

Argentinischen Republik, obwohl die Lagerstätten gegenüber den peruanischen Bodenschätzen nur von geringer wirtschaftlicher Bedeutung sind. Eine gewisse Ausnutzung haben bisher nur die Vorkommen gefunden, welche die deutschen Geologen Brackebusch und Bodenbender in der Sierra von Cordoba in den Bergwerken von Paso de Mortoya und im Distrikt von Guaico aufgefunden haben¹⁾. Im wesentlichen handelt es sich um Bleivanadat, Vanadinit, Descloizit und Brackebuschit in der Oxydationszone der Erzgänge. Obwohl die Entdeckung schon 1878 stattgefunden hat, ist eine Ausbeutung (Bergwerke Venus, Bienvenida, Triunfante) erst seit 1908 mit häufiger Unterbrechung erfolgt; zurzeit ruht der Betrieb, der zuletzt 1921 eine Förderung von 527 t ergeben hatte.

Ein Vanadinmineral völlig andern Charakters ist der Albertit oder Rafaelit der Provinz Mendoza, ein Asphaltit, der Anfang der neunziger Jahre durch einen jagenen Gaucho in der Cordillere östlich von San Rafael entdeckt wurde²⁾. Später wurde noch eine Anzahl weiterer Vorkommen dieses Minerals aufgefunden, wie auch die Muttersubstanz, das Erdöl verschiedentlich festgestellt wurde. Die Lager befinden sich zwischen dem 34. und 38. Breitengrad am Andenrande in der Provinz Mendoza und dem Territorium Neuquen, wobei folgende Gruppen zu unterscheiden sind: 1. das Departement San Rafael, 2. die obere Kreide am Rio Grande, 3. das linke Ufer des gleichen Flusses an der Mündung des Rio Barrancas, 4. die untere Kreide des Cerro de la Parva, 5. die untere Kreide von Las Maquinas auf dem rechten Ufer des Rio Curileuvú, 6. das Vorkommen von Auca Mahuida. Letzteres besteht aus einem Gang von 2–3 m Breite, der auf 7,5 km Länge verfolgt wurde.

In dem Asphaltit wurde durch Kyle ein Vanadinhalt festgestellt, der 38,2 % der Asche erreicht. Da der Aschengehalt aber nur 0,63 % beträgt, erscheint die Extraktion des Vanadins nicht lohnend, zumal auch die Verbrennung des Minerals, die wohl nur in Pulverform möglich ist, Schwierigkeiten bereitet. Insbesondere aber hat auch die ungünstige Verkehrslage der Vorkommen — die Bergwerke befinden sich teilweise in über 3000 m Seehöhe und mindestens 150 km von der nächsten Bahnlinie entfernt — bisher die Ausnützung selbst als Brennmaterial verhindert, obwohl der Heizwert des Produktes 9500 W.-E. erreicht. Auch die Ausbeutung der vanadinhaltigen Asphaltite von Peru, die in den neunziger Jahren stattgefunden hat, ist heute aufgegeben, seitdem man in dem bituminösen Material eingebettet die Gänge von Patronit aufgefunden hat, einem reichhaltigen Sulfid, das nach dem einfachen Abrösten 27–35 % V_2O_5 aufweist.

Wir haben den Rafaelit zum Gegenstand einer kleinen Untersuchung gemacht, um die Frage zu entscheiden, ob der Vanadinhalt sekundärer Natur ist, d. h. mit den sonstigen mineralischen Bestandteilen während des Eintrocknens und der Polymerisation dem Asphaltit beigemischt wurde oder bereits primär in der Muttersubstanz, dem Erdöl, gelöst enthalten gewesen ist. Die letztere Auffassung war die wahrscheinlichere, da schon wiederholt in Roherdölen kleine Vanadinmengen aufgefunden worden sind³⁾.

Für die Untersuchungen wurden aus einer von der Direccion de Minas erhaltenen Probe des Asphaltits von

San Rafael zwei verschiedene Stücke ausgesucht, von denen das eine durch sein pechartiges Äußeres und muscheligen Bruch einen geringen Aschengehalt verriet, das andere von splittrigem Bruch und anthracitartigem Aussehen einen höheren Gehalt an mineralischen Bestandteilen erwarten ließ. War der Vanadinhalt, berechnet auf die brennbare Substanz, in beiden Stücken der gleiche, unabhängig vom Aschengehalt, so schien der Beweis erbracht, daß tatsächlich das Vanadin in dem ursprünglichen Erdöl gelöst enthalten gewesen war.

