

II. Zur Frage des chemischen Nachweises von Pferdefleisch.

Im vorigen Jahre habe ich auf der Wanderversammlung unseres Bezirksvereins Sachsen-Anhalt in Dessau über obige Frage gesprochen und dabei die Bräutigam-Edelmann'sche Glycogen-Jodreaction in den Vordergrund gestellt.

Unter Hinweis auf den betreffenden Bericht¹⁾ will ich hier nur bemerken, dass ich der dort gegebenen Anregung des Herrn Director Dr. von Lippmann sogleich gefolgt bin und die Trennung des Glycogens von Dextrin (welches bekanntlich ebenfalls eine rothe Jodreaction gibt und daher mit Glycogen leicht verwechselt werden kann) nach der Methode von Landwehr²⁾ versucht habe.

Letztere beruht darauf, dass das Glycogen mit Eisenoxydhydrat eine in Wasser unlösliche Verbindung ($C_6 H_{10} O_5 \cdot Fe_2 O_3$) ein geht und dadurch von Dextrin, welches in Lösung bleibt, getrennt werden kann. Aus seiner Eisenverbindung kann das Glycogen dann durch Salzsäure und Alkohol abgeschieden, gereinigt und auf sein Verhalten gegen Jodwasser geprüft werden.

Inzwischen war Niebel³⁾ denselben Weg gegangen und zum gleichen Ziele gelangt, so dass ich mich für berechtigt hielt, meinen Untersuchungen in zwei Specialfällen gerichtliche Beweiskraft beizulegen. Es handelte sich dabei um Brühwürstchen, die auf Antrag der hiesigen Polizeiverwaltung von mir auf Pferdefleisch untersucht worden waren und die, wie das hier meistens der Fall ist, Stärke und Dextrin enthielten.

Der Gerichtshof stellte sich auf den Standpunkt des Gegensachverständigen, der den chemischen Nachweis von Pferdefleisch als noch zu neu und wenig erprobt erachtete und besonders die Trennung von Glycogen und Dextrinen nach Landwehr für unzulässig erklärte.

Ich habe diese wichtige Frage seither nicht ausser Acht gelassen, bin aber mit meinen Versuchen noch zu keinem abschliessenden Urtheil gekommen und hoffe später darüber berichten zu können.

Erwähnen will ich nur, dass sich die neuesten Angaben von Mayrhofer⁴⁾ über die quantitative Bestimmung von Stärke in Fleischwaaren mittels alkoholischer Kalilauge vielleicht auch für den in Rede stehenden Gegenstand verwerten lassen werden, wäh-

rend ich schon auf der oben erwähnten Versammlung in Dessau andeutete, dass die von Hasterlik auf die Hübl'sche Jodzahl des Pferdefettes gesetzten Hoffnungen sich wohl nicht verwirklichen würden, wenn Fleischgemische, wie z. B. Wurst, vorliegen.

Die im letzten Hefte dieser Zeitschrift (S. 352) enthaltene Mittheilung von Dr. Fröhling bestätigt leider diese Befürchtung.

Die hier nur kurz berührte Frage ist von so grosser Bedeutung für die praktische Nahrungsmittel-Chemie, dass zu hoffen ist, es möge auf diesem Gebiete eifrig und von verschiedenen Seiten weitergearbeitet werden.

Herr Prof. Karl Schmidt erfreute die Versammlung mit einem Experimentalvortrag:

Über Tesla-Versuche.

Die Tesla-Versuche beruhen auf den Erfahrungen, welche Hertz durch seine schönen Versuche kennen lehrte.

Die schnellen Schwingungen, welche die Entladung von Leydener Flaschen ergeben, zeigen eine Schwingungszeit von 10^{-6} Sec. Hertz fand nun solche, welche noch 100 mal schneller ablaufen, und war dadurch im Stande, die Gesetze, denen diese Schwingungen unterliegen, anzugeben, da die etwa 3 m langen Wellen von Hertz eine Messung der Erscheinungen im Laboratoriumversuche zulassen. Die Schwingungsdauer solcher Systeme hängt wesentlich von der Capacität und der Selbstinduction der Leitung ab und zwar so, dass die Schwingungsdauer mit Zunahme jeder der beiden Grössen wächst.

Das Charakteristische der Tesla-Versuche besteht darin, dass seine Wechselströme eine hohe Spannung bei ausserordentlich hoher Wechselzahl zeigen.

Tesla erreicht das dadurch, dass er die Inductionsströme eines mit einer Wechselstrommaschine betätigten Transformators auf die äussere Belegung von Leydener Flaschen leitet. Den Belegungen parallel ist eine Funkenstrecke geschaltet, welche die Entladung der Flaschen bewirkt, sobald die nöthige Spannung da ist.

Die inneren Belegungen sind mit der Primärspule eines Tesla-Transformators verbunden.

