

Zieht man von der verbrauchten Permanganatmenge die der zugesetzten Indigolösung entsprechende Menge ab, so erhält man das durch die Weinextractlösung verbrauchte Permanganat, durch welches sowohl der Gerb- und Farbstoff als auch sonstige organische Extractantheile oxydirt wurden. Um die zu letzterem Zweck verbrauchte Menge zu bestimmen, wurden weitere 25 cc Weinextractlösung mit einigen cc aufgeschlämmten und gereinigten Spodiums versetzt, welch letzteres den Farb- und Gerbstoff aufnimmt, filtrirt und das Filtrat nach Zusatz von Indigolösung und Schwefelsäure neuerlich titirt.

Die zuletzt verbrauchte Menge von Permanganat, verringert um den der Indigolösung entsprechenden Betrag, liefert die zur Zerstörung der organischen, von Farb- und Gerbstoff verschiedenen Extractantheile nöthige Menge an Permanganat und durch Subtraction damit auch jene Menge an Permanganat, die zur Oxydation von Farb- und Gerbstoff verbraucht wurde. Und da der Titer der Chamäleonlösung direct auf eine Lösung von reinem Tannin (2 g im l) gestellt war, ergibt sich dadurch auch der Gehalt des Weines an Gerb- und Farbstoff, der kurz als „Gerbsäure“ in die Tabelle eingetragen wurde.

Der Weinstein wurde nach Berthelot-Fleuriens bestimmt. Zu diesem Behufe wurden 50 cc Wein in einem Kölbchen auf etwa 5 bis 10 cc abgedampft, nach dem Erkalten mit 100 cc eines Gemisches von Äther und 95 proc. Alkohols (1:1) versetzt, verstopft, gut durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde filtrirt, der Rückstand mit 25 cc Äther-Alkohol gewaschen, in heissem Wasser gelöst, durch das früher benützte Filter gegossen, das Filtrat mit Zehntellauge titirt und die verbrauchte Laugenmenge auf Weinstein umgerechnet.

Der Zucker wurde gewichtsanalytisch nach Allihn bestimmt mit Hilfe von Fehling'scher Lösung: a) 34,6 g Kupfervitriol mit Wasser auf 500 cc gebracht, b) 173 g Seignettesalz und 125 g Kalihydrat mit Wasser zu 500 cc. 30 cc der Lösung a) wurden mit 30 cc von b) in einem Becherglase auf freiem Feuer zum Kochen erhitzt, hierauf 50 bis 100 cc Wein zugesetzt, neuerlich aufgekocht, durch Asbest filtrirt, das Kupferoxydul im Wasserstrom reducirt, gewogen und in Zucker umgesetzt mit Hilfe der Tabelle von Allihn.

Der geringe Zuckergehalt, besonders der aus Tokayer Reben gewonnenen Weine, wird nicht ohne Interesse sein.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde nach Kjeldahl ausgeführt. 100 cc Wein wurden in einem Kölbchen zur Trockene gebracht, hierauf mit 2 bis 3 g Quecksilber und 25 cc conc. Schwefelsäure versetzt und so lange erhitzt, bis der Kolbeninhalt farblos geworden war. Hierauf wurde derselbe mit feingepulvertem Kaliumpermanganat oxydirt, erkalten gelassen, in einen Destillirkolben gespült, mit Natronlauge im Überschuss versetzt, zur Bindung des Quecksilbers Schwefelkaliumlösung zugegeben, das Ammoniak durch Destillation ausgetrieben und in einer Vorlage aufzufangen, die eine gemessene Menge Zehntelsalzsäure enthielt. Der Überschuss an Säure wurde hierauf zurücktitirt und aus der

zur Sättigung des Ammoniaks verbrauchten Säuremenge der Stickstoffgehalt berechnet.

Zur Bestimmung des Glycerins wurden 100 cc Wein auf dem Wasserbad bis auf etwa 10 cc eingedampft, etwa 5 g feingepulverter, gelöschter Kalk zugesetzt, bis fast zur Trockene eingedampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 25 cc 96 proc. Alkohol versetzt und mit Hilfe eines Spatels fein zerrieben. Die Lösung wurde durch ein Filter gegossen, der Rückstand mit 25 cc warmem Alkohol auf's neue verrieben und dies so oft wiederholt, bis das in einem Kölbchen aufgefangene Filtrat beiläufig 150 cc betrug. Dasselbe wurde nach Zusatz einiger kleiner Tarir-Granaten — um Siedeverzug und Stossen zu verhüten — auf dem Wasserbad eingedampft, der zähflüssige Rückstand mit etwa 25 cc 95 proc. Alkohols aufgenommen, mit 25 cc Äther vermischt, verstopft und behufs Klärung stehen gelassen. Hierauf wurde der Kolbeninhalt durch ein Filter gegossen, das Filtrat in einem vorher gewogenen Kölbchen aufgefangen und auf ein Wasserbad gestellt behufs Vertreibung von Alkohol und Äther. Der hiebei verbleibende Rückstand wurde 3 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Von diesem Gewichte wurde das entsprechende, nach der vorhin angegebenen Methode ermittelte Gewicht des Zuckers abgezogen und der so erhaltene Rest als Glycerin in die Tabelle aufgenommen.

Der für die Beurtheilung der Weine massgebende, sogenannte „Glycerin-Quotient“ Q wurde nach der Proportion ermittelt

Alkohol (Gew. %) : Glycerin (Gew. %) = 100 : Q.

Aus der Tabelle wird man entnehmen können, dass dieser Quotient bei zweien der untersuchten Weine unterhalb des von der Berliner Commission angenommenen Minimums von 7,0, sowie auch das Mittel dieses Quotienten für die untersuchten Weine unterhalb 10 liegt.

Nachfolgend schliesst der Verfasser die oben erwähnten Tabellen an. Er behält sich vor, den vorliegenden Untersuchungen, sobald Zeit und Umstände es erlauben werden, Fortsetzungen folgen zu lassen.

Brünn, Juli 1889.

## Wasser und Eis.

Zur Prüfung von Wasser auf Nitrite mit den Griess'schen Reagentien empfiehlt C. Wurster (Ber. deutsch. G. 1889 S. 1909) den Zusatz von etwas essigsaurer Ammoniak, da dann die Nitritreaction viel rascher eintreten soll als mit verdünnter Schwefelsäure.

Schuchardt in Görlitz bringt als: „Gelbes Griess'sches Reagenspapier“ das Metaphenylendiamin, als: „Rothes Griess'sches Reagenspapier“ das  $\alpha$ -Naphtylamin und Sulfanilsäure in den Handel. Diese Reagenspapiere sind zum Nachweise der Nitrite sehr geeignet. Spuren von Stickoxyd, die bei der Prüfung auf Salpetersäure mit Eisen-

vitriol und Schwefelsäure von dem Auge nicht bemerkt werden, lassen sich mit den Griess'schen Reagenspapieren, besonders wenn dieselben mit essigsaurem Ammoniak benetzt sind, leicht nachweisen. Noch besser gibt das Tetrapapier die Anwesenheit von Spuren von Stickoxyd durch Blaufärbung zu erkennen.

Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff. Roscoe und Lunt (J. Ch. Ind. 1889 S. 729) haben die Gründe der Mängel des Schützenberger'schen Verfahrens ermittelt und das Verfahren derartig verbessert, dass sich zuverlässige Resultate damit erreichen lassen.

Nach Schützenberger wird eine grosse Woulff'sche Flasche mit Wasserstoff gefüllt. In dieselbe bringt man dann 30 cc Wasser, färbt dasselbe mit Indigolösung blau und lässt aus einer Bürette Natriumhydrosulfit- ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) Lösung hinzuströmen, bis Umschlag der blauen Farbe in Gelb eintritt. Man fügt nun das zu untersuchende Wasser hinzu, worauf sofort wieder Blaufärbung eintritt, und titirt mit Hydrosulfit bis zur Gelbfärbung.

Hierbei wurden nun folgende Beobachtungen gemacht: Einmal stellte sich in der reducirten gelben Flüssigkeit nach kurzer Zeit wieder die blaue Farbe ein, und zwar auf wiederholten Zusatz von Hydrosulfit so oft, bis ungefähr die doppelte der zu anfänglichen Gelbfärbung erforderlichen Menge Hydrosulfit zugesetzt war. Ferner wurde, wenn man anfänglich eine verhältnissmässig grosse Menge Indigolösung zusetzte, die doppelte Menge Sauerstoff gefunden, als man bei Anwendung geringer Mengen Indigo bis zur ersten Gelbfärbung der Lösung fand. Schützenberger erklärt dieses dadurch, dass in dem einen Falle die Hälfte des Sauerstoffs durch Bildung von Hydroxyl latent und langsam in Freiheit gesetzt wird, während im anderen Falle die ganze Sauerstoffmenge zur Wirkung kommt.

Die Verfasser erklären diese Beobachtungen folgendermassen: Versuche ergaben, dass, wenn sauerstoffhaltiges Wasser mit einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre in Berührung kommt, sofort Diffusion des Sauerstoffs in den Wasserstoff beginnt. Man erhält daher um so höhere Resultate, je schneller man die Hydrosulfitlösung dem zu untersuchenden Wasser zusetzt, und je kürzer die Dauer der Titration ist. Die Schnelligkeit der Diffusion wird bedingt: erstens durch die dem Wasserstoff ausgesetzte Wasseroberfläche, durch die Menge des vorhandenen Wasserstoffs, durch die Dauer der

Berührung beider Stoffe und durch das Volumen des Wassers.

Die Rückbildung der blauen Farbe in der reducirten gelben Lösung hört auf, sobald sowohl die Flüssigkeit als auch die darüber befindliche Atmosphäre vollständig frei von ungebundenem Sauerstoff sind.

Über den Einfluss einer überschüssigen Menge Indigo bemerkt Schützenberger noch: Wenn mehr reducirter Indigo vorhanden ist, als nöthig ist, um sich mit der Gesamtmenge des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs zu verbinden, so wird sämtlicher Sauerstoff sofort durch den reducirten Indigo gebunden und dessen Diffusion verhindert. Die Anwendung so grosser Mengen Indigo hat jedoch den Übelstand zur Folge, dass dieselben ein scharfes Erkennen der Endreaction unmöglich machen.

Ein neues Verfahren muss folgenden Anforderungen gerecht werden: 1. Das zu untersuchende Wasser darf, so lange ungebundener Sauerstoff darin enthalten ist, nicht einer Atmosphäre von Wasserstoff ausgesetzt werden. — 2. Vorsichtsmaassregeln müssen getroffen werden, in einer vollständig sauerstofffreien Atmosphäre zu arbeiten, und ist ein Apparat zu wählen, in welchem der Zutritt von Luft vollständig ausgeschlossen ist. — 3. Wenn das Gefäss, in welchem die Analyse gemacht wird, zuerst mit Wasser gefüllt wird, um die Luft auszutreiben oder um die empfindliche gelbe Flüssigkeit herzustellen, muss die erste Menge Gas, welche also mit lufthaltigem Wasser in Berührung war, vollständig ausgetrieben werden.

Der hierfür verwendete Apparat (Fig. 203) besteht aus einer Vorrichtung für die ununterbrochene Entwicklung und Reinigung von Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure). Eine weithalsige Flasche von 200 cc Inhalt ist vermittels eines mehrfach durchbohrten Stöpsels mit drei Büretten (mit Glashähnen), einem Zu- und einem Ableitungsrohr für Wasserstoffgas und einem Abflussrohr für die titrirte Flüssigkeit versehen. Grössere Flaschen, mit Hydrosulfit *H*, Indigolösung (nicht in der Zeichnung angegeben) und Wasser *W* versehen, stehen durch Glasheber mit den entsprechenden Büretten in Verbindung.

Der mit Hilfe der aus Flasche *S* zufließenden Säure in *A* entwickelte Wasserstoff durchstreicht zwei Waschflaschen mit Kalilauge, dann zwei Emmerling'sche Röhren, welche mit alkalischer Pyrogalllösung angefeuchtete Glasperlen enthalten. Bei diesen Röhren ist die Vorrichtung getroffen, die Perlen von den darunter stehenden Flaschen aus mit frischer Pyrogallol-

lösung anzufeuchten, indem der Druck des Wasserstoffgases zum Heben benutzt wird. Reines Wasserstoffgas wird fortwährend der Standflasche für Hydrosulfit, der Hydrosulfitbürette und der Titrationsflasche zugeleitet.