Je 10–15 g der Proben wurden im Platintiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Ein Teil der Asche wurde dann mit Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde gelöst, filtriert, mit Schwefelsäure stark angesäuert und nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd im Colorimeter mit einer Standardlösung von gleicher Acidität verglichen, die 0,5 g Ammoniumvanadat im Kubikzentimeter enthielt:

Probe 1 (pechähnlich).

Aschengehalt 0,250 %,
Vanadinhalt der Asche 44,08 % (Fehlergrenze $\pm 1\%$) V_2O_5 ,
Vanadinhalt der ganzen Substanz 0,1102 % V_2O_5 .

Probe 2 (anthracitähnlich).

Aschengehalt 0,515 %,
Vanadinhalt der Asche 21,43 % V_2O_5 ,
Vanadinhalt der ganzen Substanz 0,1098 %.

Die Konstanz des Vanadinhalt verglichen mit der brennbaren Substanz, unabhängig von dem wechselnden Aschengehalt, beweist also offenbar, daß das Vanadin in dem ursprünglichen Erdöl gelöst gewesen ist, und zwar vermutlich in Form kolloidal gelösten Sulfids, wofür einerseits der adsorbierbare Schwefel mancher Petroleumsorten spricht, andererseits das Vorkommen des Vanadinsulfids in dem peruanischen Asphaltit. Weitergehende Schlüsse über die Genesis dieses Erdöls selbst sind wohl besser zunächst noch zu unterlassen. Immerhin scheint der Vanadinhalt des Petroleum besser als zu der organogenen Theorie zu der von F. Fischer⁴⁾ vertretenen Hypothese der vulkanischen Entstehung aus Kohlenoxyd zu passen, zumal, da das Vanadin in Form des Oxychlorids eine leichtflüchtige Verbindung aufweist, die sich mit Schwefelwasserstoff zu Sulfiden umzusetzen vermag.

[A. 270.]

Über die Bestimmung des Begriffs „Terpentinöl“.

Von HEINRICH TRILLICH, München.

(Eingeg. 7./I. 1925.)

In Nr. 34 des Jahrg. 1924 der Z. ang. Ch. war S. 644 eine Veröffentlichung des Herrn Th. Morgenstern, Berlin enthalten, worin er die für den deutschen Schutzverein der Lack- und Firnisindustrie in Berlin ausgearbeiteten Begriffsbestimmungen der Öffentlichkeit unterbreitete. Das gleiche ist in verschiedenen anderen Fachzeitschriften geschehen und hat z. B. in der Farbenzeitung, Berlin zu lebhaftem Meinungsaustausch geführt, an dem ich mich als Bearbeiter des deutschen Farbenbuches beteiligen mußte. In der Tat hat ja eine derartige Begriffsbestimmung nicht nur für den Handel und die Industrie, sondern auch für die Wissenschaft und den Verbrauch ein erhebliches Interesse.

⁴⁾ Z. ang. Ch. 37, 653 [1924].

¹⁾ Vgl. Tercer Censo Nacional 7, 476.

²⁾ a. a. O., S. 432, vgl. ferner Bericht von Hauthal, Revista del Museo de la Plata 4, 109 [1892].

³⁾ Longobardi u. Camus, An. Soc. Cient. Argen. (VI) 72, 284 [1911]. Die Gewinnung derartig kleiner Vanadinmengen bildet Gegenstand eines Patentes der Berginggesellschaft.

Herr Morgenstern begründet die Notwendigkeit neuer Begriffserklärungen sehr richtig mit dem Auftreten neuer Firmen ohne genügende Fachkenntnisse, unter deren unsachgemäßen Angeboten die Reellität des Handels vielfach gelitten hat. Sieht man aber die Vorschläge genauer an, so kann man sich des Gefühls nicht erwehren, daß bisher bestandene Handelsmißbräuche sozusagen sanktioniert, zu reellen Handelsgebräuchen gestempelt werden sollen. Des weiteren sieht man, daß es sich darum handelt, einige neuere Arten terpentinölähnlicher Fabrikate im Begriff „Terpentinöl“ unterzubringen. Das Auftreten dieser Fabrikate, wie zahlreicher neuer Darstellungsverfahren, dann die durch die Absperrung im Kriege und die Valutanot in der Nachkriegszeit eingetretenen Verhältnisse lassen es gerechtfertigt, ja notwendig erscheinen, die Begriffsfestsetzung für Terpentinöl zu revidieren.