Dieser wird also mit einem Wechselstrom von enorm hoher Spannung und etwa 10^6 Wechseln pro Secunde beschickt, durch die secundäre Spule des Tesla-Transformators wird dann die Spannung noch enorm in die Höhe getrieben, sodass in den Leitungen, die von der secundären Spule ausgehen, alle jene Lichterscheinungen ausgehen, welche wir in weit schwächerem Maasse an den zu

¹⁾ d. Z. 1895, 620.

²⁾ Z. f. physiolog. Chemie VIII, 165 (1883/84).

³⁾ Z. f. Fleisch- und Milchhygiene V, 130 (1895).

⁴⁾ Forschungsber. über Lebensmittel III, 141 (1896).

den Polen der Influenzmaschine führenden Drähten kennen. Der Vortragende führte einige Tesla-Versuche unter Benutzung eines gewöhnlichen Inductors statt der Wechselstrommaschine vor.

Besonders zeigte Vortragender das Aufleuchten hochverdünnter Gase zwischen zwei Metallplatten, welche mit den Enden der secundären Spule des Tesla-Transformators verbunden waren. Die Gase sind für diese Versuche in Glasröhren eingeschlossen, welche keine eingeschmolzenen Drähte haben.

Es nimmt das ganze zwischen den Metallplatten liegende Feld an den heftigen Vibrationsbewegungen Theil und zieht auch die Gase in den Glasröhren mit in die Bewegung, sodass sie zum Aufleuchten gelangen.

Dann folgte der angekündigte Vortrag von Herrn Prof. Dr. H. Erdmann:

Über Argon und Helium.

Vorsitzender: Es ist beantragt, auf Grund der neuen Satzungen Herrn Geh. Hofrath Prof. Fresenius zum

Ehrenmitglied

zu ernennen.

Der Antrag wird durch allseitigen freudigen Zuruf angenommen.

Nachmittags wurde unter freundlicher Führung des Herrn Dr. v. Lippmann die Zuckerraffinerie und unter freundl. Führung des Herrn Prof. Baumert das landwirtschaftliche Institut der Universität besucht, ferner die Kaffeerösterei von Hensel & Haeßner.

Die Zusammenkunft auf der Peissnitz und dann im Rathskeller schloss den Tag.

Mittwoch, 3. Juni.

Vormittags 8 $\frac{1}{2}$ Uhr eröffnet der Vorsitzende die Sitzung.

Der Herr Regierungspräsident begrüßt den Verein und versichert, dass er das lebhafteste Interesse an der Versammlung habe.

Auf Vorschlag des Vorsitzenden wird auf Erstattung der Berichte der Bezirksvereine verzichtet und beschlossen, dass diese künftig 4 Wochen vor der Hauptversammlung beim Vorstande eingereicht werden sollen, damit sie vor derselben gedruckt werden können.

Es folgt der Vortrag von Herrn Director Dr. Kubierschky:

Die deutsche Kaliindustrie.

M. H.! Vorgestern hat Herr Geheimrath Clemens Winkler mit seinen Ausführungen

angeknüpft an die Betrachtung, dass der Erdball zu allen Zeiten ein nimmer rastender Destillations- und Condensationsapparat gewesen ist. Eines der glänzendsten Zeugnisse für die grosse Verdampfungsarbeit, die unsere Erde leisten kann und geleistet hat, bieten die grossen und in immer weiterem Umfange aufgeschlossenen norddeutschen Salzlager.

Als Balard im ersten Viertel dieses Jahrhunderts sich damit beschäftigte, das Meerwasser rationell aufzuarbeiten und namentlich die darin enthaltenen geringen Mengen Kalisalze zu isolieren, und als später auch tatsächlich der von Balard angegebene Weg zu praktischen Resultaten geführt hatte, dachte wohl Niemand daran, dass auch hier der alte Spruch des Ben Akiba seine Richtigkeit behalten würde und dass dasselbe, was Balard angestrebt, vor Abertausenden von Jahren Mutter Natur in viel eleganterer Weise durchgeführt hatte. — Gern sagte ich im Jahre so und so, wenn der winzige Maassstab unserer Zeitrechnung genügte, um Vorgänge in der Geschichte der Erde zu messen und nicht 1000 Jahre wären wie der Tag, der gestern vergangen ist; so muss eine allgemeinere Bestimmung genügen und daran angeknüpft werden, dass um den Ausgang der Zechsteinformation der Fleck der Erde, den heute etwa Norddeutschland bedeckt, mehr oder weniger zusammenhängend und verschieden lange Zeit von einem Meere überflutet war, das nur eine sehr lose Verbindung mit dem Ocean hatte und dessen natürlicher Salzgehalt durch ein hochtropisches Klima und demgemäß starke Verdunstung rasch vermehrt wurde. Es darf angenommen werden, dass die durch Verdunstung entstehende Niveauverminderung eine Zeit lang immer wieder vorzugsweise vom Ocean her ausgeglichen worden ist, und es ist gleichgültig, ob man mit Ochsenius annehmen will, dass diese Compensation ständig durch eine recht flache Meerenge, die den Rückfluss von concentrirter Lauge möglichst verhindert, oder periodisch durch Sturmfluten u. dgl. stattgefunden hat. Auf alle Fälle müssen wir nach der Natur der in Norddeutschland an vielen Stellen erschlossenen Salzlager annehmen, dass ihre Substanz dem Ocean entstammt. Den meisten von Ihnen dürfte die ungefähre Zusammensetzung des Meerwassers bekannt sein. In ganz runden Zahlen enthält 1 l davon neben 30 g Steinsalz 2 g $Mg Cl_2$, 2 g $Mg SO_4$, 1,5 bis 2 g $Ca SO_4$ und 1 g Chlorkalium, der geringen Mengen von Brom, Jod u. s. w. nicht zu gedenken. Von den angegebenen Salzen muss bei einer Einengung durch Verdunstung zuerst weiter nichts als $Ca SO_4$ bez. Anhydrit ausfallen,

