

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 2.

## Notizen

### von der Pariser Weltausstellung.

Von

G. Lunge.

[Fortsetzung v. S. 4.]

#### VII. Seife, Kerzen, fette Öle u. dgl.

Wir kommen nun zu einer der grossartigsten entwickelten der chemischen Industrien, und muss ich nur bedauern, dass es mir unmöglich ist, derselben hier volle Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, da sie von einer eigenen Section des Preisgerichts behandelt wurde, deren Specialbericht erst weit später erscheinen kann. Wenn auch gerade diese Fabrikationen mehr oder weniger in allen Industriestaaten, zum Theil sogar bei sonst sehr primitiven Nationen entwickelt sind, so darf man doch hier mit mehr Berechtigung als irgend sonst in der Klasse 45 von einer „industrie française“ sprechen; denn zweifelsohne ist es die wissenschaftliche Thätigkeit eines Chevreul, sowie das technische Geschick eines de Milly und anderer Franzosen, welche hier bahnbrechend gewirkt haben, und stehen auch hier noch die französischen Fabriken dieses Faches in quantitativer wie in qualitativer Beziehung auf der ersten Höhe.

Die prachtvollen Ausstellungen der grossen Marseiller Seifenfabriken, sowie die von vielen derselben dem Preisgerichte eingereichten, höchst elegant ausgestatteten Beschreibungen haben mir doch keine wesentliche Neuigkeit gezeigt, auf die ich hier hinweisen könnte, ausser dass die grössten Fabriken sich jetzt mechanischer Hilfsmittel bedienen. Die meisten derselben betonen, dass die marmorirte Seife (Savon bleu oder marbré) immer mehr durch die reinere weisse Seife verdrängt wird; die erstere ist ja in der That ursprünglich nur durch unvollkommene Fabrikationsweise entstanden. Die weisse Seife wird aus Olivenöl oder besonders aus dem billigeren Palmkernöl (huile de palmiste) gemacht und zeichnet sich durch sehr starke Schaumbildung aus, während die marmorirte Seife, die man nicht aus festen Fetten machen

kann, sehr wenig schäumt. Die grössten Marseiller Fabriken verwenden noch immer die Rohsoda des Leblanc-Verfahrens, wie sie aus den Schmelzöfen kommt, also mit nur etwa 38 Proc. löslichen Bestandtheilen, welche, grob gemahlen, mit zerfallenem fetten Kalk gemischt und methodisch ausgelaugt wird, wobei man gleich eine für die Seifensiederei passende Lauge erhält. Dieses Verfahren mag billig sein, wo Sodafabriken in unmittelbarer Nähe sind, und die relativ viel höheren Transportkosten der Rohsoda gegenüber der  $2\frac{1}{2}$  bis 4mal gehaltreicheren calcinirten Soda oder Ätznatron nicht in Betracht kommen; aber man hört nichts davon, was der Seifenfabrikant mit dem Auslaugungsrückstand macht, welcher dem Leblanc-Sodafabrikanten so viele und oft nur zu begründete Klagen zuzieht, und man muss befürchten, dass auch der erstere auf die Länge solchen Klagen nicht entgegen kann. Seitdem man durch das Chance'sche Verfahren (vgl. im Abschnitt I<sup>1)</sup>) in den Stand gesetzt ist, den Schwefel und Kalk aus dem Sodarückstand zu regeneriren, erscheint die directe Anwendung der Rohsoda in der Seifenfabrikation noch weniger rationell als früher. — Übrigens wird statt mit Wasser anfangs mit der salzigen Unterlauge von früheren Suden ausgelaugt, was für die Seifensiederei speciell taugliche Laugen ergibt; zuerst nämlich bekommt man „salzige Lauge“ von 26 bis 28° B., dann aber bei Anwendung von reinem Wasser eine wenig salzige Lauge von reinerem Ätznatron, von 15 bis 10° und herab bis 6° Stärke.

Bei dem überwiegenden Ansehen, welches die Marseiller Seifenfabrikation geniesst, und welches sich vor allem auch auf die (in England und Deutschland keineswegs ebenso cultivirte) Reinheit des Fabrikats und dessen Freisein von „Füllung“ u. dgl. erstreckt, scheint es doch von Interesse zu sein, das jetzige Verfahren einer der grössten dortigen Fabriken von weisser Seife, derjenigen von Charles Morel, mit einer Jahresproduction von 12 Mill. Kilogr., nach der dem Preisgericht eingereichten Beschreibung hier genauer zu erläutern, obwohl der

<sup>1)</sup> D. Z. 1889 S. 631.

Fachmann wohl kaum viel Neues daraus erfahren wird.

