

Brennereischule, die schon im folgenden Jahre 43 Schüler zählte, und die Gründung einer eigenen Glasbläserei zur Herstellung der für den Brennereibetrieb so notwendigen Normalinstrumente.

Im Jahre 1878 wurde die Herausgabe der Zeitschrift des Vereins von Mäcker und Delbrück übernommen. Im folgenden Jahre wurde in Biesdorf bei Berlin eine kleine Versuchsbrennerei eingerichtet. Hier erfolgten auch die ersten Versuche mit der Gärbottigkühlung, die später, als man zur Dickmaischung überging, allgemein Eingang fand.

Unter dem Einfluß dieser segensreichen Neugründungen entwickelte der Verein sich jetzt mit großer Schnelligkeit; er zählte im Jahre 1881 bereits 1000 Mitglieder.

Aus Anlaß des 25jährigen Jubiläums des Vereins fand im Jahre 1882 die erste große Ausstellung für Spiritusindustrie in Berlin statt.

1883 vertauschte die Versuchsanstalt ihre kleinen Mieträume in der Dorotheenstraße mit einem eigenen großen Gebäude auf dem Grundstück der landwirtschaftlichen Hochschule.

1888 erfolgte die Gründung der deutschen Kartoffelkulturstation, die seitdem unter Leitung von Prof. Dr. von Eckenhreher durch Auswahl und Züchtung stärkerreicher Kartoffelsorten und Hebung der Erträge durch geeignete Kulturmaßnahmen außerordentlich segensreich gewirkt hat. Im Jahre 1892 wurde die Hefereinzuchstanstalt begründet, welche die Gärungsgewerbe jetzt jedes Jahr mit Tausenden von Kilos Reinhefe versorgt.

Bereits 1894 erkannte man die Notwendigkeit der Kartoffelkonservierung und erließ das erste Preisausschreiben für Kartoffeltrocknung.

Inzwischen waren die Geschäfts- und Laboratoriumsräume des Vereins infolge der kolossalen Entwicklung aller Zweige viel zu klein geworden; er sicherte sich daher ein neues Heim in dem im Bau begriffenen Institut für Gärungsgewerbe, das im Jahre 1897 bezogen werden konnte.

1899 erfolgte der Zusammenschluß des Brennereigewerbes zum Verwertungsverbande deutscher Spiritusfabrikanten und die Gründung der Zentrale für Spiritusverwertung.

In den Jahren 1899—1903 wurden dem Verein drei hervorragend tüchtige Männer durch den Tod entrissen: Prof. Dr. M. Hayduck, das Ehrenmitglied Geheimrat Prof. Dr. Mäcker und Prof. Dr. Sare.

1901 wurde die bau- und maschinentechnische Abteilung gegründet und in einem Nebengebäude mit riesiger Ausstellungshalle untergebracht. In der letzteren fand 1902 die zweite Ausstellung für Spiritusindustrie mit besonderer Berücksichtigung der technischen Verwendung von Spiritus statt. Nach einem zweiten Preisausschreiben für Kartoffeltrocknung wurde 1903 wiederum eine Ausstellung für Kartoffelverwertung, Kartoffeltrocknung und technische Verwendung von Spiritus eröffnet. Diese Ausstellung wurde für den fünften internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin wiederholt, und 1904 beteiligte sich der Verein an der internationalen Ausstellung für Spiritusverwertung und Gärungsgewerbe in Wien.

Der jährliche Etat des Vereins betrug im Jahre 1882 77 000 M, heute verausgabt er für wirtschaft-

liche, wissenschaftliche und technische Aufgaben 470 000 M. Die Zahl der Mitglieder beträgt jetzt über 4800, zusammen mit den Mitgliedern der Vereine der Stärkeinteressenten, der Kornbrennereibesitzer und Preßhefefabrikanten, sowie der Essigfabrikanten dagegen 7000.

Die im vorstehenden geschilderte glänzende Entwicklung des Vereins der Spiritusfabrikanten vollzog sich unter der Oberleitung hochbegabter, einsichtsvoller Landwirte — auf Kiepert-Marienfelde folgten sich Neuhauß-Selchow und von Groß-Klanin in dem Vorsitz des Vereins — diejenigen aber, welche den Anstoß zum Vorwärtschreiten gaben, die oben genannten Männer, die das alte, in Empirismus befangene Gewerbe der Spiritusbrennerei mit modernem Geiste durchdrangen, waren Chemiker, die im Liebigschen Sinne rein wissenschaftlich ausgebildet und dann zur Praxis übergegangen waren. Groß ist ferner die Zahl der Chemiker, die in der Versuchsstation des Vereins ihre praktische Schulung empfangen haben und jetzt in der Gärungstechnik wirken.

