

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein.

Bericht über die 7. ord. Sitzung u. Generalversammlung vom 5. Dec. 1894 im Krupp'schen Beamten-Casino zu Essen. Anwesend 20 Mitglieder, 2 Gäste. Vorsitzender Dr. F. Salomon — Schriftführer Dr. W. Borchers.

Die programmässig vorgenommenen Vorstandersatzwahlen für die ausscheidenden Vorstandsmitglieder: Director A. Hofmann-Schalke u. Dr. W. Borchers ergeben die Wahl des Herrn Dr. W. Borchers zum stellvertretenden Vorsitzenden u. des Herrn Dr. G. Hausdorff zum Schriftführer.

Herr Bergingenieur Cremer-Essen schliesst hieran seine Erklärungen und Demonstrationen des Roth'schen flammlosen Zündverfahrens.

Schliesslich sprach Herr Dr. Weber-Essen über die Gewinnung und Verarbeitung der Seide unter Vorzeigung zahlreicher Proben.

Berichte über die interessanten Mittheilungen und Vorfürhungen der Herren Cremer und Weber sind in Aussicht gestellt. Herr Bergingenieur Cremer hat sich erboten, Sprengversuche auf der Versuchsstrecke der Zeche Consolidation vorzuführen.

Als ordentliches Mitglied meldete sich Herr Dr. Liebrich-Gelsenkirchen.

An die Sitzung schloss sich eine längere Nachsitzung.

Hamburger Bezirksverein.

In der am 23. Jan. 1895 gemeinschaftlich mit dem Chemikerverein abgehaltenen Sitzung demonstrierte **A. Retter** 200 g-Waagen aus der Werkstatt für Präcisionswaagen von Paul Bunge in Hamburg (Inh. Th. Herzberg), mit Ablesung durch optische Vergrösserung.

Ein grosser Theil der analytischen Chemiker legt Werth auf schnellschwingende Waagen zum Wägen auf Zehntel-mg, wobei mit dem Reiter die mg ausgewogen, alsdann die Zehntel-mg am Ausschlag des Zeigers direct abgelesen werden können. Die nöthige Constanz der Empfindlichkeit (bei allen Belastungen muss 1^o des Ausschlages immer demselben Gewichtswerth entsprechen) ist thatsächlich bei den schnellschwingenden Waagen mit tiefliegendem Schwerpunkt des Balkens vorhanden. Da das Auge aber nicht genügend scharf die kleinen Scalentheile abzulesen vermag, ist eine optische Vergrösserung nöthig und zwar in möglichst einfacher Weise, weil eine complicirte Form, z. B. Combination von Fernrohr, Reflexionsprisma und Spiegel (Abbe'sches Collimationsfernrohr u. dgl.) die Waagen erheblich vertheuern würde. Vielmehr genügt eine Vergrösserung durch Linse oder Mikroskop oder Hohlspiegel. Wird die Einrichtung aber so getroffen, dass während der ganzen Dauer der Wägung die Scala durch das optische Glas zu betrachten ist, so tritt schliesslich bei vielen Wägungen hinter einander Ermüdung der Augen ein. Bunge

ordnet deshalb jetzt die Waagen so an, dass beim Wägen bis zum mg die Hauptscale mit blossen Auge beobachtet und nur zuletzt der Ausschlag für die Zehntel-mg an einer kleinen Scala durch das optische Glas festgestellt wird.

Bei der Linsenwaage (Schwingungsdauer bei 100 g Belastung nur 9 Secunden) ist die Hauptscale in Grade getheilt, von denen 2 1 mg entsprechen. Diese Hauptscale ist in ihrer oberen Hälfte rechts und links vom Ruhepunkt auf etwa 6 mm Länge in kleinere Theile (0,2 mm) getheilt, welche mittels einer innerhalb des Gehäuses befindlichen, im Momente des Gebrauches durch eine Zugstange dicht vor die kleine Scala zu rückenden Linse 5fach vergrössert erscheinen. 1 Grad der kleinen Scala = 0,1 mg. Die cg und mg werden bei dieser Waage mit einem 50-mg-Reiter (0-Punkt des in 100 Theile gekerbten Balkens am linken Ende) gewogen, so dass die Gewichte unter deg überflüssig sind.

Die Fadenkreuz-Mikroskop-Waage enthält die kleine Scala am Zeiger selbst, mit diesem schwingend, 40 mm oberhalb der Zeigerspitze. Auf diese in Zehntel mm getheilte Scala richtet sich ein in der Vorderwand des Gehäuses angebrachtes, 10mal vergrösserndes und verstellbares Fadenkreuzmikroskop. Man beobachtet durch dasselbe zur Feststellung der Zehntel-mg die Umkehrpunkte des schwingenden 0-Punktes der Scala links und rechts. Das Mikroskop behindert in keiner Weise die Beobachtung der Hauptscale an der Zeigerspitze. 1^o der Hauptscale = 1 mg, 1^o der kleinen Scala = $\frac{1}{10}$ mg. Durch eine einfache Vorrichtung, Verlegung des Balkenschwerpunktes, lässt sich diese analytische Waage in eine physikalische mit 10fach höherer Empfindlichkeit verwandeln. In diesem Falle wiegt man mit einem 5-mg-Reiter, erhält die Zehntel-mg am Ausschlag der Zeigerspitze, die Hundertel-mg im Mikroskop. Die physikalische Waage schwingt bei 100 g Belastung 16 bis 18 Secunden, die analytische 8 bis 9 Secunden. Mit dieser geringen Schwingungsdauer ist wohl die Grenze erreicht, da bei noch rascherem Schwingen die Bestimmung der Umkehrpunkte kaum mehr möglich ist. — Vortragender machte noch auf eine neue zweckmässige Form des Zeigers, der dreikantig gestanzt ist, aufmerksam, welche im Gegensatz zu der bisherigen runden Form das störende Vibriren des Zeigers bei plötzlicher Arretirung u. s. w. verhindert, sowie auf die Vorzüge der vorgeführten Waageschalen aus Bergkrystall.

Dr. Behrend berichtet zunächst die im Anschluss an den Vortrag des Herrn Dr. Glinzer „über das Auerlicht“ gemachte Bemerkung über die Druckverhältnisse der Harburger Gasleitung. Wenn auch zu Beginn der dortigen Neuanlage ein Druck von 75 mm gegeben werden musste, so ist schon seit zwei Jahren der Maximaldruck von 40 bis 45 mm nicht überschritten worden, ein Druck, der sich für das Auer'sche

Glühlicht als normaler gezeigt hat. Etwaige Klagen dürften daher durch fehlerhafte Installation, zu enge Hausleitungen resp. zu kleine Gasmesser hervorgerufen sein. Jedenfalls ist es geboten, die Auerbrenner den localen Verhältnissen entsprechend zu justiren. Im Anschluss daran spricht Dr. Behrend über die Carburirung des Leuchtgases. Der hohe Preis der Cannelkohlen, die durch dieselben hervorgerufene Verschlechterung des Koks und Theers hat einen Ersatz nothwendig gemacht, welcher durch die Einführung hoch kohlenstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe in das Steinkohlengas zu erreichen ist. Von den verschiedenen Methoden dürfte die der directen Carburirung durch Beladen mit Dämpfen flüchtiger Kohlenwasserstoffe mit die empfehlenswerthe sein und auch im Verhältniss zur Erhöhung der Leuchtkraft die geringsten Kosten verursachen. Die verschiedenen in England in Anwendung befindlichen Systeme schildernd, geht der Referent auf die auch in Deutschland mit Erfolg eingeführten Einrichtungen ein. Die Arbeiten Dr. Bunte's stellten die Anwendung des Rohbenzols als am geeignetsten heraus; H. Ries bestätigte dieses durch praktische Versuche. Auf der Versammlung der Gas- und Wasserfachmänner in Karlsruhe Juni 1894 berichtete Dr. Schilling über die in München eingeführte Anlage, die sich praktisch vollständig bewährt hat. In scrubberähnlichen Apparaten wird dem Gase Benzol zugeführt, welches auf 30 bis 40° erwärmt ist; 4 g Benzol für 1 cbm Gas erhöhen die Leuchtkraft um 1 Hefnerlicht. Die durch die Cannelkohle hervorgerufene Verschlechterung des Koks und des Theers fällt weg, auch wird der Schwefelgehalt verringert und die Reinigung dadurch erleichtert.

Hierauf sprach Herr Dr. Glinzer in Ergänzung seiner früheren Mittheilungen über die Arbeiten des Jenaer Glastechnischen Laboratoriums (d. Z. 1894, S. 743) zunächst über die interessante Ableitung des „thermischen Widerstandscoefficienten“

$$F = \frac{P \cdot \sqrt{z}}{E \cdot \alpha \cdot \sqrt{s \cdot c}},$$

eines Ausdrucks, dessen Grösse einen Maassstab abgibt für den Widerstand, den ein Glas von bestimmter Zusammensetzung bei plötzlicher Abkühlung zu leisten vermag. Eine ähnliche Untersuchung für plötzliche Erhitzung bietet weniger Interesse, da wegen der ungleich höheren Festigkeit des Glases gegen Zerdrückung die Gefahr einer dadurch hervorgerufenen Zertrümmerung weit geringer ist. Die Grössen, von denen obiger Ausdruck F abhängig ist, sind die Zerreissungsfestigkeit P k pro qmm, die Wärmeleitungsfähigkeit z, der Elasticitätsmodul E k pro qmm, der (lineare) Ausdehnungscoefficient α , die spezifische Wärme c und das spezifische Gewicht s; letztere beiden von nebensächlichem Einfluss. Und zwar ist der Widerstand um so grösser, d. h. es werden um so stärkere Temperaturabstürze vertragen, je grösser die Zugfestigkeit ist (da beim Zerspringen die äusserste Schicht sich von der nächsten inneren trennen muss) und je grösser z ist, d. h. je besser das Glas die Wärme ableitet, ferner je kleiner E, d. h. je leichter das Glas Formverände-

