

Verfahren bei Brennereiversuchen benützen, wenn es sich darum handelt, durch Stärkebestimmung in dem „unlöslichen Rückstand“ der süßen Maische die procentische Menge des unaufgeschlossenen Stärkemehls zu bestimmen. Wir halten bei derartigen Untersuchungen die neue Methode für bequemer und, da die Correctur für den zugesetzten Malzauszug wegfällt, auch für genauer als die sonst sehr gute Maercker'sche Diastase-methode.

### Das Quecksilber und seine Gewinnung.

Von Director Alois Weiskopf.

*[Schluss von S. 437.]*

III. Verarbeitung der Condensationsproducte. Das Condensationsproduct, welches sich im Bassin ansammelt, ist ein Schlamm, in welchem der Hauptsache nach feinvertheiltes Quecksilber, vermengt mit unlöslichem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorür, ausserdem Asche, Flugstaub, theerige Substanzen und organische Destillationsproducte sich vorfinden. Der allgemein dafür übliche technische Ausdruck ist die „Stupp“, (weiblich) wahrscheinlich von dem südslavischen Worte *stupa* herstammend, kann aber auch von Staub abgeleitet sein. Naturgemäß ist die Zusammensetzung dieser Stupp, welche man erhält, auch von den verhütteten Erzen abhängig.

Idrianer Stupp enthält in Proc.<sup>17)</sup>: Quecksilber 71,38, Eisenoxyd 1,11, Einfach-Schwefeleisen 0,94, Kalkerde 9,57, Schwefeltrioxyd 9,10. Almadener Stupp enthält<sup>18)</sup>: Quecksilber 66 als Metall, 18 als Chlorid, 1 als Schwefelquecksilber, schwefelsauren Ammoniak 3,5, Kalk 5, Schwefelsäure 2,5. Die Analyse der Kotterbacher Stupp ergab<sup>19)</sup>: Gesammtquecksilber 81,89, Antimontrioxyd 4,01, Schwefelsäure 5,03, arsenige Säure 1,16, Eisenoxyd und Thonerde 4,56, Kalkerde 1,53, Kupferoxyd 0,02, Magnesiumoxyd 1,00.

Die Aufarbeitung der Stupp geschieht auf mechanischem Wege durch Reiben oder Pressen des Schlammes in geeigneten Gefässen. Diese Arbeit ist für die Bedienungsmannschaft die gefährlichste und bei derselben entstehen die meisten Fälle von Quecksilbervergiftungen.

Das bis jetzt zweckmässigste Verfahren ist das Pressen der Stupp in der von Exeli

<sup>17)</sup> Janda, Österr. Zeitschr. f. B. und H. 1894, S. 268.

<sup>18)</sup> B. und H., Jahrbuch der Bergakademien 1879, S. 81.

<sup>19)</sup> Wedding, Verhandl. etc. 1899, S. 207.

construirten Stuppmühle<sup>20)</sup>. Wie aus der Zeichnung (Fig. 5) ersichtlich, ist dieselbe ein cylindrisches Gefäss, in welchem sich ein mit 4 Messerreihen von 80 mm Breite, 8—10 mm Stärke versehenes, um eine verticale Achse rotirendes Kreuz befindet. Auf dem Boden des rinnenförmigen Gefässes sind 7—8 feststehende Messer derart angeordnet, dass bei der Bewegung des oberen Kreuzes die Messer aneinander knapp vorbei gehen.