Das deutsche Arzneibuch sagt: Terpentinöl ist das ätherische Öl verschiedener Pinusarten. Der deutsche Schutzverein setzte am 6. 6. 1907 fest: Unter Terpentinöl ist nur unverfälschtes Terpentinöl zu verstehen. Kienöl darf nicht einfach als Terpentinöl bezeichnet werden.

Der internationale Kongreß Paris 1909 beschloß auf Antrag Vèzes, Bordeaux: „Terpentinöl ist ausschließlich das Produkt der Destillation der von verschiedenen Arten der Gattung Pinus herrührenden Harzsäfte, wobei die Destillation mit Wasser oder nicht überhitztem Dampf erfolgen muß.“

Sieht man die ganze Literatur durch, so ist Terpentinöl immer das „native“, d. h. natürlich im Harzfluß (Terpentin, Pech) enthaltene flüchtige Öl, das durch einfache Erhitzung, besser aber durch nasse Destillation ohne Überdruck abgetrieben wird. Der Gegensatz ist Kienöl, das durch trockene Destillation des Nadelholzes erhalten wird und dementsprechend mit Produkten des Holzteers vermischt ist, allerdings gereinigt werden kann. Einen sehr instruktiven Einblick gibt der Aufsatz von Smirnow, Moskau, Russische Terpentin- und Kienöle, ihre Entstehung, Eigenschaft und Nomenklatur in „Farbe und Lack“ Hannover 1924, Heft 1 bis 5.

Zwischen diese beiden, schon Plinius bekannten Produkte haben sich neuerdings andere eingeschoben, die man kurz wie folgt charakterisieren kann:

Zu den bisher bekannten Rinn- und Scharrpechen sind Schmelz- und Extraktionspeche gekommen. Während erstere natürliche oder künstlich herbeigeführte Ausflüsse aus lebenden Nadelbäumen sind, sind letztere Ausdampfungs- oder Ausschmelzungsprodukte aus dem Holz gefällter Bäume. Man heißt sie auch „Holzterpentine“ im Gegensatz zu „Balsamterpentine“. Diese „Holzterpentine“ können naß destilliert werden und liefern dann „Holzterpentinöle“. Voraussetzung ist aber, daß bei der Herstellung der „Holzterpentine“ nicht Schmelz- oder Dämpftemperaturen oder Hochdruck in Anwendung kommen, welche das native Terpentinöl angreifen und außerdem Holz und Harz zersetzen, d. h. Harzöle geben.

Anschließend daran sind diejenigen terpentinölähnlichen Öle zu erwähnen, die bei der Verarbeitung des Nadelholzes zu Zellstoff anfallen. Es kommt auf das Aufschließungsverfahren an, ob Natron-Sulfat-Sulfitzellstoff, ferner ob man die flüchtigen Öle vorher abtreibt, ob man Hochhitze und Hochdruck verwendet, was schließlich als flüchtiges Öl herauskommt. Es sind teilweise hochgradig veränderte Öle (Cymol), teilweise stark schwefelhaltige stinkende Produkte. Endlich kommen Abläufe aus der Herstellung künstlichen Camphers als „entcamphertes“ oder „oxydiertes“ Terpentinöl vor (auch Dipenten genannt).

Es hat sich nach und nach der Mißstand herausgebildet, all diese Produkte als „deutsches, schwedisches russisches usw. Terpentinöl“ in den Handel zu bringen.

Auffallend ist auch die große Zahl von Patenten, die in den letzten Jahren in den Vereinigten Staaten entnommen wurden, um Kienöle herzustellen und zu reinigen, oder Terpentin oder Terpentinöl aus gefällten Bäumen zu erzielen.

Von den Zusätzen von stofffremden Ersatzstoffen soll nicht die Rede sein.