rungen zugänglich ist, und je geringer der Ausdehnungscoefficient, d. h. um je weniger die zum Abspringen geneigte Schicht sich bei der Abkühlung zusammenzieht. Die für die Berechnung von F nöthigen Werthe brauchen nicht alle für jedes Glas experimentell ermittelt zu werden, vielmehr lassen sich die fehlenden nach neueren Arbeiten mehrerer Forscher (P und E: Winkelmann und Schott, Ann. d. Phys. und Chem. 1894; α : Schott, Gewerb. 1892; z: Paalhorn, Dissert. 1894; c: Winkelmann Wiedem., Ann. 1893) aus der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Glases berechnen. Aus den für eine Reihe von Gläsern bekannter Zusammensetzung experimentell ermittelten Werthen, z. B. des Leitungsvermögens α lässt sich unter Berücksichtigung des procentischen Antheils der einzelnen Componenten für jede der letzteren ein gewisser Werth berechnen, welcher ihren specifischen Antheil an dem ganzen Leitungsvermögen kennzeichnet. Durch Anwendung dieser Werthe auf neue Gläser von bestimmter Zusammensetzung ergibt sich dann auf dem Wege der Rechnung a priori das Leitungsvermögen α für dasselbe und dieses stimmt hinreichend genau mit dem thatsächlich vorhandenen überein. In solcher Weise sind für 20 Jenaer Gläser nach den theils experimentell, theils rechnerisch festgestellten Werthen von P, z u. s. w. die Werthe des thermischen Widerstandscoefficienten berechnet und dann soweit möglich d. h. soweit sich die bei Aufstellung von F gemachten Voraussetzungen realisiren lassen, durch Versuche mit diesen Gläsern controlirt worden. Den höchsten Werth von $\frac{1}{3} F = 4,84$ zeigte nach der Berechnung das Baryt-Borosilicatglas 121 III, während das Minimum von 1,17 dem schwersten Bleisilicatglas S. 57 zukam (vgl. die Tabelle a. a. O. S. 474). Indem nun allseitig polirte Würfel von 2 bez. 1 cm Kante auf constante Temperatur erwärmt und plötzlich in kaltes Wasser eingetaucht wurden, bestimmte man die höchste Temperaturdifferenz, welche sie vertragen, ohne zu springen. Solche variirten bei den grösseren Würfeln zwischen 53° und 111°, bei den kleineren zwischen 62° und 148° (in Bestätigung der bekannten Thatsache, dass Gläser um so besser Abschreckungen vertragen, je dünner sie sind), und die Resultate stimmten dem Sinne nach mit den berechneten Werthen von F überein, so dass also z. B. die geringste der gerade noch vertragenen Temperaturabnahmen dem Glas S. 57 zukam. Wie sehr das Verhalten bei plötzlicher Erhitzung davon abweicht, zeigte der weitere Versuch, dass der Würfel aus schwerstem Bleisilicatglas von 15° in siedendes Glycerin und danach sogar von 15° in ein Zinnbad von 480° gebracht wurden, ohne zu springen. — Eine praktische Frucht dieser Arbeiten dürfen wir wohl in den Lampencylindern erblicken, welche seit Kurzem in Jena hergestellt werden, und über welche man in Dingler, 8. März 1895 nach dem holländischen Gasjournal einen eingehenden Bericht findet. Danach hat das Berühren des auf dem Auerbrenner heiss gewordenen „Goldstempelcylinders“ mit einem kalten Eisenstabe in der heissesten Zone, Blasen von kalter, ja auf 2 Atm. comprimierter Luft dagegen, das Aufsetzen des von kaltem Wasser triefenden Cylinders auf den Brenner und sofortiges Anzünden

desselben, das Bespritzen des erhitzten Glases mit kaltem Wasser mittels Pinsel, alle diese Proben haben von den 11 nebeneinander stehenden Sorten nur die Jenaer Goldstempelcylinder, und diese zu mehrfach wiederholten Malen unversehrt ausgehalten. Ferner wurden die vom Brenner heiss abgenommenen Gläser in kaltes Wasser, schnell und langsam, untergetaucht. Auch als man Brenner in schiefer Lage (sogar bis unter 80° zur Lothrechten!) functioniren liess und die Cylinder dabei jedesmal mit kaltem Wasser reichlich bespritzte, blieben die Jenaer Gläser bis auf einen Grünstempelcylinder gut. Die Versuche wurden wiederholt mit Glühkörpern, die seitlich mit einem grossen Riss bez. einer kleinen Öffnung versehen waren, um den Widerstand gegen eine Stichflamme, bekanntlich den gefährlichsten Angriff, zu erproben. Der Bericht resumirt sich dahin, dass wir hier ohne Zweifel vor einem sehr schätzenswerthen, neuen Erzeugniss der Glasindustrie stehen. — Eine Erprobung derselben Gläser bei normalem Gebrauch hat ferner jüngst in grossem Maassstabe seitens einer grossen Magdeburger Druckerei stattgefunden, deren Auerbrenner, 500 an der Zahl, mit dem Goldstempelcylinder versehen und einer 7 Wochen (im Ganzen 138 000 Brennstunden) dauernden Beobachtung unterworfen wurden. Dabei wurden (nach Schilling's Gasjournal?) innerhalb der Versuchsdauer unbrauchbar, so dass sie durch neue ersetzt werden mussten: 7. Es zeigten am Rand Sprünge, ohne indessen unbrauchbar zu werden: 18. Glühkörper wurden durch Sprünge der Cylinder zerstört: 4. Beim Vergleich dieser Ergebnisse mit den im vorigen Jahre in Berlin mit gewöhnlichen und mit Jenaer Grünstempelcylindern erhaltenen Resultaten ergibt sich, wenn die letzteren auf gleiche Brennzeit reducirt werden, dass von den gewöhnlichen 196, von den Grünstempelcylindern 30 gegen 7 Goldstempelcylinder unbrauchbar wurden. — Während letztere ferner auch gegen schwächere Stichflammen noch vollkommen sicher sind, versagen sie doch, wenn eine scharfe Stichflamme dauernd auf einen Punkt wirkt, ein Angriff, dem wohl kaum irgend ein Glasfluss gewachsen sein wird.

Hiernach führte der Vortragende einige instructive Versuche von Schott vor, so den früher (a. a. O. S. 745) angegebenen Versuch mit der Glaslamelle, welche in etwas gebogenem Zustande beim Auffallen eines kleinen Achatstückchens sofort bricht, ferner die Zertrümmerung der an einer Stelle des Halses zum Glühen gebrachten Glathräne nur bis zu dieser Stelle, woraus die Auslösung der inneren Spannungen durch das Glühen und langsame Abkühlen erwiesen wird. Alsdann berichtete der Vortragende über einige neuere Beiträge zu der Frage, welche Rolle der Thonerde im Glase zuzuschreiben ist. Während bekanntlich wie überhaupt, so auch in den Mineralien die Natur der Al_2O_3 — man braucht nur einerseits an den Spinell u. a., andererseits an die Feldspathe u. s. w., sowie an Korund, Bauxit u. a. zu denken — eine sehr wechselnde ist, scheint dieselbe nach Arbeiten von Schott und von Frank in den Glasflüssen entschieden in der Rolle einer Säure aufzutreten. Zunächst stellte Dr. Schott (Gewerbefleiss 1888) fest, dass die für

die Bearbeitung des Glases vor der Lampe verhängnissvolle Eigenschaft des Matt- und Rauhwerdens durch einen, wenn auch geringen Gehalt an Al_2O_3 (schon 2 bis 3 Proc.) gehoben wird. Dass das in den Hütten des Thüringer Waldes angefertigte Glas alle Bearbeitung so vorzüglich verträgt, wird dort allgemein in der Benutzung des besonders geeigneten Sandes von Martinsroda zugeschrieben: in der That hat sich bei Anwendung anderer Quarzsande, besonders der reinen aus der Mark Brandenburg, das Übel stets eingestellt. Eine Analyse jenes Sandes, dessen Ocularinspektion Theilchen von Thon und halbzersetztem Feldspath erkennen liess und ihn als Zersetzungsproduct der dortigen porphyrtartigen Gesteine charakterisirte, ergab nun Folgendes: SiO_2 91,38, Al_2O_3 3,66, Fe_2O_3 0,47; CaO 0,31, MgO Spur, K_2O 2,99, Na_2O 0,50 [Summa 99,31]. Ein damit hergestelltes Glas zeigte folgendes Bild: SiO_2 67,74, Al_2O_3 3,00, Fe_2O_3 0,42, CaO 7,38, MgO 0,26, Mn_2O_3 0,52, K_2O 3,38, Na_2O 16,01, As_2O_3 0,24 (Summa 98,95), wobei der charakteristische Thonerdegehalt offenbar durch Succurs aus dem thonigen Schmelzgefäss noch relativ erhöht auftritt. Schott prüfte nun die Sache auf synthetischem Wege, indem er reinen Quarzsand theils ohne, theils mit einem ähnlichen Zusatz von Thonerde zur Schmelzung verschiedener Gläser anwandte. Während die letzteren die Bearbeitung vor der Lampe bequem gestatteten, machten erstere grosse Schwierigkeiten, wie denn auch im Grossen ein Zusatz von Feldspath oder reiner Thonerde sofort die Verarbeitungsfähigkeit herbeiführte. Da nun das Mattwerden des gewöhnlichen Glases (vom Krystallglas ist hierbei keine Rede) höchst wahrscheinlich auf einer Verflüchtigung von Alkali in den äussersten Schichten beruht, so muss die Einwirkung der Thonerde in der Bindung des Alkali bestehen und somit die Thonerde dabei als Säure auftreten. Ebenso wurde bei mehreren Schmelzungen, welche bei hohem Gehalt an alkalischen Erden zum Entglasen neigten, diese Eigenschaft durch Al_2O_3 -Zusatz gehoben. Zu gleichem Resultat kommt Dr. Frank (Gewerbefleiss 1888), zunächst aus den Analysen von Flaschengläsern, welche sich bei nachweislich langer und energischer Einwirkung von Flüssigkeiten als vollkommen haltbar und resistent erprobt hatten.

	I	II	III	IV	V
SiO_2 .	60,40	56,71	57,34	57,37	56,66
Al_2O_3 .	8,12	9,73	10,53	10,60	10,25
Fe_2O_3 .	1,20	1,38	1,30	2,25	1,25
MnO .	Spur	Spur	Spur	Spur	7,55
CaO .	23,48	24,32	24,37	23,87	13,94
MgO .	1,10	0,54	1,52	0,43	Spur
Na_2O .	5,70	7,32	4,94	5,43	10,35

100,00 [Na_2O aus der Differenz]

I. Grüne Champagnerfl.; mechanisch und chemisch höchste Anforderungen.

II. u. III. Burgunder und Pauillac, lange Jahre auf Lager gewesen.

IV. Vichy grand grille, mit viel CO_2 und Bicarbonaten.

V. Braune Rheinweinfl. Siemens'sches Glas.

Das Verhältniss der Basen (Kalk, Magnesia, Natron, Manganoxydul) zur Kieselsäure stellt sich darnach wie folgt:

I	II	III	IV	V
1:1,85	1:1,67	1:1,72	1:1,82	1:1,80

Für haltbare Gläser wird aber erfahrungsgemäss das Verhältniss 1:3, also ein Trisilicat gefordert, während hier, abgesehen von der Thonerde, noch nicht ein Bisilicat erreicht ist. Noch weit ungünstiger wurde die Sache, wenn man die Thonerde mit zu den Basen schlagen wollte. Daher wird man denselben auch hier die Natur einer Säure vindiciren müssen. Weiter bestätigte Frank die praktische Erfahrung, dass Glasgemenge mit viel Al_2O_3 einen bedeutenden Kalkzusatz (oder wie bei V statt CaO auch MnO) erfordern, um blank zu schmelzen, durch folgende Versuche. Er stellte Glasflüsse mit Benutzung von verwittertem Porphyr her und erhielt dabei zwei Schichten: Über der Hauptmasse, welche ein blankes Glas mit 63,28 SiO_2 , 1,16 Al_2O_3 , 14,86 CaO , 5,24 MnO , 11,82 Alkalien u. s. w. lagerte sich eine undurchsichtige lavaartige Masse mit 61,35 SiO_2 , 5,07 Al_2O_3 , 14,53 CaO , 4,40 MnO , 10,85 Alkalien u. s. w. Letztere ergab dann beim nochmaligen Schmelzen mit einem erhöhten Kalkzusatz ebenfalls ein blankes und gleichmässig geschmolzenes Glas.