So erblicken wir in dem Gediehen des Vereins der Spiritusfabrikanten einen Triumph der angewandten Chemie und es ist für den Verein deutscher Chemiker eine besondere Freude, dem befreundeten Vereine zu seinem Jubelfeste die herzlichsten Glückwünsche darzubringen.

R.

## Borsäure-Gewinnung in Toskana.

Von Prof. Dr. A. FRANK-Charlottenburg<sup>1)</sup>.

(Eingeg. d. 5./1. 1907.)

Der Borax und die Borsäure sind zwar viel benutzte, aber bezüglich des Herkommens weniger bekannte Stoffe. Ob das Altertum den Borax überhaupt schon kannte, oder ob das Chrysokoll der alten Goldschmiede aus phosphorsauren Salzen bestand, ist unbestimmt. Jedenfalls kannten die Araber den Borax, wie ja auch der Name aus dem Arabischen stammt. Die Bezugsquelle war ein aus Tibet und Nordindien stammendes Material, das Tinkal genannt wurde. Unter großen Schwierigkeiten wurde es auf dem Rücken von Schafen über den Himalaya nach Ostindien und von dort nach den europäischen Häfen geschafft. Von den Arabern übernahmen die Venetianer nachweislich seit dem 13. Jahrhundert den Import des Tinkals und die Kunst, ihn zu raffinieren. Davon hat sich noch heute der Name „Venetianischer Borax“ erhalten. Von den Venetianern ging der Import und die Verarbeitung des Borax auf die Engländer über. Im Jahre 1777 stellte Humberthofer, der als Hofapotheke des Herzogs Leopold von Toscana in Florenz tätig war, fest, daß auch in den heißen Quellen, welche in den Maremmen von Toskana dem Boden entspringen, und die schon den Römern als Aquae volateranae bekannt waren, Borsäure enthalten sei. Seine Beobachtung wurde 1779 durch Mascagni bestätigt, der neben der Borsäure auch Ammoniumsalze in dem Wasser fand. Aber

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten im Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes am 1. Oktober 1906.

erst 1815 wurde die Gewinnung von Borsäure aus diesen Quellen begonnen. Da jedoch der Borsäuregehalt so niedrig war, daß er kaum  $1\frac{1}{5}\%$  erreichte, und man die Verdampfung mit Holzfeuer in kleinen Pfannen bewirkte, so war die Produktion unbedeutend und kostspielig. 1818 wurden nur 2500 kg rohe Borsäure gewonnen. Erst 1827 kam ein in Florenz wohnender Franzose, Franz Larderel, auf den glücklichen Gedanken, die reichlich ausströmenden heißen Dämpfe zur Konzentration des Lagunenwassers zu benutzen, und aus jener Zeit datiert der Aufschwung der toskanischen Borsäureindustrie, welche 1828 bereits 50 000 kg, 1839 700 000 kg, 1849 1 000 000 kg, 1859 bereits 2 000 000 kg Borsäure produzierte und neben der geringen Einfuhr von tibetanischem Tinkal den Weltmarkt beherrschte. Dieses Monopol und die damit verbundenen hohen Preise hörten aber auf, als zuerst in Kalifornien und dann an anderen Punkten der amerikanischen Westküste reiche Lager von borsäurehaltigen Mineralien und Boraxseen entdeckt wurden, denen fast gleichzeitig ähnliche Aufschlüsse in Kleinasien, bei Suzurlu in der Nähe des Hafens von Panderma, am Marmarameer folgten, während kleinere Vorkommen von Magnesiaborax bereits in Staßfurt gleich bei Beginn des dortigen Salzbergbaues im Jahre 1859 gefunden und als Staßfurtit bezeichnet wurden. Die Eröffnung dieser neuen reicherer Fundpunkte bewirkte neben dem raschen Aufschwung der Boraxindustrie auch durch die große Verbilligung des Borax eine rasche Zunahme seiner Verwendung in der Technik, so daß schon im Jahre 1902 die Produktion von Borsäuremineralien in den Vereinigten Staaten (Westküste), Kalifornien und Oregon 50 000 t, in Chile 15 000 t, Peru 5000 t, Bolivia 1500 t, in Kleinasien (Panderma) 12 000 t und in Deutschland (Staßfurt) 200 t betrug, während Italien mit seiner Produktion von rund 2500 t Borsäure ziemlich stationär blieb und der Import von indischem Tinkal bis auf 160 t herunterging. Durch diese Zunahme der Produktion waren aber die Preise des Borax und der Borsäure, welche 1860 noch 3 bzw. 5 M pro Kilo betrugen, für Borax auf 0,30—0,32 M, für Borsäure auf 0,50 M herabgegangen und dadurch die Möglichkeit zu weit ausgedehnterer Verwendung in den verschiedenen Zweigen der Technik gegeben. Neben der früher fast ausschließlichen Benutzung bei der Edelmetallverarbeitung und in der Pharmazie dient er jetzt allgemein zum Löten und als Flußmittel, ferner für Emaille, nicht nur auf Edelmetall, sondern auch auf Blechgeschirre für Küchen und Laboratorien, wie auf Tonwaren und für Glasflüsse. Ausgedehnten Gebrauch findet der Borax für feine Wäsche. Der Borax verhält sich bei seiner alkalischen Beschaffenheit ähnlich der Seife und noch mehr wie Wasserglas, hat aber vor letzterem den großen Vorzug, daß er weniger kaustisch wirkt und deshalb die Haut und die Stoffe lange nicht in dem Maße angreift, wie das Wasserglas. Außerdem macht er nicht, wie letzteres, durch ausgeschiedene Kieselsäure den Stoff hart, sondern, da die Borsäure wasserlöslich ist, erhält er den Stoff weich, was besonders beim Waschen von Wollwaren hervortritt, wofür der Borax in großen Mengen verwandt wird. Auch die sogen. Wäsche und Appretur auf Glanz wird mit Stärke und Borax hergestellt. Ferner dient