Bevor die Stupp der pressenden Wirkung dieses Apparates ausgesetzt wird, muss dieselbe mit gebranntem Kalk vermengt werden. Dieser Kalkzusatz hat einerseits den Zweck, die vorhandene Feuchtigkeit des Schlammes herabzusetzen, andererseits soll er die harzigen und theerigen Verbindungen verseifen und die sauren Condensationsproducte neutralisiren. Die derart mit Kalk präparierte Stupp wird in die Stuppmühle transportirt und, nachdem der Apparat in Bewegung gesetzt ist, pressen sich die Quecksilberkugelchen aus dem Schlamm, fallen zu Boden und fliessen aus den am untersten Theil der Rinne angebrachten 10 mm Durchmesser habenden Löchern heraus. Es muss darauf gesehen werden, dass diese Löcher stets offen sind, damit das Quecksilber immer Gelegenheit hat abzufließen. Geschieht dies nicht, dann vermischt sich das Quecksilber wieder mit der Stupp und bildet eine graue Salbe. Das aus der Stuppmühle abfließende Quecksilber sammelt sich in einem darunter befindlichen Kessel, aus welchem es ausgehoben wird. Der Pressrückstand enthält noch bedeutende Mengen Quecksilber (15—20 Proc.) und wird entweder in einer separaten Campagne verarbeitet oder den Erzen zugesetzt. Das auf die Weise gewonnene Quecksilber ist fertiges Handelsproduct. Vorher müssen jedoch die mechanisch daran haftenden Verunreinigungen entfernt werden; man presste früher zu diesem Zwecke das Quecksilber durch Leder oder wandte sonst mehr oder weniger zweckmässige Vorrichtungen an.

Ich habe einen kleinen Apparat eingeführt, den die umstehende Zeichnung (Fig. 6) zeigt; derselbe hat seinem Zweck sowohl als Reiniger wie auch als Fülltrichter sehr gut entsprochen. Die Einrichtung des Füll- und zugleich Reinigungs-Trichters ist aus der Zeichnung leicht verständlich. Wenn reines Quecksilber ausgehoben werden soll, wird der Trichter (a) verschlossen unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt. Der Verschluss wird durch Festdrücken des gut eingeschliffen Ventilchens (b) mittels der

<sup>20)</sup> Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. II, S. 347.

Führungsstange (*c*) leicht zustande gebracht. Durch den Druck des Quecksilbers wird dann das Ventilchen (*b*) in die Höhe gerückt, und das Quecksilber tritt aus dem Inneren des Bades staubfrei und rein von unten in den Trichter (*a*) ein. Durch das Gewicht des im Trichter befindlichen Queck-

verschraubt werden können und ein Netto-gewicht von 34,5 kg besitzen, das Gewicht der Flasche selbst schwankt zwischen 5—7 kg.

Bei der Führung des Quecksilberhüttenbetriebes spielen zwei Punkte eine wichtige Rolle. 1. Die Schonung der Gesundheit der beim Betriebe beschäftigten Personen.