Gl.

In der Sitzung vom 5. Febr. sprach Dr. L. Weinstein

Über Kerzenfabrikation.

„In unserer schnelllebigem patentsüchtigen Zeit, in der sich Erfindungen und sog. Erfindungen hastvoll aufeinander folgen, verlohnt es sich der Mühe, von Zeit zu Zeit einen Rückblick zu thun und Umschau zu halten, auf welchen Bahnen sich eine Industrie zu ihrer heutigen Höhe aufgeschwungen hat. Häufig wird man bei solchen Untersuchungen die Freude haben zu erfahren, dass so manche grosse Neuerfindung, die von Erfindergrossen zweiten und dritten Ranges als einzige Rettung der bedrängten Industrie hingestellt wird, doch nur warme Nachempfindung aus vergangener Zeit ist. Anderentheils hat der Historiker aber auch die Freude, den Entwicklungsgang des grundlegenden Gedankens einer Fabrikation, der schon bei ihrem Entstehen deutlich ausgesprochen ist, verfolgen zu können und zu sehen, wie die verschiedensten Mittel mehr oder wenig glücklich zur Erreichung dieses Zieles angewandt sind.

Wenn ich Ihnen nun einige sehr alte und bekannte Dinge mit hier vorbringe, so muss ich im Voraus um Ihre Nachsicht bitten, es stehen ja eine Menge Dinge im Muspratt und im Schädler, die ich aber nicht erst daraufhin angesehen habe, es kann mir daher passiren, dass auch etwas unterläuft, was darin steht.

Den Anstoss zur Entwicklung unserer Fabrikation gab die im Jahre 1811 erschienene Arbeit Chevreuil's: *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, in welcher zuerst die Constituenten der Fette einer Classification unterzogen worden; wir wurden bekannt gemacht mit der Reihe der Fettsäuren, denselben, die wir heute noch kennen,

nur dass die Margarinsäure von der Palmitinsäure ersetzt worden ist; dass bei den damaligen Hilfsmitteln der Analyse von dem grossen Forscher ein Kohlenstoffatom zu viel in die Formel eingestellt worden ist, darf uns nicht Wunder nehmen. Es wird heute noch darin gesündigt. Auf die Zusammensetzung der Fette will ich nicht weiter eingehen, das finden Sie ja alles im Benedikt, dort finden Sie ja auch in den meisten Fällen, in welchem Verhältniss die drei Constituenten, die unter dem Gattungsnamen Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure an der Zusammensetzung der Fette theilhaftig sind.

Die technische Wichtigkeit der gemachten Beobachtungen blieb dem Forscher auch nicht lange verborgen, und bereits im Jahre 1825 versuchten Gay Lussac und Chevreuil, sich die Früchte der Arbeit durch ein Patent zu sichern. Dies Schriftstück ist zu interessant, um es übergehen zu können. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit ihres Patents von der Laboratoriumsarbeit und erstaunt über die Kindlichkeit der Ansichten, Experimente, die im Laboratorium Erfolge erzielen, ohne Weiteres in der grossen Praxis anwenden zu wollen, während andererseits Ideen, die erst spätere Zeiten verwirklichen sollten, bereits angedeutet sind.

Niemand, sagen sie in ihrer Patentschrift, habe bisher durch Alkalien oder Säuren verseifte Fette zu Beleuchtungszwecken verwandt. Wir wollen unser Patent auf diese Anwendung erstreckt sehen, d. h. wir wollen uns das ausschliessliche Recht bewahren, zu Beleuchtungszwecken feste oder flüssige Fettsäuren herzustellen, welche man aus Fetten, Talg, Butter und Ölen durch Verseifung mit Potasche, Soda oder anderen Basen, durch Säuren oder sonstige Mittel erhält. Wir beabsichtigen, die verseiften Fettkörper entweder als solche oder mit anderen unverseiften, als da sind Wachs, Walrath, anzuwenden. Die verseiften flüssigen Fettkörper, welche wir nicht zur Beleuchtung anwendbar erachten, werden in Seife verwandelt werden.

Wir verseifen die zur Beleuchtung oder die als Seifen zur Verwendung bestimmten Fettkörper sowohl bei der gewöhnlichen Kochtemperatur als auch bei höherer mit der Spannung mehrerer Atmosphären. Wir erkannten, dass die in letzter Weise ausgeführte Verseifung viele Vorzüge vor der bei gewöhnlichem Atmosphärendruck stattfindenden voraus hat.

Ist die Verseifung mit der geringst möglichen Alkalimenge ausgeführt, so trennen wir Stearin- und Margarinsäure von der öligen Säure durch folgende Prozesse.

1. Wir lösen mit Wasser die durch Verseifen erhaltene Masse, das Wasser löst das Oleat mit Ausschluss des grösseren Theils der Stearin- und Margarinsäure auf, die als basische Salze zurückbleiben; die letzteren werden durch Salz oder eine andere Säure zersetzt.

2. Zersetzen wir sogleich die Seifenmasse durch Salzsäure und behandeln die Fettmasse theils kalte, theils heisse Pressung, die Ölsäure läuft ab und lässt die festen Säuren zurück, oder durch Alkohol, welcher vorzugsweise Ölsäure bei etwas erhöhter Temperatur auflöst.

Oder aber wir behandeln die Seife der Reihenfolge nach mit kaltem Alkohol, der meist Ölsäuresalz auflöst, dann mit heissem Alkohol, der alle Fettsäuresalze auflöst. Während der Abkühlung krystallisiren die Salze der festen Fettsäuren aus, während die Oleate in Lösung bleiben.

Die Praxis hat später weder die Verseifung mit Alkalien noch die Alkoholbehandlung angenommen, nachdem im Kalk ein viel besseres Mittel gefunden wurde, die Verseifung auszuführen. Der Kalk, der sich viel inniger mit der Fettmasse in Berührung bringen lässt, vermag in viel kürzerer Zeit die Arbeit auszuführen und liefert für die Nachbehandlung viel bequemere Massen.

Die Versuche, auf obige Angaben eine Fabrication zu begründen, blieben erfolglos; erst als im Jahr 1833 Hr. v. Milly mit praktischem Verständniss die Sache in die Hand nahm, die Hauptagentien Kalk und Schwefelsäure einführte, nahm die Fabrication schnell einen ungeahnten Aufschwung; bald entstanden sowohl in Frankreich als auch in anderen Ländern Fabriken. Die Fortschritte dieser Industrie knüpften sich an den Namen Milly's und des Ingenieurs Leon Droux. Das Bestreben, die Menge der nöthigen Chemikalien herabzusetzen, fand bereits im Jahre 1834 in einem neuen, Milly und Motard ertheilten Patente seinen Ausdruck; dieselben verwenden bereits einen geschlossenen Agitator und die Temperatur von $126^{\circ} = 4 \text{ At.}$ Man vervollkommnete diese Apparate, setzte die Kalkmenge stetig herab, erhöhte den Druck, bis man schliesslich zu dem heutigen Apparate gelangte, der mit reinem Wasser arbeitet und nun allgemein angewandt wird.

Während die Industrie in dieser Richtung stets fortschritt, fehlte es nicht an Versuchen, anstatt des Kalkes andere Basen oder auch Säuren zur Spaltung der Fette anzuwenden. Ich kann mich mit einer einfachen Aufzählung begnügen.

Die freiwillige Zersetzung der Fette, die stattfindet, falls die Fettkörper in feiner Vertheilung auf organischen Substraten, wie in gemahlene Ölsamen sich befinden, hat praktisch keine Verwendung finden können, ebensowenig die Anwendung von heisser Luft.

Die Verwendung der Alkalien ward verschiedentlich ohne Erfolg versucht, ebenso scheiterten die Versuche, die Thatsache auszunutzen, dass ungenügende Alkalienmengen zunächst die festen Fette spalteten und die Oleate unangegriffen lassen, wie es Bancroft 1846 in Liverpool versuchte. Später feierte diese Erfindung in einem deutschen Reichspatente ihre Auferstehung.

In der Absicht, zu werthvolleren Nebenproducten zu gelangen, wurde vorgeschlagen, Thonerde anzuwenden, um so die Schwefelsäure als Thonerdesulfat abzuführen. Praktisch wurde dieser Vorschlag nicht ausgeführt.

Auch die Versuche, die Operation der Verseifung abzukürzen durch Verwendung von trockenem, gepulvertem Kalk oder Kalkhydrat, das bei einer gegen 220° liegenden Temperatur mit dem geschmolzenen Fett verrührt wurde, konnten praktische Bedeutung nicht mehr erlangen, nachdem die Versuche Milly's, die Anwendung des Kalks auf ein Minimum zu beschränken, von Erfolg gekrönt waren. Bereits 1855 konnte er durch

Pelouse der französischen Academie Mittheilung machen, dass es ihm gelungen sei, die nöthige Kalkmenge auf 2 Proc. herabzudrücken; der zu dieser Verseifung dienende Apparat, von L. Droux construiert, befindet sich noch in vielen Fabriken als Andenken aufbewahrt, obwohl derselbe kaum noch angewandt wird.

Nachdem bewiesen war, dass reines Wasser bei 17 At. die Spaltung technisch genügend vollkommen ausführt, sollte man nicht wieder rückschrittliche Versuche machen, irgend welche Basen in die Autoclaven einzuführen. Der Nutzen ist problematisch und der angerichtete Schaden gross. Man soll, um zu einem reinen Glycerin zu gelangen, am besten destillirtes Wasser verwenden, weil alle Verunreinigungen sich nachher im Glycerin wiederfinden.

