

für

# Berg- und Hüttenwesen.

Verantwortlicher Redacteur: Dr. Otto Freiherr von Hingenau,

s. k. Ministerialrath im Finanzministerium.

Verlag der G. J. Manz'schen Buchhandlung (Kohlmarkt 7) in Wien.

Inhalt: Ueber den Phosphorsäuregehalt fossiler Kohlen. — Ueber die Zubereitung der als feuerfeste Substanz anzuwendenden Magnesia. — Eisernes Strassenpflaster. — Amtliche Mittheilung.

## Ueber den Phosphorsäuregehalt fossiler Kohlen.

Von Carl A. M. Balling.

Im „Neuen Jahrbuche für Pharmazie“ 1866 pag. 317 macht H. Reinsch auf einen bedeutenderen Phosphorsäuregehalt der Steinkohlen aufmerksam, er hat in einer Kohle 1·16 Procent Phosphorsäure gefunden und glaubt im Durchschnitte den Phosphorsäuregehalt der Steinkohlen mit 1 Procent annehmen zu können. Er erklärt den Umstand, dass man denselben bis jetzt übersehen habe, dadurch, dass der Phosphor eben sowie der Kohlenstoff bei der Verbrennung der Steinkohlen in die Luft geführt werde.

Dass die Steinkohlen Phosphorsäure enthalten müssen, ist a priori einzusehen, denn die Steinkohlen sind aus Pflanzen entstanden und Pflanzen bedürfen zu ihrer Ernährung der Phosphorsäure ebenso nothwendig wie des Stickstoffes und der übrigen Bestandtheile, dass aber dieser Gehalt so gross sein solle, ist überraschend und wäre gewiss jedem

Eisenhüttenmann um so mehr unlieb, als die Phosphorsäure bei dem Eisenschmelzbetriebe ein aus guten Gründen sehr ungern gesehener und gefährlicher Gast ist.

Woraus unsere Steinkohlen entstanden sind, haben die bis jetzt aufgestellten Theorien noch nicht bewiesen; so schön Mohr's Theorie der Steinkohlenbildung ist, so überraschend sind die von Fleck in seiner graphischen Darstellung der Steinkohlenbildung erhaltenen Resultate; wir müssen annehmen, dass Pflanzen überhaupt, welche Holzsubstanz, d. i. Zellstoff enthalten, als Material bei Bildung unserer Steinkohlen gedient haben, und wir wollen hier weder für Holz noch Tangarten als jene Substanzen das Wort nehmen, welche unsere Steinkohlen lieferten, sondern die Kiefer bloß als Pflanze betrachten, da der Zweck unserer Darlegung ein anderer ist.

Den Phosphorsäuregehalt jener Pflanzen zu eruiren, aus welchen unsere Steinkohlen entstanden sind, ist nicht wohl möglich; die bis jetzt noch lebenden Holzarten enthalten in ihrer Asche:

Holzart	Procente Phosphorsäure	Analytiker
Buche, Holz . . . . .	2·29	Böttinger.
Weissbuche . . . . .	6·07	S.
Eiche, Holz . . . . .	2·32	Droninger.
„ Samen . . . . .	19·19	Kleinschmidt.
Esche . . . . .	1·46	S.
Fichte . . . . .	3·54	} Wittstein.
„ Rinde . . . . .	1·70	
Kiefer, Holz . . . . .	7·17	
„ Rinde . . . . .	6·50	} Wittstein.
Lärche, Holz . . . . .	1·93	
Edeltanne, Holz . . . . .	5·04	
„ Rinde . . . . .	1·62	

Phosphorsäurebestimmungen in der Asche von Seepflanzen sind mir keine bekannt geworden.

Wenn das Holz im Durchschnitte 1 Procent Asche enthält und diese Asche 3·5 Procent Phosphorsäure, so sollte

diese bei der Verwendung in der Asche zurückbleiben und 100 Theile Pflanzensubstanz mit 1 Procent Asche würden demnach 0.035 Procent Phosphorsäure enthalten.