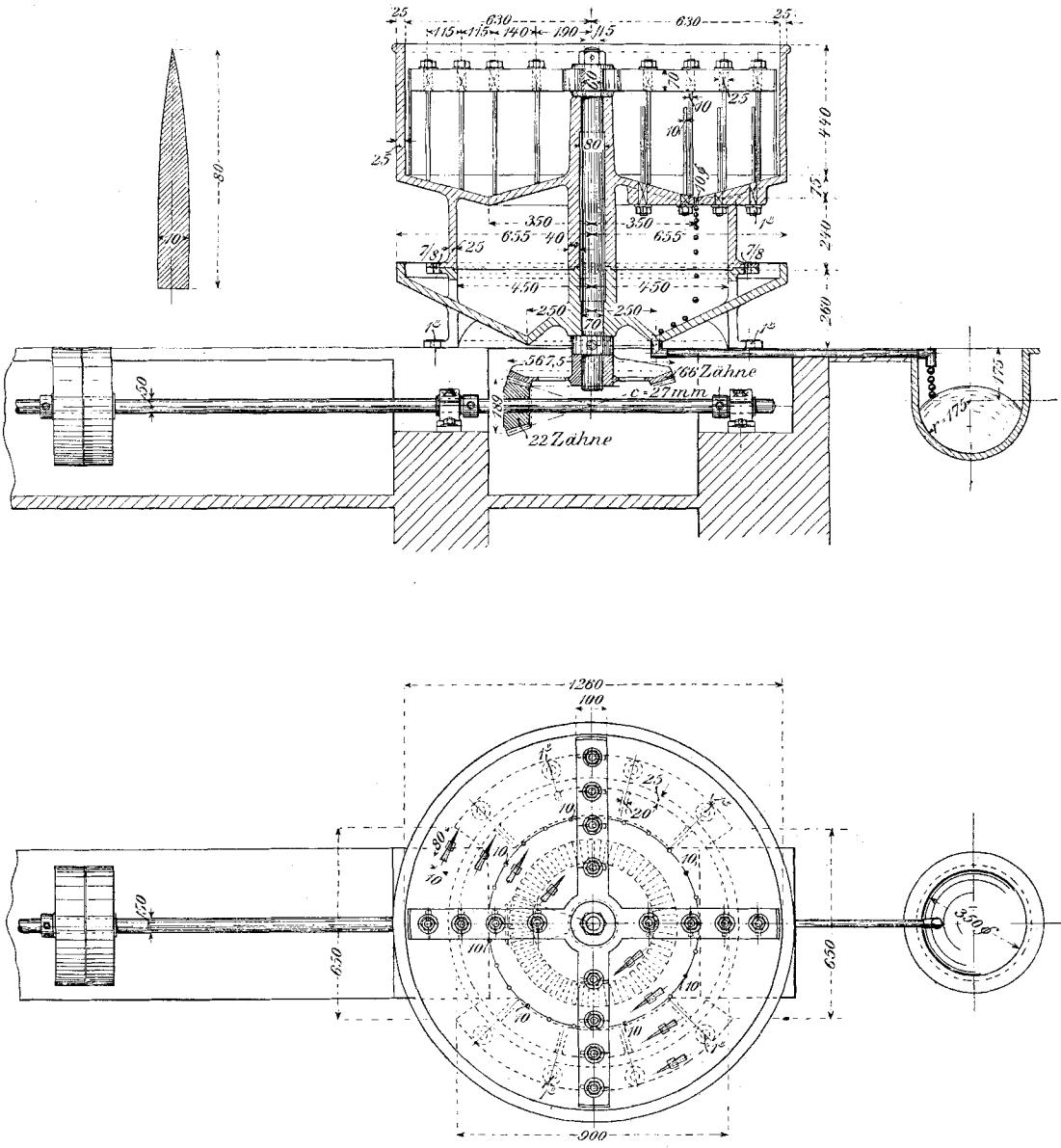


Fig. 5.

silbers wird das Ventilchen (*b*) beim Herausheben wieder selbstthätig geschlossen und die danebenstehende Flasche kann gleich mit versandfähigem und von allen mechanischen Beimengungen freiem Quecksilber bequem und genau gefüllt werden.

Der Versand des Quecksilbers geschieht in schmiedeeisernen Flaschen, welche mit einem eisernen Pflropfen vollkommen dicht

## 2. Der bei der Verhüttung des Quecksilbers entstehende Substanzverlust.

Die Schonung der Gesundheit der Arbeiter und Beamten wird dadurch zu erreichen versucht, dass man dieselben anhält, die Kleider für die Arbeit zu wechseln, durch Einrichtung von Bädern, Verabreichung von Mundwässern (chlorsaurem Kali u. s. w.) die Reinlichkeit fördert und durch Verabreichung

von Speck, wie es in Idria geschieht, eine Vergiftung hindern will.

Diese Mittel sind jedoch zu ungenügend, um auf die Dauer zu wirken, da die Einatmung der mit gasförmigem Quecksilber geschwängerten Atmosphäre durch Mundschutz nicht zu hindern ist, und weil der beim heissen Ofen schwitzende Arbeiter durch die Transpiration der Haut Quecksilber aufnimmt. Ich habe die Luft in einer Quecksilberhütte auf den Quecksilbergehalt untersucht und fand in 100 l Luft am Plateau des Quecksilberofens 0,008 g, unter dem Ofen 0,004 g, neben der Stuppmühle 0,007 g. — Der Luftbedarf eines in der Grube arbeitenden Mannes beträgt per 1 Stunde nach Weisbach 500 l, nach Liebig 600 l, nach Ponson 787,2 l<sup>21)</sup>). Nehmen wir im Durchschnitt 600 l an, so athmet der Arbeiter pro 10 stündiger Schicht ca. 0,4 g Quecksilber ein.