Während so auf einer Seite die Kalkverseifung immer mehr vervollkommenet wurde, nutzte man andererseits die bereits von Chevreuil erkannte Thatsache aus, dass concentrirte Schwefelsäure ebenfalls im Stande ist, die Fette zu spalten und Bildung von Fettschwefelsäuren und Glycerinschwefelsäure wurde dann auch bald in der verschiedensten Form praktisch angewandt. Man fing an, 30 Proc. vom Gewichte der Fette an Schwefelsäure zu verwenden, setzte dann die Menge der Schwefelsäure allmählich herab und steigerte die Temperatur; die Bildung von Nebenproducten ist aber der Temperaturzunahme und Zeitdauer der Operation entsprechend, so dass auch dieses Verfahren als alleiniges zur Verseifung nicht mehr angewandt wird, zumal durch längeren Contact der Schwefelsäure mit Olein das letztere eine Umwandlung in Oxystearinsäuren und Isostearinsäuren erfährt; letztere vermehren die Ausbeute an Kerzenmaterial, dagegen wird das Olein durch gleichzeitige Bildung unverseifbarer Producte stark verunreinigt und zur Seifenfabrication im Werthe vermindert. Rechnet man dazu den Verlust an Material durch Theerbildung, so ist der Nutzen dieser früher viel gelobten und benutzten Behandlungsweise mindestens problematisch.

Man combinirt jetzt die bekannte Thatsache, dass verdünnte Säuren bei längerem Kochen die Fette zerlegen, mit der erwähnten Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und erhält dann ein für die weitere Verarbeitung geeignetes Product.

Natürlich fehlte es nicht an Versuchen, alle übrigen anorganischen Säuren zur Verwendung heranzuziehen.

Zunächst versuchte man die schweflige Säure und glaubte bei Anwendung derselben gemeinsam mit Luft und Wasserdampf dem gewöhnlichen Verfahren gegenüber Vortheile zu erzielen; man fand auch hierbei, dass man die Menge der Säure vermindern konnte, sobald man die Zeitdauer der Einwirkung verlängerte. Schliesslich war man so weit gelangt, die Säure ganz fortzulassen und gelangte zu dem Resultat, dass Wasser allein es auch konnte, ein Resultat, zu dem man auf anderen Wegen auch gelangt war.

Die Eigenschaft der salpetrigen Säure, die Ölsäure in Elaidinsäure zu verwandeln, musste natürlich die Erfinder reizen, denn wenn ein Verfahren ausfindig gemacht worden wäre, diese Umwandlung im Grossen auszuführen, wären bei dem

bedeutenden Preisunterschiede zwischen Olein und Stearin bez. Kerzenmaterial wohl pecuniäre Erfolge zu erzielen. Elaidinsäure schmilzt bei 44°, könnte also in ziemlich hohem Zusatz verwandt werden. Bisher ist es noch nicht gelungen, den Process öconomisch zu gestalten. Die Schwierigkeit, ein der Salpetersäure Widerstand leistendes Material ausfindig zu machen, die Belästigung der Arbeiter durch die Säuredämpfe haben bis jetzt die Versuche vereitelt, an Vorschlägen hat es nicht gefehlt. Die Erfinder vertheilen die Ölsäure in Steinkruken, behandeln dieselbe mit einem Gemisch von Salpetersäure und Stärke, das Einwirkungsproduct wird mehrfach mit gesäuertem Wasser gewaschen, gepresst und der Rückstand dem Verfahren wieder unterworfen. Andere Erfinder behaupten, dass zum Gelingen des Processes die Fette wasserfrei sein müssten, und verwenden die Gase, die beim Glühen des Bleinitrats entstehen. Andere wollen ein Gemisch von Schwefelsäure und alkoholisirter Salpetersäure in den Nitrirapparaten der Nitroglycerinfabriken ähnlichen Apparaten die Umwandlung vornehmen, doch bisher ohne nennenswerthen Erfolg. Zu bemerken ist noch, dass diese Umwandlung der Ölsäure auch nicht bei sämtlichen Ölsäuren gelingt, wie es ja auch bekannt ist, dass diese zur Erkennung der Öle angewandte Reaction am stärksten bei Olivenöl auftritt, ein Beweis dafür, dass auch die Ölsäure noch lange nicht das ist, was man denkt, nämlich ein bekannter Körper.

Eine ähnliche Wirkung wie Mineralsäuren vermag das Zinkchlorid auf die Fette auszuüben. Zunächst beobachtete man am Ricinusöl die merkwürdige Erscheinung, beim Contact mit Chlorzink zu erhärten. Man glaubte sogar, sich praktische Resultate versprechen zu können, da man angab, leicht das Zinkchlorid regenerieren zu können, doch ist dies nicht mit solcher Leichtigkeit auszuführen, da die Zinklösung das Glycerin zurückhält. Die Herren Krafft & Tessié-Du Montay, welche sich mit dem Studium dieses Verfahrens beschäftigten, untersuchten auch das Product der Einwirkung des Zinkchlorids auf Olein und fanden, dass sich etwa 30 Proc. Kerzenmaterial dabei gewinnen liesse. Auch dieses Verfahren hat vor nicht langer Zeit seine Wiederauferstehung gefeiert, im Anhang zum Benedict: Analyse der Fette finden Sie die Analyse dieses merkwürdigen Materials.

Die Vorschläge, Schwefelbaryum (Wagner) oder Schwefelalkalien (Pelouze) zur Fettverseifung zu benutzen, kann ich übergehen.

Im Anfange der Stearinfabrikation benutzte man ausschliesslich rein weisse Fette, namentlich Schlachthausfette zur Herstellung des Stearins, und erzielte aus den durch Verseifung mittels Kalk gewonnenen rohen Fettsäuren durch kalte und warme Pressung genügend weisse Fettsäuren; sogar die bei erhöhtem Druck mit geringem Kalkaufwand hergestellten Fettsäuren gelang es, genügend weiss zu erhalten. Überhaupt besitzt das Olein eine so starke Lösungskraft für die organischen Farbstoffe, dass aus noch gefärbtem Talge (La Plata-Talg) fast rein weisse Fettsäuren hergestellt werden können, gelang es doch sogar dem Verfasser, aus Talg und Palmöl im Hochdruckautoclaven ohne

Anwendung von Kalk noch weisse Fettsäuren herzustellen, nachdem das Palmöl vorher chemisch gebleicht war (es handelte sich ausdrücklich um Herstellung eines nicht destillirten Stearins zum Zweck der Lubrification von Getreidemahlschienen).

Einen grösseren Aufschwung nahm die Industrie aber erst, nachdem in der Destillation der Fettsäuren das Mittel zur Erzeugung weisser Fettsäuren aus gefärbten und minderwerthigen Rohfetten und den aus den mittels Schwefelsäure hergestellten Fettsäuren gefunden war. Dass aus mit Schwefelsäure behandelten Fettstoffen durch Destillation eine weisse Fettmasse hergestellt werden könne, hatte bereits 1777 Achard in Berlin erkannt, auch beobachtete dieser Forscher, dass das erhaltene Product im Gegensatz zu den Rohfetten in Alkohol löslich sei, doch zeigte sich bei späterer Wiederholung der Versuche, dass bei solcher Destillation ein grosser Theil, man könnte sagen, der bedeutendste Antheil in theerartige Producte zerlegt wird; die Steigkraft der Fettdämpfe ist eine so geringe, dass eine Temperatur zur Unterhaltung der Destillation nothwendig wird, bis die Zersetzung der Fette eintritt. Im Wasserdampf und dessen hoher latenter Wärme fand man das Vehikel für die Fettsäuredämpfe, so dass man jetzt im Stande ist, die Destillation so zu leiten, dass die Erhitzung der Fettmasse nicht viel über ihren Siedepunkt nöthig ist.

Man vermag durch Anwendung des überhitzten Wasserdampfes innerhalb 270 bis 350° die Destillation zu Ende führen (Wichtigkeit der neuen Thermometer, welche gerade hier berufen sind, wichtige Dienste zu leisten). Man hat es natürlich nicht fehlen lassen, auch andere Agentien indifferenten Gase zum Transport der Fettsäuredämpfe anzuwenden. Vacuumdestillation mit oder ohne Wasserdampf wurden versucht. Kurz, der Spielraum, der hier dem Erfudertalent geboten war, wurde vollständig ausgenutzt.

Wir finden Constructionen zur Destillation mit Dampf unter Niederdruck ohne Überhitzung, mit directer Heizung mit Metallbad, letzteres sehr unpraktisch wegen schneller Oxydation der Metalloide. Heisswasserheizung, Sandbadheizung und schliesslich Heissluft. Dann finden sich ebenso viele Varietäten unter Anwendung von überhitztem Dampf mit und ohne Zuhülfenahme des Vacuums. Schliesslich auch Vorschläge zur continuirlichen Destillation.

Festen Fuss haben alle diese Einrichtungen nicht fassen können, sie zeigen aber, dass es doch nicht an Versuchen gefehlt hat, die offenkundigen Übelstände der Destillation herabzumindern. Man sieht aber hier, dass häufig eine technisch nicht einwandfreie, sogar mangelhafte Operation einer besseren vorgezogen wird, falls die Vorzüge der neuen Methode nicht durch die zur Erreichung des Zieles angewandten Mittel in den Kosten gedeckt würden. Continuirliche Destillation und Vacuum bleiben noch Desiderata, ebenso wie die Petroleumdestillation.

Nach Beendigung der Destillation hat der chemische Theil der Verarbeitung der Fette sein Ende erreicht, der Rest ist nur noch mechanische Umformung und Behandlung. Das Destillat wird

gepresst und in flüssige und feste Fettsäuren getrennt, die letzteren geben das Kerzenmaterial.

Wenn Sie eine Fabrik zu besichtigen aufgefördert werden, dann lassen Sie sich zuerst in's Rohwaarenlager führen; ob man es Ihnen zeigen wird, ist eine andere Frage. Dasselbe soll einen guten, nach der Mitte geneigten, cementirten oder Fliesenboden haben, damit, wie es in heissen Sommertagen leicht geschieht, das von den Fässern ausgeschwitzte Fett zu einem Reservoir abgeführt werden kann; in heissen Ländern ist die Arbeit in einem Jahr bezahlt. Das Lagern auf erdigen, schmutzigen Höfen ist das verwerflichste System, weil von dem Hofe aller Schmutz in die Fabrik getragen wird und selbst in Stearinfabriken nicht am Platze ist. Die Auswahl der Rohmaterialien muss man der jeweiligen Geschäftslage entsprechend ausführen, doch ist es nicht angebracht, häufig zu wechseln jedesmal werden durch Unerfahrenheit der Arbeiter bei neuen Fettmischungen Operationen verdorben, da dieselben, sobald eine geringe Änderung in dem Aussehen der Massen eintritt, ihre Sicherheit in Beurtheilung der Operationen einbüßen. Experimente im Grossen auszuführen, können sich nur sehr gut situirte Fabriken leisten, die kleineren sehen das zu ihrem Schaden bald ein. Neben den einheimischen Schlachttalgen sehen wir die La Plata-Fette, die Australtalge, Palmöl und das Knochenfett. Auch hier macht man die alte Erfahrung, dass aus dem besten Rohmaterial die besten Producte erzeugt werden. Das Mischungsverhältniss ist ein in sehr weiten Grenzen variables. Viele Fabriken nehmen $\frac{3}{4}$ thierische und $\frac{1}{4}$ vegetabilische Fette, andere drehen das Verhältniss um.

