausbau noch gearbeitet wird.

Neues aus dem Gießereibetriebe. Von Pradel. Gieß. Ztg. 15. Aug. S. 244/6*. Mitteilungen über verschiedene neue Beizverfahren. (Schluß f.)

Das Erdgas und seine Erschließung und wirtschaftliche Bedeutung. Von Pois. (Forts.) Petroleum. 2. Aug. S. 1101/8. Zusammensetzung und Eigenschaften des Erdgases. Verwendung der Erdgase. (Forts. f.)

Zur Geschichte der Herstellung von Mineral-schmierölen und deren Verwendung. Von Schmitz. Petroleum. 2. Aug. S. 1097/1101. Übersicht über die mit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts beginnende geschichtliche Entwicklung.

Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralöl-analyse und Mineralölindustrie im Jahre 1915. Von Singer. Petroleum. 2. Aug. S. 1109/14. Wissenschaft-

liche Untersuchungen. Untersuchungen allgemeiner Art sowie von Rohöl, Benzin und Petroleum, Schmieröl, Kraftöl und Transformatorenöl, Paraffin, Vaseline und Asphalt.

Gesetzgebung und Verwaltung.

Beiträge zum Freischurfrecht. Von Barvik. Bergb. u. Hütte. 1. Aug. S. 267/70. Prüfung der Rechtsansichten und Feststellung der richtigen Gesetzesauslegung aus dem schwierigen österreichischen Freischurfrecht. Freischurfeinbau und Schurfzeichen. (Forts. f.)

Volkswirtschaft und Statistik.

Deutschlands Bergbauindustrie vor und während des Weltkrieges. Bergb. 17. Aug. S. 513/4. Die Kohlenvorräte Deutschlands. Kohlen- und Koks-Ein- und Ausfuhr in Hamburg. (Forts. f.)

Kriegsmaßnahmen der Regierung auf dem Gebiete des Berg- und Hüttenwesens. (Schluß.) Mont. Rdsch. 1. Aug. S. 472/7. Kohlenversorgung, Metallgewinnung und Verordnungen über die Bruderladen in Österreich.

Die Metallhüttenindustrie unter dem Kriege. Von Nügel. Metall u. Erz. 8. Aug. S. 329/43. Überblick über die Verhältnisse der Kupfer- und der Zinkhüttenindustrie vor dem Kriege und über ihre Entwicklung unter den durch den Krieg verursachten Veränderungen. (Schluß f.)

Das Berg- und Hüttenwesen in Bosnien und der Hercegovina im Jahre 1915. Bergb. u. Hütte. 1. Aug. S. 270/2. Zusammenstellung der Ergebnisse nach amtlichen Quellen.

Personalien.

Das Eiserne Kreuz erster Klasse ist verliehen worden: dem Bergassessor Krämer (Bez. Dortmund), Oberleutnant d. R. und Führer einer Fußart.-Batt.,

dem Bergwerksdirektor Dipl.-Bergingenieur Möllmann, Klein-Gorschütz, Kr. Ratibor, Oberleutnant d. R., dem Bergwerksdirektor von Delius der Plessaer Braunkohlenwerke, Oberleutnant d. R.

Dem Bergbaubeflissenen Reuß, Leutnant d. R. und Kompagnieführer im Königin-Augusta-Garde-Grenadier-Rgt. Nr. 4, ist das Ritterkreuz zweiter Klasse mit Schwertern des Großherzogl. Badischen Ordens vom Zähringer Löwen verliehen worden.

Dem Bergassessor Liße (Bez. Dortmund), bisher beurlaubt zur Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft in Berlin, ist die nachgesuchte Entlassung aus dem Staatsdienst erteilt worden.

Der Dipl.-Bergingenieur Pietzsch ist als Bergdirektor bei den Bubendorfer Braunkohlenwerken bei Frohburg (Sa.) angestellt worden.

Gestorben :

am 7. August zu Kottbus der Revierbeamte für das Bergrevier West-Kottbus, Bergpat Georg Olivet, im Alter von 51 Jahren,

am 12. August zu Blankenburg (Harz) der frühere Bergrevierbeamte in Ratibor, Geh. Bergpat Julius Trichel, im Alter von 65 Jahren,

am 16. August zu Reden (Bez. Trier) der Kgl. Berginspektor der Berginspektion VI, Reden, Hans Mohs im Alter von 38 Jahren.