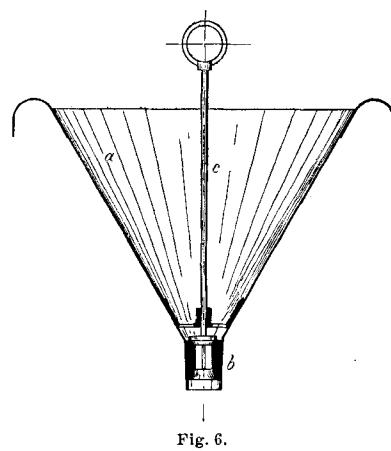


Fig. 6.

Die sehr unangenehmen Vergiftungsscheinungen äussern sich zuerst in der Erkrankung der Mund-, Nasen- und Rachenhöhle. Es entstehen weisse Blasen, die eitrig werden, abscheulicher Geruch aus dem Munde, allgemeine deprimirte Niedergeschlagenheit, nervöses Zucken und Zittern am ganzen Körper und zum Schluss, wenn ein edleres Organ ergriffen wird, tritt der Tod ein. Die Ursache der Vergiftung scheint darin zu liegen, dass das Quecksilber mit dem Eiweiss eine unlösliche und fäulnisswidrige Verbindung eingeht, die angegriffenen Theile scheiden aus dem Lebensprozess aus und verursachen die Krankheitszustände des Menschen.

Das einzige und richtige Mittel gegen Quecksilbervergiftungen ist die rechtzeitige Entfernung aus der Arbeit und aus jeder Quecksilberatmosphäre sowie Aufenthalt in

frischer Luft bei starker Bewegung. Zur Arbeit im Betriebe sollen Arbeiter nicht mehr zulässig sein, welche für derartige Vergiftungen besonders incliniren und es ist deshalb nothwendig, dass man mit der Leitung eines solchen Betriebes — soweit staatliche Aufsicht nicht eingreift — Leute von guten moralischen Eigenschaften anstellt und die Betriebsführung nicht irgend einem obskuren Steiger anvertraut, der weder Herz noch Gemüth für den Gesundheitszustand des Personals zeigt. In dieser Beziehung ist die Fürsorge im staatlichen Werk in Idria, wo nur akademisch gebildete Betriebsleiter angestellt sind, mustergültig. Es wird durch steten Wechsel der Arbeiter und Beamten für die Erhaltung der Gesundheit derselben gesorgt.

Die Verluste bei der Quecksilberverhüttung sind unvermeidlich; dieselben setzen sich wie folgt zusammen: 1. Aus dem in den Röstrückständen verbleibenden Quecksilber. 2. Aus dem mit den Condenswässern mitgeführten löslichen Quecksilber. 3. Aus dem mit den Condenswässern mitgeführten in Form von schwimmendem Quecksilberschaum entstehenden Verlust. 4. Aus dem in die Luft entweichenden unverdichteten Quecksilber. 5. Aus dem beim Transport der Stupp und bei den verschiedenen Manipulationen verstreuten oder an den Arbeiterkleidern haftenden Quecksilber.

Die Verluste sind nicht unbedeutend und bei den früheren unvollkommenen Methoden gingen dieselben bis auf 80 Proc. Heute darf der Verlust eines sorgsam geführten Betriebes 10 Proc. nicht übersteigen. Es beträgt beispielsweise der Verlust in Geld ausgedrückt bei einer Production von jährlich 500 t ein Capital von ca. 350000 M. jährlich.

Wirtschaftliche Bedeutung des Quecksilbers. Schon seit Jahrtausenden ist das Quecksilber ein wichtiges Handelsproduct, welches die gewiegtesten Handelsvölker zu monopolisiren trachteten, da sein Vorkommen nur an wenige Orte der Erde gebunden ist. Zuerst waren es die Phönicier, welche aus Spanien das Quecksilber in die Welt brachten, dann beuteten die Karthager, die Römer und die Mauren die dortigen Gruben aus, welche schliesslich im Mittelalter in den Besitz Fugger's in Augsburg übergingen. Die spanische Production spielte seit jeher unter den quecksilberproduzierenden Ländern die wichtigste Rolle. Seit Mitte dieses Jahrhunderts beherrscht das Haus Rothschild<sup>22)</sup> den Quecksilbermarkt,

<sup>21)</sup> Köhler, Handbuch der Bergbaukunde.  
Ob. 1901.