Borax zum Schälen der rohen Seide, wie auch unter dem Namen Kaiserborax als Wasch- und Schönheitsmittel, sodann als Mordant beim Zeugdruck, als Lösungsmittel für Schellack zur Herstellung von Farben und von flüssiger Wichse. Eine ausgedehnte, wenn auch in hygienischer Beziehung nicht unbedenkliche Verwendung findet die Borsäure infolge ihrer antiseptischen Wirkung als Konservierungsmittel für Nahrungsstoffe, Fleisch, Fische usw.

Die Herren werden sich erinnern, daß diese Verwendung gerade 1905 vor den amerikanischen Gerichten eine große Rolle gespielt hat. Es war dabei auch ein hiesiger Gelehrter als Sachverständiger zugezogen. Im ganzen schien man für Borax als Konservierungsmittel nicht günstig gestimmt zu sein. Daß dessen Anwendung hierbei keine allzu knappe ist, geht daraus hervor, daß trotz der angeblich kleinen Mengen, die zur Verwendung kommen, allein in Amerika zur Fleischkonservierung etwa 1000 t Borsäure jährlich benutzt werden, also schon ein ganz beträchtlicher Posten. Die antiseptische und insektizide Wirkung des Borax ist bei uns nach anderer Richtung seit lange bekannt, so beispielsweise zum Vertilgen der Feuerwürmer. Borsaures Manganoxydul ist die wirksame Substanz im sogen. Sikkativfirnis. Weitere neue Verwendungen treten zu den älteren fortwährend hinzu.

Obgleich nun nach den gegebenen Zahlen die Borsäuregewinnung von Toskana von der anderen Produktionsstätten weit überholt ist, so bietet sie doch für den Mineralogen und Techniker großes Interesse, das bei mir noch erhöht war durch meine frühere Tätigkeit für die Verarbeitung und Gewinnung von Borsäure in Staßfurt, sowie durch ältere persönliche Beziehungen zu dem Chemiker Philipp Schwarzenberg, der in den fünfziger Jahren als politischer Flüchtling aus Deutschland nach Florenz ging, dort bis 1870 lebte und in der Borsäureindustrie mit Erfolg tätig war. Gelegentlich einer in diesem Frühjahr unternommenen Reise nach Italien machte ich deshalb von Pisa aus einen Ausflug nach dem in den Maremmen von Toskana befindlichen Hauptsitz der italienischen Borsäureindustrie, Larderello, dem Zentrum der Gräflich Larderelschen Betriebe. Der Weg dorthin führt auf der Bahn Pisa—Rom nach Cecina und von dort auf einer Nebenbahn im Tale der Cecina aufwärts über Castelina mit seinen Alabasterbrüchen nach Salina, wo sich große Steinsalzlager und Salinen befinden. Von Salina bzw. dem auf hohem Gebirgsrücken darüber liegenden, schon von den Etruskern erbauten Volterra führt eine gute Straße in drei Stunden nach Larderello am Monte Cerboli. Die Gegend ist ziemlich öde, und das Gebirge, welches hauptsächlich aus Serpentin (Gabbro) mit überlagertem Appeninenkalkstein besteht, sehr zerrißt. Schon aus ziemlicher Entfernung sieht man an den Abhängen dichte Dampfwolken aufsteigen, welche die sonst etwas öde Gegend im Wechsel der Beleuchtung eigenartig beleben. Die Dampfausströmungen — Soffioni oder Fumaroli genannt — sind über ein Gebiet von mehreren Quadratmeilen verteilt, doch sind Anlagen zur Gewinnung der Borsäure naturgemäß nur dort gemacht, wo sich zahlreiche Soffionen vereinigt finden. Hauptplatz und Zentrum der Unternehmungen ist wie gesagt Larderello, welches 1818 begründet