nicht weil Ca SO_4 das am schwersten lösliche Salz ist, sondern weil sein Gehalt sich am meisten dem Punkte der Sättigung nähert. Dementsprechend besteht auch die unterste Schicht des norddeutschen Salzvorkommens im Wesentlichen aus Anhydrit. Das nächste Salz, das seinen Sättigungspunkt überschreiten musste, war das Steinsalz, und so finden wir in unserem Salzlager als zweites Glied eine mächtige bis zu 1000 m starke Schicht von Steinsalz in Wechsellagerung mit Anhydrit vor. Mit der zunehmenden Concentration nahm der Gehalt der Lauge an Kalium und Magnesiumsulfaten derart zu, dass die Neigung des Calciumsulfates, mit den beiden genannten Salzen schwerlösliche Doppelsalze zu bilden ihre Befriedigung finden konnte. Neben Steinsalz fiel wechselnd Polyhalit und es entstand als drittes Glied die Polyhalitregion. Mit dem Ende dieser Salzbildungsperiode dürfte ein allmählicher Abschluss des Salzbeckens erfolgt sein, denn sonst würden auch die mittlerweile zur Höchstconcentration gelangten Nebensalze nur ungefähr in dem Verhältniss ausgefallen sein, in dem sie sich im Meerwasser befinden. In dem nun entstehenden 4. Gliede, der Kieseritregion, treten neben Steinsalz als Sediment Magnesiumsulfat in Form von Kieserit und Chlorkalium und Chlormagnesium in Form von Carnallit auf. Die qualitative Zusammensetzung des darüber folgenden 5. Gliedes, der Carnallitregion ist ganz die gleiche, nur sind entsprechend der noch weiter fortgeschrittenen Concentration die Mengenverhältnisse der einzelnen Salze andere. Steinsalz und Kieserit treten neben dem Carnallit in den Hintergrund. — Allgemein fand mit dem Ende der Carnallitperiode die Ausscheidung der leichter löslichen Salze ihr Ende, nur an einigen Stellen finden sich auch grössere Ablagerungen von krystallisiertem Chlormagnesium vor, die indessen vielleicht secundärer Natur sind.

Das alte Salz- und Laugenbecken verlor wieder seine Abgeschlossenheit und die Zuflüsse vom Meerwasser, wahrscheinlich auch grössere Süsswassermassen stellten sich wieder ein, die viel bedeutender waren, als die Verdunstung, so dass sich in dem Salzbecken über dem Carnallit weiter nichts absetzte als die Stoffe, welche die zuströmenden Wässer theils in Suspension, theils in leicht abscheidbarer löslicher Form enthielten; es entstand das sechste Glied der Ablagerung, der sogenannte Salzthon.

Mit dem weiteren immer stärkeren Zudringen von Meerwasser mussten nothwendig wieder bedeutende Massen von Anhydrit in derselben Weise niederfallen wie bei Beginn