Der Gang der Analyse ist folgender: 20 cc Wasser werden in die Flasche *F* eingeführt und 3 cc Indigolösung zugesetzt. Nun leitet man etwa 3 Minuten lang Wasserstoff durch die Flüssigkeit, bis sowohl

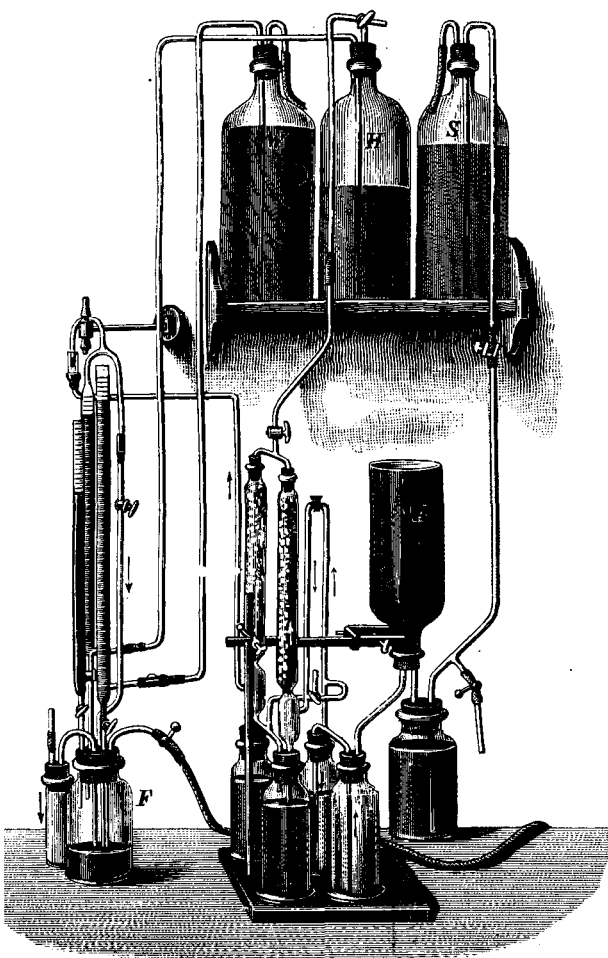


Fig. 203.

Wasser wie Flasche frei von ungebundenem Sauerstoff sind und lässt dann vorsichtig Hydrosulfitlösung zufließen, bis eben das Blau in Gelb umschlägt. Man fährt dann fort, noch eine gewisse Menge Hydrosulfitlösung (etwa 10 cc) zuzusetzen, jedenfalls genügend, um allen Sauerstoff in der zur Analyse zuzusetzenden Wassermenge — 50 bis 100 cc — zu binden. Es ist nun wichtig, das Wasser durch ein sehr dünnes Rohr unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche, möglichst am Boden der Titrationsflasche eintreten zu lassen, um die Bindung des Sauer-

stoffs zu sichern, ehe er Gelegenheit hat, aus dem Wasser in die Wasserstoffatmosphäre zu diffundiren. Man lässt so lange Wasser zulaufen, bis der Umschlag von Gelb in Blau erfolgt, und setzt noch schnell so viel Hydrosulfit hinzu, bis wieder Gelbfärbung eintritt. Das Volumen des gebrauchten Wassers und die Gesamtmenge des zugesetzten Hydrosulfits, abzüglich des ersten Zusatzes ergeben die Zahlen zur Berechnung des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs.

Die Einstellung der Hydrosulfitlösung bereitete einige Schwierigkeiten, da die bekannten Methoden keine richtigen Resultate lieferten. Die Verfasser wählten schliesslich den Weg, ein mit Luft gesättigtes Wasser zu titriren und den darin gelösten Sauerstoff in einer gleichzeitig genommenen Probe in einem besondern Apparate durch Auskochen auszutreiben und direct zu messen.

Bei diesen Versuchen wurden Zahlen erhalten, welche von den bekannten Bunsen'schen bedeutend abweichen, jedoch mit Dittmar's Bestimmungen gut übereinstimmen (vgl. S. 462).

Folgende Tabelle gibt die von destillirtem Wasser absorbirten Sauerstoffmengen für jeden halben Grad zwischen 5° und 30° bei 760 mm Druck:

Temperatur °	Sauerstoff im 1 Wasser cc	Differenz für 0,5°	Temperatur °	Sauerstoff im 1 Wasser cc	Differenz für 0,5°
5,0	8,68	0,10	18,0	6,54	0,07
5,5	8,58	0,09	18,5	6,47	0,07
6,0	8,49	0,09	19,0	6,40	0,06
6,5	8,40	0,09	19,5	6,34	0,06
7,0	8,31	0,09	20,0	6,28	0,06
7,5	8,22	0,09	20,5	6,22	0,06
8,0	8,13	0,09	21,0	6,16	0,06
8,5	8,04	0,09	21,5	6,10	0,06
9,0	7,95	0,09	22,0	6,04	0,05
9,5	7,86	0,09	22,5	5,99	0,05
10,0	7,77	0,08	23,0	5,94	0,05
10,5	7,68	0,08	23,5	5,89	0,05
11,0	7,60	0,08	24,0	5,84	0,04
11,5	7,52	0,08	24,5	5,80	0,04
12,0	7,44	0,08	25,0	5,76	0,04
12,5	7,36	0,08	25,5	5,72	0,04
13,0	7,28	0,08	26,0	5,68	0,04
13,5	7,20	0,08	26,5	5,64	0,04
14,0	7,12	0,08	27,0	5,60	0,03
14,5	7,04	0,08	27,5	5,57	0,03
15,0	6,96	0,07	28,0	5,54	0,03
15,5	6,89	0,07	28,5	5,51	0,03
16,0	6,82	0,07	29,0	5,48	0,03
16,5	6,75	0,07	29,5	5,45	0,02
17,0	6,68	0,07	30,0	5,43	
17,5	6,61				

Wenn die Hydrosulfitlösung einmal eingestellt ist, kann dieses umständliche Verfahren dadurch umgangen werden, dass man den Sauerstoffwerth der Indigolösung feststellt. Diese bleibt constant und kann später zur Einstellung der Hydrosulfitlösung

dienen. Letztere zersetzt sich selbst in einer Wasserstoffatmosphäre und muss täglich frisch eingestellt werden.

Die Gegenwart geringer Mengen freier Säuren und freien Alkalis beeinträchtigt die Empfindlichkeit der Reaction ganz wesentlich, selbstverständlich auch alle Stoffe, welche Hydrosulfit zersetzen.

Die Empfindlichkeit der Reaction unter normalen Verhältnissen kann dazu dienen, die schnelle Diffusion von Sauerstoff durch Gummischläuche nachzuweisen. 100 cc Wasser und 3 cc Indigocarmin werden von Sauerstoff befreit und in erwähnter Weise entfärbt. Die Flüssigkeit wird dann durch Wasserstoffdruck nach Öffnung des Quetschhahnes *A* (Fig. 204) aus der Flasche *F* theil-

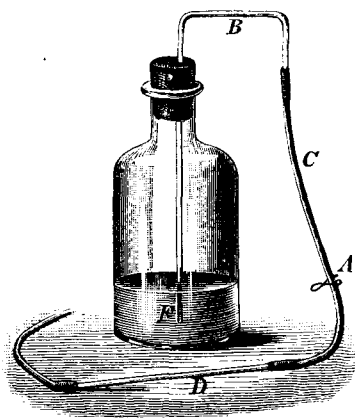


Fig. 204.

weise herausgedrückt. Nach einigen Sekunden schliesst man den Quetschhahn *A* und sieht nun in der Flasche *F*, ferner in den Glasrohren *B* und *D* eine gelbe Flüssigkeit. Nach etwa 5 Minuten lässt man durch Öffnen des Quetschhahnes *A* die Flüssigkeit aus dem Gummischlaube *C* langsam in das Glasrohr *D* treten und man wird bemerken, dass, während die Flüssigkeit in *F*, *B*, *D* gelb geblieben, diejenige in *C* vollständig in Blau umgeschlagen ist in Folge von absorbirtem, durch *C* diffundirtem Sauerstoff.

Dieses Untersuchungsverfahren wird bei vermuthlichen organischen und bakterischen Verunreinigungen des Wassers vielleicht wichtig werden. Die Gegenwart organischer Stoffe und die Thätigkeit von Mikroorganismen gibt sich schnell durch Verminderung des Sauerstoffgehalts des Wassers kund. Aus gleichen Gründen wird dieses Verfahren bei der Beurtheilung der Gährungsprozesse in allen Gährungsgewerben gute Dienste leisten.

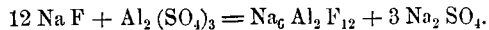
B.

Kesselsteinmittel. Gelatina desincrostanti Behm, eine von Italien aus in den Handel gebrachte sog. Kesselsteinlösung, soll nach angeblicher Analyse von Dr. Porro wesentlich Eucalyptussaft, Gummi und Glycerin enthalten. H. Bunte und R. Baass (Mitth. d. Dampf. und Dampf. 1889 No. 6 und 7) warnen auch vor diesem Geheimmittel, wovon 1 bk 275 Mark kostet, während der wirkliche Werth kaum 3 Mark beträgt. Die Flüssigkeit enthält 8 Proc. Ätznatron, Kochsalz, Sulfat und 14 Proc. unbekannte Pflanzenextracte.

Improved preparation for the preservation and cleaning of steam boilers von C. Wallstons & Co. in New-York besteht aus einer werthlosen Mischung starkgerösteter feingemahlener Pflanzenstoffe, anscheinend Cichorien, Eickeln u. dgl. (vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 239).

### Hüttenwesen.

Künstlichen Kryolith für die Herstellung von Aluminium erhält man nach Cl. Winkler und C. Netto (Engl. P. 1888 No. 12 135; vgl. S. 449 d. Z.) durch Schmelzen von Fluornatrium mit Aluminiumsulfat:



Bei der Darstellung von Aluminium nach dem S. 149 d. Z. beschriebenen Verfahren kann man nach L. Grabau (D.R.P. No. 49311) statt der Gefässe mit gekühlten Wandungen auch kalte bez. ungeheizte Gefässe verwenden.

Über die Gewinnung von Aluminium- und Silicium-Legierungen nach Cowles bringt Dogger (J. Ch. Ind. 1889 S. 677) eine Zusammenstellung von zum grossen Theil in dieser Zeitschrift bereits veröffentlichten Angaben, begleitet von behördlichen Zeugnissen über die ebenfalls bekannten Eigenschaften der Aluminium- und Siliciumbronzen. Dass sich nach Cowle's Versuchen Aluminiumbronze auch bei Anwendung von Wechselströmen nach dem sonst unveränderten Verfahren bilden soll, ist jedenfalls eine interessante Beobachtung, da damit der Beweis geliefert wäre, dass die Reaction eine vorwiegend elektrothermische ist. [Jedenfalls ist diese Nachricht, so lange sie nicht von anderer Seite, ausser den Patentinhabern, bestätigt wird, mit Vorsicht aufzunehmen. Die Cowles'schen Patentansprüche stellen die Erhitzung der Beschickung durch den elektrischen Strom, analog der

Erhitzung der Kohlenfäden der Glühlampen, als Basis der Cowles'schen Erfindungen in den Vordergrund. Wer Reductionen von Metalloxyden beabsichtigt dadurch, dass er ein Gemisch von Oxyden mit Kohle oder Metalltheilchen zwischen die beiden Pole einer Elektrizitätsquelle bringt, und den elektrischen Funken bez. Lichtbogen von Kohle- zu Kohletheilchen oder von Metall- zu Metalltheilchen, oder von Kohle- zu Metalltheilchen überspringen lässt und so im elektrischen Lichtbogen metallurgische Operationen vornehmen will, hat nicht nöthig, die oben erwähnten Patentinhaber um Erlaubniss zu fragen (vgl. 186 d. Z.). B.