Die erste Operation ist das Vorsieden, wozu man in 20 Kesseln von 3,25 m Durchmesser und 3,50 m Tiefe kaustische Lauge (wie oben erwähnt aus Rohsoda erhalten) von 10 bis 15° B. einbringt, Palmkernöl und Erdnussöl zusetzt und auf 100° erhitzt, bis die Öle und die Lauge sich vollkommen mit einander vereinigt haben, wobei theilweise Verseifung stattfindet. Diese Operation dauert 30 bis 40 Stunden. Nun wird ausgesalzen, indem man eine stark kochsalzhaltige Ätzlauge von 26 bis 27° B. hineingießt und bis zu vollständiger Mischung umrührt. Hierbei geht der Verseifungsprocess mit Hilfe des Ätznatrons weiter. Man lässt dann absetzen und zieht die unter der Seife angesammelte Unterlauge vermittels über dem Boden der Kessel angebrachter Hähne in einen Behälter ab, aus dem sie später wieder auf die Auslauebottiche für das Gemenge von Rohsoda und Kalk gepumpt wird. Das Aussalzen der Seife wird mit einer zweiten Portion salzhaltiger Ätzlauge von 27° B. wiederholt, zwei Stunden lang gekocht, die Unterlauge wieder abgelassen und so fort, bis der Teig consistent genug geworden ist. Nun folgt das eigentliche Sieden, um die Verseifung des Fettes durch das Alkali zu beendigen. Man setzt dabei Öl in gewissen Verhältnissen zu, abwechselnd mit salziger Ätzlauge von 28°, und fährt damit bis zur vollständigen Sättigung fort. Man gibt dann noch 4 oder 5 Zusätze derselben Lauge und darauf das „Fette“, d. i. den Rückstand eines früheren Sudes, welcher Lauge und Fettsubstanzen enthält; eine oder zwei letzte Zusätze von Lauge beendigen den Sud. Dies ist der Fall, wenn die abgezogene Unterlauge eine Dichte von 30 bis 32° B. hat und die Seife, noch lauwarm mit den Fingern ausgepresst, harte, trockene und zerreibliche Schuppen bildet. Nun folgt das „Schleifen“ (liquidation), welches alle nicht verseiften Substanzen am Boden des Kessels niederschlagen soll. Man beginnt dies mit verdünnter kaustischer Lauge, „eau forte“ von 12 bis 14° B., welche von den vorher mit salzigem Wasser behandelten Auslauebottichen durch Behandlung mit frischem Wasser stammt. Hiermit kocht man 4 bis 5 Stunden, lässt die Unterlauge ab, bringt wieder zum Kochen und besprengt mit reinem Wasser, um alle nicht verseiften Stoffe auf den Boden des Kessels niederzuschlagen. Diese Stoffe nennt man eben „das Fette“ (le gras); man lässt es in besondere Behälter laufen, wo es sich beim Erkalten von

der darin enthaltenen Lauge trennt; letztere lässt man ablaufen, bringt das inzwischen erstarrte „Fette“ in einem besonderen Kessel zum Kochen, wobei sich die Verunreinigungen noch abscheiden, und bringt das Reine in einen der Sudkessel zurück. — Die wie oben von fremden Stoffen befreite Seife lässt man 30 bis 40 Stunden abruhen, schäumt ab und bringt sie nun in die „mises“ (Füllkästen, Formen), was meist durch Ausschöpfen mit Handarbeit, bei Charles Morel aber auf mechanischem Wege durch Pumpen geschieht. Es sind dies im Boden eingelassene rechteckige Behälter, deren Boden mit feinem Sande und darüber mit Strohpapier bedeckt ist. Wenn die Seife darin beinahe erstarrt ist, wird sie mit Holzstöpseln gestampft, um die Kuchen zu ebenen und Luftblasen auszutreiben.

Nach vollständigem Erstarren wird die Seife zerschnitten, was meist noch auf ziemlich mühsamem Wege durch Handarbeit geschieht, während man bei Morel hierzu eine (im Original beschriebene) Maschine verwendet. Die in Formen zu pressende Seife wird in Stücke von passender Grösse zerschnitten, die man 24 Stunden lang in einer mit Dampf geheizten Trockenröhre trocknen lässt, wobei sich eine äussere Kruste bildet, welche hart genug ist, um die Pressformen nicht zu verschmieren und einen guten Eindruck anzunehmen. Die aus Bronze gemachten Formen haben einen festen Boden, vier sich auseinander legende Seiten und einen durch Dampfkraft eingepressten Deckel und bringen auf allen sechs Flächen des Stückes die Firma und Fabrikmarke an.