der Ablagerung, wodurch die Veranlassung zur Bildung des siebenten und letzten Gliedes der primären Ablagerung: der eigentlichen Anhydritregion gegeben wurde. — Dass die Salze in unserem Lager stets wechsellagernd auftreten, erklärt sich ganz einfach dadurch, dass zu allen Zeiten auf der Erde ein periodischer Wechsel der Jahreszeiten stattgefunden hat. Beispielsweise hat in der Zeit der Ablagerung der Carnallitsalze mit dem aufsteigenden Frühling eine allmähliche Erwärmung und eine dieser entsprechende Verdunstung der concentrirten Lauge stattgefunden. Bekanntlich steigt aber die Löslichkeit des Chlornatriums auch bei erhöhter Temperatur nur wenig, sehr im Gegensatz zum Carnallit und der schwefelsauren Magnesia, deshalb musste bis zur Maximaltemperatur Steinsalz allein ausfallen. Mit dem Wiederabsteigen der Temperatur nahm die Verdunstung auch allmählich ab, aber gleichzeitig musste der zur Anreicherung gelangte Carnallit fast unvermischt ausfallen. Bei Unterschreitung einer gewissen Temperatur, also im Winter, fiel an Stelle des Carnallits das ebenfalls angereicherte Magnesiumsulfat in Form von Kieserit aus, worauf im nächsten Frühjahr das Spiel von Neuem beginnen konnte. Nicht unerwähnt will ich hierbei lassen, dass es experimentell sicher nachgewiesen ist, dass Carnallit und schwefelsaure Magnesia bei absteigender Temperatur gewöhnlich nicht neben, sondern nacheinander auskrystallisieren. Aus der Zahl der Wechsel in der Lagerung hat man mit Recht darauf geschlossen, dass die Bildung der primären Salzlagerstätte etwa 10 000 Jahre gedauert hat. Es ist natürlich, dass während jener 10 000 Jahre das mechanische Spiel unserer Erdrinde nicht geruht hat; es haben während und kurz nach der Ablagerung gewaltige Verschiebungen stattgefunden. Mit der entstehenden Faltung des Lagers wirkten auf die höher liegenden Partien atmosphärisches und fliessendes Wasser, bez. auch Meerwasser von Neuem ein. Der Carnallit erlitt eine Umwandlung in Hartsalz, in Kainit oder in Schönit. War die Einwirkung eine so mässige, dass die primären Salze stets mit einer aus der Zersetzung des Carnallits entstandenen starken Chlormagnesiumlauge benetzt blieben, dann blieb der Kieserit ausser Reaction und es entstand Hartsalz — ein Gemisch von Chlorkalium, Kieserit und Steinsalz. Bei stärkerer Einwirkung von Wasser trat auch der Kieserit in Reaction und es entstand Kainit, das bekannte Doppel-salz von $\text{K}_2 \text{SO}_4 \cdot \text{Mg SO}_4 \cdot \text{Mg Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Endlich bei noch weiterer oder schnellerer Einwirkung bildete sich Schönit, d. h.

$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$ gemischt mit Steinsalz. In allen Fällen aber ist aus der Zersetzung neben den am Ort zurückgebliebenen secundären Producten eine Lauge entstanden, die in den mittlerweile entstandenen Thälern über dem Anhydrit sich ansammelte und dort durch Abdunstung zur Bildung von mächtigen Ablagerungen von secundärem Steinsalz Veranlassung gab. Dies, m. H., ist in kurzen Umrissen die typische Bildung unserer primären und secundären Ablagerungen. Die Natur ist nicht einseitig genug gewesen, um überall an diesem Schema festzuhalten. Wir finden secundäre Carnallite, secundäre sedimentäre Sylvine u. a. m., wir finden eine schier unerschöpfliche Zahl Combinationen, so dass ich darauf verzichten muss, hier darauf einzugehen.

Zur Geschichte der Kaliindustrie will ich kurz erwähnen, dass in Stassfurt seit einigen hundert Jahren ein Salinenbetrieb bestanden hat, der indessen i. J. 1839 eingestellt werden musste, nachdem anderwärts Steinsalze erbohrt waren und die Verarbeitung von schwacher Soole unlohnend geworden war. Angesichts dieser Sachlage entschloss sich, wie bekannt, der preussische Fiscus Vorrarbeiten zur Abteufung eines Schachtes in Angriff zu nehmen. Ein niedergebrachtes Bohrloch führte zu einem ebenso unerwarteten wie unerwünschten Resultat, man erbohrte nicht reine Salze, sondern eine stark chlorkalium- und chlormagnesiumhaltige Soole. Später, im Jahre 1852, entschloss sich trotz des scheinbar sehr ungünstigen Aufschlusses die preuss. Regierung doch zur Abteufung zweier Schächte, die auch innerhalb 5 Jahren glücklich ins Steinsalz niedergebracht wurden. Bald nach der Eröffnung des Betriebes auf den preuss. fisc. Schächten ging der Anhalt. Fiscus ebenfalls an die Abteufung zweier Salzschächte, die 1862 in Betrieb kamen. Die mit den erwähnten 4 Schächten durchsunkenen Kalisalze wurden im Anfang für vollständig werthlos gehalten. Sehr bald wurde man indessen von verschiedenen Seiten auf das neue Naturproduct aufmerksam, und es fehlte nicht an Vorschlägen zur Verarbeitung der zur Verfügung stehenden Rohsalze. Die ersten Anlagen zur Verarbeitung der Abraumsalze — allerdings nur verschwindender Mengen nach heutigen Begriffen — wurden im Anfang der 60er Jahre durch Vorster & Grüneberg in Köln, und Dr. Frank errichtet. Die Erfolge zeigten sich sehr bald; sie waren nicht so mager, wie vorher viele geneigt gewesen waren anzunehmen, und es fanden sich bald viele, die gern mit Platz nehmen mochten an dem von der Natur in grossartigstem Maassstabe gedeckten