Natrium und Kalium gewinnt W. G. Forster (Eng. P. 1889 No. 10 785) dadurch, dass er Kohlenstoff oder Kohle und

Eisen gemischt heiss nach und nach in ein Bad von glühendem Alkalihydrat oder Carbonat einführt. Das Alkali wird in einem aufrechtstehenden, cylindrischen eisernen Gefässe *a* (Fig. 205), welches mit Deckel *g* versehen ist, geschmolzen. In einer, auf dem Deckel angebrachten Stopfbüchse *f* lässt sich ein eisernes Rohr *e* auf- und abbewegen, an dessen unterem Ende eine nach abwärts gebogene siebartig durchlöchernte Eisenplatte *b* von fast dem

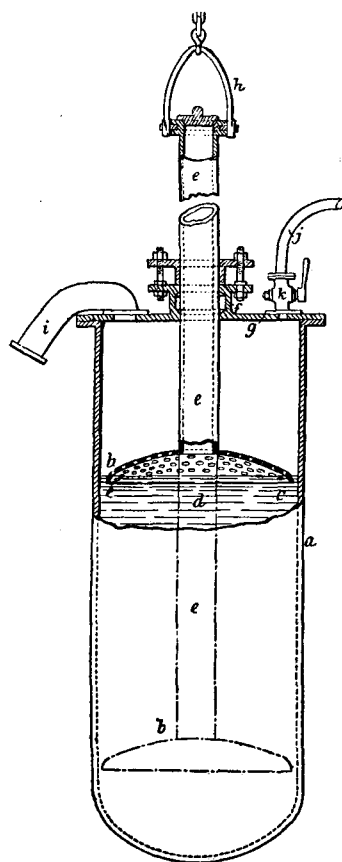


Fig. 205.

messer des Schmelzgefässes angebracht ist. Die während der Zersetzung sich entwickelnden Dämpfe werden durch Rohr *i* abgeführt. Rohr *e* dient zum Einführen von Alkali und Kohle. Zum Entfernen der ausgenutzten Beschickung wird Rohr *i* geschlossen, so dass die sich noch entwickelnden Gase die Beschickung durch *e* heraustreiben, wenn man dasselbe möglichst tief in das Gefäss einsinken lässt.

Oder man treibt dieselbe durch Einpressen von Kohlengas durch Rohr *j* und Hahn *k* aus. Die durchlöchernte Platte soll dazu dienen, die Kohle unter dem geschmolzenen Alkali zu halten und die Beschickung durch Auf- und Abwärtsbewegen von Zeit zu Zeit durchzurühren (vgl. S. 450 d. Z.). B.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink nach dem früher angegebenen Verfahren (Z. 1888 S\* 143) benutzt die Firma Siemens & Halske (D.R.P. No. 48 959) schmale lange Rinnen, deren Holzwände *T* (Fig. 206) mit Bleiblech

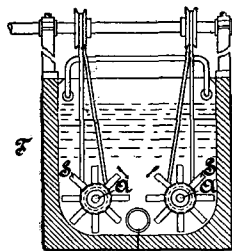


Fig. 206.

bekleidet sind. Die mit den Schaufeln *S* versehenen Walzen *A* drehen sich gegen einander mittels gekreuzter wasserfester Schnüre. Das kupferne Heizrohr *D* durchläuft sämtliche Abtheilungen der Rinne und ermöglicht, die Temperatur auf die ge-

wünschte Höhe zu bringen. (Vgl. Fig. 207.)

Die bisher benutzten elektrolytischen Zersetzungszellen, welche durch Membranen in positive und negative Abtheilungen getheilt

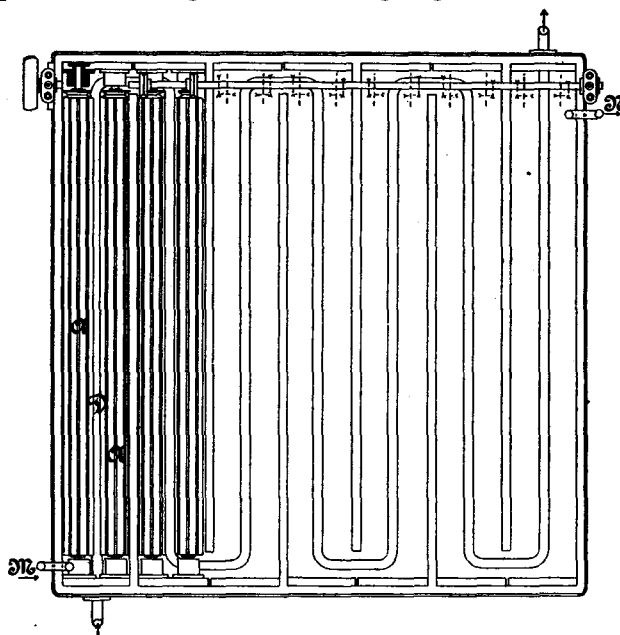


Fig. 207.

sind, leiden an den bekannten Übelständen der trennenden Membranen bei elektrolytischen Arbeiten. Die Membranen haben entweder einen zu grossen Leitungswiderstand oder dieselben sind nicht haltbar genug, dehnen sich und gestatten den Ausbruch der

Flüssigkeiten durch Diffusion oder Undichtigkeiten. In den Fig. 208 bis 210 ist eine Zersetzungszelle dargestellt, welcher diese Übelstände nicht anhaften. Ein flaches, aus Holz mit äusseren Bleiblechbezügen oder

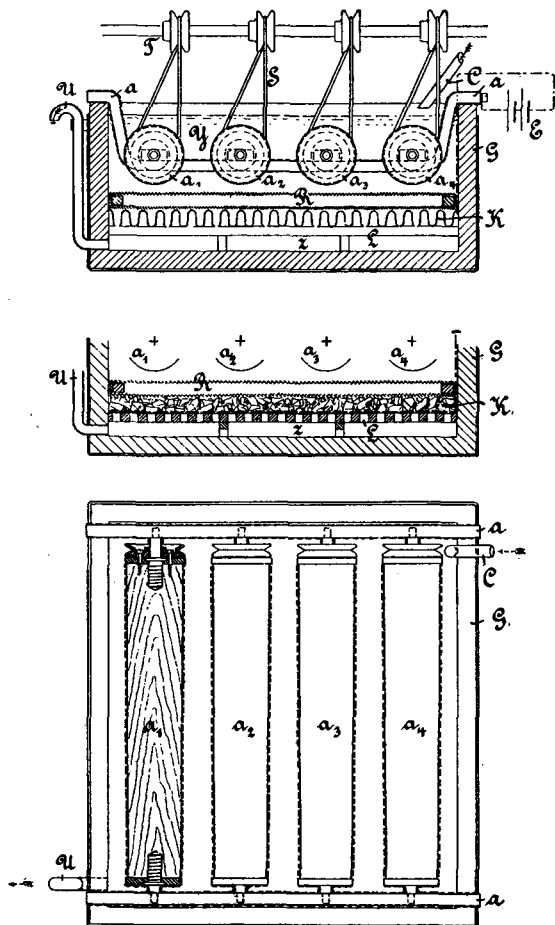


Fig. 208 bis 210.

aus anderem passenden Material hergestelltes Gefäß *G* ist mit einem falschen, durchlöcherten Boden *L* versehen, auf welchem die Anode *K* sich ausbreitet. Dieselbe kann aus passend gelagerten und leitend verbundenen Platten aus Retortenkohle bestehen oder aus durchlöcherten Bleiplatten, welche mit Retortenkohle in kleineren Stücken bedeckt sind, oder endlich aus einer stark gewellten Bleiplatte mit Löchern zum Abfluss der Flüssigkeit. Über die so gebildete und mit isolirten Zuleitungen versehene wagrechte Anode wird eine Filterschicht *R* angeordnet, welche den Zweck hat, Strömungen der die Anode berührenden und bedeckenden Flüssigkeit zu verhindern. Dieses Filter kann aus Filz oder einem anderen organischen oder unorganischen Stoff bestehen. Als Kathoden dienen die Mantelflächen von Cylindern *A*, welche von dem Elektrolyten

ganz bedeckt sind und durch wasserfeste Schnüre ununterbrochen langsam gedreht werden. Diese Walzen können aus einem Holzkern bestehen, der mit Wachs, Kitt o. dgl. überzogen und dann mit einem leitenden Überzug bekleidet ist, welcher letzterem der Strom durch die kupfernen Walzenzapfen in passender Weise zugeführt wird.

Die regenerirte elektrolytische Flüssigkeit, aus Kupfer- und Ferrosulfatlösung bestehend, wird in ununterbrochenem, vielfach verzweigtem Strom der die Walzen bedeckenden Flüssigkeit zugeführt. Die Drehung der Walzen bewirkt die fortlaufende Mischung der Gesamtflüssigkeit bis zu dem die Anode bedeckenden Filter. Da durch das Rohr *U* aus dem Raum unter dem doppelten Boden immer ebenso viel Flüssigkeit ab-, wie bei *C* oben zufließt, so findet ein stetiger langsamer Strom des Elektrolyten durch das Filter zur Anode hin statt. An dieser wird das Eisenoxydul des Ferrosulfats durch den frei werdenden Sauerstoff zu Oxyd weiter oxydirt, wobei die oxydirten Theile des erhöhten specifischen Gewichts wegen zu Boden fallen und zunächst fortgeführt werden, so dass bei richtiger Regelung des Zuflusses, der Stromstärke und des Gehalts der Lösung an Kupfer und Eisen das Resultat des Processes darin besteht, dass der Elektrolyt im oberen Theil der Zelle etwa  $\frac{2}{3}$  seines Kupfergehalts verliert, während in der Anodenabtheilung das ganze Ferro- in Ferrisulfat umgewandelt wird. Dieses letztere wird ununterbrochen, wie es abfließt, wieder dem Rinnenrührapparat unter Zufügung des nöthigen Erzpulvers zugeführt und durchwandert den Apparat von neuem.

### Apparate.

Einen Schüttelapparat für das Laboratorium empfiehlt J. Tafel (Ber. deutsch. G. 1889 S. 1868).

Der Apparat zum Vertheilen von Dämpfen und Gasen in flüssigen Massen von Th. Neimke (D.R.P. No. 48554) besteht aus einem kurzen Metallrohr (Fig. 211),

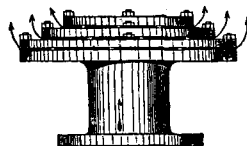


Fig. 211.

dessen Enden mit zwei verschiedenen grossen Flanschen versehen sind. Auf dem grösseren ist ein flacher, ungefähr 1 cm dicker,

2 cm breiter und 1 cm als der Flantsch kleinerer Ring durch Schrauben oder Niete befestigt. Auf diesem wird ein zweiter, 1 cm kleinerer Ring in gleicher Weise befestigt, auf diesen ein dritter u. s. w., und die Öffnung des letzten der treppentartig und concentrisch über einander liegenden Ringe mit einer Platte verschlossen. Die Entfernung der einzelnen Ringe von einander kann durch zwischengelegte Plättchen beliebig vergrößert und verkleinert werden. Aus den concentrisch verlaufenden Schlitzten strömen Dämpfe und Gase, wenn sie in der Richtung des Pfeiles eintreten, aus und vertheilen sich so in den flüssigen Massen.

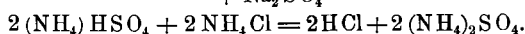
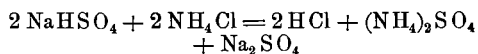
### Unorganische Stoffe.

Zur Herstellung von Magnesia aus Chlormagnesium werden vom Salzbergwerk Neu-Stassfurt mehrere unter sich bezüglich des Betriebes unabhängige Öfen über einander gebaut. Durch den untersten, an beiden Enden offenen Feuerkanal *a* (Fig. 212 und 213) dieser Ofensysteme ziehen die Heizgase, darüber liegt eine beiderseitig geschlossene Arbeitsmuffel *b*, auf welche wieder nach oben hin ein Feuerkanal

meinschaftlichen Feuerung aus die Feuergase zugleich durch sämtliche Feuerzüge streichen, oder aber dass jeder einzelne Feuerkanal, wie es die Zeichnung angibt, eine besondere Feuerung besitzt.