<sup>22)</sup> Österr. Zeitschrift 1892, S. 231.  
38

da es die spanischen Quecksilbergruben in Pacht genommen hat, welcher Pachtvertrag anlässlich des Spanisch-Amerikanischen Krieges angeblich auf lange Zeit hinaus wieder verlängert wurde. Die übrigen concurrirenden Werke liefern das gesammte Quecksilber, so weit es im Inland nicht consumirt wird, nach London, von wo aus es in die Welt und besonders nach China verschickt wird. Gegenwärtig herrscht Besorgniß, dass die Weltproduktion sich auf die Dauer für den steigenden Bedarf an Quecksilber unzulänglich erweisen wird, nachdem die Production der Gruben überall zurückgegangen ist<sup>23)</sup>.

Nachstehende Tabelle, der statistischen Zusammenstellung der Metallurgischen Gesellschaft in Frankfurt am Main entnommen, giebt ein Bild der Ein- und Ausfuhr.

#### Grossbritannien.

##### Einfuhr und Ausfuhr von Quecksilber.

In metrischen Tonnen.

	1890	1891	1892	1893	1894
Einfuhr	2021	2135	1939	1787	1745
Ausfuhr	2091	1927	1713	1294	1483
	1895	1896	1897	1898	1899
Einfuhr	1689	1559	1863	1857	1759
Ausfuhr	1259	1200	1047	1157	1097

1. Halbjahr 1900

Einfuhr	143
Ausfuhr	423

#### Deutschland.

	1890	1891	1892	1893	1894
Einfuhr	602	517	573	460	541
Ausfuhr	26	62	48	30	17
	1895	1896	1897	1898	1899
Einfuhr	613	563	643	560	572
Ausfuhr	65	63	111	97	23

1. Halbjahr 1900

Einfuhr	264
Ausfuhr	13

#### Vereinigte Staaten von Nord-Amerika.

	1890	1891	1892	1893	1894
Ausfuhr	72	129	122	575	500
	1895	1896	1897	1898	1899
-	539	692	457	445	475

Der Vollständigkeit halber gebe ich noch die Methode zur analytischen Bestimmung des Quecksilbers im Hüttenbetriebe an. Es hat sich dafür die Methode nach Eschka<sup>24)</sup> vorzüglich bewährt. Dieselbe wird derart ausgeführt, dass man je nach dem Quecksilbergehalt 1—10 g Erz mit Limatura ferri in einen Porzellantiegel mit abgeschliffenem Rande innig mischt und noch mit Limatura ferri überschichtet. Hierauf wird ein Golddeckel darüber gestülpt, welcher von aussen mit Wasser gekühlt wird, dann wird 5 Minuten

<sup>23)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, No. 49, B. u. H.-Ztg. 1901, No. 3.

<sup>24)</sup> Österr. Zeitschrift 1890 S. 279, 1891 S. 583, 1899 S. 205.

über dem Bunsenbrenner, auf einer Asbestplatte stark erhitzt, wieder erkalten lassen, der Deckel mit Alkohol und Aether abgespült und bei 40° C. getrocknet.

Diese Methode giebt vollkommen verlässliche Resultate wie durch wiederholte Versuche festgestellt wurde.

Bei Flüssigkeiten bestimmt man das Quecksilber derart, dass man mit Schwefelwasserstoff fällt, über Asbest filtrirt, trocknet, mit Limatura ferri innig mischt und nach Eschka bestimmt.

In der Luft bestimmte ich das gasförmige Quecksilber durch Ansaugen derselben mittels eines Aspirators durch einen Asbestfilter und durch daran schliessende 2 Flaschen, welche mit Schwefelwasserstoff und etwas Salzsäure gefüllt waren. Das erhaltene HgS wurde über Asbest filtrirt und wie vorhin als Hg gewogen.