wurde. Dann folgten 1819 Serrazano und Lustignano, ferner 1824 Monte rotondo, 1827 Castelmare, 1832 Sasso, das an Fumarolen reichste Gebiet und Lago, wo bereits 1320 durch die ausströmenden Dämpfe ein ganzes Dorf unterwaschen wurde und sich ein See bildete, dessen Wasser neben Borsäure auch freie Schwefelsäure enthält. Die Fumarolen von Travale, welche entfernter liegen, enthalten im Wasser der darüber stehenden Lagoni nur 1,5 Teile Borsäure in 10 000 Teilen Wasser, so daß dort die Gewinnung nur wenig lohnt.

Wenn man weiter aufwärts durch die engen Täler fährt, sieht man überall mächtige Dampfwolken ausströmen, die zum Teil mehr oder weniger hoch gehen. In der näheren Umgebung der Soffioni ist der ganze Boden weich und vom Dampf gelockert, so daß es nicht unbedenklich ist, sich ohne Führer dorthin zu begeben. Es ist vorgekommen, daß selbst Angestellte und Arbeiter der Werke eingesunken und in der kochenden Schlammhicht verbrüht worden sind. Ich bin seinerzeit im Yellowstone-Park gewesen, der in bezug auf die Ausströmungen und die Geyser ja weit großartiger ist; während man aber dort in Demut und Staunen vor den ungebändigten Naturkräften steht, empfängt der Forstler hier den nicht minder erhebenden Eindruck, daß es dem menschlichen Geist gelungen ist, sich auch diese Kräfte dienstbar zu machen. Die Art, in welcher dies geschehen ist, werde ich Ihnen in folgendem kurz schildern:

Um den schwachen Borsäuregehalt der den Soffioni entströmenden Dämpfe auszunutzen, hatte man anfangs eine Erhöhung und Erweiterung der Krater durch Umwallung derselben mit dem als Verwitterungsprodukt dort reichlich vorhandenen Ton hergestellt und so große Bassins, sogen. Lagoni geschaffen, die man mit aus einem Bach zugeleiteten Wasser ausfüllte, in welch letzteren sich dann die Dämpfe unter gleichzeitiger Auflösung der in ihnen enthaltenen Borsäure kondensierten. Bei diesem Vorgange muß besonders darauf geachtet werden, daß der Inhalt der Lagoni nicht ins Kochen kommt, da die an sich feuerbeständige und bei höchsten Glühtemperaturen kaum zu verflüchtigende Borsäure die wunderbare Eigenschaft hat, sich mit kochendem Wasserdampf leicht zu verflüchtigen. Um einer zu starken Erhitzung des Inhaltes der Lagoni zu begegnen, und gleichzeitig die möglichste Anreicherung des Wassers an Borsäure zu erzielen, hat man früher mehrere Bassins auf den an den Abhängen der Hügel sich befindenden Dampfausströmungen terassenförmig übereinander angeordnet und läßt die im obersten Bassin erhaltene schwache Lösung in ein zweites und drittes, ebenfalls von Dampf durchströmt Bassin fließen. Durch solche sukzessive Anreicherung steigt der Borsäuregehalt der Lösung bei besonders günstigen Umständen von 1,15% bis 19%. Daß die den Lagoni entströmenden Dämpfe bereits 1827 von Larderel für die weitere Eindampfung und Konzentration der Lösung benutzt wurden, ist schon erwähnt. Zu diesem Zwecke wurden die Lagoni mit einem Gewölbe abgeschlossen resp. überdeckt, aus welchem dann ein seitlich angebrachter, ebenfalls gemauerter Kanal den Abdampf unter die Heizpfanne führte. Der bedeutendste technische Fortschritt wurde aber erst in den Jahren 1838