Zur Verwerthung der Chlорcalciumlaugen der Ammoniaksodafabriken will Fl. Gilloteaux (D.R.P. No. 49503) folgende Reactionen verwenden:

1. Salmiak, welcher mit sauren, schwefelsauren Alkalien erhitzt wird, verliert seine Salzsäure, während das Ammoniak sich mit der freien Säure des Bisulfats zu neutralem, schwefelsaurem Ammoniak verbindet, welches mit dem neutralen, schwefelsauren Alkali zurückbleibt:



2. Man entwickelt Ammoniak aus dem Gemenge der beiden Sulfate, indem man dieselben im Wasserdampfstrom erhitzt (Verfahren Carey und Hurter für die Sulfate fester Alkalien). Das Ammoniak wird auf die gewöhnliche Weise condensirt und das regenerirte saure Sulfat kann von Neuem zur Zerlegung von Salmiak dienen:

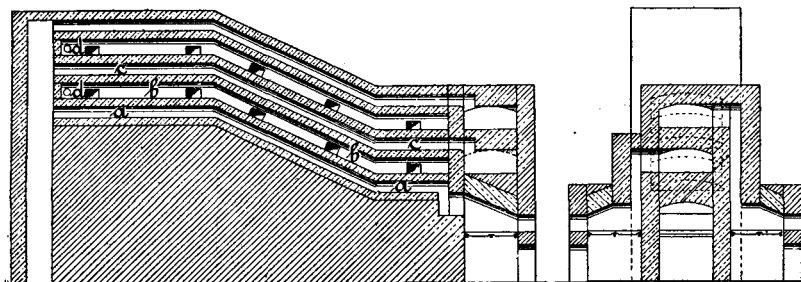
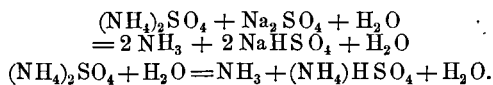


Fig. 212 und 213.

*c* folgt u. s. f. In dieser Weise können je nach Bedarf mehr oder weniger Arbeitsmuffeln und Feuerkanäle angebracht werden.

Die Arbeitsweise mit diesen neuen Öfen ist genau dieselbe, wie es früher (S. 375 d. Z.) angegeben ist. Das zu zersetzende Chlormagnesium wird im höchsten Theile des Ofens auf die betreffende Arbeitssohle aufgetragen und mit fortschreitender Zersetzung langsam, im Gegenlauf zu den in den benachbarten Feuerkanälen hinströmenden Feuergasen, nach den tieferen und heisseren Stellen gearbeitet, wo Luft oder Wasserdampf eintritt. Die Chlor- bez. Salzsäuregase werden seitlich durch die Röhren *d* aus den oberen Theilen der Muffeln abgezogen und in bekannter Weise condensirt. Die Feuerungsanlage für diese Öfen ist derart angeordnet, dass entweder von einer ge-



Bei der beschriebenen Ausführung des Verfahrens ist die Benutzung des sauren, schwefelsauren Ammoniaks vorzuziehen, weil dasselbe leicht herzustellen und die Wiedergewinnung des Ammoniaks einfacher und vollständiger ist, als die der entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalze.

In einem gusseisernen Cylinder wird neutrales schwefelsaures Ammoniak bis auf etwa 200° erhitzt, bei welcher Temperatur dasselbe in Ammoniak und saures Sulfat zerfällt. Um Verluste von Ammoniak durch Reduction zu vermeiden, sorgt man besonders gegen Ende der Operation für eine genügende Wasserdampfatmosfera, welche die Reaction regelt. Sobald die Ammoniak-

entwicklung nachlässt, hört man mit dem Erhitzen auf. Der Cylinder wird entleert, indem man das geschmolzene saure Sulfat ausfliessen lässt.

Zur Zerlegung des Salmiaks wird der Salmiak aus der Flüssigkeit, in welcher derselbe gelöst ist, durch Ausrystallisiren, Verdampfen oder Verflüchtigen gewonnen; das abgekühlte, geschmolzene, saure Sulfat wird zerstoßen und grob zerkleinert. Je nach der Menge der freien Säure, welche dieses saure Sulfat enthält, wird dasselbe hierauf mit dem Salmiak in einem solchen Verhältniss gemischt, dass stets ein Überschuss von freier Säure vorhanden ist. Darauf wird allmählich erwärmt, die Entwicklung der Salzsäure beginnt fast sofort, und man fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Entwicklung beendet ist. An der Ausflussöffnung des Reaktionskessels kommen die Gase mit Schwefelsäure von 60° B. in Berührung, welche aus einem Behälter in einer den Gasen entgegengesetzten Richtung in einen kleinen Thurm herabfliesst, um den Salmiak, welcher sich verflüchtigen könnte, oder das Ammoniak, welches sich bei zu lange ausgedehnter Operation entwickeln würde, zurückzuhalten. Die entwickelte Salzsäure wird durch die gebräuchlichen Mittel condensirt oder direct zur Herstellung von Chlor benutzt.

Das schwefelsaure Ammoniak wird derselben Behandlung wie vorher unterworfen, um saures Sulfat und Ammoniak zu erhalten, welches wieder in den Kreis der Operationen zur Herstellung der Ammoniaksoda eintritt.

Zur Aufschliessung von Sulfiden, wie Bournonit, Rothgültigerz u. dgl. empfiehlt P. Jannasch (Journ. pr. Ch. 40 S. 230) statt des bisher verwendeten Chlorstromes einen mit Brom beladenen Luftstrom.

Derselbe (das. S. 236) bestätigt die Angaben von G. Lunge (S. 474 d. Z.) über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen. Zur Schwefelbestimmung in Pyriten erhitzt derselbe die Probe in einem salpetersäurehaltigen Luftstrom, dann aber einfach im Sauerstoffstrom (wie dieses bei Kohlen- und Koksanalysen ja längst geschieht; vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 120).

Beiträge zur Untersuchung der Luft auf ihren Kohlensäuregehalt von Gottlob Fuchs (Inauguraldissertation, Würzburg 1889). Der Verfasser hat die Lunge'sche „minimetrische“ Methode der Kohlensäurebestimmung in der Luft in ihrer neuen

Gestalt (vgl. Lunge u. Zeckendorf, d. Z. 1888 S. 395) einer Prüfung unterworfen und namentlich die Brauchbarkeit der von Lunge entworfenen empirischen Tabelle mit Hilfe von gleichzeitigen Bestimmungen der Kohlensäure nach Pettenkofer's Methode untersucht. Er fand, dass es nicht gleichgiltig ist, wie lange man schüttelt;  $\frac{1}{2}$  Minute ist zu wenig, während die von Lunge angegebene Zeit von einer ganzen Minute genügt. Für sehr unreine Luft kann man selbstverständlich nicht die von Lunge empfohlene  $\frac{1}{500}$ -Normalsodalösung anwenden, weil dann die Endreaction schon nach der ersten Ballonfüllung eintritt, sondern man nimmt dann eine  $\frac{1}{250}$ - oder  $\frac{1}{125}$ -Normallösung und setzt dafür die doppelte bez. vierfache Zahl der Lunge'schen Tabelle ein.

Die Untersuchung wurde in der Art angestellt, dass zwischen je zwei Bestimmungen nach Pettenkofer eine solche nach Lunge eingeschaltet wurde, mit folgenden Ergebnissen (mit  $\frac{1}{250}$ -Normallösung):

Mittel aus den zwei CO <sub>2</sub> -Be- stimmungen nach Pettenkofer	Ballon- füllun- gen	CO <sub>2</sub> -Gehalt nach Lunge's Tabelle
2,93 Proc.	5	3,0 Prom.
3,18 -	5	3,0 -
4,23 -	3	4,2 -
4,96 -	2	4,9 -
3,56 -	4	3,6 -
4,28 -	3	4,2 -
4,73 -	2	4,9 -
4,89 -	2	4,9 -
1,95 -	8	2,0 -
2,07 -	7	2,1 -
2,02 -	8	2,0 -

Es zeigt sich also eine für praktische Zwecke ganz befriedigende Übereinstimmung. Wenn auch Niemand, gewiss auch nicht Lunge selbst, die Lunge'sche Methode zu Bestimmungen wird verwenden wollen, bei denen es auf das höchste Maass von Genauigkeit ankommt, so ist sie eine doch für die praktischen Bedürfnisse der Hygiene und Technik durchaus brauchbare, da der einfache Apparat nach kurzer Übung Jedem gestattet, ein Urtheil über den Grad einer Luftverunreinigung in wenigen Minuten mit vollkommen genügender Genauigkeit abzugeben. — Versuche über den Kohlensäuregehalt der Inspirationsluft beim Schlafen zeigten, dass derselbe in Folge von Beimischung von Expirationsluft nicht unerheblich grösser als derjenige der freien Zimmerluft ist. e.

#### Nahrungs- und Genussmittel.

Schmalz und dessen Verfälschung bespricht H. W. Wiley (J. Chem. Ind. 1889



S. 641, aus U. S. Dept. of Agricult. Bull. 13. Bd. 4. Th.).

A. Die verschiedenen Schmalzsorten und die Verfälschungsmittel. 1. Schmalzsorten: a) Neutrales Schmalz, aus dem zuerst abgekühlten und dann zerkleinerten Speck- und andern Fetttheilen des frisch geschlachteten Schweines ausgeschmolzen, enthält höchstens 0,25 Proc. freie Fettsäuren, und wird ausschliesslich zur Butterfabrication benutzt.

b) Speck-Schmalz (Leaf Lard), aus den Rückständen des neutralen Schmalzes unter Dampfdruck ausgeschmolzenes Fett.

c) Ausgesuchtes Kessel-Schmalz. Fetttheile, welche nicht zur Gewinnung von neutralem Schmalz geeignet sind, werden für sich in offenen, doppelwandigen, mit Dampf geheizten Kesseln ausgeschmolzen, und liefern diese Schmalzsorte.

d) Bestes Dampf-Schmalz wird durch Ausschmelzen des Kopfes (nach Entfernung der Backen), des Fettes aus dem Inneren des Thieres, und anderer Fetttheile, welche bisher keine Verwendung gefunden, erhalten.

e) Fleischer-Schmalz wird aus den gesammelten Fettabfällen der Fleischerläden ausgeschmolzen.

2. Stearine sind die festeren Theile verschiedener Fettsorten, deren flüssigere Bestandtheile durch Auspressen entfernt sind:

a) Schmalz-Stearin ist der Rückstand, welcher beim Pressen von „bestem Dampf-Schmalz“ (d) in Schraubenpressen bei 10° bis 15° zurückbleibt. Das ausgepresste Schmalzöl dient als Brenn- und Schmieröl; es enthält weniger freie Säure als der Rückstand, welcher bis 0,5 Proc. enthält. Dieses Stearin erzielt einen höheren Preis als das Schmalz selbst.

b) Oleostearin. Wird Rinderfett, von den Fettablagerungen unter der Haut, in offenen Kesseln bei niedriger Temperatur ausgeschmolzen und das erhaltene Talg 36 bis 48 Stunden auf einer Temperatur von 26° bis 32° erhalten und schliesslich bei 32° gepresst, so entsteht das sogenannte Oleoöl, welches eine so wichtige Rolle in der Margarinfabrication spielt, und oben genanntes Oleostearin.

3. Baumwollsamööl. Baumwollsamöen werden gesiebt und durch Maschinen von der Faserhülle befreit. Der reine Samen wird zerbrochen und durch Sieben von den Hülsen befreit. Das fein gemahlene Mehl wird zu Kuchen von etwa 8 k geformt und unter einem Drucke von 200 bis 270 Atm. ausgepresst. Das so gewonnene Rohöl wird mittels Ätznatron raffiniert. Das nach dem Erhitzen und Klären erhaltene Öl kommt unter dem Namen „gelbes Sommeröl“ in den Handel. Wurde aus demselben durch Abkühlung das Stearin entfernt, erhält es den Namen „gelbes Winteröl“. Durch Entfärbung der gelben Ölsorten mittels Walkererde werden die weissen Öle erhalten. Das bei der Herstellung von Winteröl abfallende Stearin findet in der Butterin- und Seifenfabrication Verwendung (vgl. Z. 1889 S. 225 u. 226).