Zum Schluss möchte ich noch zwei Gewinnungsmethoden erwähnen, von denen eine in der Vergangenheit und die andere in der Zukunft liegt. Die erste ist die Gewinnung des Quecksilbers in Stadeln<sup>25)</sup>. Dieselbe wurde auf der Stephanhütte im Ungarn durch eine lange Reihe von Jahren betrieben zur Verarbeitung der schon erwähnten Antimonsarsenfahlerze. Die Fahlerze wurden in Wallnussgrösse zerkleinert und kamen in 3 Sorten, bestes Fahlerz 7 Proc. Hg, ordinäres Fahlerz 2 bis 4 Proc. Hg, Scheidklein 4—5 Proc. Hg haltend, zur Verröstung. Das Scheidklein war das feinste bei der Zerkleinerung der Erzstufen abfallende Material unter 5 mm Korngrösse. In runden gemauerten Stadeln wurden ca. 50 Tonnen grobes Material auf einer Holzunterlage geschichtet, darüber wurde Holzkohle gelegt und das Ganze mit einer Decke von Scheidklein bedeckt. Der ganze Haufen wurde in Brand gesetzt und das Feuer durch Wächter ebenso unterhalten wie es bei Holzkohlenmeilern der Fall ist, d. h. der Luftzug wurde regulirt, das durchbrechende Feuer durch Überwerfen mit Scheidklein gedämpft. Das Scheidklein spielte die Rolle des Condensators und das Quecksilber schlug sich an der kühleren Erzdecke nieder. Nach ca. 4 Wochen war der ganze Haufen abgeröstet, das Scheidklein wurde abgehoben in hölzerne Sichertröge gethan und die Quecksilbertröpfchen durch Schütteln des Troges gesammelt und abgegossen. Das auf diese Weise gewonnene Quecksilber enthält noch Verunreinigungen von Silber und Kupfer und wurde nochmals in eisernen Retorten einer weiteren Destillation unterzogen. Dieses gereinigte

<sup>25)</sup> Kerl, Grundriss der Metallhüttenk. 2. Aufl. S. 210.

Quecksilber gelangte in gegerbten Schaaffellen im Nettogewicht von 25 kg zum Versand.

Lange Zeit war man der Meinung, dass auf andere Weise eine Verhüttung der Fahlerze nicht möglich sei<sup>26)</sup>, jedoch ist es in neuerer Zeit in Kotterbach gelungen, in einem Schüttrostofen die Fahlerze zu verarbeiten.

Ausserdem findet in Kotterbach noch eine sehr interessante Gewinnung des Quecksilbers aus einem Material statt, welches 0,05 Proc. Quecksilber enthält. Es fällt hier als Nebenprodukt bei der Verdichtung der Röstgase der Spatheisensteine ab<sup>27)</sup>.

Eine Quecksilbergewinnungsmethode, welche eventuell der Zukunft vorbehalten bleibt, ist die elektrolytische; dieselbe befindet sich noch im Versuchsstadium. Meines Wissens hat man zur Elektrolyse des Zinnobers eine alkalihydrathaltige Alkalisulfidlösung benutzt und hat angeblich das Quecksilber daraus quantitativ fällen können. Ob diese Methode technisch durchführbar sein wird, ist die Frage.

Die Anwendung des Quecksilbers ist eine mannigfaltige. Es wird gebraucht zur Erzeugung von Thermometern, Barometern, wissenschaftlichen Instrumenten, beim Amalgamationsverfahren, bei der Silber- und Goldgewinnung, bei der elektrolytischen Gewinnung der Alkalihydrate, wo es als Zwischenprodukt in Form des betreffenden Amalgams entsteht; ferner zur Erzeugung von Amalgamen. Bei den Antifrictionsmetallen kommt das Quecksilber als Zusatz zu den Legirungen. Ferner zu Spiegelbelegen, Zahnplobmen. Quecksilber ist Ausgangsproduct für sämtliche Quecksilberverbindungen; Quecksilber wird verwendet als Farbstoff in Form von Zinnober und Präcipitat, als Desinfectionsmittel in Form von Sublimat. Viel verbraucht wird es noch zur Erzeugung von Knallquecksilber.