Tische. Die Fabriken schossen wie Pilze aus der Erde, und bis 1871 mag ihre Zahl wohl auf 25 angewachsen sein. Bis zum Jahre 1875 erfolgte die Versorgung der Fabriken lediglich durch die beiden fiscalischen Anlagen. In dem genannten Jahre trat Westeregeln und 2 Jahre später Neu-stassfurt in Förderung. Dasselbe Spiel, das wir an der Entstehung der Fabriken beobachteten, wiederholte sich bei den Schächten nur in etwas langsameren Tempo, und es entstanden nach und nach die Werke Aschersleben, Ludwig II. in Leopoldshall, Vienenburg bei Goslar, Bernburg, Thiede bei Wolfenbüttel, Wilhelmshall bei Halberstadt und Sondershausen. Demnach sind zur Zeit 11 fördernde Werke dazu berufen, den im Schooss der Erde begrabenen Schatz zu heben. 8 davon besitzen eigene Fabrikallagen. Neben ihnen bestehen etwa ein Dutzend mehr oder weniger bedeutende Sonderfabriken, die fast sämmtlich in Stassfurt und Leopoldshall belegen sind. Die Zahl des in der ganzen Industrie beschäftigten Personals mag 10 bis 12000 betragen, die sich nach statistischen Ausweisen in den besten Erwerbsverhältnissen befinden.

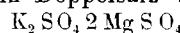
Bezüglich der Aufgabe der Kaliindustrie, der Ausbeutung der natürlichen Schätze erwähne ich nur ganz flüchtig, dass die Nachweisung gegenwärtig wohl durchweg unter Anwendung der bekannten Diamantbohrmethode mit Zuhilfenahme einer aus gesättigter Chlormagnesiumlauge bestehenden Spülung geschieht. Man ermöglicht so eine vollständige Kerngewinnung und die sichere Feststellung der Reihenfolge der übereinanderlagernden Salze, des Schichtenfalls und der Qualität. Die auf Grund des Nachweises erfolgende Erschliessung durch Schachtanlagen hat infolge eines nicht immer günstigen, im Allgemeinen 100 bis 700 m starken Deckgebirges, infolge des Auftretens von Wasser und anderen Schädlingen der Bergwerke mit besonderer Sorgfalt zu erfolgen, und man ist von der einfachen Zimmerung zur Auskleidung der Schächte mit Mauerwerk und von diesem vielfach auch zur fast vollständigen Tubbirung mit Eisen übergegangen, wie Ihnen hierneben der Längsschnitt eines Schachtes der Kaliwerke Aschersleben zeigt. — Über die Gewinnung, Förderung und Überführung der Salze nach den Mühlen und Fabriken möchte ich mich bei der Kürze der Zeit an dieser Stelle nicht verbreiten, zumal diejenigen Herren von Ihnen, die sich näher dafür interessiren, an der Befahrung der Leopoldshaller Schächte theilnehmen und dort das Gewünschte am besten erfahren werden. — Die Verwerthung der gewonnenen

Salze erstreckt sich für einen erheblichen Theil, besonders von Kainit, einfach auf die Vermahlung und den directen Verkauf. Der grössere Theil wird den Fabriken zur Verarbeitung zugeführt. Gegenwärtig werden insgesammt pro Arbeitstag 2500 t Carnallit und 360 t Kainit und Sylvinit verarbeitet. Der Masse nach beansprucht die Verarbeitung von Carnallit immer noch das grösste Interesse. Um ganz generell auf dieselbe einzugehen, erlaube ich mir anzuknüpfen an eine kleine Arbeit, die vor etwa einem Vierteljahr in den Monatsheften f. Chemie erschienen ist. In einer Abhandlung über reciproke Salzpaare kommt der Verfasser, Meyerhoffer zu dem sehr richtigen Schluss, dass Gleichgewichtsuntersuchungen für den Aufbau (soll heissen für die Beurtheilung des Aufbaues) wie den Abbau der natürlichen Salzläger von wesentlicher Bedeutung seien. Leider fügt der Verfasser daran die Betrachtung, dass die Salzindustrie durch ebensolche Untersuchungen aus ihrem jetzigen Stadium empirisch festgestellter vortheilhafter Darstellungsweisen in eine Periode eines auf einer wissenschaftlichen Grundlage ruhenden Betriebes eintreten werde. Einen Vorwurf hat der Verfasser mit dieser Äusserung gewiss nicht beabsichtigt, aber sie enthält unbewusst einen solchen. Seine Anregungen selbst verdienen volle Anerkennung, und das von ihm bebaute Gebiet gibt die Hülle und Fülle Stoff zu dankbaren chemischen Arbeiten, und vielleicht könnten viele Doktoranden auf ihm zuweilen eine dankenswertere Thätigkeit entwickeln, als wenn sie immer und immer wieder das beliebte Feld der organischen Chemie bebauen. Um zu der erwähnten Arbeit zurückzukehren, so versteht der Verfasser unter reciproken Salzpaaren solche, die wechselseitig auseinander durch doppelte Umsetzung hervorgehen können, etwa Na Cl , Mg SO_4 und $\text{Na}_2 \text{SO}_4$, Mg Cl_2 . In Bezug auf die Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium kann ich vorausschicken, dass der verarbeitende Chemiker jeder reciproken Wirkung mit Vortheil aus dem Wege zu gehen sucht. Die Verarbeitung stützt sich auf die einfachen Thatsachen, 1. dass der Carnallit, d. h. das reine Doppelsalz K Cl , Mg Cl_2 , $6 \text{H}_2\text{O}$ in heissen Chlormagnesiumlaugen leicht löslich ist, während Steinsalz und Kieserit nur wenig darin gelöst werden; 2. dass der Carnallit in Laugen mit weniger als 300 g Mg Cl_2 im Liter nicht unverändert auskristallisiert, sondern Chlorkalium ausfallen und Chlormagnesium in Lösung bleiben lässt; 3. dass das Chlorkalium in einer kalt gesättigten Chlormagnesiumlauge sehr schwer löslich ist, und 4. dass Chlorkalium-