Fleck legte seinen Betrachtungen folgende Analyse des Kieferholzes zu Grunde:

Zusammensetzung des Kieferholzes = 50.9 Kohlenstoff, 6.3 Wasserstoff und 42.8 Sauerstoff.

Bei der Veränderung der Pflanzen unter der Annahme des Austrittes gleicher Atome Kohlensäure und Sumpfgas, das ist bei gleichzeitigem Austritt von 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff, 16 Gewichtstheilen Sauerstoff und 2 Gewichtstheilen Wasserstoff entsteht nach 16maligem Austreten dieser Stoffe in den angegebenen Verhältnissen aus dem Kieferholze ein Product, welches Steinkohle ist und folgende Zusammensetzung zeigt:

94.5% Kohlenstoff, 5.1% Wasserstoff und 0.4% Sauerstoff.

Bei dem 16maligen Austreten von je 1 Atom Kohlensäure und Sumpfgas ( $CO_2$  und  $CH_4$ ) sind im Ganzen aus der vermoderten Pflanze ausgetreten:

192	Gewichtstheile	Kohlenstoff
256	"	Sauerstoff und
32	"	Wasserstoff,

zusammen 480 Gewichtstheile; diese ausgetretene Menge zu dem als Steinkohle verbliebenen Rest addirt, gibt:

286.5	Gewichtstheile	Kohlenstoff
256.4	"	Sauerstoff u.
37.1	"	Wasserstoff,

zusammen 579.0 Gewichtstheile organischer Substanz, welche ursprünglich vorhanden waren, um 100 Gewichtstheile einer Kohle von obiger Zusammensetzung zu geben\*) und wir können, ohne unsere Resultate wesentlich zu beeinträchtigen, diese aschenfreie Menge unseren Betrachtungen zu Grunde legen.

In der Steinkohle sind sämtliche unorganische Bestandtheile der Pflanzen zurückgeblieben, der Aschengehalt hat sich vermehrt und in diesem der Gehalt an Phosphorsäure; aber in der Asche ist der relative Gehalt an Phosphorsäure derselbe geblieben, weil er ein Vielfaches in einer ebenso vielfachen Menge geworden ist. Der Rückstand dieser 579 Gewichtstheile, selbst 100 Gewichtstheile betragend, wird demnach 5.79 Procent Asche und diese 3.5 Procent Phosphorsäure enthalten, welche Menge einem absoluten Gewichtsprocent von 0.202 der rohen Steinkohle entspricht.

Diese Zahl nun ist viel geringer, nur  $\frac{1}{5}$  von jener Menge, welche Reinsch gefunden hat.

Ich habe deshalb auch fossile Kohlen untersucht und folgende Resultate erhalten:\*\*)

1. In den rohen Steinkohlen habe ich entweder nur Spuren von Phosphorsäure oder gar nichts davon gefunden.

2. Die Steinkohlen wurden verascht; je nach dem bereits bekannten Aschengehalte derselben wurden 20—40 grm. zur Veraschung genommen und die Asche nach Sonnenschein's Methode auf Phosphorsäure untersucht. 100

\*) Diese Verhältnisse absoluter Gewichtsmengen beeinflussen das ursprüngliche Volumen des Rohmaterials (der Pflanzen) und jenes des daraus entstandenen Productes (der Steinkohle) nicht. Es würden 18.7 Kubikfuß Fichtenholz 1.4 Kubikfuß Steinkohle geben haben; der Verdichtungscoefficient wäre 13.3.

\*\*\*) Die Proben waren keine Durchschnittsproben, sondern wurden einzelnen Stücken entnommen.