Ein Schienengeleise verbindet das Lager mit dem Schmelzraum, in welchem die Fette mit Dampf aus den Fässern ausgeschmolzen werden und in die verschiedenen mit Heizung versehenen Tanks abgeleitet werden. Die für Palmöl bestimmten sollen leicht zu reinigen sein, da aus den Palmölfässern alle möglichen und unmöglichen Dinge herausgeblasen werden, z. B. Böden, namentlich, wenn die Ausströmungsöffnungen verstopft werden. Die gut abgesetzten Fette werden nun in dem vorgeschriebenen Verhältniss mittels der Montejus in den Saponificator gedrückt und hier mit Wasser bei einem Druck von 15 bis 20 At. behandelt; man erzeugt den Hochdruck in einem Specialkessel, es gibt aber auch gut arbeitende Apparate mit directer Feuerung. Nach 6 bis 8 stündiger Digestion lässt man Fett und Wasser in ein Reservoir fließen, von welchem aus das Glycerinwasser zur Concentration geführt wird, während die Fettmassen mit sehr verdünnter Säure gekocht wird. Die so erhaltene Fettmasse enthält etwa 15 bis 20 Proc. Neutralfette; durch länger andauernde Erhitzung oder Anwendung höheren Drucks oder Anwendung einer grösseren Menge Wasser, geringen Kalk- oder Magnesiazusatz lässt sich die Menge der Neutralfette auf 5 Proc. herabdrücken; doch die erwachsenden Unbequemlichkeiten werden nicht aufgewogen, die Apparate leiden durch zu starke Inanspruchnahme, das Glycerinwasser wird verdünnt oder verunreinigt. Man schreitet nun zur Behandlung mit Schwefelsäure. Die wohlgetrocknete Fettmasse wird zunächst auf

eine zwischen 120 bis 130° liegende Temperatur gebracht und dann mit etwa 3 Proc. höchst concentrirter Schwefelsäure etwa 1 Stunde behandelt. Man verwandte früher vielfach horizontal angeordnete Cylinder mit Rührwerk; die stehenden sind entschieden vorzuziehen; als Material wird meist Gusseisen verwandt. Ob die Mischcentrifuge hier Vortheil bringen wird, ist mir nicht bekannt. Durch diese Behandlung werden die noch vorhandenen Neutralfette angegriffen, dann aber auch dem Fette noch anhaftende Albuminverbindungen in sich später beim Kochen absetzende Bestandtheile übergeführt, auch die Destillation wesentlich erleichtert. Die Wirkung der Schwefelsäure auf die Ölsäure, dieselbe in feste Producte zu verwandeln, ist verschwindend, dann müssten bedeutend grössere Mengen Säuren und höhere Temperaturen angewandt werden. Doch ist, wie ich schon vorher andeutete, der pecuniäre Standpunkt maassgebend für solche Behandlungsweisen. Dieser Operation muss ein gründliches Kochen und schliesslich Auswaschen der Säuren folgen. Man lässt deshalb, der Acidificator ist recht hoch angeordnet, das Fett nun etagenweise durch Tanks gehen, in welchen es mit neuen Dampf- und Wassermengen gewaschen wird. Es hat jetzt eine schwarzbraune Farbe angenommen und ist völlig klar. Es ist fertig, um in den Vorwärmer gedrückt zu werden, in welchem es von den letzten Spuren Wassers befreit wird. Von diesem fliesst es zu den Destillirblasen. Dieselben sind fast durchgängig von Kupfer gearbeitet; sie besitzen meist einen ovalen Querschnitt, die älteren haben noch den alten typischen Blasenquerschnitt, höher als breit, während die modernen meist recht flach ausgeführt werden. Dieselben haben Fassungsraum, der wohl über 50 hl nicht hinausgeht, abgesehen von einigen Ausnahmen. Blasen, die etwa 1500 bis 2000 k Fettmasse aufnehmen, haben eine sehr angenehme Mittelgrösse. Der Boden besteht aus einem grossen Stück Kupferblech, an welches der Obertheil angenietet ist; doch soll vermieden werden, dass diese Nieten in dem von den Abzugsgasen bespülten Raum liegen. Auch zieht man es vor, keine Hähne oder Abzugsrohre hier anzubringen; die Rückstände werden hinausgehoben.

Die Anordnung geschieht nun vielfach derart, dass des Überhitzers Heizgase, bevor sie in den Kamin eintreten, die Blase umspülen, dadurch ist dem Berühren der Heizflamme mit dem Kesselboden vorgebeugt.

Der Überhitzer wird vielfach aus grossen gusseisernen U-Rohren zusammengesetzt, die rostförmig angeordnet sind; die Flanschen und Dichtungen liegen ausserhalb des Feuers. Die Heizgase erhitzen zunächst rückziehend die Überhitzerkörper und ziehen dann um die Blase ab in den Kamin. Die ersten Elemente sind deshalb einem ziemlich heftigen Feuer ausgesetzt und leiden dementsprechend, doch hat sich Gusseisen noch am besten bewährt. Ein Erglühen lässt sich manchmal nicht vermeiden. Vom Überhitzer wird der Dampf auf kürzestem Wege in die Blase geführt, auf deren Boden er durch eine gezahnte Glocke vertheilt wird; vor der Einführung in den Überhitzer ist für Ableitung des Condenswassers und

genügende Druckverminderung zu sorgen, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Atm. Überdruck sind genügend. Der Zweck dieser Maassregel ist, die Expansion bei Eintritt in die Blase aufzuheben, die sonst die Überhitzung illusorisch machen würde. Das Abzugsrohr für Wasser und Fettsäuredämpfe soll recht weit sein mit schwacher Neigung zum Kühler, welcher ebenfalls möglichst weit sein soll, um Verstopfungen vorzubeugen. Man regelt den Wasserzufluss derart, dass die Condensproducte mit 70° ausfliessen; durch einen hydraulischen Verschluss sorgt man dafür, dass die bei der Destillation gebildeten Gase einen besonderen Weg nehmen und zur Verbrennung gelangen. Die Destillation geht ohne Schwierigkeiten vor sich. Zuerst, nachdem eine geringe schaumartige, schmutzige Fettsäure überdestillirt ist, beginnt die Palmitinsäure zu erscheinen, dann die Stearinsäure und Ölsäure; natürlich sondern sich dieselben nicht ab, doch erscheinen sie in dieser Reihenfolge vorherrschend in den Destillaten. Dann finden sich indifferente Körper im Destillat, namentlich Kohlenwasserstoffe und Lactone, sowie Oxyssäuren und den Fettsäuren isomere Producte, welche namentlich aus den bei der Behandlung mit Schwefelsäure hydroxylyrten Fettsäuren herrühren. Gegen Ende der Destillation pflegen die neutralen Körper sich unangenehm bemerkbar zu machen. Geringe Mengen Neutralfette, die dann auch der destructiven Destillation anheimfallen, helfen dazu, durch Aussendung von Acroleindämpfen den Aufenthalt in dem Destillationsraum nicht zum angenehmsten zu machen. Ist die Destillation bis zur gewollten Menge vorgeschritten, so pflegen viele Destillateure die Blase wieder aufzufüllen. Der nach 2 oder 3maliger Destillation verbliebene Rückstand wird dann in eine besondere, meist eiserne Blase gedrückt und noch herausgequetscht, was möglich ist. Der übrig bleibende Goudron ist immer noch ein lästiger Gesell und seine Beseitigung macht manchem Fabrikanten Schmerzen. 2 Proc. Theerausbeute ist ein gutes Durchschnittsresultat. Doch hängt die Theermenge sehr von den verarbeiteten Fetten ab. Die zuletzt überdestillirten Producte sind reich an Neutralkörpern, es ist daher besser, dieselben gesondert zu behandeln, um die Hauptmasse des Oleins rein zu behalten, sonst stellen sich bei der Verarbeitung zu Seifen allerlei Missstände ein, z. B. klagen die Sieder von Eschwegeuseife, dass sie bei Anwendung von Olein 5 farbige Seifen erhielten.

Die von den verschiedenen Destillationsblasen ablaufenden Destillate werden derartig gemischt, dass man ein stets gleichbleibendes Gemenge zu den Pressen abführt. Nach Kochen mit strömendem Wasserdampf, um den empyreumatischen Geruch zu vertreiben, werden die Fettsäuren auf die Kühlständer geleitet; es sind dies Etagieren mit 2 bis 300 in Reihen übereinander angeordneten Blechschalen (verzinkt oder aus Nickel), dieselben sind derart bemessen, dass ein Kuchen etwa 5 k wiegt. Nach dem langsamen Erstarren werden die Kuchen in Haartücher eingeschlagen und paarweis zunächst der kalten Pressung ausgesetzt; der grösste Theil der Ölsäure, welche allerdings einen im Sommer recht beträchtlichen Theil fester Fettsäuren gelöst enthält, fliesst in ein Sammelbassin, von welchem er durch eine Pumpe in die Gefrierkammer ge-

drückt wird. Eine mit Eiswasser gefüllte Trommel bringt die auf sie tröpfelnde Ölsäure zur Erstarrung; durch ein Messer wird dieselbe abgekratzt und mittels einer Schlammpumpe in eine Filterpresse gedrückt. Die so von den festen Bestandtheilen befreite Ölsäure wird in die Vorrathsräume abgeführt, wo sie der Versendung harret. Die in den Kaltpressen verbliebene Fettsäure wird nun in der Warmpresse in unsere glänzend weissen Fettsäurekuchen verwandelt. Beim Auspacken werden noch etwa gelb scheinende Stellen ausgebrochen, die Reste werden dem zu den Pressen gelangenden Material wieder einverleibt, während was nun rein und weiss vor dem prüfenden Auge erscheint, in eine grosse mit Bleiblech ausgeschlagene Kufe wandert und dort mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, dann mit reinem Wasser. Nun haben wir das wirklich schöne und gute, Ia Stearin genannte Kerzenmaterial vor uns. Soll nun eine besonders schöne Waare verfertigt werden, so unterwirft man Abfälle dieser Waare, die sich bei der Kerzenfabrikation ergeben, einer nochmaligen warmen Pressung und erhält dann die doppelt gepresste sogenannte Extrawaare. Von diesen beiden Sorten bekommen aber nur die Auserwählten etwas zu sehen; was der gemeine Mann als Stearinlicht verzapft bekommt, ist eine ganz andere Masse, die theils ungepresstes Destillat oder durch Talgzusatz hergestellte Waare sind. Mit der so oder so zubereiteten Masse wird noch weiter herumgedoctert, der eine setzt Kalisalze, der andere Kalk, der dritte Magnesiahydrat der Brühe zu, um seine Kerzen schöner oder weisser zu machen, als die des Concurrenten; andere setzen Paraffin hinzu, um das Marmoriren zu verhindern (Palmöl und Talgverhältniss). Kurz und gut, hier ist wieder der Quacksalberei Thor und Thür geöffnet.