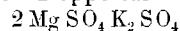
Chlornatrium in kaltem Wasser sich etwa wie 1:2, in heissem wie 2:1 lösen. — Auf diesen einfachen Grundlagen baut sich jede moderne Verarbeitung des Carnallites auf. Durch eine grosse Zahl von Specialuntersuchungen, von denen die meisten gar nicht veröffentlicht sind, ist der genaue Verlauf der einzelnen Processe in den verschiedenen Phasen festgestellt worden, und die Aufgabe, das Ziel mit den geringsten Mitteln, mit möglichst wenig Aufwand von Hand- und Maschinenarbeit, mit möglichst wenig Aufwand von Wärme bei der grössten Ausbeute an Fabrikat zu erreichen, ist von verschiedenen Seiten nicht in gleicher Weise gelöst worden, was auch schon durch die Verschiedenheit in der Natur der Salze bedingt ist. Als Hauptproduct erscheint Chlorkalium mit 70 bis 99 Proc. Reingehalt und als Abfälle neben theilweise kalihaltigen Schlamm ein aus Steinsalz und Kieserit bestehender Rückstand und eine letzte, der Hauptsache nach, mit Chlormagnesium gesättigte Lauge. Die Schlämme werden, soweit sie kalihaltig genug sind, calcinirt und als Düngesalz verwerthet. Der Rückstand wird zum Theil durch einfache Behandlung mit kaltem Wasser, welches das Steinsalz auflost, zu verkäuflichem Kieserit verarbeitet. Der Rest wird entweder dem Bergwerk zu Versatzzwecken zurückgegeben oder auf Halden gefahren. Dort geht der Kieserit allmählich durch Wasserbindung in Bittersalz über, einige Werke lösen dann im Winter jenen verwitterten Rückstand und lassen die Lösung ausfrieren, wobei das Salzpaar Na Cl , Mg SO_4 in das reciproke Mg Cl_2 , $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ übergeht, d. h. Glaubersalz gewonnen wird. Die schon erwähnte Chlormagnesium enthaltende Abfalllauge, die sogenannte Endlauge, dient einigen Fabriken als Ausgangsmaterial für die Bereitung von krystallisiertem und geschmolzenem Chlormagnesium, anderen für die Herstellung von Brom. Das darin enthaltene geringe Quantum von etwa 0,25 Proc. wird entweder durch Braunstein und Schwefelsäure direct oder durch Chlor oder durch Elektricität in Freiheit gesetzt und mit Dampf abgetrieben. 2 Firmen befassen sich auch damit, das Chlormagnesium der Endlauge zur Herstellung von Salzsäure und Magnesia durch einfache Zersetzung in der Hitze zu benutzen. Das Verfahren, dessen theoretische Möglichkeit schon seit sehr langer Zeit bekannt und dessen praktische Durchführung einst von vielen Seiten heftig angestrebt worden ist, hat neuerdings durch das Immerweiter-vordringen der elektrolytischen Betriebe und die immer zunehmende Unsicherheit des

Salzsäure- und Chlormarktes sehr erheblich an Interesse verloren.

Weniger einfach wie die Verarbeitung des Carnallits ist die von einigen Werken betriebene des Kainits und Schönits. Mit wenigen Worten lässt sich darüber sagen, das man meist vorerst das darin enthaltene Kali in Lösung und in der Form von schwefelsaurem Kaliummagnesium zur Krystallisation zu bringen und das beige-mengte Steinsalz als Rückstand loszuwerden sucht. Bemerkenswerth ist dabei, dass für die Behandlung und besonders die Eindampfung derartiger Laugen gewisse Temperaturen nicht überschritten werden dürfen, da sonst schwer zu behandelnde, wasserarme Doppelverbindungen von Kaliumsulfat, $MgSO_4$, und ev. auch Na_2SO_4 ausfallen, eine That-sache, die die Kaliwerke Aschersleben 1885 zur Anlage sehr umfangreicher Vacuumverdampfeinrichtungen veranlasst hat. Neuerdings werden Vacuumeinrichtungen an vielen anderen Stellen in der Industrie zur Leistung von verschiedenen Verdampfarbeiten benutzt. Die Bildung von schwerlöslichen Doppelsalzen bei erhöhter Temperatur verwertet das Salzbergwerk Neustassfurt, indem es einen Theil seines Kainits unter Dampfdruck zerlegt und dadurch direct in fester Form ein Doppelsalz von



gewinnt, welches sich leicht in handelsgängige calc. Kaliummagnesia überführen lässt. Dasselbe Doppelsalz von