Gewichtstheile der Asche folgender Brennmaterialien enthielten:

	a) Steinkohlen.	Phosphorsäure.
1.	Backende Steinkohle vom Guthoffnungsschacht in Rappitz aus 88 Klfr. Teufe	0.085
2.	Dieselbe aus 86 " "	0.320
3.	Steinkohle von Nürschan, zwischen der Plattenkohle 24 Zoll mächtig eingelagert	0.777
4.	Steinkohle von Wegwanow . . . . .	0.169
5.	" " Miröschau . . . . .	0.143
6.	" " Kladno . . . . .	Spur
7.	" " Radnitz . . . . .	0.188
	b) Coaks.	
8.	Von Miröschauer Steinkohle	0.180
9.	" Kladnoer "	Spur
	c) Braunkohlen.	
10.	Von Türnitz mit deutlicher Holzstructur	Spur
11.	" Schönfels " " "	0.310
12.	Salesl, schwarz, mit muschligem Bruche, glänzend . . . . .	1.590

Auch diese Analysen bleiben trotz dem bedeutenderen Gehalt an Phosphorsäure in Post 12 im Durchschnitte weit hinter 1 Procent zurück und entsprechen im Mittel mit Einbeziehung von Post 12 nur 0.464 Procent.

Es wurde aber früher angegeben, dass die Asche 3.5 Procent Phosphorsäure enthalten solle, was, wie mir scheint, keine zu hohe Annahme ist für den Fall, dass die fossilen Kohlen aus Holz entstanden sind; keine meiner Bestimmungen erreicht diese Ziffer. Wohin ist also selbst dann, wenn die Aschen 1 Procent Phosphorsäure enthalten würden, die übrige Menge hingekommen.

Die Pflanzen enthalten die Phosphorsäure in Verbindung mit Alkalien, Kalk und Magnesia als Salze; phosphorsaure Alkalien sind im Wasser löslich. Der phosphorsaure Kalk ist an sich unlöslich im Wasser, aber er ist löslich in Kohlensäure haltendem Wasser, welches sich bei der Vermoderung durch Absorption der hiebei entwickelten Kohlensäure bildet; er ist ferner löslich im Wasser, welches Chlornatrium (Meerwasser) und Ammoniaksalze aufgelöst enthält.

Es scheint in letzterem Falle eine Zerlegung durch doppelte Wahlverwandtschaft stattzufinden und es waren den erhaltenen Resultaten zufolge entweder diese Gesetze während der Vermoderung thätig, da der Phosphorsäuregehalt der Pflanzen thatsächlich extrahirt zu sein scheint (was sich noch auffälliger aus den Aschenuntersuchungen der 3 Braunkohlenarten ergibt) oder die Pflanzen, aus welchen die Steinkohlen entstanden sind, waren ärmer an Phosphorsäure, als im Durchschnitte die heutigen Holzarten es sind.

Dass die oben angeführten Gesetze aber in der Natur wirklich und alle Zeit thätig sind, lehrt die Agriculturchemie, denn diese Löslichkeitsverhältnisse der phosphorsaurer Erden in Kochsalz und Ammoniaksalz haltendem Wasser sind wichtig für die Ernährung der Pflanzen.

Es folgt aus dem bis jetzt Dargestellten, dass der Phosphorgehalt der fossilen Kohlen wenigstens im Allgemeinen kein so hoher sei, als Reinsch annehmen zu können glaubt, denn wenn man jene vorher angeführten Gehalte der Asche an Phosphorsäure auf die rohen Kohlen zurückführt, so erhält man folgende Zahlen:

Brennstoffe	Gefundener Aschengehalt	Gefundener Phosphorsäuregehalt in der Asche	Berechneter Phosphorsäuregehalt in der roh. Asche
	P r o c e n t e		
a) Steinkohle.			
Backende Kohle vom Guthoffnungsschacht in Rappitz aus 88° Teufe . .	7·75	0·085	0·0064
Dieselbe aus 86° Teufe . . . . .	7·25	0·320	0·0232
Schwarzkohle von Nürschan, zwischen der Plattenkohle 24" mächtig eingelagert . . . . .	1·85	0·777	0·0144
Steinkohle von Wegwanow*) . . . . .	5·65	0·169	0·0095
"    "    Miröschau . . . . .	7·90	0·143	0·0113
"    "    Kladno . . . . .	5·60	Spur	—
"    "    Radnitz . . . . .	5·10	0·188	0·0095
b) Coaks.			
Von Miröschauer Steinkohle . . . . .	9·06	0·180	0·0155
"    Kladnoer " . . . . .	9·36	0·068	0·0063
c) Braunkohle.			
Von Türrnitz } mit deutlicher Holzstructur . . . . .	1·07	Spur	—
"    Schönfels } . . . . .	2·51	0·310	0·0079
"    Salesl, schwarz, glänzend, mit muschligem Bruch . . . . .	2·61	1·59	0·0415