Das wichtigste ist für den Verwender, daß unter der Benennung Terpentinöl nicht Produkte in den Handel kommen, die sich im Vermischen, Verstreichen, als Lösungs- und Dispersionsmittel, beim Auftrocknen anders verhalten als Terpentinöl, insbesondere nicht klebend bleiben. Das ist der Fall, wenn Hochhitze und Hochdruck auf Terpentin, Terpentinöl, terpentinhaltige Pflanzenteile, Harz, eingewirkt haben, wenn also das Pinen teilweise oder ganz zersetzt oder Harzölanteile enthalten sind. Sylvestren-, dipenten- und cymolhaltige Öle sind unter allen Umständen verdächtig.

Vom Standpunkt des Verbrauchers und der Wissenschaft muß also gefordert werden, daß Produkte, die durch Hochhitze oder Hochdruck entstanden sind, nicht „Terpentinöl“ genannt werden dürfen. Die Unterscheidung nach Ländern der Herkunft wird für die Beschaffenheit immer nichtssagender, weil — mit Ausnahme Frankreichs — alle Länder verschiedene Öle herstellen.

So haben sich die Vereinigten Staaten bereits zu einem Terpentinölgesetz genötigt gesehen — veröffentlicht in Farbenzeitung, Berlin 1924, Heft 13 —, Rußland erzeugt nach Smirnow die verschiedenen Arten. Als „deutsches Terpentinöl“ kommt sowohl natives Naßdestillat wie raffiniertes Kienöl und auch Cellulosecymol in den Handel.

Die Vorschläge des Schutzvereins sind nun nicht geeignet, den Übelständen abzuweichen, sie werden sie im Gegenteil vermehren. Sie legen die Unterscheidung einmal auf das Wort „Balsamöl“, andermal auf die geographischen Herkunftsländer — dagegen wollen sie allen diesen Fabrikaten den Namen „Terpentinöl“ zubilligen.

Das Wort „Balsamöl“ ist früher nie gebraucht worden. „Terpentin“ ist eben Nadelholz-balsam, wenn man den pechigen Harzfluß schon „Balsam“ nennen will.

Man kann auch rechtlich unter „Terpentinöl nach Muster“ nicht ein Fabrikat anbieten, das eben kein Terpentinöl ist; alle Versuche, diesen Vorschlag zu rechtfertigen, sind abwegig. Das gleiche gilt von Phantasiewortzusätzen, Fabrikantennamen u. dgl.; in allen solchen Fällen ist der Gebrauch des Wortes „Terpentinöl“ für etwas, das keines ist, ein irreführender Mißbrauch, ein Täuschungsversuch.

Vom Standpunkt des deutschen Farbenbuches aus, das die Grundsätze der gesamten am Farbmittelverkehr beteiligten Kreise vertreten muß, müssen in der Benennung und im Handel mit Farb- und Malmitteln Klarheit und Wahrheit herrschen. Es würde aber gegen Treu und Glauben verstoßen, ein Kienöl als „Terpentinöl nach Muster“ anzubieten, und dem Käufer die oft schwierige Qualitätsfeststellung zuzuschieben.

Der Vorschlag a) des Schutzvereins kann so geändert werden, daß er der durch die veränderten Verhältnisse gegebenen Sachlage entspricht. Unmöglich ist dies hinsichtlich Vorschlag b) und c). Ich habe in den Technischen Mitteilungen für Malerei, 1924, Heft 13, folgende Gegen-vorschläge gemacht:

Schutzvereinsvorschläge:

- a) Terpentinöl ist reines ätherisches Öl aus der Destillation des harzigen Ausflusses (Balsam) lebender Nadelhölzer, dem nicht nachträglich Bestandteile entzogen sind. (Entcamphertes Terpentinöl ist nicht mehr Terpentinöl.)
- b) Wenn ein aus den Stämmen, Ästen oder Wurzeln der Bäume oder bei der Cellulosefabrikation erzeugtes Öl (Kienöl, Holzterpentinöl, Celluloseöl) Terpentinöl genannt wird, muß durch eine besondere Bezeichnung (Ursprungsangabe, Phantasie-name, Nummer, „laut Muster“ od. dgl.) erkennbar gemacht werden, daß dieses kein Balsamöl ist.
- c) Mischungen von Terpentinöl mit andern Stoffen dürfen nicht Terpentinöl genannt werden, auch nicht Terpentinöl mit einer Nebenbezeichnung.
- d) Die Bezeichnung „Terpentinöl, amerikanisch, französisch, griechisch, mexikanisch, portugiesisch, spanisch, Wiener Neustädter“ darf nur für Balsamöl angewendet werden.
- e) Unter Terpentinöl deutsch, finnisch, polnisch, russisch, schwedisch wird Kienöl oder Holzterpentinöl verstanden; jedoch kann deutsches, finnisches oder schwedisches Öl auch raffiniertes Celluloseöl sein.