wurde eine Zeit lang auch bei den Kaliwerken Aschersleben in grossem Maassstabe in ziemlich reiner Form hergestellt, wobei sich einerseits ergab, dass es entgegen der Angabe von Dr. Precht vollständig wasserfrei ist; ausserdem ist es von Interesse, dass diese Doppelverbindung bei der Weiterbehandlung mit Chlorkaliumlauge in eine eigenthümliche Form des Kaliummagnesiumsulfats überging, die mit einem in Westeregeln gefundenen Mineral identisch ist, und statt des normalen Doppelsalzes mit 6 Mol. Wasser nur deren 4 besitzt. — Ein grosser Theil der von den Werken erzeugten schwefelsauren Kalimagnesia wird durch nasse Wechselersetzung weiter auf hochprozentiges Kaliumsulfat verarbeitet. — Neben der energischen und sorgfältigen Durchbildung der zur directen Verarbeitung der Kalisalze dienenden Verfahren hat es nicht an Bemühungen gefehlt, den Kreis der fabrikatorischen Thätigkeit zu erweitern. Nackenschläge sind dabei indessen nicht ausgeblieben. Schon vor mehr als 10 Jahren haben die Kaliwerke Aschersleben umsonst

sehr erhebliche Summen verausgabt in dem Bestreben, die Darstellung von Potasche, Salzsäure, Magnesiacement u. a. m. in ganz neue Bahnen zu lenken. Zwei mit bedeutenden Opfern in Stassfurt und Leopoldshall errichtete, ganz neuartige Potaschefabriken mussten ihren Betrieb wieder einstellen. Die in Leopoldshall und Neustassfurt betriebene Fabrikation der Salzsäure wurde vorhin schon flüchtig erwähnt. Die an anderer Stelle, ausserhalb unseres engeren Industriebezirks, wie es scheint mit gutem Erfolge ins Leben gerufenen Betriebe zur elektrolytischen Verarbeitung von Chlor-kalium auf Ätzkali und Chlor haben auch unsere Industrie nicht ruhen lassen. Seit einigen Jahren befindet sich in Leopoldshall eine kleinere Anlage für genannten Zweck im Versuchsstadium und die Cons. Alkali-Werke in Westeregeln beabsichtigen demnächst im Verein mit der Gesellschaft Elektron mit Errichtung einer grossen elektrolytischen Anlage vorzugehen. Neustassfurt betreibt seit einigen Jahren nach einem eigenen Verfahren die Fabrikation von Kaliumcarbonat und stellt solches in jedem gewünschten Reinheitsgrade, selbst für pharmaceutische Zwecke her. Die Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg producirt bedeutende Mengen von Cyankalium. Als wissenschaftlich interessant möge hier noch kurz darauf hingewiesen werden, dass in Aschersleben vor einigen Jahren ziemlich beträchtliche Mengen Rubidiumsalze (gegen 3000 k Rubidiumalaun) hergestellt wurden, und zwar trotz des geringen Gehaltes im Rohsalz von $1/50$ bis $1/100$ Proc. mit einem so mässigen Kostenaufwande, dass mit Gewinn die bis dahin geltenden Preise von 100 und mehr Mark für 1 k, theilweise bis auf 5 M. herabgesetzt werden konnten.

Alles in allem haben die neuen Fabrikationszweige in keiner Weise vermocht, auf das Blühen und Gedeihen unserer Industrie einen bestimmenden Einfluss auszuüben. Die Gesundheit der Verhältnisse hatte vielmehr ihren sicheren Untergrund in der Einmuthigkeit, mit der alle Beteiligten über 10 Jahren ihre Interessen gemeinsam vertreten. Schon um die Mitte der 70er Jahre wurde der Versuch gemacht, zwischen den Fabrikanten Vereinbarungen herbeizuführen, die die bis dahin aufgetretenen Schwankungen der Chlorkaliumpreise verhindern sollten. Nach mehrfachen Misserfolgen dieser und ähnlicher Bestrebungen wurde jedoch eine genügende Festigkeit der Verhältnisse erst Ende 1883 erreicht, wo sämmtliche damals existirenden Chlorkaliumfabriken unseres Industriebezirks ein Syndikat mit beschränktem Umfange bildeten. 1888 und 1891 wurde der Kreis