Zur Gewinnung des Glycerins wird bei Charles Morel die ausgenutzte Unterlauge in Linsenapparaten nach Chenaillier's System concentrirt. Jeder derselben besitzt neun mit Dampf geheizte Linsen aus Eisenblech mit inwendigen Löffeln zur Auffangung und Entleerung des Condensationswassers. Dieses System dreht sich in einem offenen Eisenblechkasten, in welchem sich die Unterlauge befindet und so eingedampft wird. Der Wasserdampf geht in die Luft, das Glycerin bleibt in dem Blechkasten und das Salz legt sich an die Linsen an, wird aber immer wieder abgekratzt und fällt auf den Boden des Kastens.

Aus dieser Beschreibung einer der allfortgeschrittensten Marseiller Seifenfabriken scheint hervorzugehen, dass man daselbst eigentlich in ganz empirischer, um nicht zu sagen roher, Weise arbeitet. Die Laugen werden nur mit dem Aräometer untersucht; aber daraus kann man natürlich nicht er-

fahren, wie viel Kochsalz, Glaubersalz, Ätznatron, Natriumcarbonat und Schwefelnatrium sie enthalten, während doch die relativen Mengen dieser Körper sich bei jeder Operation ändern müssen. Wenn dennoch die Marseiller Seife einen Weltruf hat und verdient, so kann das nur daher rühren, dass der Mangel an aller genaueren analytisch-chemischen Überwachung des Processes durch die seit vielen Generationen erworbene Routine des Seifensieders ersetzt wird. Die Leuchte der Wissenschaft hat hier noch kaum hineingezündet und es ist dies auch sehr schwer, weil die Seifensieder den (auch nur ausnahmsweise neben ihnen in den Fabriken zu findenden) Chemikern fast allenthalben mit grossem Misstrauen und Eifersucht begegnen, dieselben nicht zu genaueren Beobachtungen zulassen und sie oft geradezu irre führen. Ähnliche Zustände haben auch in vielen anderen chemischen Fabrikationen früher bestanden, sind aber meist nun Sachen der Vergangenheit, und auch die Seifensiederei wird und muss dereinst eine nach wissenschaftlichen Grundsätzen betriebene Fabrikation werden.

Die Seifenfabrikation anderer Länder, die in Paris reichlich genug vertreten war, gibt mir zu keinen Bemerkungen Veranlassung. Die wahrhaft colossale Reclame der englischen Seifenfabriken lässt es nur Wunder nehmen, dass sie die riesigen Summen dafür bezahlen können, und doch notorisch reine, gute und verhältnissmässig billige Waare liefern. Ueber die Darstellungsmethoden dieser englischen Seifen, sowie derjenigen anderer Länder bin ich nicht in der Lage, Mittheilungen machen zu können. Parfümirte Seife, wie Parfümerien überhaupt, gehörten nicht der Klasse 45 an.

Ein ganz kürzlich (am 9. April 1889) genommenes Patent von Ad. Seigle-Goujon zu Lyon will die ganze Seifenfabrikation ausserordentlich beschleunigen und verbessern durch Zerstäuben der Laugen inmitten der Fette vermittels Injectoren mit Anwendung von Dampf, Luft, Kohlensäure u. dgl. Dasselbe Verfahren soll in der Stearinfabrikation eine augenblickliche Zersetzung der Fette mit Dampf von 8 bis 9 Atm., also bei nur 170 bis 180°, bewirken und soll weiterhin die Destillation von fetten Säuren, Theer, Petroleum u. dgl. ausserordentlich befördern. Es ist möglich, dass dieses Verfahren sich für gewisse Fälle bewährt, aber aus der dem Preisgericht eingereichten Beschreibung ist es nicht recht ersichtlich, in wiefern diese „Zerstäubung“ sich von dem längst bekannten Einblasen von Dampf, comprimierter Luft u. dgl. behufs

Umrühren einer Mischung unterscheidet. Es ist ja möglich, dass sein Apparat die Flüssigkeiten selbst besser zerstäubt als früher, aber ob dem so ist, kann man nicht beurtheilen.

Über die Fabrikation von fetten Ölen hatte ich wenig Gelegenheit, in Paris Notizen zu sammeln. Bloss Reclamen der Aussteller zu wiederholen, hätte keinen Zweck. Mehrere der Aussteller zeigen „consistente Maschinenöle“, welche allerdings seit einer Reihe von Jahren sich den flüssigen Schmierölen für viele Zwecke überlegen gezeigt haben. Man erreicht die Umwandlung flüssiger in consistente Schmieröle auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Zusatz von Seife, Quecksilbersalzen, Talk u. s. w., oder durch Beimischung fester Fette thierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ursprungs. Die „Graisserie Lion“ von Degrémont-Samadon zu Le Cateau (Nord) besteht aus folgenden Stoffen. Gereinigter galizischer Ozokerit vom Schmelzpunkt 62° wird durch ein besonderes Verfahren auf den Schmelzpunkt 80 bis 90° gebracht und damit 30 bis 40 Proc. neutralisirtes Olivenöl gemischt. Hierzu kommen verschiedene Zusätze, am besten schweres kaukasisches Mineralöl vom spec. Gew. 0,925 oder selbst 0,930 und Ochsenklauenöl. Für billigere Sorten ersetzt man das Olivenöl durch Rüböl oder Erdnussöl. Zusatz von Harzschmiere ist zu verwerfen.