B. Eigenschaften des Schmalzes und dessen Verfälschungsmittel. 1. Reines Schmalz. Das spec. Gew. ist ungefähr 0,890 bei 40° und 0,860 bei 100°. Der

Schmelzpunkt ist 35,1° bis 44°, durchschnittlich 37°. Erstarrungspunkt der Fettsäuren, nach Dalican's Methode bestimmt, schwankt zwischen 32,1 und 42,7°; Schmelzpunkt der Fettsäuren 36,9° bis 46,6°. Brechungsexponent, auf 25° reducirt, durchschnittlich 1,4620. Farbenreactionen mit Salpeter- und Schwefelsäure sind wenig charakteristisch, doch kann dieser Umstand, als Unterscheidungsmerkmal zwischen reinen und Kunstproducten dienen. Die Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure: Die äussersten beobachteten Werthe waren 37,1° und 46,2°. Der Verfasser ist damit beschäftigt, die bei dieser Reaction entwickelte Wärmemenge statt der Temperatur zu messen. Die flüchtigen Fettsäuren aus 5 g Fett neutralisirten 0,2 bis 0,4 cc  $\frac{1}{10}$ -Normalalkali. Unlösliche Fettsäuren betragen 92 bis 95 Proc., freie Fettsäuren selten mehr als 0,5 Proc. Das Verseifungs-Äquivalent ist 272 bis 294, durchschnittlich 280. Die Jodzahl schwankte je nach dem Körpertheil, von welchem das Schmalz erhalten war: für Eingeweidefettsschmalz 57,34, für Speckschmalz 52,55, für Klauenfettsschmalz 77,28, für Kopfschmalz 85,03. Die Durchschnittszahl für Schmalz gemischten Ursprungs betrug 62,48. Mit Silbernitrat waren Färbung und Reduction äusserst schwach. Bei der mikroskopischen Untersuchung war eine deutlich krystallinische Structur bemerkbar, doch liess sich der Character der Krystalle nicht erkennen. Langsam aus Äther krystallisirend, bilden sich rhombische Krystalle von Stearin, abweichend von der fächergleichen Krystallbildung aus ätherischen Lösungen des Rinder- oder Hammelfettes. Der Wassergehalt schwankt zwischen Spuren und 0,7 Proc.

2. Baumwollsamööl. Folgende Tabelle zeigt das spec. Gew. des normalen Öles bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf Wasser von 15° als Einheit:

Temperat.	Spec. Gew.	Temperat.	Spec. Gew.	Temperat.	Spec. Gew.
10°	0,9249	21°	0,9181	32°	0,9110
11	0,9243	22	0,9174	33	0,9105
12	0,9237	23	0,9168	34	0,9098
13	0,9231	24	0,9161	35	0,9092
14	0,9224	25	0,9155	36	0,9086
15	0,9218	26	0,9149	37	0,9079
16	0,9212	27	0,9143	38	0,9073
17	0,9206	28	0,9136	39	0,9067
18	0,9199	29	0,9129	40	0,9060
19	0,9193	30	0,9123	50	0,8997
20	0,9187	31	0,9117		

Der Schmelzpunkt ist nahe oder unter 0°, der Erstarrungspunkt der Fettsäuren (nach Dalican's Methode bestimmt) 30,5° bis 35,6°, durchschnittlich 33,5°. Der

Schmelzpunkt der Fettsäuren  $34,6^{\circ}$  bis  $44,4^{\circ}$ , durchschnittlich  $39,1^{\circ}$ . Der Brechungsexponent bei  $25^{\circ}$  durchschnittlich 1,4674. Die Differenz für jeden Grad war 0,000288, ungefähr dieselbe Zahl wie bei Schmalz. Die Farbenreactionen mit Schwefel- und Salpetersäure sind deutlich und charakteristisch. Die Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure beträgt  $90,2^{\circ}$  bis  $80,4^{\circ}$ , im Mittel  $85,4^{\circ}$ . Die aus 5 g Öl erhaltenen flüchtigen Fettsäuren neutralisirten höchstens 0,5 cc  $\frac{1}{10}$  Normalalkali. Das Verseifungsäquivalent war nicht sehr constant; das Mittel war 283,8. Die Jodzahl war 100 bis 116,97, im Mittel 109,02. Die reducirende Wirkung des Baumwollsamensöls auf Silbernitrat, wenn man nach den von Bechi oder Milliau vorgeschlagenen Verfahren prüft, ist sehr deutlich und von grosser analytischer Wichtigkeit.

3. Stearine. Das spec. Gew. war wenig von demjenigen des Schmalzes verschieden. Der Schmelzpunkt wechselt mit dem Ursprunge des Stearins. Schmalzstearin von einem gestorbenen Schweine (nach Z. 1889 S. 226 werden dieselben in den Ver. Staaten Nord-Amerikas auch auf Schmalz verarbeitet, Ref.) schmolz bei  $38,2^{\circ}$ , bestes Schmalzstearin (von geschlachteten Schweinen) bei  $44,3^{\circ}$ , zwei Sorten Oleostearin bei  $51,9^{\circ}$  und  $53,8^{\circ}$ . Der Brechungsexponent ist etwas höher als derjenige des Glycerides, von welchem das Stearin abstammt. Die Farbenreactionen gleichen ebenfalls denen der Stammglyceride. Die Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure ist schwer zu bestimmen in Folge der hohen Ausgangstemperatur, die Werthe scheinen sich jedoch wenig von denjenigen der Stammglyceride zu unterscheiden. Das Verseifungsäquivalent gleicht ebenfalls demjenigen der Stammglyceride. Die Jodzahl ist niedriger, als diejenige der Originalglyceride; zwei Oleostearine gaben die Zahlen 17,38 und 26,81, drei Schmalzstearine 44,24, 44,24 und 49,78, verschiedene Baumwollsamensölstearine gaben zwischen 85,28 und 99,39. Die Silberreaction entspricht ganz derjenigen der Originalglyceride; sie ist nur etwas weniger scharf bei Baumwollsamensölstearin als bei dem Öl, aus welchem dasselbe gewonnen war. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigt Schmalzstearin die unter „Schmalz“ beschriebenen Krystalle; Oleostearin charakteristische fächerförmig gruppirte Krystallbildungen. Wasser ist in der Regel nur spurenweise vorhanden.

4. Verfälschtes Schmalz. Das spec. Gew. kann unter Umständen demjenigen des reinen Schmalzes ganz gleich sein, doch

wird es durch Baumwollsamensöl, wenn mehr als 15 Proc. davon vorhanden, wohl stets über die normalen Grenzen erhöht. Es schwankt in der Regel zwischen 0,906 und 0,910 bei  $35^{\circ}$ , verglichen mit Wasser bei derselben Temperatur. Der Schmelzpunkt bietet kaum einen Anhaltspunkt. Zusammengesetzte Schmalzsorten von Fairbank u. Co. ergaben Schmelzpunkte von  $31,3$  bis  $41,9^{\circ}$ , im Mittel  $38,1^{\circ}$ , Muster von Armour u. Co.  $43,3^{\circ}$ ,  $38,9^{\circ}$  und  $40,6^{\circ}$ . Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren eben genannter Schmalzproben: Fairbank's im Mittel  $37,4^{\circ}$ , Armour's im Mittel  $39,8^{\circ}$ , der Schmelzpunkt der Fettsäuren: Fairbank's im Mittel  $40,6^{\circ}$ , Armour's im Mittel  $42,8^{\circ}$ , der Brechungsexponent: Fairbank's 1,4651, Armour's 1,4634. Die Farbenreactionen weisen gewöhnlich stark auf Baumwollsamensöl hin. Eine Rosafärbung entsteht häufig bei Schmalzsorten, welche viel Rinderfett enthalten, doch kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass diese Färbung durch die Gegenwart genannten Fettes bedingt wird. Die Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure beträgt: Fairbank's  $51,3^{\circ}$  bis  $68,8^{\circ}$ , Armour's  $42,1^{\circ}$  bis  $58,9^{\circ}$ . Flüchtige Fettsäuren sind in verschwindend kleinen Mengen vorhanden. Verseifungsäquivalent: Fairbank's im Mittel 279,4, Armour's im Mittel 275. Jodzahl: Fairbank's 78,24 bis 94,78, Armour's 54,11 bis 71,19. Bei der Silberreaction tritt, wenn nicht die vorhandene Menge des Baumwollsamensöls sehr gering ist, stets eine deutlich erkennbare Silberreduction ein. Bei der mikroskopischen Untersuchung sind Krystalle der beigemischten Stearine deutlich neben denjenigen des normalen Schmalzes zu erkennen. Wasser ist gewöhnlich in Spuren vorhanden, doch wurden in einem Falle 30 Proc. gefunden; es ist jedenfalls kein seltenes Verfälschungsmittel.

In folgender Tabelle sind die analytischen Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt:

	Spec. Gew.	Verseifungs- äquival.	Schmelzpunkt ° C.	Schmelzpunkt ° C. d. Fettsäuren	Erstarrungsp. ° C. d. Fettsäuren	Maumené's Probe ° C.	Jodzahl	Brechungs- exponent
Reines Schmalz	0,9053	280,3	40,7	43,3	39,6	41,5	62,48	1,4620
Schmalz aus versch. Quell.	0,9067	274,4	41,7	42,9	39,6	45,7	64,34	1,4633
Bestes Dampf- schmalz . . . .	0,9055	283,5	37,0	42,1	38,6	39,9	62,86	1,4623
Fairbank's „Schmalz“ . .	0,9095	279,4	38,1	40,6	37,4	57,9	85,31	1,4651
Armour's „Schmalz“ . .	0,9060	275,0	48,6	42,8	39,8	46,5	63,58	1,4634

B.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betr. die Untersuchung

von Nahrungsmitteln. (Schweiz. Wochenschr. Pharm. 1889 S. 177.)

Das Hauptaugenmerk bei Untersuchung der Branntweine und Liqueure ist auf die Anwesenheit gesundheitsschädlicher Verunreinigungen, Verwendung giftiger Farbstoffe und, besonders bei den Liqueuren, auf Beigabe schädlicher Stoffe zu richten.

Für gewöhnlich sollen bestimmt werden:

1. Der Alkoholgehalt, ev. durch Destillation. 2. Der Trockenrückstand. 3. Der Glührückstand. 4. Die qualitative Prüfung auf Kupfer und Blei. 5. Die qualitative Prüfung auf freie Mineralsäuren. 6. Alkoholische Verunreinigungen.

Sodann ev. sind zu bestimmen:

7. Das spec. Gewicht bei 15° (mittels Piknometer, Westphal'scher Waage oder controlirtem Aräometer). 8. Die Gesamt-Acidität, sowie diejenige des Destillates (als Essigsäure berechnet).

9. Kalk. 10. Zucker. 11. Bitterstoffe. 12. Farbstoffe.

Bei allen Branntwein- und Liqueur-Analysen empfiehlt sich, nach eventuell nöthiger Verdünnung, die Destillation.

Als Untersuchungs-Methoden sind zu empfehlen:

1. für alkoholische Verunreinigungen, wie Acetal, Aldehyd und Amyl (qualitativ) die Methoden von Bornträger; für Aldehyd auch die von Windisch vorgeschlagene Reaction mit Metaphenyldiaminchlorhydrat.

Die quantitativen Fuselölbestimmungen sind durch die Vereinbarungen vom 28. Januar 1888 normirt. Bei den viel Aroma enthaltenden Branntweinsorten, wie Trester- und Hefebrenntwein, Cognac und dgl., muss die Probe zuvor während etwa einer Stunde mit 5 bis 10 Proc. Kalihydrat am Rückflusskühler gekocht werden.

2. Bestimmung der Blausäure nach Dietzsch durch  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitrat (1 cc = 5,4 Milligr. CyH).
3. Nitrobenzol, qualitativer Nachweis nach Dietzsch durch Reduction in Anilin mit Eisen, oder nach Ludwig mit Zink (Medic. Chem. 1885 S. 385).
4. Caramel, die (weitläufige und kostbillige) Methode von Amthor mit Paraldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin.
5. Bitterstoffe nach Elsner.
6. Trockenrückstand in Platinschale auf dem Wasserbad. Man achte auf die oft der Reihe nach in deutlicher Nüancirung auftretenden Aroma. Ermöglicht leichte Erkennung von Glycerin, Zuckerzusatz in farblosen Branntweinen und Liqueuren.
7. Nachweis von Kupfer und Blei durch sehr verdünnte Ferrocyaniumlösung (0,002 g im Liter noch nachweisbar); quantitativ: colorimetrische Methode von Nessler und Barth.
8. Farbstoffbestimmung, die allgemein üblichen Methoden.

Die Untersuchung des Mehles erstreckt sich auf:

- I. Anwesenheit fremder Getreidemehlsorten,
- II. „ von Unkrautsamen,

III. Anwesenheit von absichtlichen oder zufälligen Verunreinigungen,

IV. auf Verdorbensein.

A. Die mikroskopische Prüfung. Bei wenigstens 200facher Vergrößerung.

Als Vorbereitung zu derselben dienen:

- a) Die Schimper'sche „Schaumprobe“ (Schimper, Anleitung zu mikrosk. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel. 1886. S. 13).
- b) Die Beneke'sche chemische Behandlung des Mehles (Beneke, Anleitung zur Unters. d. Kraftfuttermehle. 1886. S. 40).
- c) Die Wittmack'sche Verkleisterungsprobe, zum Unterschied von Weizen und Roggen (Hilger, Vereinbarungen. 1885. S. 278).