seiner Thätigkeit bedeutend erweitert, und heute vermittelt es den gesammten Absatz von Kainit, Carnallit, Bergkieserit, Sylvinit, Chlorkalium, Kaliumsulfat, Kaliummagnesiumsulfat, von Düngesalzen über 21,6 Proc. K_2O und Kieserit, während für den Verkauf von Brom, Chlormagnesium und Glaubersalz besondere Vereinbarungen bestehen. Das Verkaufssyndikat der Kaliwerke bildet seit einer Reihe von Jahren den Mittelpunkt einer festgeschlossenen, sich über den ganzen Erdball erstreckenden Organisation. Der Werth, der durch dasselbe im vergangenen Jahre abgesetzten Producte betrug mehr als 32 000 000 M. Es verdient wie wenige Syndicate von dem übeln Rufe verschont zu bleiben, den man zuweilen auf derartige Vereinigungen laden möchte, insofern als es fortgesetzt nicht einseitig die Interessen der Producenten vertreten, sondern in weitestem Maasse auch denen der Abnehmer entsprochen hat. Durch einheitliche Geschäftsführung, durch möglichst einheitliche Preisstellungen, durch sinngemäße Propaganda können nur beide Theile gewinnen. Neben der dankenswerthen Thätigkeit von Männern der Wissenschaft, von landwirthschaftlichen Hochschulen und Versuchsstationen, sowie von intelligenten Landwirthen ist es nicht zum kleinen Theile gerade dem Wirken des Syndicats zu verdanken, dass sich in rapid aufsteigender Linie die Erkenntniss von dem Werthe der Kalidüngung Bahn gebrochen hat, so ist der Verbrauch von Kainit in Deutschland allein 1891 bis 1894 von 240 000 t auf fast das Doppelte gestiegen. Leider hat sich seit einigen Jahren der Absatz von Fabrikaten nicht entsprechend entwickeln wollen. Vorübergehend wurde der Absatz an Chlorkalium für Salpeterfabrikation schwer durch die Erfindung des rauchlosen Pulvers geschädigt. In der Chromat- und Alaun-industrie hat das Kali fortgesetzt mit der Concurrenz von Natron und Ammoniak zu kämpfen. Auch die Vorzüge gerade der hochprozentigen Kalisalze für Düngezwecke, namentlich bei grossen Entfernungen, werden lange noch nicht genügend gewürdigt. Ebenso hat das Kali für Herstellung von Seifen und von Gläsern an Stelle des Natron noch nicht die Geltung bekommen, die es verdient, und ich gebe endlich der Überzeugung Ausdruck, dass noch manche Stelle in der Technik sich finden wird, die von der nicht sobald versiegenden Kaliquelle gespeist werden kann. Doch wer kann in die Zukunft sehen?

Gar mancher ist geneigt, die Zukunft der Kaliindustrie grau in grau zu malen. Ich will nicht in Abrede stellen, dass sie mit gewissen Gefahren zu rechnen hat, Gefahren

machen aber häufig stark. Das Wasser, ein böser Feind des Bergbaues überhaupt, ist besonders den Kalibergwerken verhängnissvoll, indessen wird es immer nur einem Theil und wohl nie dem Ganzen schaden können. Die Bestrebungen eines Theiles der Abnehmer, von der Industrie immer weitere Concessionen zu erzwingen, und die in unseren gesetzgebenden Körperschaften mehrfach laut gewordenen Wünsche auf Ausfuhrverbote für Kaliproducte und ähnliches werden hoffentlich nie und nimmer eine verhängnissvolle Unterstützung finden. Endlich werden die in den letzten Jahren in unglaublicher Anzahl aus der Erde gewachsenen neuen Kaliunternehmungen nicht so rasch zum Ziele kommen, wie der eine fürchten oder andere hoffen mag. Noch hat sich bis jetzt in den bei weitem meisten Fällen bei näherer Untersuchung ergeben, dass es sich um eitel Lärm, um nichts handelt, und der Leichtsinn des Publikums ist nur zu bewundern, das für die wichtigsten Werthe oft unglaubliche Summen anlegt. Auch auf die Gefahr hin, dass Sie mir den Vorwurf machen, dass ich pro domo spreche, schliesse ich mit dem lebhaften Wunsch und der festen Hoffnung, dass noch auf lange Zeit hinaus unsere deutsche Kaliindustrie eine frische Quelle des Wohlstandes und ein stolzes Zeugniß der angewandten Chemie bleiben möge.

Dann ein Vortrag von Herrn Dr. Kulisch:

Über die Abhängigkeit der Glycerinbildung von den Gährungsbedingungen.

Anknüpfend an die Bedeutung des Glyceringehaltes der Weine für deren Beurtheilung im Hinblick auf die jetzt geltigen gesetzlichen Bestimmungen, bespricht der Vortragende die bisher über diesen Gegenstand vorliegenden Untersuchungen. Dieselben sind lückenhaft, indem hinsichtlich mehrerer Fragen nur Einzelbeobachtungen vorliegen. Ausserdem sind die Fehlerquellen der benutzten Methode wohl nicht immer genügend gewürdigt worden. Überdies machte die Einführung der Reinhefen in die Weinbereitung eine erneute Behandlung des Gegenstandes erwünscht.

Die Versuche wurden durchweg unter Benutzung von Reinhefen und thunlichst unter Anlehnung an die bei der Weinbereitung gegebenen Verhältnisse durchgeführt. Alle Fragen wurden durch mehrfache Versuchsreihen zu entscheiden versucht. Zur Ausscheidung zufälliger Fehler wurden ausserdem die meisten analytischen Bestimmungen doppelt gemacht.

Es wurde geprüft der Einfluss folgender Factoren: Zuckergehalt, Temperatur, Alkohol-