Die Stearinfabrikation ist ja noch mehr als die Seifenfabrikation eine „französische Industrie“, insofern als sie in der That zum grössten Theile eine Frucht der Arbeit französischer Gelehrten und Techniker ist. Dass sie in Paris glänzend vertreten war, ist selbstverständlich, in erster Linie durch die Firma A. de Milly in Plaine St. Denis, früher an der Etoile, der ersten (im Jahre 1831) gegründeten Stearinfabrik der Welt. Diese Fabrik hatte früher die Kalkverseifung in allen ihren Stadien in vorzüglichster Weise ausgebildet und war darin zur Musterfabrik für die meisten anderen Länder geworden. Folgende sehr wichtige Verbesserungen sind in dieser Fabrik seit 1876 eingeführt worden. Bei der Destillation der Fettsäuren wird in die Vorlage ein Strahl kalten Wassers unter hohem Druck eingeführt; dadurch werden die Dämpfe aus der Retorte schneller fortgerissen und zugleich sofort condensirt, so dass man jetzt mit einer Blase in 24 Stunden 7000 bis 8000 k weisse Fettsäuren erhält, die man sofort in die hydraulischen

Pressen gehen lassen kann. Sehr wichtig ist der Ersatz der bekannten warmen Pressen mit hohlen Platten, welche sehr schwer sind, sich leicht verstopfen und sehr dicke, kostspielige Presstücher brauchen, durch ein anderes System: cannelirte Platten aus vollem Stahlblech von 15 mm Querschnitt mit leichten, dünnen Haartüchern, von denen eine Presse 55 statt 28 hohler Platten, oder 54 Presskuchen statt 27 solcher bei den hohlen Platten aufnimmt. Die Heizung geschieht durch eine gelochte Dampfschlange unterhalb der Platten; die ganze Presse ist durch hölzerne Laden an den Seiten und eine Woldecke von oben in eine Heizkammer verwandelt, welche durch den direct hineinströmenden Dampf, der sich dabei condensirt, gleichförmig erhitzt wird. Man erhält damit in 12 Stunden mit Leichtigkeit 2000 bis 2500 k Stearinsäure von bester Beschaffenheit, also doppelt so viel, als von einer Presse mit Hohlplatten, während sie nur die Hälfte von der letzteren kostet, sich nicht verschmiert und fast gar keine Reparaturkosten verursacht.

Endlich ist bei de Milly das Problem der wässrigen Verseifung jetzt vollständig gelöst worden. Die neuen Autoclaven arbeiten bei 15 At. Druck, d. i. bei 200°; die fortwährende Bewegung ihres Inhaltes (Wasser und Fettkörper) wird durch einen Strom hochgespannten Dampfes bewirkt, der, nachdem er die Stoffe erhitzt und untereinander gerührt hat, an der Spitze des Autoclaven in ein Spiralrohr austritt, dessen Condensationswasser durch einen selbstwirkenden Entleerer fortgeschafft wird. Diese Spirale befindet sich in einem mit Glycerinwasser gefüllten Behälter und concentrirt die Flüssigkeit auf den im Handel erforderlichen Grad von 28° oder 30° B. Der im Autoclav arbeitende Dampf wird also hier noch voll ausgenutzt, und zugleich wird durch seine Condensation immer wieder neuer Dampf aus dem Kessel angezogen. So wird also ohne mechanische Vorrichtungen ein fortwährendes Durchrühren des Wassers und der Fettkörper bewirkt. Das vom Dampfkessel zum Autoclav führende Rohr ist mit einem Druckregulator versehen, und da der Dampfkessel selbstthätig auf constantem Niveau gespeist wird, so hält sich der Druck im Autoclav gleichförmig auf 15 At. So ist die wässrige Verseifung zu einer sicheren und regelmässigen Operation geworden, die gleich von vornherein fertiges Glycerin und Fettsäuren in einem sofort für die Presse oder Destillation tauglichen Zustande liefert.