Ich glaube aus diesen Resultaten folgern zu müssen, dass Reinsch ebenfalls den Phosphorgehalt der Asche und nicht jenen der rohen Steinkohle gemeint habe, umsomehr, als weder meine Bestimmungen im Durchschnitte 1 Procent erreichen, noch ein solcher durch Rechnung sich nachweisen lässt. Ein Gehalt von 1 Procent Phosphorsäure in der Brennstoffasche ist übrigens ganz unbedeutend, wie die folgende Rechnung nachweist.

Gesetzt, ein Coakshohofen erzeuge wöchentlich 1600 Ctr. graues Roheisen bei einem Coaksverbrauch von 250 Pd. per 1 Ctr. Roheisen; die Coaks halten 7 Procent Asche und die Asche 1 Procent Phosphorsäure, und es wird selbstverständlich hier, um den Einfluss des Phosphorsäuregehaltes des Brennmaterials zu zeigen, eine sonst phosphorfreie Gattung und Beschickung vorausgesetzt.

Zur Erzeugung von 1600 Centnern Roheisen sind nöthig  $1600 \times 25 = 4000$  Centner Coaks; diese, zu 7 Procent Aschengehalt gerechnet, enthalten  $\frac{4000 \times 7}{100} = 280$  Ctr.

Asche und die Asche zu 1 Procent Phosphorsäure gerechnet, sind in der in einer Woche durchgesetzten Coaksmenge 280 Pfd. = 2·8 Centner Phosphorsäure enthalten.

2·8 Centner Phosphorsäure entsprechen 1·22 Centner Phosphor.

Obwohl nun nach v. Mayerhofer die Phosphorsäure, wenn sie nicht an Eisenoxyd gebunden ist, in die Schlacke überführt werden kann und wir es in der That hier hauptsächlich mit phosphorsauren Erden zu thun haben, so wollen wir doch annehmen, dass die in dem Coaksofen herr-

\*) Von dieser sehr aschenreichen Steinkohle wurden zu dem Versuch nur reine, schieferfreie Kohlenstückchen ausgesucht.

schende hohe Temperatur die Reduction des Phosphors begünstige und aller Phosphor vom Roheisen aufgenommen werde. 1600 Ctr. Roheisen würden demnach 1·22 Ctr. Phosphor enthalten, was einem Procentgehalt von 0·076 Phosphor im Roheisen entspricht und ganz unbedeutend ist, da in Schlesien für Erzeugung von Eisenbahnschienen noch Roheisen mit einem Gehalte von 0·08 Procent und in England aus Hämatiterzen erblasenes Roheisen mit 0·05 Procent Phosphor gebessemert wird.

Selbst für den Fall, dass die Brennstoffasche 3 Proc. Phosphorsäure enthielte und aller Phosphor von dem Roheisen aufgenommen würde, würde sich erst ein Eisen mit 0·228 Procent Phosphor ergeben, welches zwar nicht mehr zum Bessemern geeignet wäre, aber noch immer ein ganz gutes Material für andere Raffinirprocesse wäre.

Ein Holzkohlenhohofen, welcher wöchentlich 600 Ctr. Roheisen, den Centner mit 16 Kubikfuss Holzkohle erzeugt, würde bei einem Kohlenausbringen von 20 Procent aus dem Holze und einem Phosphorsäuregehalt von 3 Procent in der Holzasche unter den früher angenommenen gleichen Umständen ein Roheisen mit 0·073 Procent Phosphor erzeugen, welches ebenfalls noch zu den sehr guten Roheisenarten zu zählen ist.