Das Kerzengiessen ist bekannt, der einzige wichtige Punkt ist die Dochtpräparation; die Döchte werden nach vorherigem guten Auskochen in reinem Wasser in eine Lösung von Bor- und Phosphorsäure gelegt, alsdann centrifugirt und möglichst schnell getrocknet, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Döchte nicht herunterhängen; es sammeln sich dann an einzelnen Stellen die Chemikalien stärker an als an anderen und bewirken so ungleichmässiges Brennen, man verhindert dies durch Drehen der Stränge während des Trocknens. Die weiter rein mechanische Behandlung, das Poliren, Einpacken u. dgl. hat vom chemischen Standpunkte aus weiter kein Interesse.“

In der gemeinschaftlich mit dem Chemiker-Verein am 27. Februar 1895 abgehaltenen Sitzung sprach Dr. K. Heine

Über den Bergbau und die Erzverarbeitung in Mansfeld.

Nachdem zunächst die allgemeinen geognostischen Verhältnisse der Zechsteinformation am Harze und speciell in der Grafschaft Mansfeld geschildert waren, ging der Vortragende auf den Kupferschiefer, das unterste Glied der Zechsteinformation, näher ein. Derselbe ist ein bituminöser, schwärzlicher Mergelschiefer von dichter, fein- und geradschiefri-ger Textur. Während der Bitumengehalt ziemlich constant bleibt, ist der Erzgehalt von oben nach

unten im Allgemeinen zunehmend. Dieser Erzgehalt erscheint als „Speise“, d. h. in sehr feinen Stäubchen eingesprengt, die auf dem Querbruche einen metallischen Schimmer verursachen. Hauptsächlich sind als Erze vorhanden: Kupferkies Cu_2S , Fe_2S_3 , Buntkupfererz $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, Kupferglanz Cu_2S , Pyrit FeS_2 , Bleiglanz PbS , Schwefelsilber Ag_2S , Zinkblende ZnS , Kupfernickel NiAs , Speiskobalt CoAs_2 , ausserdem auch Mn , Mo und Se -Verbindungen. Bi fehlt gänzlich, weshalb auch die Mansfelder Producte durch das Fehlen dieses Elementes ausgezeichnet sind. Analysen des Kupferschiefers ergaben:

SiO_2	= 29,0 bis 38,0 Proc.
Al_2O_3	= 11,0 - 16,0 -
CaO	= 11,0 - 14,0 -
MgO	= 2,25 - 3,5 -
CO_2	= 7,0 - 13,5 -
Fe	= 0,85 - 3,31 -
Cu	= 2,01 - 2,93 -
Ag	= 0,010 - 0,021 -
S	= 2,15 - 4,97 -

Bitumen und
Glührverlust = 10,0 - 17,0 -

Zn , Pb , Mn , Ni , Co wurden quantitativ nicht bestimmt.

Im Jahre 1852 wurde der seit etwa 600 Jahren betriebene Bergbau und der damit verbundene Hüttenbetrieb in den Händen der Mansfelder Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft vereinigt.

Nach einer Beschreibung der Gewinnung des Kupferschiefers, die infolge der nur 7 bis 13 cm betragenden Höhe des „giltigen“ Gesteines in etwa 58 cm hohen „Streben“ erfolgt, wobei die Bergleute auf der Seite liegend arbeiten müssen, erläuterte der Vortragende die Verhüttung der gewonnenen Schiefer.

Nachdem von den zu den Hütten gelieferten Schiefen eine Durchschnittsprobe entnommen ist, die sofort zunächst roh auf der Hütte selbst und später genau im Centrallaboratorium zu Eisleben untersucht wird, werden die gewonnenen Minnon in langen schmalen Haufen gebrannt, wobei das Bitumen die Verbrennung nach dem Anzünden unterhält. Hierbei wird ausser dem Bitumen der grösste Theil der Kohlensäure und ein Theil Schwefel entfernt. Analysen der gebrannten Schiefen ergaben:

SiO_2	= 49,0 bis 53,00 Proc.
Al_2O_3	= 15,30 - 18,00 -
CaO	= 10,00 - 18,10 -
Fe_2O_3	= etwa 8,00 -
MgO	= 3,30 bis 4,65 -

Schwefelmetalle nicht bestimmt.

Die gebrannten Schiefer werden ohne Zuschlag in Schachtöfen geschmolzen und hierbei einestheils Rohschlacke und andererseits Kupferstein, ein Gemenge geschwefelter Metalle erzeugt. Eine Analyse der Rohschlacke ergab:

SiO_2	= 47,630	PbO	= 0,232
Al_2O_3	= 14,825	FeO	= 4,725
CaO	= 18,380	ZnO	= 1,165
MgO	= 6,732	MnO	= 0,697
Cu_2O	= 0,289	NiO	}
		CoO	
			= 0,063

Dieselbe wird theils direct auf die Halde gestürzt, theils langsam abgekühlt („getempert“) als

dem Basalt an Härte nahestehendes Pflaster- und Wegebaumaterial verwandt.

Die Metalle finden sich zum weitaus grössten Theile im Kupferstein im geschwefelten Zustande. Die Analyse eines solchen ergab:

Cu	= 41,360 Proc.	Zn	= 3,711 Proc.
Ag	= 0,226 -	Ni	= 0,300 -
Pb	= 0,537 -	Co	= 0,292 -
Fe	= 24,325 -	As	= 0,080 -
Mn	= 0,850 -	S	= 25,815 -

Man erzielt ungefähr 7,5 Proc. der verschmolzenen Minnon an Kupferstein und demnach pro t Schiefer durchschnittlich 30,20 k Kupfer und 0,176 k Silber (= 0,586 Proc. des Kupfers). Der Kupferstein wird nun in Kilns (Schachtöfen von etwa 3 m Höhe) durch Rösten entschwefelt und die Röstgase, welche etwa 4 bis 5 Proc. SO_2 enthalten, auf Schwefelsäure in bekannter Weise verarbeitet. Der resultirende „Rost“ enthält noch immer Kupfer und Silber an Schwefel gebunden und wird nun behufs Verschlackung bez. Verflüchtigung der Nebenbestandtheile unter Zuschlag von Quarzsand niedergeschmolzen, „gespurt“. Hierbei scheidet sich ein Kupfer von 94 Proc. Cu und etwa 0,9 Ag als Bodenkupfer ab, während die Hauptmasse des Kupfers und Silbers als Schwefelverbindungen nebst kleinen Mengen der verunreinigenden Metalle in den Spurstein übergeht. Die zu entfernenden, durch die vorherige Röstung oxydirten Metalle gehen als Silicate in die Spurschlacke, welche etwa 3 bis 4 Proc. Cu und 0,005 Proc. Ag enthält und in die Rohschmelzarbeit zurückgeht. Der etwa 73 bis 76 Proc. Cu und 0,44 Proc. Ag enthaltende Spurstein wird nach dem Ziervogel'schen Verfahren entsilbert, indem er auf Kugelmöhlen feinst gemahlen, einem äusserst penibeln, oxydirenden Röstprocess ausgesetzt wird, wobei sich zunächst Kupfer- und Eisenvitriol bilden, welche dann wieder sich zersetzen, während nun Silbervitriol entsteht. Das Silbervitriol wird mit Wasser ausgelaugt und durch Kupfer zersetzt, das entstandene Silber gepresst, gegläht und in Barren gegossen als „Brandsilber“ von 999 bis 999,5 Tausendsteln in den Handel gebracht. Die Rückstände von der Entsilberung werden (mit etwa 0,017 Proc. Silber) direct auf Raffinad verarbeitet. Zu dem Zwecke werden sie getrocknet, mit 8 bis 9 Proc. Steinkohle gemengt und in Flammöfen niedergeschmolzen. Hierbei wird das Kupferoxyd reducirt und der Haupttheil der noch vorhandenen fremden Metalloxyde durch die Asche der Steinkohlen und die Kieselsäure des Quarzsandes verschlackt. Die hierbei entstehende Schlacke wird als Raffinirkrätze auf ein geringeres Kupfer verarbeitet. Zugleich wird ein grosser Theil der im Schmelzgut noch vorhandenen SO_2 entfernt. Um dieselbe jedoch völlig zu entfernen, wird das Kupfer gepolt, indem in die geschmolzene Masse eine Stange Holz so gebracht wird, dass dieselbe auf der hinteren Hälfte des Herdes fest aufliegt. Durch die entstehenden Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgase wird einestheils die SO_2 entfernt, andertheils kleine Mengen von Cu_2O reducirt. Schliesslich wird nach Erhöhung der Temperatur ausgeschöpft. Das resultirende Kupfer als Mansfelder Raffinad A bezeichnet (MRA) enthält:

Das aus der Raffinirkrätze erhaltene Kupfer setzt sich zusammen aus M. Raffin. B.						
Cu =	99,587	99,724	99,751	99,764	99,213	99,310
Ag =	0,025	0,027	0,025	0,027	0,015	0,011
Ni =	0,240	0,134	0,107	0,109	0,427	0,396
Pb =	0,049	0,035	0,034	0,029	0,163	0,145
Fe =	0,016	0,012	0,013	0,014	?	?
S	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

Die Mansfelder Kupferschiefer bauende Gewerkschaft beschäftigte Ende 1892 etwa 17 000 Arbeiter (mit 40 000 Angehörigen). Gefördert wurden in 1892 499 936 t Schiefer, wozu 1 357 800 qm Flötz verhaufen werden mussten (pro t 2,72 qm). Erzeugt wurden: Kupfer 15 466,6 t, Silber 86 137 k (0,999 Feinheit), 50° Schwefelsäure 17 539 t. Im Ganzen waren 318 Dampfmaschinen mit über 15 000 Pferdekraften.