Die Stéarinerie Française zu Plaine Saint-Denis ist durch Verschmelzung von

6 Einzelfabriken gebildet worden, wovon diejenige von Petit frères schon früher die wichtige Entdeckung gemacht und allgemein eingeführt hatte, dass man durch passende Mischung der beiden amorphen Stearinsäuren aus dem argentinischen Talg und dem Palmöl vollkommen krystallinische, leicht pressbare Fettsäuren erhält. Von neueren Verbesserungen hat obige Gesellschaft folgende eingeführt:

1. Gewinnung der in der Ölsäure aufgelöst enthaltenen Stearinsäure. Um einen guten, für das Warmpressen brauchbaren Presskuchen beim Kaltpressen zu erhalten, darf man nachweislich nicht unter 18° gehen. Bei dieser Temperatur aber hält die Ölsäure noch 15 Proc. Stearinsäure aufgelöst, die vom Seifenfabrikanten nur als Ölsäure bezahlt werden, was einen Verlust von mindestens 7 bis 8 Frcs. für 100 k macht. Um diese Stearinsäure zu gewinnen, hat man Abkühlung in Kellern oder durch Kältemaschinen versucht, aber ersteres ist zu unsicher und letzteres bei der gewöhnlichen Ausführung zu theuer; auch kann man das Gemisch von erstarrter Stearinsäure und Ölsäure kaum trennen. Ganz anders verhält es sich bei dem neuen Apparate von Petit frères, einem ringförmigen, rotirenden Kühler, an dessen Oberfläche die auffliessende Ölsäure in dünner Schicht augenblicklich abgekühlt wird, so dass Stearinsäure auskrystallisirt. Das kalte Gemenge wird continuirlich abgekratzt und direct einer Filterpresse übergeben. In Holland sind schon 20 solche Abkühlungsapparate für dünne Schichten in Anwendung, welche mit einem stündlichen Gesamtverbrauche von 300 k Eis mehr leisten, als die früheren Apparate mit 10000 k Eis.

2. Die Zersetzung der mit 2 Proc. Kalk bei Hochdruck erhaltenen Seife durch Schwefelsäure wird jetzt nicht mehr durch eine am Boden des Gefässes liegende Dampfschlange, die sehr unregelmässig wirkt, sondern durch einen sinnreich construirten Hebe- und Mischapparat bewirkt, der in einer Stunde so viel leistet, wie der alte in vier Stunden, also nur  $\frac{1}{4}$  so viel Dampf braucht. Ebenso wird auch bei der Schwefelsäureverseifung durch Verbesserung des Mischapparates grosser Vortheil gewonnen.

3. Die Destillation der Fettsäuren durch überhitzten Wasserdampf ist dadurch sehr verbessert worden, dass man in der Blase ein centrales Rohr anbringt, in welches der Dampf eintritt, sich mit den Fettsäuren innig mengt und deren Verdampfung nur in diesem kleinen, aber von aussen sich immer wieder füllenden Raum bewirkt. Man

erhält dadurch mit sehr geringem Dampfverbrauch und in der Hälfte der Zeit gegenüber dem früheren Verfahren ganz harte und viel weissere Fettsäuren.

4. Die grosse Menge des heissen Kühlwassers, welches vorher kalkfrei gemacht werden muss und daher einigen Werth hat, wird dadurch wiedergewonnen, dass man es in einer Art Gradirwerk aus 30 oder mehr gelochten Becken, eines über dem anderen, als Regen heruntertropfen und sich so durch Verdampfung abkühlen lässt. Ein solcher Apparat von 12 Beckentonnen, in welchem das Wasser 60 Sekunden braucht, um bis unten hin zu gelangen, kühlt stündlich 6 cbm kochendes Wasser noch unter die Lufttemperatur ab.

Wenn auch die eben erwähnten Verbesserungen nicht so ungemein wichtig wie diejenigen der Fabrik A. de Milly sind, so zeigen sie doch mit diesen zusammen, dass die französische Stearinfabrikation in den letzten Jahren keineswegs auf ihren Lorbeeren ausgeruht, vielmehr mächtige Fortschritte gemacht hat. Sie dürfte nach meiner Ansicht unter allen chemischen Industrien diejenige sein, auf welche die Franzosen am meisten stolz sein können.

Von nicht-französischen Stearinfabriken sei hier nur die weltbekannte Price's Patent Candle Company erwähnt, wohl die grösste Kerzenfabrik und Paraffinraffinerie in der Welt. Aus dieser Fabrik, deren Besitzer G. F. Wilson, ging 1842 und 1843 das Verfahren der Schwefelsäureverseifung und dasjenige der Destillation der Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf hervor; dies ermöglichte wiederum die Fabrikation von weissem, geruchlosem Stearin aus ordinären Fetten, Thran, Fettabfällen aller Art und vor Allem aus Palmöl, von welchem im Jahre 1871 50000 t nach England importirt wurden. Anfangs brauchte man 33 Proc. Schwefelsäure, kam aber allmählich auf 4 bis 3,5 Proc. herunter. 1855 wurde von Wilson die Reinigung des Glycerins durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf entdeckt, was zuerst die Fabrikation von reinem Glycerin ermöglichte. Alles dies waren ja epochemachende Neuerungen; seitdem jedoch sind keine einschneidenden Erfindungen mehr dort gemacht worden, und die Firma ragt nur durch die Grossartigkeit ihrer Production hervor: jährlich 7000 t Paraffinkerzen, 3000 t Stearinkerzen und 6000 t Nachtlichte, Seife, Öle und verschiedene Producte.