Es sei mir gestattet, hier einen Rechnungsfehler zu berichtigen, den ich in meiner Abhandlung über „die Eisenindustrie Böhmens“ im berg- und hüttenmännischen Jahrbuche, XVII. Band, pag. 306 \*) gemacht habe.

Es soll dort nämlich statt: „1 Ctr. einmal geschweissten Eisens“ heissen: „90 Pfund einmal geschweissten Eisens, wo sich sodann der Bedarf für 100 Pfd. Einmal-

\*) In den Separatabdrücken pag. 98.

schweisseisen mit 142 Pfd. Roheisen oder das Calo mit 29·6 Procent berechnet.

Příbram, im Juli 1868.

## Ueber die Zubereitung der als feuerfeste Substanz anzuwendenden Magnesia.

Von H. Caron\*).

Der Verfasser hat vor einigen Jahren auf die Vortheile hingewiesen, welche die Anwendung der Magnesia als feuerfeste Substanz in der Metallurgie gewähren würde. Er sprach dabei zugleich sein Bedauern darüber aus, dass diese Erde so hoch im Preise stehe und deshalb ihre Anwendung als feuerfeste Substanz wohl auf die Laboratorien beschränkt bleiben müsse. Seitdem haben die Umstände eine günstige Aenderung erfahren. Die bei der Gussstahlfabrikation eingeführten neuen Methoden, besonders die Benutzung des Simens'schen Ofens und das Martin'sche Verfahren, erfordern gebieterisch die Anwendung von Ziegeln, welche feuerfester sind als die bisher benutzten, welches auch ihr Preis sein mag. Andererseits kann man die natürliche kohlen-saure Magnesia (Magnetit), von welcher 1000 Kilogr. früher auf 250 Frcs. zu stehen kamen, jetzt in Marseille zum Preise von 70 Frcs. und in Dünkirchen zum Preise von 100 Frcs. beziehen. Der Preis würde noch mehr verringert werden können, wenn das Mineral vor der Versendung calcinirt würde, was weniger Hitze erfordert als das Brennen des Kalkes und wobei es die Hälfte an Gewicht verliert. Der Verfasser theilt daher im Nachstehenden seine Verfahrensarten, die Theilehen der Magnesia zum Zusammenhaften zu bringen, mit. Er hofft, dass dieselben von den Chemikern zur Herstellung feuerfester Gefässe von allen Formen, von den Physikern zur Erlangung von Stiften für die Beleuchtung mit Hydroxygengas und von den Industriellen zum Ersatz der für gewisse Heizungs-methoden nicht mehr genügenden feuerfesten Ziegel benutzt werden können.

Die Magnesia, welche der Verfasser bis jetzt angewandte, stammte von der Insel Euböa, wo sie in Verbindung mit Koblen-säure als ein weisses, sehr dichtes und ziemlich hartes Mineral in beträchtlicher Menge vorkommt. Dieses Carbonat enthält nur Spuren von Kalk, Kieselsäure und Eisen; es ist jedoch zuweilen mit einem serpentinar-tigen Mineral und mit breiten Tafeln von Kieselsäure durchzogen, welche die Unschmelzbarkeit der Substanz verringern und dieselbe besonders für die Beleuchtung mit Hydroxygengas ungeeignet machen würden, wenn man versäumte, sie zu entfernen. Diese Tafeln sind übrigens sehr kenntlich und werden selbst bei der Fabrikation im Grossen leicht abgesondert werden können. Was die feuerfesten Ziegel anbetrifft, so würde die Gegenwart einer kleinen Menge dieser fremdartigen Körper hier unter dem Einflusse der stärksten Hitze höchstens zu einer schwachen Verglasung Anlass geben, was keinen ernstlichen Uebelstand bilden würde.