bis 1840 dadurch gemacht, daß Larderel auf Grund erfolgreicher Versuche der Ingenieure Gazzari und Mantei an Stelle der bis dahin allein benutzten natürlich hervorbrechenden Soffioni solche künstlich durch Tiefbohrungen schuf und damit einen geregelten, von äußeren Einwirkungen unabhängigen Betrieb gewann. Die mit den in der Tiefbohrtechnik bekannten Apparaten hergestellten und durch Verrohrung entsprechend versicherten Bohrlöcher gehen jetzt in die Tiefe bis zu 130 m, doch liefern häufig auch ziemlich flache Bohrungen schon ausreichend starke Soffioni.

Selbstverständlich war bei den so gesicherten und durch Ventilverschlüsse regulierbaren Dampfausströmungen auch eine oberirdische Fortführung der Dämpfe möglich, und damit entfiel auch die Notwendigkeit, die Lagoni auf dem weichen, meist unterwühlten Terrain der wilden Fumaroli zu errichten. An Stelle der terassenförmigen Lagoni traten vielmehr einzelne größere, solid konstruierte Absorptionsbassins, während nunmehr für die Verdampfungsanlage usw. ein Teil der Dämpfe direkt zugeführt wird, welche dann unter Abgabe ihrer Wärme zu einer schwachen Borsäurelösung kondensiert werden. Zurzeit sind auf den Werken neben 71 älteren natürlichen, mit Lagoni kombinierten Soffioni 330 künstlich erbohrte vorhanden. Die Lebensdauer resp. Tätigkeit der künstlich hergestellten Soffioni ist ebenso wie die der natürlich hervorbrechenden eine verschiedene. Während einzelne zehn Jahre und länger in voller Tätigkeit verbleiben, sind andere intermittierend und werden schon in kurzer Zeit schwächer. Verschieden wie die Dauer und Mächtigkeit ist auch die Temperatur und die Menge der Dampfausströmungen. Haben die aus geringen Tiefen kommenden Dämpfe noch wasserführende Schichten zu passieren, so beträgt ihre Temperatur wenig über 100°, dagegen erreichen die aus tieferen Bohrlöchern kommenden Dämpfe in Sasso 180—190°. Die durchschnittliche Dampftemperatur ist mit 145° ermittelt. Auch die Spannung der ausströmenden Dämpfe ist bei den einzelnen Bohrlöchern je nach der Tiefe und nach dem durch die Verrohrung bewirkten Abschluß sehr verschieden. Während sie bei einigen nur 1,5 Atm. beträgt, finden sich andere mit 4—5 Atm. Spannung, die bei frischen Bohrlöchern sogar 7—9 Atm. erreicht. Dem Druck entspricht auch die Geschwindigkeit der Ausströmung. Prof. Nasini in Padua hat hierüber in seiner gelegentlich des Internationalen Chemikerkongresses in Rom publizierten Schrift: „I Soffioni boraciferi e l' Industria dell' acido Borico in Toscana“ interessante Angaben gemacht, denen ich die folgenden Zahlen entnehme:

Aus dem Foro della Venella strömt der Dampf mit einer Temperatur von 150° und unter einem Druck von 4 Atm. und mit einer Geschwindigkeit von 106 m per Sekunde aus; es ergibt dies per Sekunde 1,6 cbm Dampf entsprechend 3,9 kg; Foro Forte hat bei 162° und 2,5 Atm. Druck eine Ausströmungsgeschwindigkeit von 106 m per Sekunde, was 1,6 cbm = 2,33 kg Dampf per Sekunde oder 8400 kg per Stunde entspricht. Das große Bohrloch di Piazza Anna zeigt bei einer Temperatur von 162° eine Geschwindigkeit der mit 3 Atm. Druck ausströmenden Dämpfe von 172 m per Sekunde; die Dampfmenge beträgt also in der Sekunde 5,4 cbm,

welche bei dem angegebenen Drucke einem Gewicht von rund 8 kg, also per Stunde rund 29 000 kg Wasserdampf entspricht. Wie ersichtlich, korrespondieren Temperatur und Druck der ausströmenden Dämpfe nicht immer mit den für reinen Wasserdampf gültigen Zahlen. Es erklärt sich dies dadurch, daß einsteils eine Überhitzung der wahrscheinlich aus großen Tiefen von 1000 m und mehr kommenden Dämpfe stattfindet, und anderenteils dem Wasserdampf andere heiße Gase, namentlich Kohlensäure, aber auch Sauerstoff und Stickstoff, sowie Schwefelwasserstoff reichlich beigemengt sind.