Bei diesen Untersuchungen sind stets Controlbeobachtungen an Präparaten mit reinen Mehlsorten und solchen mit Unkrautsamen zu machen.

Bei der Unterscheidung von Weizen und Roggen sind die von Schimper zusammengestellten morphologischen Verhältnisse massgebend.

B. Physikalische und chemische Untersuchung.

- a) Sinnesprüfung: Aussehen, Geruch, Geschmack, Farbe, Feinheit, Druckprobe. — Verhalten des Teiges an der Luft.
- b) Chloroformprobe. (Vereinbarungen. 1885 S. 279).
- c) Bestimmung des Wassers.
- d) - der Asche.
- e) - der wasserbindenden Kraft des Mehles.
- f) Darstellung des Klebers.
- g) Bestimmung von Stickstoff, Fett, Asche und Kohlenhydraten (nur bei Nährwerthbestimmungen).
- h) Bestimmung des Sandes durch Behandlung mit conc. Salpetersäure bei niedriger Temperatur.
- i) Hoffmann'sche Reaction auf Mutterkorn. (Vereinbarungen. 1885 S. 275).

Beurtheilung.

1. Der gestattete Maximal-Wasser-Gehalt von Roggen- und Weizenmehl soll nicht über 15 Proc., derjenige der übrigen Mehlsorten nicht über 18 Proc. betragen.
2. Der Aschengehalt für Weizenmehl betrage im Maximum 1,5 Proc. — Der Aschengehalt für Roggenmehl betrage im Maximum 2,0 Proc.
3. Der Quarzgehalt 0,25 Proc.
4. Das Mehl soll frei sein von mineralischen giftigen Verunreinigungen, wie Blei (von ausgebesserten Mühlsteinen her), von Pilzvegetation, Milben, Würmern, und wenig aufgequollene rissige oder hohle Stärkekörner enthalten.
5. Die saure Reaction wässriger Mehlauszüge darf nicht immer als Zeichen der Verdorbenheit des Mehles betrachtet werden. Die Hülsenfrüchte geben fast immer saure wässrige Auszüge.

Teigwaaren sollen frei sein von Schimmelpilzen.

Die Untersuchung erstreckt sich hauptsächlich auf Verwendung giftiger Farbstoffe, wie Pikrinsäure, Binitrokresol und Anilinfarben.

Gutes Brod soll gleichmässig braun sein, dicken Boden und harte, nicht rissige und bittere Kruste haben; die Krume sei nicht sauer und speckig, zeige keine unzersetzten Mehlklötzchen, sei regelmässig gelocht und elastisch.

Bei der Untersuchung fällt in Betracht:

1. Bestimmung des Wassergehaltes. 2. Bestimmung der Asche. 3. Eventuelle Prüfung: a) auf Kupfervitriol, b) auf Alaun (mittels Campecheholz-, Limaholz- oder 1 proc. alkohol. Alizarinlösung), c) auf Mutterkorn und Unkrautsamen.

### Neue Bücher.

H. Peters: Aus pharmazeutischer Vorzeit in Bild und Wort. Neue Folge (Berlin, Julius Springer).

Die vorliegenden Beiträge zur Geschichte der Pharmazie verdienen allgemeine Beachtung, da sie in loser Folge nicht nur rein pharmaceutisch-geschichtliche Mittheilungen bringen, sondern auch solche, welche den Technologen interessiren. Die Herstellung der Metalle wird wesentlich nach Agricola besprochen, während Löhneis u. A. nicht berücksichtigt werden. Als Beispiel der vorzüglich guten Ausstattung dieses anziehend geschriebenen Buches möge hier die Gewinnung von Baumöl (S. 7 Fig. 6) und die Gewinnung von Zucker (S. 15 Fig. 7) abgedruckt werden. F.

F. Elsner: Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, Handelsproducten, Luft, Boden, Wasser. 4. Aufl. (Hamburg und Leipzig, Leop. Voss) Pr. 9 M.

Das Buch ist wesentlich für die Beurtheilung von Nahrungsmitteln bestimmt.

G. Natorp: Der Ausstand der Bergarbeiter im niederrheinisch-westfälischen Industriebezirk. (Essen, G. D. Bädeker, 1889).

Auch für weitere Kreise lesenswerth.

H. Struve: Reisetafel von Berlin. Eisenbahnzug-Verbindungen in Landkartenform von Berlin nach allen Ländern Europas. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 1 M.

M. Weitz: Geschichte der Chemie. (Berlin, S. Fischer.)

Die kleine Zusammenstellung enthält zahlreiche Fehler, ist somit nicht zu empfehlen. F.

A. Zobl: Der anatomische Bau der Fruchtschale der Gerste. (Verlag des naturforschenden Vereins in Brünn.)

Die kleine Schrift zeichnet sich besonders durch schöne Abbildungen aus.

### Verschiedenes.

Der belgische Chemikerverein, *L'association belge des chimistes*, ist seit seiner Gründung im April 1887 bereits auf mehrere hundert Mitglieder angewachsen (D. Zuckerind. 1889 S. 1158). Er entstand aus dem Zusammenwirken einiger Zuckerchemiker gelegentlich der wissenschaftlichen Versuchsarbeiten über die richtigste und practischste Methode der Rübenanalyse. Es entstand das Bedürfniss, die erhaltenen Resultate zu vergleichen, zu besprechen und das als richtig Erkannte zum Gemeingut der derselben Industrie angehörenden Genossen zu machen. Das Erscheinen der Vereinszeitschrift (*Bulletin de l'association belge des chimistes*) war der nächste erfolgreiche Schritt in dieser Richtung.

Eine bedeutende Vergrößerung des Vereins wurde nach einjährigem Bestehen durch Bildung von Vereinsabtheilungen (sections) geschaffen. Zunächst erklärten die der Zuckerchemie so nahe stehenden Agrikulturchemiker ihren Beitritt und wurden so sämtliche staatlichen Versuchsstationen gewonnen. Den Vorsitz dieser Abtheilung führt Dr. Petermann (Gembloux). Ferner gelang es im letzten Jahre, die Laboratorien für Lebensmitteluntersuchung, sowie eine grosse Anzahl Apotheker dem Vereine zuzuführen, welche sich als dritte Abtheilung constituirten unter dem Vorsitze von Van Bastelaer und Professor Jorissen. Die Zuckersection hat an ihrer Spitze den Professor Hanuise (Mons) und Ingenieur Sachs (Gembloux). Vor der Hand besteht der Verein aus drei Sectionen: 1. Zuckerchemie, 2. Agrikulturchemie, 3. Lebensmittelchemie; es ist indess die Bildung weiterer Abtheilungen (Gährungschemie, Metallurgie u. s. w.) keineswegs ausgeschlossen, sondern dazu nur nöthig, dass 10 Mitglieder der betreffenden Industrie angehören und der Ausschuss die zu bildende Section für lebensfähig erkennt und der Bildung zustimmt.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass der belgische Chemikerverein gerade durch diese Abtheilungseinrichtung zu einer ganz bedeutenden Körperschaft heranwachsen wird. (Vgl. S. 536 d. Z.)

Zur Vorbildungs- und Examenfrage. Im Anschluss an die Verhandlungen S. 562 mögen nachträglich die bez. Verhandlungen aus der Reichstagsitzung vom 30. Nov. 1888 erwähnt werden.

Abg. Hofrath Engler (Karlsruhe) weist darauf hin, dass das Kunstbuttergesetz hauptsächlich darum wirkungslos bleiben musste, weil die Handhaben zur Ausführung desselben fehlten. Zu den natürlichen Schwierigkeiten, welche sich der Untersuchung vieler Nahrungsmittel — so neben der Kunstbutter namentlich des Weins — auf ihre Reinheit entgegenstellten, geselle sich auch noch der Umstand, dass leider viele der Fachgenossen des Redners theils nicht genügend ausgerüstete Laboratorien, theils auch nicht genügende Kenntnisse besitzen. Es sei eine dringende Nothwendigkeit, dass von Seiten des Reiches oder der Landesregierungen die Einführung einer staatlichen Prüfung der Chemiker erfolge zur Aufrechterhaltung des Nahrungsmittelgesetzes. [Fortsetzung S. 626.]

Fig. 6. Gewinnung von Baumöl nach einem Kupferstich von 1570.



Fig. 214,

Fig. 7. Gewinnung von Zucker nach einem Kupferstich von 1570.



Fig. 215.

Staatssekretär v. Boetticher: Was die Einführung einer staatlichen Prüfung der Chemiker betrifft, so ist diese Materie nach der gegenwärtigen Lage der Gesetzgebung nicht Reichssache. Dazu müsste erst die Gewerbeordnung geändert werden. Ich weiss aber, dass Seitens der preussischen Regierung über diese Frage verhandelt worden ist.

Abg. Goldschmidt: Ich gebe zu, dass die Prüfung der Chemiker Sache der Einzelstaaten wäre, aber für Eins muss das Reich eintreten, dass nämlich Anklagen von Seiten der Gerichte wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz nur auf Grund von Thatsachen erhoben werden, die von solchen Chemikern gemacht sind, die nachgewiesen haben, dass sie Analysen zu machen verstehen. Das ist gegenwärtig nicht der Fall. Es werden Anklagen erhoben nach Analysen von Chemikern, die der liebe Gott in seinem Zorn zu Chemikern gemacht haben kann. Ich bitte den Staatssekretär dafür einzutreten, dass Anklagen nur erhoben werden können auf Grund von Gutachten von wirklichen Chemikern.

Staatssekretär v. Boetticher: Um dem oben erwähnten Uebelstande abzuhelfen, sind schon im Jahre 1883 die Regierungen veranlasst worden, dahin zu wirken, dass die Entscheidungen der Gerichte nur auf möglichst zuverlässige und eingehend motivirte Gutachten basirt werden. Das Weitere ist Sache der Einzelstaaten. (Pharmaz. 1888 S. 729.)

#### Statistik der Bierbrauereien Österreich-Ungarns für die Brauzeit 1887/88.

Kronland	Brauereien		Production	
	in Betrieb	ausser Betrieb	Hektoliter	Liter a. d. Kopf
Niederösterreich . . .	76	12	2 609 744	112
Oberösterreich . . . .	228	20	946 991	125
Salzburg . . . . .	60	2	299 968	183
Böhmen . . . . .	772	126	5 487 030	98
Mähren . . . . .	161	37	1 085 076	50 1/2
Schlesien . . . . .	44	9	306 074	54
Galizien . . . . .	174	6	708 373	12
Bukowina . . . . .	8	3	58 806	10
Steiermark . . . . .	68	4	660 141	54
Kärnten . . . . .	89	16	141 212	40 1/2
Krain . . . . .	8	—	49 225	10
Tirol und Voralberg .	145	18	266 871	29
Küstenland, Görz und Gradiska . . . . .	2	—	1 054	0,2
Ungarn und Siebenbürgen . . . . .	88	30	490 831	3
Croatien u. Slavonien	7	4	10 962	1
Militärgrenze . . . .	12	3	20 071	3
Summe 1888 . . . . .	1 942	290	13 142 429	35
Summe 1887 . . . . .	1 962	299	13 348 533	33
Cisleithanien . . . . .	1 835	253	12 620 565	56
Transleithanien . . . .	107	37	521 864	3
Bosnien und Herzegovina . . . . .	8	2	15 726	1
Triest . . . . .	2	—	46 300	49

Weinfälschung in Frankreich. Gesetz vom 14. Aug. 1889 (Ver. Gesundh. 1889 S. 549). Dasselbe lautet in Übersetzung:

1. Niemand darf unter der Bezeichnung „Wein“ ein anderes Product versenden, verkaufen oder zum Verkaufe stellen, als das aus der Gährung frischer Trauben gewonnene Erzeugniss.

2. Das unter Zusatz von Zucker und Wasser gewonnene Gährungserzeugniss der Treber frischer Trauben, sowie die Mischung eines solchen Erzeugnisses mit „Wein“, in welchem Verhältnisse auch immer, darf nicht anders als unter der Bezeichnung „gezuckerter Wein“ (vin de sucre) versandt, verkauft oder zum Verkaufe gestellt werden.