Es ist nützlich, dieses Carbonat, bevor man es zer-stösst, erst bei der zur Austreibung der Kohlen-säure nöthigen und ausreichenden Temperatur zu brennen; die Masse wird dadurch sehr mürbe und ist nachher leichter zu pulveri-

siren. Es ist dann möglich, den Serpentin und die Kieselsäure abzuscheiden, da diese unter dem Einflusse der Hitze ihren festen Zusammenhang nicht verlieren. Diese erste Behandlung gestattet noch nicht, die Magnesia zu agglomeriren, und wenn man auch diese Schwierigkeit als überwunden voraussetzt, so würde doch der nachherige Einfluss einer Hitze, die stärker wäre als diejenige des ersten Brennens, Risse und Gestaltveränderungen hervorbringen, welche die directe Anwendung dieser Substanz verbieten. Es ist also unerlässlich, die Magnesia, bevor man sie formt, erst nach einer sehr starken, derjenigen, welche sie später auszuhalten haben wird, wenigstens gleichkommenden Hitze auszusetzen.

So calcinirt, ist die Magnesia noch nicht plastisch; ihr Ansehen ist sandig, und durch Zusammendrücken erlangt sie keine Cohäsion; erst die Vermischung mit weniger stark calcinirter Magnesia ertheilt ihr diese Eigenschaft. (Die von der letzteren zuzusetzende Menge variirt mit dem Grade der Calcination der beiden Magnesiaarten; sie beträgt etwa  $\frac{1}{6}$  vom Gewicht derjenigen, welche der stärksten Hitze, der Schmelzhitze des Stahles, ausgesetzt gewesen ist. Man muss natürlich von der weniger stark geglühten Magnesia, welche nur dazu dient, das Zusammenhaften der Theile zu vermitteln, so wenig als möglich nehmen.) Die Mischung wird mit 10 bis 15 Procent ihres Gewichtes gewöhnlichen Wassers befeuchtet und dann in gusseisernen Formen stark comprimirt, ähnlich wie es bei der Anfertigung der Kohlenbriquettes geschieht. Der durch diese Operation erzeugte Ziegel erhärtet beim Trocknen an der Luft und wird noch fester, wenn man ihn darauf zum Rothglühen erbitzt. Dem Anschein nach würde dieses Verfahren auch zur Anfertigung grosser Tiegel anwendbar sein, indem man nur Formen von der geeigneten Gestalt benutzte; aber die Compression ist bei grossen Massen schwierig, und dies ist auch der Fall, wenn die Form eine grosse Oberfläche hat, weil die Magnesia der Wand derselben stark adhärirt. Obschon es dem Verfasser gelang, mittelst dieses Verfahrens kleine Tiegel für das Laboratorium herzustellen, hält er dasselbe doch nicht für anwendbar, um grosse Tiegel, wie sie zum Schmelzen des Stahles erforderlich sind, anzufertigen. In diesem und auch noch in anderen Fällen ist es vorzuziehen, die Magnesia auf nassem Wege zu agglomeriren.

Um der Magnesia eine Art von Plasticität zu ertheilen, benutzt der Verfasser die Eigenschaft derselben, dass sie, stark geglüht und dann angefeuchtet, beim Trocknen erhärtet. Dieses Verhalten beruht ohne Zweifel auf einer chemischen Verbindung mit Wasser, welche von keiner merklichen Temperaturerhöhung begleitet wird. Der Verfasser hat beobachtet, dass die Magnesia, nachdem sie auf diese Art erhärtet ist, das aufgenommene Wasser erst bei höherer Temperatur wieder abgibt; das Glühen hebt dann nicht nur ihren Zusammenhang nicht wieder auf, sondern ertheilt ihr im Gegentheil eine Härte und eine Festigkeit, welche derjenigen der gewöhnlichen Tiegel nach dem Brennen vergleichbar ist. Behufs der Fabrikation von Tiegeln braucht man also nur die geglühte Magnesia anzufeuchten, sie in die Formen zu bringen, zu trocknen und dann zu brennen. Die Bekleidung der inneren Wände der Gussstahlöfen stellt man ebenfalls aus mit Wasser angefeuchteter calcinirter Magnesia her, indem man dieselben in angemessener Dicke überzieht; dieser Ueberzug wird bei der Benutzung des Ofens von selbst gebrannt, ohne dass es deshalb besonderer

\*) Aus dem polytechnischen Notizblatt Nr. 14 d. J.