Leider hat die Mansfeld'sche Kupferschiefer bauende Gewerkschaft unter der Ungunst der Zeitverhältnisse und widrigen Naturereignissen zu leiden. Während 1871 1 k Silber 180 M. kostete, die Tonne Kupfer 1800 M., waren die Preise im Durchschnitt von 1892 auf etwa 116 und 1005 M. und Ende 1894 auf 82 und 840 M. gesunken, so dass der Betrieb durchaus nicht mehr lohnt. Hierzu kam, dass in letzter Zeit die Wasserhaltung immer grössere Aufwendungen verlangte, ja dass verschiedene Schächte ersoffen und nur mit Mühe wieder ausgepumpt werden konnten. Während im Jahre 1891 wieder ein starker Wassereinbruch in die östlichsten Schächte stattgefunden hatte, fing plötzlich der etwa 1½ Meilen davon entfernte salzige See abzulaufen und zwar so schnell, dass seit Februar 1892 in 407 Tagen der Wasserspiegel um 3 m sank, wobei an einzelnen Tagen eine Senkung von 29 mm stattfand. Es war kein Zweifel mehr möglich, dass die Wasser des Sees durch unterirdische Höhlen (sog. Schlottenzüge) in die Schächte abließen. Die Schlotten waren durch das Sinken des abgebauten Feldes geöffnet. Obgleich die Wasserhaltungsmaschinen bis zu 76 cbm per Minute schafften, so war es doch nicht möglich, die Wasser hinabzuziehen. Die Gewerkschaft wollte den See auspumpen, aber ehe die Einigung mit den Besitzern stattfand, war der See fast völlig abgelassen. Diese Unmengen Wasser laugten nun aber die im Gyps der Zechsteinformation fast stets vorhandenen Salzstücke (auch die Schlotten waren meist von Salz erfüllt) auf und kamen als 13 Proc. Salze enthaltende Lösung zu Tage. Dass bei der colossalen Wassermenge (der salzige See war 8¾ qkm gross bei etwa 6 m Durchschnittstiefe) colossale Hohlräume entstehen mussten, ist klar und schliesslich mussten dieselben, falls die Decken sich nicht mehr tragen konnten, zusammenstürzen und ihren Einfluss, trotz der Stärke der überlagernden Erdschichten, auf der Erdoberfläche kundgeben. Leider ist bei den vorgekommenen Senkungen, während sonst keine menschliche Niederlassung in Mitteleuropa gezogen ist, ein grosser Theil der Stadt Eisleben bedroht, indem dort in einem ziemlich dicht bebauten, etwa 25 ha umfassenden Gebiete die Häuser durch die Senkungen Risse erhielten und zum Theil gegen einander drückten, so dass an einzelnen Gebäuden die Aussenmauern

ganz nach aussen gedrückt sind. Der Theil, der zuerst zu leiden hatte, soll etwa 1 m gesunken sein. Dass ein plötzlicher Einsturz der Schlotten erfolgen könne, scheint ausgeschlossen, und wird sich die Erddecke nach einigen Jahren wieder festgesetzt haben. Die bei den Senkungen auftretenden Erderschütterungen sind nur secundärer Natur und jedenfalls durch Bersten und etw. geringes Senken der Gesteinslagen verursacht. Dass jedoch eine grosse Beunruhigung der Bewohner des betr. Gebietes, die auch pecuniär schwer geschädigt sind, eingetreten ist, ist selbstverständlich, aber die übertriebenen Berichte mancher Tageszeitungen schädigen mehr als alles andere. Der salzige See ist verschwunden, seine Fläche nimmt eine von Unkräutern bewachsene wüste Stätte ein, und nur einige kleine Lachen zeugen von der hier einst vorhandenen Wasserfläche. In einigen Jahren wird der Pflug hier seine Furchen ziehen und der jungfräuliche Boden den Fleiss des Landwirthes gut bezahlen. Hoffentlich wird auch die Gewerkschaft die Periode des drohenden Niederganges überwinden und wird diese alte volkswirthschaftlich so bedeutende Industrie unserem Vaterlande erhalten bleiben.

In der am 27. März gemeinschaftlich mit dem Chemikerverein abgehaltenen Sitzung berichtete Herr Professor Dr. **Dennstedt** über Versuche mit Leuchtgas, die von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Ahrens während des letzten Winters im chemischen Staatslaboratorium angestellt sind; sie bezweckten, die lange umstrittene Frage, ob der im Leuchtgas enthaltene Schwefel zu schwefliger Säure oder zu Schwefelsäure verbrenne, zu entscheiden. Frühere nach dieser Richtung angestellte Versuche waren in der Weise ausgeführt worden, dass die Verbrennungsproducte einer kleinen Leuchtgasflamme durch eine alkalische Flüssigkeit (Kaliumbicarbonat, Ätzkali) gesaugt und dann die gebildete Schwefelsäure aus der Absorptionsflüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt und bestimmt wurde; dabei hatte sich ergeben, dass der gesammte oder fast gesammte Schwefel zu Schwefelsäure verbrenne.

In jüngster Zeit hat U. Collan über Versuche berichtet, die dieselbe Frage betrafen und die zu Resultaten führten, die zu den damals erhaltenen in grellem Widerspruch stehen; Collan verfährt in der Weise, dass er die Verbrennungsproducte von 50 l Leuchtgas in 5 cc Normal-Chromsäurelösung, die, mit je 20 cc Wasser verdünnt, auf die 3 Flaschen des Drehschmidt'schen Schwefelbestimmungsapparates vertheilt sind, absorbirt; nach der Verbrennung wird der Inhalt der Flaschen vereinigt und zu 500 cc aufgefüllt; davon werden 400 cc zur Bestimmung des Gesamtschwefels verwendet, und in je 10 cc des Restes die nicht nach der Gleichung



in schwefelsaures Chromoxyd übergeführte Chromsäure mit Ferroammoniumsulfat- und Kaliumpermanganatlösung in bekannter Weise titirt und daraus die Menge der absorbirten schwefligen Säure berechnet. Collan kommt zu dem Resultate, dass 89 bis 99 Proc. des Gesamtschwefels zu schwefliger Säure verbrennen, ein Ergebniss, das unwahrscheinlich erscheint, wenn man sich erinnert, dass man

bis zu 6 Proc. Schwefelsäure beim Verbrennen von Leuchtgas unter einer Platinschale in Substanz gewinnen kann.

Die Collan'schen Versuche wurden nun zunächst in derselben Weise wiederholt; die Resultate wichen von denen Collan's wesentlich ab, da nur 80 bis 90 Proc. des Schwefels nach dieser Methode als schweflige Säure gefunden wurden. Zur Aufklärung der Ursache dieser Abweichung wurde versucht, nicht die schweflige Säure, sondern die bei der Verbrennung gebildete Schwefelsäure direct zu bestimmen; zu diesen Versuchen diente folgender Apparat:

Ein grosser, etwa 11 l fassender Glasballon wurde mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen; durch die eine Bohrung ging ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr, das unten umgebogen eine Löthrohrspitze trug; aus ihr wurde ein vorher gemessenes Volum Leuchtgas verbrannt; in der zweiten Durchbohrung stak ein ähnliches Glasrohr, durch das die zur Verbrennung nöthige Luft, nachdem sie einen Reinigungsturm und eine zur Beurtheilung der Schnelligkeit des Luftstroms dienende Waschflasche passirt hatte, zugeführt werden konnte; die dritte Durchbohrung trug ein weiteres Glasrohr, welches mit Hilfe eines Vorstosses mit einem schräg aufwärts gerichteten, etwa 1½ m langen Liebig'schen Kühler verbunden war, und daran schlossen sich luftdicht die 3 Absorptionsflaschen des Drehschmidt'schen Apparates, die in gewöhnlicher Weise mit Kaliumcarbonat und Brom beschickt waren; die letzte Flasche stand mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung, so dass durch den ganzen Apparat ein lebhafter Luftstrom geführt werden konnte. Bei dieser Anordnung des Apparates musste die in der Flamme gebildete Schwefelsäure im Ballon zurückbleiben, etwa durch den Luftstrom mitgerissene Theilchen durch das bei der Verbrennung gebildete und im Kühler condensirte Wasser in den Ballon zurückgeführt werden; die schweflige Säure musste in die Absorptionsgefässe geführt und dort oxydirt werden. Nach Beendigung der Verbrennung (es wurden zu jedem Versuch 50 bis 100 l Leuchtgas angewandt) wurde der Kühler mit Wasser ausgespült, das Spülwasser zu dem Balloninhalt gegeben und daraus nach angemessenem Eindampfen die direct gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und gewogen; ebenso wurde aus den Absorptionsgefässen die aus der schwefligen Säure stammende Schwefelsäure gefällt und bestimmt; die Summe beider ergab den Gesamtschwefel.

Im Mittel zahlreicher, gut übereinstimmender Versuche wurden nach dieser Methode 7,6 Proc. des Gesamtschwefels als Schwefelsäure, 92,4 Proc. als schweflige Säure gefunden; dies Ergebniss wich von dem Resultat der früheren, oben erwähnten Versuche allerdings sehr erheblich ab, stand aber auch mit Collan's Resultaten wenig im Einklang. Zur Aufklärung des letzten Widerspruchs wurde das Collan'sche Verfahren mit dem oben beschriebenen combinirt, in der Weise, dass die Absorptionsflaschen nicht mit Kaliumcarbonat und Brom, sondern mit N-Chromsäure beschickt und sowohl aus der Menge der reducirten Chromsäure als auch direct durch Fällungen mit Chlorbaryum die

gebildete schweflige Säure bestimmt wurde. Dabei ergab sich ein erheblicher Unterschied zwischen dem durch Titration und gewichtsanalytisch bestimmten, zu Schwefeldioxyd verbrannten Schwefel, im Maximum 16 Proc. Diese Differenz glaubte man dadurch erklären zu müssen, dass durch den lebhaften Luftstrom aus dem Kühler ein Theil der Schwefelsäure mitgerissen werde; es wurde deshalb zwischen Kühler und Absorptionsflaschen noch eine leere, nur innen mit wenig Wasser benetzte Flasche eingeschaltet; thatsächlich konnte in dieser Schwefelsäure nachgewiesen werden; doch reichte die Menge derselben bei Weitem nicht zur Deckung der Differenz aus. Es wurde dann noch eine zweite, und dann immer mehr (bis zu sieben) leere Flaschen eingeschaltet; es konnten in diesen allen wechselnde, aber nicht stetig abnehmende Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden, so dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass die Oxydation der schwefligen Säure nicht nur in der Flamme, sondern auch, nachdem sie die Flamme verlassen, in der Luft weiter fortschreite.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Reaction der Schwefelsäurebildung zu gewinnen, wurden noch Versuche in der Weise angestellt, dass einerseits der Schwefelgehalt des Leuchtgases durch eingeführte gewogene Mengen Schwefelkohlenstoffs, andererseits der Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft durch Zuführung reinen Sauerstoffs aus einem Gasometer vermehrt wurde; im ersteren Fall wurde eine Abnahme (von 7,6 auf 4,8 Proc.), im letzteren eine Zunahme (von 7,6 bis zu 37 Proc.) der bei der Verbrennung sich direct bildenden Schwefelsäure constatirt.

Das Resultat aller zahlreichen Versuche ist folgendes: die Menge der Schwefelsäure, die in der Flamme selbst gebildet wird, ist verhältnissmässig gering; die gleichzeitig gebildete schweflige Säure wird aber, bevor sie durch die natürliche Ventilation abgeführt sein kann, in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft und dem bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampf gleichfalls zu Schwefelsäure oxydirt. Diese wird in geschlossenen Räumen so gut wie vollständig zurückbleiben und die bekannten schädlichen Wirkungen ausüben; es ist damit der Nachweis geführt, dass für die Herstellung eines schwefelfreien Leuchtgases nach Möglichkeit Sorge zu tragen ist.