3. Das Erzeugniss der Gährung getrockneter Beeren mit Wasser darf nur unter der Bezeichnung „Wein aus getrockneten Beeren“ (Rosinenwein) versandt, verkauft oder zum Verkaufe gestellt werden, desgleichen jede Mischung eines derartigen Erzeugnisses, in welchem Verhältnisse auch immer, mit Wein.

4. Fässer oder Behälter, welche gezuckerten Wein oder Wein aus getrockneten Beeren enthalten, müssen in grossen Buchstaben die Bezeichnung tragen: „Gezuckerter Wein“ oder „Wein aus getrockneten Beeren“. Alle Bücher, Rechnungen, Frachtbriefe und dgl. müssen, je nach der Natur des Erzeugnisses, die nämlichen Bezeichnungen enthalten.

5. Die zu den Versendungen von Wein, gezuckertem Wein und Wein aus getrockneten Beeren gehörigen Frachtbriefe und dgl. müssen für jede Art von besonderer Farbe sein.

6. (Enthält die Strafen.)

7. Jeder Zusatz zum Weine, zum gezuckerten Weine oder zum Weine aus getrockneten Beeren, sei es während oder nach der Gährung, von einem Gährungs- oder Destillationserzeugnisse aus Feigen, Johannisbrot, Reis, Gerste oder anderen zuckerhaltigen Stoffen bildet eine Verfälschung von Nahrungsmitteln und fällt unter das Gesetz vom 27. März 1851.

Gutachten über Industrieanlagen. W. Gintl hat über die Anlage einer Petroleumraffinerie ein Gutachten abgegeben (Österr. Sanitätsb. 1889; vom Verf. gef. einges.) welches — nach Fortlassung des Einganges — als Beispiel eines umfassenden chemischen Gutachtens (vgl. S. 600 d. Z.) wörtlich folgen mag:

Beabsichtigt ist die Aufstellung von

1. 5 Stück liegenden Walzenkesseln für die Rohödestillation.

2. 4 Stück Crackingkesseln für die weitere Destillation der Rückstände.

3. 2 Stück Destillirkesseln für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

4. 7 Reservoiren für das Rohdestillat an Leuchtöl.

Von diesen Betriebsapparaten sind die Walzenkessel, bei einer cylindrischen Form mit beiderseitig gewölbten Endflächen, soweit dies aus der Zeichnung sicherzustellen ist, in einer Länge von 7,9 m und einem Durchmesser von 2,8 m projectirt. Der Fassungsraum eines Walzenkessels berechnet sich sonach, mit Berücksichtigung dessen, dass die Höhe der beiden Endflächen des Kessels bildenden Kugelzone 0,2 m beträgt, zu 46,5 cbm.

Die Crackingkessel sind bei Wahl der Form eines stehenden Cylinders mit halbkugelförmigem Boden, mit 2,68 m Durchmesser und 3,75 m Höhe, von welcher 0,75 m auf die Höhe der den Boden bildenden Kugelzone entfallen, projectirt. Sonach beträgt der Fassungsraum eines solchen Kessels 18,9 cbm.

Für die Schmierölkessel, für welche gleichfalls die Cylinderform projectirt ist, sind die gewählten Dimensionen 3,5 m Länge und 2 m Durchmesser, bei ebenen Endflächen, was einem Fassungsraume von 10,9 cbm entspricht. Endlich sind die Reservoirs für das Rohdestillat an Leuchtöl, bei Wahl einer Cylinderform, in Dimensionen von 6,5 m Länge um 3 m Durchmesser projectirt, woraus sich ein Fassungsraum von 45,9 cbm für jedes Reservoir berechnet.

Für die Bewerthung der Leistungsfähigkeit einer so projectirten Anlage kommt zunächst der Fassungsraum der für die Rohödestillation bestimmten Walzenkessel in Betracht, welcher  $5 \times 46,5 = 232,5$  cbm beträgt.

Um die Quantität an Rohöl zu berechnen, welche mit einer Destillationseinrichtung von solchen Dimensionen verarbeitet werden kann, wird berücksichtigt werden müssen, dass für den normalen Betrieb die Füllung jedes einzelnen Kessels nur zu  $\frac{2}{3}$  seines Fassungsraumes zu erfolgen pflegt. Nur in Ausnahmefällen lässt sich der Füllungsgrad bis zu  $\frac{4}{5}$  des Fassungsraumes steigern, eine Grenze der Ausnützung, welche jedoch nicht überschritten werden darf, ohne die Gefahr eines Übersteigens des Inhaltes bei der Destillation herbeizuführen, da die, in Folge der Erhitzung des Rohöls bis zum Sieden, eintretende Volumsvermehrung mehr als 10 Procent des ursprünglichen Volumens beträgt.

Bei Annahme einer  $\frac{2}{3}$  Füllung, wie sie normal eingehalten zu werden pflegt, wird sonach jeder Walzenkessel 31 cbm an Rohöl fassen, oder in Hektokilogrammen (100 k) ausgedrückt wird die Füllung eines Kessels  $310 \times 0,868 = 269$  hk betragen, wobei 0,868 als das mittlere specifische Gewicht der russischen Roh-Erdöl-Sorten in Rechnung gesetzt ist.

Da nun die Dauer eines Destillationsprocesses in einem Walzenkessel von der angegebenen Grösse, bei directer Feuerung, erfahrungsgemäss durchschnittlich 8 Stunden beträgt, so wird man, bei Einrechnung des Zeitaufwandes für Entleerung und Neufüllung sowie sonstigen Verzuges mit einem solchen Kessel in 24 Stunden mindestens  $2\frac{1}{2}$  Füllungen abtreiben können oder also  $2,5 \times 269 = 672,5$  hk Rohöl pro 24 Stunden zur Destillation bringen können, und es wird, da fünf solcher Walzenkessel vorhanden sind, die tägliche Leistungsfähigkeit dieser Destillationseinrichtung  $5 \times 672,5 = 3362,5$  hk Rohöl betragen. Da man in Berücksichtigung der unvermeidlich eintretenden Betriebsstörungen, durch Kesselrevisionen, Reparaturen und sonstige Arbeitspausen die effective Zahl der auf den einzelnen Destillirkessel entfallenden Arbeitstage pro Jahr zu rund 300 annehmen kann, so berechnet sich das Rohölquantum, welches in der projectirten Anlage pro anno zur Verarbeitung gebracht werden kann, zu 1 008 750 hk, und das tägliche Quantum sonach zu rund 2800 hk, welche

Ziffern die Minimalleistungsfähigkeit für den normalen Betrieb ausdrücken.

Vergleicht man diese Ziffern mit der oben citirten Angabe der Betriebsbeschreibung, so erhellt, dass sich jene nicht auf die zu verarbeitende Rohölmenge, sondern auf die zu producirende Quantität an raffiniertem Petroleum bezieht, denn tatsächlich liefert russisches Roh-Erdöl, dessen Verarbeitung nach Angabe des Herrn Fabrikdirektors für die projectirte Anlage zunächst in Aussicht genommen ist, zwischen 27 und 33 Proc. raffiniertes Petroleum (Prima-Kerosin), so dass sich bei Verarbeitung von 2800 hk solchen Rohöles pro Tag auf eine Ausbeute von 756 bis 924, im Durchschnitte also 840 hk pro Tag an solchem raffinierten Petroleum rechnen lässt, welche Ziffer, wie man sieht, mit jener der Betriebsbeschreibung, welche die durchschnittliche Tagesleistung mit 8 bis 900 hk bewerthet, sehr gut übereinstimmt.

Andererseits stehen mit dieser Rechnung auch die Dimensionen der projectirten 4 Crackingkessel und der beiden für die Destillation der Rückstände mit überhitztem Wasserdampfe bestimmten Walzenkessel im Einklange, wie auch die Dimensionirung der projectirten 7 Reservoirs für die Aufsammlung des Petroleum-Rohdestillates als der so berechneten Betriebsgrösse entsprechend zu bezeichnen ist.

Denn, wie oben angeführt, beträgt der Fassungsraum eines Crackingkessels 18,9 cbm, somit für 4 Kessel = 75,6 cbm, was bei Annahme einer  $\frac{3}{4}$  Füllung, welche für diese Kessel sehr wohl zulässig ist, einen nutzbaren Fassungsraum von 56,7 cbm repräsentirt. Diesem Fassungsraume entspricht, bei einem mittleren specif. Gewichte von 0,9 der Rückstände, ein Quantum von rund 510 hk an Destillationsrückstand, welcher in den vier projectirten Kesseln für eine Operation untergebracht werden kann. Da nun in derlei Kesseln pro 24 Stunden leicht drei Operationen ausgeführt werden können, so wird mit dieser Anlage pro Tag ein Quantum von  $510 \times 3 = 1530$  hk an Rückständen aufgearbeitet werden können. Nun resultiren beim Abtriebe des Kerosins aus russischem Roh-Erdöl, wie unten noch weiter erörtert werden soll, zwischen 50 und 60 Proc. Destillationsrückstände, und berechnet sich sonach das bei der Verarbeitung von 2800 hk Rohöl pro Tag fallende Destillations-Rückstands-Quantum im Mittel zu 1540 hk, d. i. ein Quantum, welches der oben mit 1530 hk bewertheten Minimalleistungsfähigkeit der projectirten Crackingkessel-Anlage völlig entspricht, zumal wenn in Betracht gezogen wird, dass endlich auch die beiden für die Destillation der Rückstände mit überhitztem Wasserdampf bestimmten Walzenkessel mit einem Gesamtfassungsraume von zusammen 21,9 cbm vorhanden sind.

Dass auch die Dimensionirung der projectirten 7 Rohdestillat-Reservoirs der im Vorstehenden berechneten Betriebsgrösse angemessen ist, folgt bei Vergleich des Fassungsraumes dieser mit der für die oben berechnete Betriebsgrösse zu gewärtigenden Menge an Rohdestillat, welche im Durchschnitte 840 hk betragen wird, während die projectirten Reservoirs einen Fassungsraum von je 45,9 cbm repräsentiren, welcher, unter Annahme eines mittleren spec. Gewichtes von 0,821 für das

Rohdestillat, 2637,8 hk dieses Destillates zu bergen gestattet.

Wird sonach die Leistungsfähigkeit der projectirten Anlage für eine Verarbeitung von 2800 hk Rohöl pro Tag berechnet und wird, wie schon für die vorstehende Berechnung geschehen, die Verarbeitung von russischem Roh-Erdöl vorausgesetzt, so wäre, um über die aus diesem Betriebe zu gewärtigenden Einflüsse auf die Atmosphäre und das Wasser des Flusses eine klare Vorstellung zu bekommen, zunächst die Qualität des Rohmaterials selbst und weiters die der einzelnen, bei der projectirten Art der Verarbeitung resultirenden Producte, beziehungsweise die Quantität derselben, soweit diese für die zu beantwortende Frage von Belang ist, in's Auge zu fassen.

In dieser Richtung bedarf es zunächst einer Correctur der vorliegenden Betriebsbeschreibung. Diese gibt für das hier allein in Betracht gezogene russische Roh-Erdöl an Productausbeuten an 80 Proc. Leuchtpetroleum, 10 Proc. Schmieröl und 10 Proc. Koks und Verlust.

Diese Angabe entstammt einer auf kauasisches Öl vom spec. Gew. = 0,775 bezüglichen Mittheilung von Albrecht, welche indessen mit allen übrigen, späteren Angaben nicht im Einklange steht. So gibt Marvin für Rohöl von Balachany vom spec. Gew. 0,905 an Productausbeuten an: 4,5 Proc. Benzin, 28,4 Proc. Kerosin, 16,2 Proc. leichteres und 25,5 Proc. schweres Schmieröl, 15,3 Proc. Destillationsrückstände und 10 Proc. Verlust, und für ein Rohöl gleicher Provenienz vom spec. Gew. 0,910: 3,9 Proc. Benzin, 28,4 Proc. Kerosin, 15,3 Proc. leichtes und 28,2 schweres Schmieröl, 15 Proc. Rückstände und 9,1 Proc. Verlust. Für ein anderes südrussisches Öl gibt derselbe an: 4 Proc. Benzin und Gasolin, 27 Proc. Kerosin, 12 Proc. leichtes, 32 Proc. schweres Schmieröl, 14 Proc. Rückstände, 10 Proc. Verlust. Eine Angabe von Hirzel über Baku-Rohöl vom spec. Gew. 0,886 führt Ausbeuten an von: 26 Proc. gutes Petroleum, 10 Proc. schweres Petroleum, 12 Proc. Gasöl, 32 Proc. Schmieröl, 10 Proc. Rückstand und 10 Proc. Verlust. Engler, welcher eingehende Studien über die Petroleumindustrie in Baku gemacht hat, führt als Durchschnittswerthe, welche er aus zahlreichen Mittheilungen über Ausbeuteverhältnisse der südrussischen beziehungsweise kauasischen Raffinerien gezogen hat, Ausbeuten von 5 bis 7 Proc. Benzin und Gasolin, 27 bis 33 Proc. Kerosin I. (prima Brennöl), 5 bis 8 Proc. Kerosin II. (Solaröl) und 50 bis 60 Proc. ersten Destillationsrückständen, welche selbst wieder bei weiterer Destillation 21 bis 30 Proc. an Schmieröl liefern, so dass 29 bis 30 Proc. auf Endrückstand und Verlust entfallen.