### VIII. Mineralöle, Paraffin.

Die Anzahl der Aussteller aus diesem Gebiete war nur gering, aber sie repräsentirten zum Theil sehr grosse Industrien. A. Deutsch & ses fils in Paris hatten aus einem riesigen Ölbehälter ein Panorama gemacht, welches die kaukasische und amerikanische Petroleumgewinnung durch Bild und grossentheils durch wirkliche Werkzeuge veranschaulichte. Auch andere Aussteller brachten Producte aus den beiden erwähnten Hauptproductionsländern in verschiedenen Stadien der Verarbeitung, und auch Galizien war durch drei Petroleumdestillationen und eine Ceresinfabrik vertreten. Von französischen Ausstellern nenne ich, ausser dem grössten Deutsch, noch E. Boulfroy & Cie., die Soc. an. des huiles minérales de Colombes zu Paris und Desmarais frères zu Paris.

Über die Gewinnung des Erdöls zu Baku und die Verarbeitung desselben zu Leucht- und Schmieröl, sowie über die Verwendung der Rückstände durch Zerstäubung zur Heizung von Dampfkesseln u. dgl. ist in den letzten Jahren eine äusserst umfangreiche Literatur entstanden, in welcher die Arbeiten von B. Redwood (J. Chem. Ind. 1885 S. 70) und C. Engler (Fischer's Jahresb. f. 1886, 1887, 1888) den ersten Rang einnehmen. Es ist ganz unnöthig, an dieser Stelle nochmals über das kaukasische Erdöl zu berichten. Neues könnte ich kaum hinzufügen.

Die Société anonyme des huiles minérales de Colombes verarbeitet amerikanisches Erdöl in einer von der amerikanischen Methode etwas abweichenden Art, die ich deshalb hier beschreiben will, nämlich: A) durch Destillation; B) durch Raffinirung. Die Destillation erfolgt in schmiedeeisernen Kesseln von 60 bis 110 cbm Inhalt, versehen mit einem in das Öl tauchenden Thermometer durch directe Feuerung. Sie ergibt: 1. Rohessenz (23 Proc. vom Gewicht), d. h. alles was bis zum spec. Gew. 0,745 bei 15° herüberkommt. 2. Erstes Destillat (39 Proc.), vom spec. Gew. 0,745 bis 0,813. 3. Zweites Destillat (20 Proc.), über 0,813 hinaus. Die Temperatur steigt jetzt schon gegen 360°, und es findet schon eine Dissociation der Öle unter Bildung von leichten, entzündlichen Ölen statt, so dass das spec. Gew. nicht mehr steigt. Man feuert fort, bis nur 4. 17 Proc. Rückstand bleibt; Verlust 2 Proc. Diese Rückstände werden bei 300° in Wärmekessel abgelassen, auf dieser Temperatur erhalten und dann in die „black-