Nachdem die ausströmenden überhitzten Dämpfe bereits im Jahre 1890 zum Heizen der für den Maschinenbetrieb erforderlichen Dampfkessel benutzt worden waren, machte der jetzige Inhaber und Leiter der Larderelschen Werke, Prinz Giori Conti, im Jahre 1904 den interessanten und erfolgreichen Versuch, die ausströmenden Dämpfe direkt für die Kraftgewinnung zu verwenden, indem er eine gewöhnliche Dampfmaschine direkt mit den gut verrohrten Bohrlöchern verband. Um die volle Bedeutung des hierbei erzielten günstigen Resultates zu erkennen, weise ich nur darauf hin, daß die dem Bohrloch di Piazza Anna stündlich entströmende Menge von 29 000 kg Wasserdampf bei gewiß reichlicher Annahme eines Dampfverbrauches von 10 kg per Pferdekraftstunde allein imstande sein würde, nahezu 3000 Pferdekräfte zu leisten; hieraus ist leicht erkennbar, welche bedeutende und verschiedenster Anwendung fähige Kraftquelle in der großen Anzahl schon jetzt vorhandener Bohrlöcher, die jederzeit durch Neubohrungen ergänzt werden können, geboten ist. Schon jetzt werden auch die Bohrmaschinen selbst mit dem ausströmenden Dampf getrieben. Man hat sich wohl früher schon in phantastischen Spekulationen darüber ergangen, ob nicht nach Abbau und Erschöpfung der erreichbaren Kohlenlager die innere Wärme der Erde durch Tiefbohrungen erschlossen und als Kraftquelle herangezogen werden könnte. Dieser Traum hat sich auf dem vulkanischen Boden von Larderelle zu greifbarer Wirklichkeit gestaltet.

Nach diesem Ausblick auf ein für uns noch fernes Problem möchte ich Ihnen noch in kurzem die dort auch unter alleiniger Benutzung der Erdwärme erfolgende weitere Konzentration und Verarbeitung der in den Lagoni gewonnenen dünnen Borsäureauflösungen schildern. 1000 Teile dieser Flüssigkeit enthalten im Mittel 4—4,15 Teile Borsäure und 0,76—1,7 schwefelsaures Ammonium. Außerdem finden sich darin schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Eisenoxyd und Mangan, sowie Gips und etwas organische Substanz.

Die erste Verdampfung dieser dünnen Laugen erfolgt in großen flachen Bleipfannen, welche bei 80—116 m Länge und 1,64 m Breite nur 5 cm Höhe haben und mit leichtem Gefälle von etwa 5° auf den gemauerten Dampfkanälen in offenen Schuppen aufgestellt sind. Die Pfannen sind durch querliegende Bleistreifen, welche abwechselnd an der einen und der anderen Wand einen Durchlaß bieten, geteilt, so daß die oben zugeführte Lauge in langsamem Strom und wechselnder Richtung nach unten fließt und hierbei zugleich einen Klär- und Absetzungs-

prozeß durchmacht. In den Pfannen, welche durch den aus den Soffioni kommenden Dampf geheizt werden, darf die Temperatur den Kochpunkt nicht erreichen, da sonst Borsäureverluste eintreten würden. Trotzdem kann bei günstigem Wind und Wetter eine dieser Pfannen in 24 Stunden bis zu 100 000 kg Wasser verdampfen. Aus den langen offenen Pfannen geht die vorverdampfte Lauge dann in Konzentrationskessel, wo sie wiederum bei 85° bis zur Kristallhaut, d. h. je nach der herrschenden Außentemperatur auf 15—20° Bé. eingedampft wird und dann in die Kristallisiergefäße abfließt. Nachdem die Kristallisation in 3—4 Tagen erfolgt ist, geht die Mutterlauge noch mehrere Male in die Verdampfpfannen zurück, bis das schwefelsaure Ammonium genügend angereichert ist. Die auskristallisierte rohe Borsäure enthält etwa Borsäure . . . . . 80—82 % Schwefelsaures Ammonium . . . . . 6—8 % Schwefelsaures Magnesium . . . . . 3—4 % Schwefelsaures Natrium und Kalium 1—1,5%, sowie im Rest noch Gips, Eisenoxyd, Ton und Feuchtigkeit. Diese rohe Borsäure wird teils direkt versandt, teils gleich an Ort und Stelle raffiniert. Die sehr reine raffinierte Borsäure kommt in verschiedenen, den Wünschen des Publikums angepaßten Formen, teils in großen Kristallen, teils in sehr zierlichen Blättchen, sogen. Paillettes in den Handel und ist fast chemisch rein. Neuerdings wird auch ein Teil der Borsäure gleich an Ort und Stelle zu Borax umgearbeitet.