Es wird somit, da die Angaben Engler's sich auf den Durchschnitt einer grösseren Zahl von Betriebsresultaten beziehen, die zugleich von verschiedenen Fabriken stammen, wohl diesen Werthen die grösste Wahrscheinlichkeit beizumessen sein und mit denselben gerechnet werden können.

Hierbei muss nun allerdings bemerkt werden, dass in Folge der, seit der Einführung der Verbrauchsabgabe für Petroleum in Österreich eröffneten Möglichkeit, die Differenz des Eingangszolles

des Rohöles gegenüber der Verbrauchsabgabe für raffiniertes Brennöl, den im Inlande arbeitenden Raffinerien zu Gute kommen zu lassen, sich die Praxis eingebürgert hat, dass speciell von russischen Handelsplätzen ein bereits raffiniertes Petroleum, welchem durch Zusatz einiger Procente Destillationsrückstand das Aussehen und die zollamtlich zugelassene Dichte eines Roherdöls ertheilt wurde, importirt wird, welches durch einen einfachen Destillationsprocess in Raffinat verwandelt werden kann und daher mehrfach in österreichisch-ungarischen Raffinerien verarbeitet wird. Solches als Kunst-Rohöl bezeichnetes Material, das circa 80 Proc. an Kerosin und gegen 20 Proc. an Destillationsrückständen liefert, würde, wenn es in der projectirten Betriebsanlage verarbeitet werden sollte, die Leistungsfähigkeit dieser Anlage anders bewerthen lassen, als dies unter Annahme der Verarbeitung von russischem Roh-Erdöl oben berechnet wurde. Es würde dann die mit den gegebenen Einrichtungen mögliche tägliche Verarbeitung an solchem Kunstrohöl sich, bei Annahme einer dann möglichen  $\frac{3}{4}$  Füllung der fünf Walzenkessel und bei Annahme eines einmaligen Abtriebes pro Tag und Kessel, zu 1560 hk pro Tag oder zu 468,000 hk pro Jahr (300 Arbeitstage gerechnet) berechnen, wobei eine tägliche Ausbeute von rund 1250 hk an Petroleumraffinat resultiren würde, die einer Jahresleistung von circa 374,400 hk an raffiniertem Leuchtpetroleum gleichkäme.

Da die projectirten Destillatreservoirs auch für eine solche Production genügend Fassungsraum bieten würden, so wäre die Verarbeitung solchen Rohmaterials in der in Frage stehenden Anlage sehr wohl durchführbar. Sofern jedoch kaum daran zu zweifeln ist, dass die Möglichkeit des Importes solcher Kunstrohöle, zu einem so niedrigen Zollsatz wie bisher, auf die Dauer nicht bestehen wird, so kann für die Beurtheilung des künftigen Betriebes mit diesem Rohmaterial nicht wohl gerechnet werden und wird es darum, sowie auch mit Rücksicht darauf, dass bei der Verarbeitung des natürlichen russischen Roh-Erdöls die aus dem Betriebe zu gewärtigenden Einflüsse nach Aussen sich im Allgemeinen ungünstiger gestalten, als dies bei Verarbeitung von Kunstrohöl der Fall wäre, gerechtfertigt sein, wenn für die folgenden Erörterungen von der Voraussetzung der Verarbeitung natürlichen Roh-Erdöls, als dem relativ ungünstigeren Falle, ausgegangen und demgemäss auch an den oben für dieses berechneten Produktionsziffern festgehalten wird.

In chemischer Beziehung ist das russische Roh-Erdöl wesentlich als ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe und zwar sowohl gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, als auch ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe, mit Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe, welche im hydrirten Zustande vorhanden sind, anzusehen. Ausser diesen Hauptbestandtheilen, von welchen namentlich die letztgenannten, speciell das Hexahydrobenzol, Hexahydrotoluol und Metaxylol u.s.w. in den südrussischen Rohölen etwa 80 Proc. ausmachen, finden sich auch in untergeordneten Mengen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, insbesondere Benzol, Toluol, Xylole, Cumole, Mesitylen, Durole, sowie Diäthyl- und Isoamylbenzol, dann



Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, endlich Spuren von Naphtalin, Anthracen (Thallen und Petrocen), neben welchen auch Phenanthren, Chrysen, Chrysocen und Pyren in den Destillatrückständen aufgefunden wurden, wobei es bisher unentschieden ist, ob dieselben als ursprünglich vorhanden, oder erst durch pyrogene Zersetzung aus anderen Kohlenwasserstoffen entstanden, anzusehen sind. Neben den verschiedenen Kohlenwasserstoffen der erwähnten Gruppen, u. z. zunächst jener der Formel  $C_6H_{12}$  bis hinauf zur Formel  $C_{15}H_{30}$  (Pentadennaphthen), dann jener der Formel  $C_2H_6$  bis hinauf zur Formel  $C_{15}H_{32}$  und darüber, jenen der Formel  $C_2H_4$  bis hinauf zur Formel  $C_{16}H_{32}$  (Ceten) und höher, endlich jenen der Formel  $C_3H_4$ , vielleicht auch Spuren von Camphenen ( $C_{10}H_{16}$ ), finden sich im russischen Roherdöl Spuren von sauerstoffhaltigen Verbindungen, Fettsäuren und Erdölsäure (Undeka- und Dodeka-Naphtensäure) etwa 0,2 Proc., und Phenole, dann Spuren von Stickstoff- und Schwefelverbindungen, endlich Spuren von Metallen. Dass, neben solchen zur Wesenheit des Erdöls gehörigen Stoffen, auch noch mehr weniger zufällige Gemengtheile, namentlich Sand und Erde, dann auch Wasser sich finden können, bedarf keiner besonderen Erwähnung.

Von den das russische Rohöl vornehmlich zusammensetzenden Kohlenwasserstoffen sind die kohlenstoffärmsten entweder an sich gasförmig oder doch sehr leicht flüchtig. Es sind speciell gasförmig das Äthan und das Äthylen, das Propan und das Propylen, das bei  $+1^\circ$  siedende Butan und das bei  $+3^\circ$  siedende Butylen, während der Siedepunkt der höheren Kohlenwasserstoffe von  $30$  bis  $350^\circ$  aufwärts bis über  $360^\circ$  reicht. Die Siedepunkte der Hexahydrobenzol-Kohlenwasserstoffe liegen zwischen  $69$  und  $248^\circ$ . Demgemäss gibt das Roh-Erdöl beim Erwärmen einen Antheil von Gasen, dann eine geringe Menge von leichtsiedender Flüssigkeit ab und beginnt bei etwa  $75^\circ$  zu sieden, worauf der Siedepunkt allmählich steigt. Der vom Beginne des Siedens bis etwa zur Erreichung des Siedepunktes von  $75^\circ$  sich verflüchtigende Antheil an Dämpfen lässt sich durch Abkühlung mit gewöhnlichen Kühlapparaten nicht oder nur unvollständig verdichten und besteht wesentlich aus Butylwasserstoff und Butylen (Cymogen) und Amylwasserstoff und Amylen (Rhigolen). Von  $75^\circ$  an beginnt die Verflüchtigung von Dämpfen höher siedender Kohlenwasserstoffe, welche sich mit gewöhnlichen Kühlapparaten, unter Anwendung von Kühlwasser gewöhnlicher Temperatur, verdichten lassen und deren Condensationsproduct die als Petroleumbenzin, Petroleumäther, Ligroin, Gasolin u. s. w. bezeichneten Destillate liefert, die durch Erhitzen des Roherdöls bis zur Temperatur von etwa  $150^\circ$  abgetrieben werden.

Bei dem gewöhnlichen Betriebe der Destillation des Erdöls, durch directes Erhitzen in Destillirkesseln über freiem Feuer, resultiren etwa  $\frac{3}{4}$  des Volumens des Rohöles an gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Gasen überhaupt, und etwa 2 Vol. an durch gewöhnliche Wasserkühlung nicht condensirbaren Dämpfen, während von den bis  $150^\circ$  übergehenden condensirbaren Antheilen, die gewöhnlich unter dem Namen Leuchtöle (Benzin und Gasolin) zusammengefasst werden, bei russischem Roherdöl

5 bis 7 Proc. gewonnen werden. Bei  $150^\circ$  beginnt die Destillation des als Kerosin (Brenn- oder Leuchtpetroleum) bezeichneten Gemenges höherer Kohlenwasserstoffe, das bis zur Steigerung des Siedepunktes bis etwa  $270^\circ$  als solches gesammelt wird. Man erhält, wie bereits oben angeführt, zwischen 27 und 33 Proc. vom Rohölgewichte an diesem Destillat, welches durch einfache Wasserkühlung verdichtet wird. Zumeist wird schon während dieser Phase des Destillationsprocesses die Verflüchtigung des Kerosins durch Einführung von gespanntem Wasserdampf unterstützt und resultirt sonach ein Destillat, das ein Gemenge des Öles mit dem condensirten Wasser ist, das vor der Sammlung des Destillates in den Reserven vom Petroleum geschieden werden muss. Nach der Erreichung des Siedepunktes von  $270^\circ$  erhitzt man das Rohöl, gewöhnlich in denselben Kesseln noch weiter, bis gegen  $300^\circ$  unter gleichzeitiger Einführung von Wasserdampf, wobei noch ein 5 bis 8 Proc. betragendes Quantum von gleichfalls noch als Brennöl verwendbarem Kerosin II (Solaröl) erhalten werden kann, das nach der Scheidung von dem mitgeführten Condensationswasser zumeist besonders aufgesammelt und gewöhnlich durch Vermischen mit Benzin und Gasolin zur Herstellung eines Secunda-Brennpetroleums verwendet wird. Der nun im Destillirkessel verbleibende etwa 50 bis 60 (im Mittel 55) Proc. vom Rohölgewichte betragende Destillationsrückstand, dessen Temperatur bis  $300^\circ$  beträgt, wird aus diesem in Reservoirs abgelassen, um sodann weiter in die Rückstandskessel (Crackingkessel) übertragen, um hier durch weiteres Erhitzen unter gleichzeitiger Einleitung von gespanntem Dampf auf Schmieröle verarbeitet zu werden, wobei im Vorlaufe noch ein Antheil von hochsiedendem Kerosin (Solaröl) resultirt. Die Ausbeute an dem aus den Rückständen so gewonnenen weiteren, sehr hoch siedenden Destillate beträgt, wie schon oben erwähnt, im Mittel etwa 46 Proc. vom Rückstandsgewichte oder 25,5 Proc. vom Gewichte des Roherdöls.

Die Kühlung des Destillates erfolgt theils durch die Luft, theils durch Wasser, doch ist nicht die ganze Menge der aus dem Destillirkessel austretenden Dämpfe condensirbar, da bei der Überhitzung stets eine theilweise Zersetzung des Rückstandes unter Bildung von Gasen und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen erfolgt, deren Menge 2 bis 3 Proc. vom Rückstandsgewichte zu betragen pflegt. Die hiebei auftretenden pyrogenen Kohlenwasserstoffe gehören zumeist der Reihe des Äthylens und Acetylens an und zeichnen sich durch einen specifischen Geruch aus.

Der nun in den Destillirkesseln verbleibende, etwa 50 Proc. des ursprünglichen Rückstandes oder 27,5 Proc. des verarbeiteten Roherdöls betragende Theer bildet entweder das Nebenproduct des Destillationsprocesses oder wird selbst noch weiter unter Anwendung überhitzten Wasserdampfes zur Gewinnung von Paraffinöl destillirt, beziehungsweise auch über directem Feuer bis zur Verkoksung abgetrieben.

[Fortsetzung folgt.]