pots“ abgelassen, d. h. gusseiserne Retorten von 12 bis 14 cbm Inhalt, welche durch fortwährende Speisung aus den Wärmekesseln auf constantem Niveau erhalten werden. Hier geht bei der hohen Temperatur eine starke Zersetzung vor sich, und es bilden sich aus den schweren Rückständen 1. 71 Proc. von deren Gewicht an „zweitem Destillat“, das man zu dem oben erwähnten gleich benannten Product gibt und 2. 9 Proc. schwere schmierige Öle und Harze, die zum Rohpetroleum zurückgehen. 3. 10 Proc. Koks, den man zum Heizen der Kessel oder zu Elektrizitätszwecken benutzt. 4. 10 Proc. Verlust, wesentlich durch Bildung von leicht entzündlichen sehr flüchtigen Ölen und Gasen. Bei jeder Operation im black-pot verarbeitet man 20 t Rückstände, herkommend von 119 t Rohpetroleum. Die erwähnten Producte kommen nun in die Raffinerie und werden wie folgt behandelt. Die Rohessenz wird mit 66gräd. Schwefelsäure und Ätznatron gewaschen und dann bei 140° mit Dampf rectificirt; sie liefert: 1. rectificirte Essenz, d. h. alle bis zum spec. Gew. 0,740 (Temp. 130°) übergehenden Theile, bestehend aus Gasolin (0,650), Benzoline (0,680, 0,700, 0,710, 0,720, 0,730), Flechwasser u. s. w.; 2. Rückstände, die zum „Leuchtöl“ gehen. Dieses enthält ausserdem das „erste Destillat“ und „zweite Destillat“ der Rohöldestillation, nachdem man aus diesen 7 bis 8 Proc. Leichtöle durch Dampf abgeblasen hat; die drei erwähnten Bestandtheile werden in passender Weise gemischt, mit 66gräd. Schwefelsäure und Soda gewaschen und filtrirt. — Die gasförmigen Producte sämtlicher Operationen werden möglichst abgekühlt, durch Behandlung mit fettem Öle des grössten Theiles ihrer flüssigen Kohlenwasserstoffe beraubt (die man natürlich durch Destillation gewinnt) und dann zur Beleuchtung und Heizung verwendet. Im Ganzen ergibt 100 Rohpetroleum: 18,56 Th. Gasolin, Benzolin, Reinessenz u. dgl., 2,43 Th. Essenzen aus dem Leuchtöl, 70 Th. Leuchtöl, 1,87 Th. Schweröl, 1,70 Th. Koks. — Am Schlusse der Erhitzung der Rückstände in den „black-pots“ bilden sich gelbe Dämpfe, bei deren Condensation man hellgelbes „Petrocen“ vom Schmelzpunkt 180° erhalten kann, eine sublimirbare, bis jetzt noch wenig untersuchte Substanz. Aus den Rückständen von der ersten Destillation in den grossen Kesseln, die sehr reich an Vaseline sind, kann man eine ausgezeichnete Wagenschmiere machen.

Im Übrigen machen die gegenwärtigen Einfuhrzölle die Raffinirung von Rohpetro-

leum amerikanischer und kaukasischer Provenienz in Frankreich selbst fast unmöglich, und haben daher die französischen Häuser in den Ursprungsländern eigene Fabriken angelegt, die mit zu den ersten ihrer Art zählen.

Die Firma Lancelot frères & Cie. in Paris stellt unter dem Namen Petreolin eine vaselinartige Substanz aus, welche durch längeres Erhitzen von Petroleum-Destillationsrückständen bei 80° (zur Entfernung aller leichten Öle) und darauf folgende längere, bis 10 Tage dauernde Behandlung mit fein gepulvertem Thon erhalten werden<sup>1)</sup>. (Die Reinigung von Paraffin durch Thonmehl ist schon von Vehrighs, Dingl. 270 S. 182, ausführlich beschrieben worden.) Man erhält dadurch eine Stufenleiter von braunen, gelben und ganz weissen Producten, von etwas grösserer Consistenz als Vaseline. Das reine Product gibt keinerlei Öl beim Kneten ab, ist vollkommen neutral, geruchlos und geschmacklos und soll den deutschen und österreichischen Vaselinen angeblich sehr überlegen sein. Es schmilzt bei 35°, siedet bei 300°, destillirt ohne Rückstand, aber unter theilweiser Zersetzung; spec. Gew. bei 50° etwa 0,840; vor Licht geschützt aufzubewahren, da die längere Wirkung der Sonnenstrahlen einen Petroleumgeruch entwickelt. Seine Verwendung geschieht hauptsächlich in der Therapie und zum Ausziehen der Wohlgerüche aus Blumen (statt fetten Ölen).

G. Raeymackers & Cie. in Schaerbeek (Belgien), welche täglich 12000 t Mineralöle destilliren, thun dies theils mit Benutzung des Vacuums, theils umgekehrt unter Druck je nach dem Zwecke. Diese Firma führte dem Preisgericht eine Erfindung vor, welche, wenn sie sich bewähren sollte, von ausserordentlich grosser Wichtigkeit werden könnte, nämlich „lösliches und verseifbares Mineralöl“ und „weiche Mineralseife“. Mineralöl wird durch einen Oxydationsprocess derart verändert, dass das Product in Alkalien löslich wird und damit eine wirkliche Seife bildet, welche alle Vorzüge der Oleinseife theilen und nur halbsoviel kosten soll. Da zur Zeit des Besuches der Jury (Anfang Juli) von dem Erfinder die Patente dafür erst angemeldet, aber noch nicht ertheilt waren, so konnten begreiflicherweise damals keine näheren An-

<sup>1)</sup> Diese mir mündlich gegebenen Aufklärungen weichen durchaus von den in der gedruckten Brochüre der Firma gegebenen Andeutungen ab, worin nicht von Thon, sondern von Knochenkohle die Rede ist und schliesslich eine Extraction mit Äther folgt. Vermuthlich verhält sich die Sache in Wirklichkeit noch anders.

gaben über diese Erfindung erhalten werden; noch weniger war es natürlich möglich, deren wirklichen Werth zu prüfen und muss es daher bei dieser Hinweisung bleiben. Auf eine im December an obige Firma gerichtete Anfrage bekam ich die Antwort, dass noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden seien, und dass man mir später genauere Mittheilungen darüber machen werde.