Hierauf sprach Dr. **Behrend** über Calciumcarbid und Acetylen.

Von den schon seit lange bekannten Kohlenstoffverbindungen der Elemente, den „Carbiden“, hat erst in neuerer Zeit die Verbindung des Kohlenstoffs und Calciums, das Calciumcarbid, besonders technisches Interesse erweckt. Zur Herstellung desselben verwandte bereits Wöhler 1836 Calcium, Zink und Kohle, wobei der Kostenaufwand ein sehr bedeutender. Auch die späteren Darstellungsweisen aus kohlenisaurem Kalk, Magnesium und Kohle bez. aus Natrium, Chlorcalcium und Kohle konnten zu technischer Verwendung nicht führen, wenn auch die Eigenschaft des Carbid, durch Zersetzung mit Wasser Acetylen zu liefern, schon durch Wöhler und Davy festgestellt war. Erst die Versuche des Amerikaners Wilson und des Franzosen Moisson, aus ungelöschtem Kalk und

Kohle im elektrischen Ofen (Cowles-Ofen, analog dem zur Gewinnung von Carborund SiC_2 angewandten) mit Hilfe der enormen Wärmeleistung des elektrischen Bogens Calciumcarbid herzustellen, führten zu praktischem Erfolge. Das Gemisch von gepulvertem Kalk und Kohlenstaub wird in dem Ofen durch die Hitze des Lichtbogens in Calciumcarbid CaC_2 umgesetzt unter gleichzeitiger Entbindung von Kohlenoxyd. Das Carbid schmilzt nach Moisson bei 2500° , sinkt in dem Ofen nach unten und kann in flüssigem Zustande abgestochen und in Formen gegossen werden; gleichzeitige Zuführung von neuem Rohgemisch von oben macht den Process zu einem continuirlichen. Das so erzeugte Carbid ist erstarrt steinartig, von schwärzlich bis bläulich-grauer Farbe und blättrig-kristallinischem Gefüge, an der Luft ziemlich beständig, vom specifischen Gewicht 2,26, durch Wasser tritt sofortige Zersetzung ein unter Bildung von Kalk und heftiger Gasentwicklung, es entwickelt sich Acetylen. Nach den Angaben Wilson's sind zur Erzeugung von 1000 k Carbid 180 elektrische Pferdekräfte während 12 Stunden erforderlich und stellen sich die Kosten dafür auf 70 M.

In grösseren Mengen wird zur Zeit aus Amerika Calciumcarbid exportirt und auch in Deutschland haben sich zwei Gesellschaften gebildet, die die Herstellung im Grossen betreiben wollen. In Amerika ist das Verfahren patentirt, ebenso seit Februar in Deutschland. Ob letztere Ertheilung nicht angefochten werden dürfte, ist lediglich eine Frage der Calculation; anfechtbar erscheint es, denn das Product selbst wie der zur Herstellung verwandte Ofen bieten nichts Neues. Eine Probe des Calciumcarbids, welches, wie auch einen Theil der herangezogenen Details, der Vortragende der Güte des Herrn Dr. Frank verdankt, stammt aus der Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft in Neuhausen. Das Product enthält jedoch noch wechselnde Mengen Ätzkalk, die Nähe des Schmelzpunktes der beiden Körper, des Calciumcarbids bei 2500° und des Ätzkalkes bei 3000° — nach Moisson's Angaben — dürfte wohl der Grund davon sein. Der Preis beträgt 50 Pf. das Kilo. Seine Verwendung würde das Carbid zur Darstellung von Acetylen und dieses als Leuchtgas bez. zur Erhöhung der Leuchtkraft des Steinkohlengases finden. Die Entwicklung von Acetylen aus dem Carbid demonstrierte der Vortragende in einem kleinen Kipp'schen Apparate. Im Grossen erfolgt die Herstellung in entsprechenden eisernen, mit Siebboden versehenen Apparaten. Das Acetylen, ein farbloses, unangenehm riechendes Gas, lässt sich bei 0° und 21,5 Atm. zu einer Flüssigkeit verdichten, die bei gewöhnlichem Druck analog der flüssigen Kohlensäure so rasch verdunstet, dass ein Theil zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Acetylenesneeh ist leicht entzündlich und verbrennt, ohne zu schmelzen. Wasser, Alkohol und besonders Petroleum absorbiren Acetylen, letzteres das 2,6fache seines Volumens. Gemenge von Luft und Acetylen sind sehr explosiv, beginnt bei 1,25 Vol. Luft auf 1 Acetylen am heftigsten, bei 12 Vol. Luft auf 1 Acetylen steigt der Luftgehalt, über das 20fache hört

die Explosionsfähigkeit auf. Das Acetylen brennt mit sehr heller, in geeigneten Brenneinrichtungen nicht russender Flamme; die Leuchtkraft beträgt bei 140 l Consum per Stunde 240 Normalkerzen und kann dem Auer- wie auch elektrischen Licht ebenbürtig zur Seite gestellt werden. Beleg vorgeführt! Die technische Verwendung dieses so einfach zu gewinnenden Gases für Beleuchtungszwecke lag nun nahe, sei es unvermischt oder als Gemenge mit $\frac{2}{3}$ Vol. Luft, wobei das lästige Russen nicht mehr auftritt, oder wenn bestehende Einrichtungen Verwerthung finden sollen, zur Carburirung des Steinkohlengases. Werden auch Bedenken gegen das Acetylen laut, in erster Linie seine Giftigkeit und dann die Eigenschaft, mit Kupfer einen explosiven Körper, das Acetylenkupfer, zu bilden, so lassen sich diese leicht entkräften. Versuche über die Giftigkeit, angestellt von Dr. Weyl, ergaben, dass eine Maus nach $\frac{1}{2}$ stündigem Aufenthalt in einer 4 Proc. Acetylen gas enthaltenden Luft, ohne Symptome schweren Unbehagens zu zeigen, noch am Leben war; ein Mensch hätte sich schon des intensiv auftretenden Geruches wegen, der sich bei viel geringeren Mengen unangenehm bemerkbar macht, dem Aufenthalt in solcher Luft entzogen. Geeignete Brennerconstructionen in Eisen, welches keine explosive Verbindung mit Acetylen eingeht, beseitigen den zweiten Übelstand. Sind wir nun im Stande, durch Anwendung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken eine enorme Leuchtkraft zu erzeugen, somit auch durch Mischung mit Steinkohlengas die Leuchtkraft des letzteren ganz nach Gefallen zu erhöhen, so darf die Preisfrage doch nicht unberücksichtigt bleiben. Legen wir der Berechnung den Preis von 50 Pf. das Kilo Carbid zu Grunde, so dürften wir kaum unter 2 M. 1 k Acetylen herstellen können, ein Preis, der für seine technische Verwerthung viel zu hoch, und nehmen wir selbst die Angaben Wilson's, nach denen die Herstellungskosten für 1 k Carbid nur 7 Pf. betragen, so bleibt in dem schon vielfach als Carburierungsmittel angewandten Benzol ein gefährlicher Concurrent. Das Benzol, welches in grossen Mengen und zu billigen Preisen vorhanden, ist in seiner Zusammensetzung (polymeres Acetylen) dem Acetylen gleich, von fast derselben Leuchtkraft, und seine Einführung in Leuchtgas ist ohne besondere Schwierigkeiten. Der Bericht der Continental-Gasgesellschaft in Dessau gibt bereits den Beweis, mit welchem Vortheil das Benzol in der Gasindustrie Anwendung gefunden. Reduciren sich die Kosten des Acetylens auf den 6. bis 8. Theil, so dürfte die Einführung desselben als Ersatz des Benzols empfehlenswerth werden, was bisher nicht der Fall.

Interessant ist auch die Verwendung des Acetylens als Ausgangsproduct für Gewinnung von Alkohol aus Körpern der Fettreihe; geht auch der Aufbau nicht so glatt von statten, als die ursprünglichen Angaben lauten, so bleibt die Darstellung organischer Körper direct aus den Elementen Calcium und Kohlenstoff wissenschaftlich, vielleicht auch später technisch bemerkenswerth.

Hauptversammlung in Frankfurt a. M.

Auf die S. 308 d. Z. veröffentlichte Tagesordnung sei nochmals verwiesen.

Bis jetzt sind folgende Vorträge gütigst übernommen:

1. Herr Geheimrath Prof. **R. Fresenius**: Über den Nachweis und die Bestimmung der Chlorsäure in unterchlorigsauren Salzen.
2. Derselbe: Über die Bestimmung des Urans in Phosphorsäure haltigen Uranerzen.
3. Derselbe: Über eigenthümliche Löslichkeitsverhältnisse des schwefelsauren Baryums.
4. Herr Director **E. Franck**: Frankfurt und seine Industrie.
5. Herr Dr. **P. W. Hofmann**: Meine Erfahrungen über den Plattenthurm Lunge-Rohrmann als Einschaltungsapparat zwischen den Bleikammern.
6. Herr Dr. **P. Kulisch**: Die deutschen Ausleseweine, ihr Werden und Wesen.
7. Herr Dr. **E. Erdmann**: Färben von Pelzwerk.

Ferner verschiedene kleinere Mittheilungen.

Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder der Deutsch. Ges. f. ang. Chem. werden vorgeschlagen:

- Dr. H. Behaghel von Adlerskron**, Farbwerke, Höchst a. M. (durch Dr. Oppermann). F.
Dr. Franz Düring, Chemiker am städt. Untersuchungsamt, Bochum (durch Dr. Hausdorff). Rh.-W.
Dr. Eug. Flscher, Fabrikdirector, Wiesbaden, Louisenstr. 27 (durch Dr. Oppermann). F.
Dr. Fritsch & Venator, Chem.-metallurg. Laboratorium Magdeburg-Buckau (durch J. Dannien).
Dr. August von Gimborn, Firma H. v. Gimborn, chemische Fabrik, Emmerich (durch Dr. T. E. Scheele).
Dr. med. Anton Lübbert, K. s. Stabsarzt z. D., Breslau, hygienisches Institut (durch Dr. W. Storch).
Dr. B. Philips, Biebrich a. Rh. (durch Dr. Oppermann). F.
Dr. Gustav Rumpf, Frankfurt a. M., Lersnerstr. 7 (durch Dr. Hintz). F.
Thonwerk Biebrich, Act.-Ges., Biebrich a. Rh. (durch Dr. Isbert). F.

Gesammtzahl der Mitglieder 1120.

Der Vorstand.

Vorsitzender: **Rich. Curtius**.
(Duisburg.)

Schriftführer: **Ferd. Flscher**.
(Göttingen, Wilh. Weberstr. 27.)