In den Mutterlauen der ersten Kristallisation, welche 5—9% schwefelsaures Ammonium und 3 bis 5% Borsäure enthalten, wird der Ammoniakgehalt durch wiederholtes Auskristallisieren und Eindampfen auf 15—20% erhöht und dann wird in Apparaten, welche den für Verarbeitung der Gaswasser ähnlich sind, durch Kochen unter Zusatz von Ätzkalk das Ammoniak ausgetrieben, und die Dämpfe in ein Bassin mit Schwefelsäure geleitet, aus welchem das schwefelsaure Ammonium in bekannter Weise durch Sieböffel auf die Abtropfbänke geschöpft wird. Das Vorkommen von Ammoniak in den Dämpfen der Soffioni ist zwar nicht von so großer wirtschaftlicher Bedeutung, wie dasjenige der Borsäure, aber an sich sehr interessant, weil Ammoniumsalze als Mineralprodukte selten auftreten.

Über die Bildung von Borsäure wie von Ammoniak in den Fumarolen sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, deren Erörterung hier zu weit führen würde. Nachdem neuerdings von Prof. Nasini die starke Radioaktivität der Dampfausströmungen nachgewiesen wurde, gewinnt die von denselben Gelehrten gemeinsam mit Perrone vertretene Annahme, daß die Borsäure der Zerlegung von Turmalinen durch Wasserdampf entstammt, Bedeutung. Solche Turmaline, die 3—4% Borsäure enthalten, finden sich in großen Mengen in den Graniten von Elba, und man darf auch annehmen, daß sie in größerer Tiefe im Gebiete der Fumarolen vorhanden sind. Was die Bildung des Ammoniaks betrifft, so hat man sie auch auf Borstickstoff oder Nitrite zurückgeführt. Nach dem in dortiger Gegend vielfach konstatierten Auftreten von Petroleum erscheint es mir aber auch nicht undenkbar, daß man hierbei auch mit der Einwirkung von Wasserdampf und

Luft auf Carbide rechnen darf. Immerhin steht die Wissenschaft hier noch vor vielen ungelösten Fragen.

Wichtiger und bedeutsamer als alle diese Theorien ist aber die Lehre, welche der Besucher der Larderelschen Werke dort durch die Nutzbarmachung der Naturkräfte für das Wohl des Einzelnen, wie der Allgemeinheit, empfängt. Worte sind derselben verliehen auf einer Gedenktafel, die unter dem Bilde des Grafen Lardelel angebracht ist; diese Inschrift, welche ich unseren Sozialpolitikern vom grünen Tisch, wie unseren Kathedersozialisten zur Berherzigung empfehle, lautet:

Religione e Civilta qui  
Non indarno insegnarono  
La necessaria armonia  
Tra la mano che opera  
E la mente che dirige  
Tra il labore che produce  
E il capitale che lo alimenta.

Glaube und Wissenschaft gebieten nicht umsonst die notwendige Harmonie zwischen dem schaffenden Arm und dem führenden Geist, wie zwischen der produzierenden Arbeit und dem Kapital, welches dieselbe fördert.

## Zur Kenntnis der Kollodiumwolle.

Von OSCAR GUTTMANN-London.

(Eingeg. d. 27.12. 1906.)

Herr Dr. Suter hat mir schon vor einem Jahre seine Inauguraldissertation zugeschickt, auf Wunsch des Herrn Prof. Dr. Lunge habe ich jedoch seine eigene Veröffentlichung<sup>1)</sup> abgewartet, ehe ich jene Bemerkungen mache, welche durch die Berufung in diesen Arbeiten auf mich nötig wurden. Da Lunge, mit seinen Mitarbeitern Suter und Klae, auch diesmal ein bisher in der Literatur wenig berührtes Gebiet gründlich durchforschte, so wird es mir wohl im Interesse der Sache gestattet sein, die ganze Arbeit in das Bereich meiner Be trachtungen zu ziehen.