#### Nachtrag zu No. I (Kochsalz).

Auf S. 569 (1889) habe ich der Gewinnung von Salz durch Einschnelden mittels Wasserstrahlen Erwähnung gethan, welches von der Gesellschaft Daguin & Cie. auf ihrer Saline St. Nicolas im Jahre 1861 eingeführt worden war, aber am 31. October 1873 den Zusammensturz des ganzen Baues herbeiführte. In der mir vorliegenden Schrift wird nicht direct behauptet, dass dieses System dort ursprünglich erfunden worden sei, sondern nur gesagt, dass es die Bewunderung der Beobachter erregt habe, und dass die meisten fremden Ingenieure zu seiner Besichtigung nach dem Salzwerk St. Nicolas gekommen seien. Aus gefälligen Mittheilungen von Herrn Dr. Focke in Aschersleben erfahre ich nun, dass die erwähnte Methode, welche man in den deutschen Bergwerken „Schlitzen“ nennt, schon vor 1856 zu Wilhelmsglück in Württemberg angewendet und in diesem Jahre in Stassfurt eingeführt worden sei, wo es bis 1861 allgemein im Betrieb gewesen sei. Dann (also gerade zur Zeit seiner Einführung in dem Salzwerk von Daguin & Cie.) habe man es aufgegeben, weil die in dem dortigen Steinsalz vorkommenden Anhydritschnüre zur Durchbrechung unverhältnissmässig viel Wasser erforderten. — Es wäre ja möglich, dass das „Schlitzen“ mit Wasser in reinem Steinsalz weniger gefährlich als in dem unreineren zu St. Nicolas ist, und darf ich mir überhaupt in bergmännischen Angelegenheiten kein Urtheil zumesen. Ich möchte aber doch darauf hindeuten, dass zu St. Nicolas der Einsturz des Baues erst nach 12jährigem Betrieb erfolgte, und dass es demnach vielleicht doch ein Glück ist, dass man das „Schlitzen“ in Stassfurt nach 4 oder 5jährigem Betriebe aufgegeben hat.

## Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Rohphosphaten.

Von

A. Stutzer.

(Mittheilung aus der landw. Versuchsstation in Bonn.)

Die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Rohphosphaten wird in neuerer Zeit sehr häufig verlangt und stimmen die diesbezüglichen, in verschiedenen Laboratorien vorgenommenen Analysen in der Regel nicht überein. Die Ursache dieser Differenzen liegt daran, dass sehr verschiedene, zum Theil unrichtige Methoden angewendet werden.

Meist verfährt man zunächst in der Weise, dass eine abgemessene Menge der Phosphatlösung durch Beigabe von Ammoniak alkalisch, dann durch Essigsäure sauer gemacht wird. Wäscht man den in Essigsäure nicht löslichen Niederschlag aus, so geht bekanntlich ein Theil der Phosphorsäure, welche mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden war, ins Filtrat über, und ein basisches Eisen-Thonerde-Phosphat bleibt zurück. Um diesen Übelstand theilweise zu vermeiden, ist vorgeschlagen, den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen, die Flüssigkeit nun mit Phosphorsalz und Ammoniak zu versetzen, schliesslich durch Essigsäure sauer zu machen, den Niederschlag zu sammeln, ihn auszuwaschen, zu glühen, zu wägen und die Hälfte des Glührückstandes als Eisenoxyd + Thonerde in Anrechnung zu bringen. Nach meiner Ansicht ist bei diesem Verfahren die Möglichkeit einer Bildung von basischem Eisen-Thonerde-Phosphat keineswegs ausgeschlossen, der Niederschlag kann durch Kalksalze (z. B. von Fluorcalcium herrührend) verunreinigt sein, und das Verfahren, die Hälfte des Glührückstandes als aus Eisenoxyd + Thonerde bestehend anzunehmen, dürfte bei der Verschiedenheit der Molekulargewichte beider Verbindungen einen Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit kaum machen können.

E. Glaser (d. Z. 1889 S. 636) glaubt eine bessere Methode empfehlen zu sollen, indem derselbe die Substanz in Salzsäure + Salpetersäure löst, der Lösung Schwefelsäure und soviel Alkohol hinzufügt, dass die Calcium- und Magnesium-Verbindungen ausgeschieden werden. Aus einem bestimmten Theil der Flüssigkeit verdunstet Glaser den Alkohol, fällt durch Zusatz von Ammoniak sämmtliches Eisenoxyd + Thonerde als Phosphate,