An den Vortrag knüpfte sich eine lebhafte Discussion und sehr interessant führte Dr. Scheuer aus: „Die Bemerkungen des Vortragenden in Bezug auf die Verwendung des Quecksilbers bei der elektrolytischen Alkaligewinnung sind richtig. Eine bedeutende und wachsende Verwendung hat das Quecksilber in neuerer Zeit bei der elektrolytischen Zerlegung der Chloralkalien gefunden und die auf seiner Verwendung beruhenden Verfahren haben die übrigen Vorschläge und Versuche zu gleichem Zwecke ganz in den Hintergrund gedrängt. Um eine gute Ausbeute von Alkali und von Chlor zu erzielen, ist es erforderlich, die beiden Produkte sofort nach ihrer Entstehung zu trennen, was bei der Verwendung von Quecksilber als Kathode am

besten erreicht wird. Das Kalium oder Natrium wird hierbei in ein Amalgam übergeführt und kann als solches der Einwirkung des Chlor in gelöschtem Zustand enthaltenden Elektrolyten leicht entzogen werden. Das Amalgam wird dann durch Wasser resp. Wasserdampf zersetzt, wobei Alkalilösung entsteht, die wegen ihrer Reinheit direct durch Eindampfen in verkaufsfähige Form gebracht werden kann. Das Quecksilber geht alsdann in den Process zurück.

Für die zweckmässigste Ausführung des Verfahrens und die zu verwendenden Apparate liegen eine grössere Anzahl Vorschläge und Patente vor. Sie unterscheiden sich vorwiegend dadurch, dass ein Theil derselben mit sogenannter ruhender und die anderen mit bewegter Quecksilberkathode arbeiten. Zu letzteren gehört beispielsweise das Verfahren von Kastner und dasjenige von Kallner, welche wohl zur Zeit die bedeutendste Anwendung gefunden haben.

Die Menge des für einen Grossbetrieb erforderlichen Quecksilbers ist bedeutend; es sollen je nach den eingeschlagenen Verfahren für eine elektrische Pferdekraft 12—18 kg Quecksilber erforderlich sein.

Für Deutschland rentiert zur Zeit bei dem billigen Einstandspreise der Ammoniaksoda nur die Elektrolyse des Chlorkaliums, im Auslande aber können Marktverhältnisse Platz greifen, die auch eine Elektrolyse des Chlornatriums aussichtsvoll erscheinen lassen. Dies würde alsdann noch eine wesentliche Steigerung des Quecksilerverbrauches in der beschriebenen Richtung zur Folge haben.“

### Eine waarenzeichenrechtliche Entscheidung.

Eine weitere Kreise interessirende, das Waarenzeichenrecht betreffende Entscheidung wurde vor Kurzem durch das Kgl. Kammergericht Berlin als Berufungsgericht gefällt:

Die Badische Anilin- und Soda-fabrik gebraucht schon seit Jahren und zwar hauptsächlich für den Export nach dem Orient die nebenstehend abgebildete (Fig. 1) und unter No. 8081 bez. 22 004 der Zeichenrolle des Kaiserlichen Patentamts eingetragene Etikette; als nun die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin mit der gleichfalls bestehend abgebildeten Etikette (Fig. 2) auf dem orientalischen Markt erschien und dem Verlangen auf Einstellung des Weitergebrauchs dieses Zeichens keine Folge gab, erhob erstgenannte Firma Klage, in welcher sie beantragte, es solle der Beklagten durch Urteil verboten werden, das fragliche Zeichen, das sich als eine Nachahmung ihrer Etiketten darstelle, weiterhin zu gebrauchen.

Die I. Kammer für Handelssachen des Kgl. Landgerichtes I in Berlin verurteilte die Beklagte aus den im Nachstehenden ihrem wesentlichen Inhalte nach wiedergegebenen Gründen.

Die Klägerin charakterisire ihre geschützten Zeichen, welche sie theils in weisser Farbe, theils in grünlich-goldiger Colorirung benütze, zutreffend als eine eigenartige kranzförmige Anordnung einer

<sup>26)</sup> Musspratt 1900.

<sup>27)</sup> Wedding, Verdichtung der Röstgase in Kotterbach. Verhandl. 1899.