Lunge und Suter fingen damit an, daß sie sich nach den in der Praxis üblichen Vorschriften für die Darstellung von Kollodiumwolle umsahen. Da fanden sie denn die meinige (Schieß- und Sprengmittel 1900, S. 101), welche lautet: „Allgemein üblich ist, gleiche Teile Salpetersäure von 75% Monohydrat und Schwefelsäure von 96% Monohydrat zu nehmen und bei einer Temperatur von 40° zwischen 1 und 1½ Stunden lang zu nitrieren“. Lunge und Suter erhielten zu ihrer Überraschung bei Befolgung dieser Vorschrift (mit 2 g Verbandwatte) ein Pyroxylon von 13,03% N, wovon nur 4,48% löslich waren.

Während aber Suter in seiner Dissertation zugibt, daß er „allerdings erst später“, „zur Erkenntnis kam“, „daß meine Vorschrift unter gewissen Umständen sehr wohl in der Praxis verwendet werden kann“, sagt Lunge: „wenn jene Vorschrift wirklich im Großen benutzt worden ist, so muß man annehmen,

daß das Säuregemisch in der Praxis erhebliche Mengen von Wasser anziehen konnte, ehe es verwendet wurde“. Fiel es Lunge denn nicht auf, daß die von mir angegebene Vorschrift als allgemein üblich bezeichnet ist?

Es ist Tatsache, daß die von mir angeführte Vorschrift in fast allen Fabriken üblich ist, welche Kollodiumwolle für Gelatinedynamit und rauchloses Pulver erzeugen, ja selbst die besten photographischen Wollen werden mit den gleichen Mischungsverhältnissen, wenn auch mehr oder weniger geänderter Stärke, Temperatur und Nitrierdauer hergestellt. Ich habe, wie schon an anderer Stelle erwähnt, sicher die Hälfte aller in Europa bestehenden Schießwollfabriken besichtigt, und während ich schreibe, habe ich die Betriebsresultate von fünf, geographisch weit auseinander liegenden Fabriken vor mir. Bei allen ist der Unterschied minimal und röhrt nur daher, daß man die Säure in der einen Fabrik nach dem spezifischen Gewichte, in der anderen nach dem Monohydratgehalte bezeichnet. Geringe Unterschiede der Art, wie sie Lunge am Ende der S. 2051 anführt, sind keineswegs von so hohem Einfluß. Wäre dies der Fall, so könnte eine Massenfabrikation nur unter unerträglichen Vorsichtsmaßregeln stattfinden, während Fabriken stets danach streben, die Erzeugung so zu leiten, daß die gewöhnliche Aufmerksamkeit der Arbeiter zur Erzielung stets gleicher Resultate genüge.

Woher kommt also Lunge's und Suter's Mißerfolg? Suter hat eine ganze Druckseite darauf verwendet, hierfür Gründe zu finden, und einige davon treffen auch zu. Lunge dagegen zweifelt, gewiß unabsichtlich, an meiner Wahrheitsliebe, und den Fabriken mutet er eine unvernünftige Arbeitsweise zu, bei welcher die Säure prozentweise Wasser anziehen kann.

Ich habe Lunge schon vor vier Jahren darauf aufmerksam gemacht, daß Versuche mit Verbandwatte und in Mengen von 2 g nicht mit der Arbeit im Großen zu vergleichen sind. Er sollte außerdem bedenken, daß durch Veränderung des Verhältnisses der Säuren untereinander und zur Baumwolle, durch Veränderung der Nitrierungszeit, sowie durch die Art des Waschens, Pülpens und Stabilisierens eine große Anzahl von Möglichkeiten gegeben sind, durch welche die Arbeit im Großen sich von der reinigen unterscheiden kann, und durch welche man unter Umständen auf die Qualität der resultierenden Nitrocellulose korrigierend einwirkt. Wenn deshalb Lunge sich damit begnügen wollte, aus seinen Versuchen allgemeine Schlüsse zu ziehen, nicht aber die Resultate der Großindustrie anzuzweifeln, oder aus seinem Mikrokosmos heraus dieselben zu tadeln, so würde er seinen Arbeiter eine stark gesteigerte Wertschätzung sichern.

Auch in bezug auf das, was in Fabriken bekannt ist, irrt sich Lunge; mehr als die Hälfte aller privaten Schießwollfabriken steht mit der Nobelgruppe in direkter oder indirekter Verbindung, die Regierungsfabriken aller Länder hatten vor ihrer Erbauung Gelegenheit, bestehende Fabriken eingehend kennen zu lernen, und die nicht mit der Nobelgruppe verbundenen Fabriken sorgen dafür, daß sie durch Chemiker, Meister, Apparatebauer usw. gut informiert sind. Außerdem ist es klar, daß, ehe jemand ein tadelloses verkäufliches

<sup>1)</sup> Diese Z. 50, 2051 (1905)..