Gegenvorschläge:

- a) Als Terpentinöl darf nur das flüchtige Öl bezeichnet werden, welches aus dem Terpentin (Harzfluß) lebender oder gefällter Nadelhölzer oder aus gefällten Nadelhölzern durch Destillation mit Wasserdampf ohne Überdruck oder Überhitze gewonnen ist und dem nicht nachträglich wesentliche Bestandteile ganz oder teilweise entzogen sind.
- b) Flüchtige Öle, welche aus Bestandteilen gefällter Bäume, also auch bei der Zellstoffherstellung oder aus Harz durch trockene destruktive oder durch Destillation mit überhitztem oder gespanntem Dampf gewonnen wurden, dürfen nicht als Terpentinöle, auch nicht mit irgendwelchen Wortzusätzen benannt werden. Sie sind Kienöle, Dampfkieöle, Harzöle zu nennen.
- c) Andere flüchtige Stoffe oder Mischungen solcher mit Terpentinöl dürfen nicht Terpentinöl, auch nicht mit andern Wortzusätzen außer „Ersatz“ oder „Surrogat“ genannt werden.
- d) Wenn näher bestimmende Angaben, wie rektifiziert, raffiniert, deutsch, französisch, russisch, amerikanisch usw. gemacht werden, muß ihnen die Tatsache entsprechen. Unter so näher gekennzeichneten Terpentinölen ist immer solches nach Absatz a) verstanden, es ist also z. B. „russisches Terpentinöl“ die dort als Sjerasöle benannte und „C“ gekennzeichnete Sorte.
- e) Terpentinöle, denen zum Zwecke der Herstellung künstlichen Camphers oder zu andern Zwecken wesentliche Bestandteile ganz oder teilweise entzogen sind, dürfen nicht Terpentinöle, auch nicht mit andern Wortzusätzen außer Ersatz oder Surrogat genannt werden.

Die Vorschläge des Schutzvereins, wie auch die von Dr. H. G a m m a y¹⁾ lassen vor allem die nähere Begrenzung des Begriffes „Destillation“ vermissen. In der Vermeidung von zersetzenden oder umsetzenden Temperaturen, seien sie nun durch trockene Abtreibung oder durch nasse Abtreibung unter Hochdruck oder Hochhitze erzeugt, liegt eines der wichtigsten Merkmale für Terpentinöl, wie schon die Begriffserklärung V è z e s zeigt. K e r t é s z²⁾ und S c h o r g e r³⁾ haben nachgewiesen, daß die flüchtigen Öle aus dem

Sulfatprozeß zu über 80 % aus Cymol bestehen, das eben doch nicht mehr als Terpentinöl anzusprechen ist.

Es sind beim Gebrauch von Kienölen oder Dampfkieölen auch Gesundheitsschädigungen gemeldet worden, die in ihren Krankheitsbildern an Methylvergiftung erinnern (Schwindel, Sehstörungen, Erblindung, Tod), Abgesehen davon fehlen technische Erfahrungen mit authentischen Produkten. Wolf⁴⁾ weist meines Erachtens auf einige Vorzüge des Terpentinöls hin, die über dem Streit hinsichtlich seiner Sauerstoffübertragung übersehen wurden, das ist die Verstreichbarkeit und die Verdunstungszeit, dann aber besonders die Art, wie sich das Lösungsmittel als Dispersionsmittel benimmt. Jedenfalls sei Terpentinöl ein Lösungsmittel, das sicher nicht zu übertreffen ist. Demgegenüber zeigen Kien- und Dampfkieöle Nachteile.

Die Begriffserklärungen des Schutzvereins möchten das so bezeichnende Wort „Kienöl“ ganz ausscheiden; der Zweck ist durchsichtig. Mit dem „Balsamöl“ gibt man dem Verkäufer ein Schlagwort in den Mund, das ganz und gar unnötig ist, wenn man bei „Kienöl“ bleibt für alles das, was eben nicht „Terpentinöl“ ist.

K o c h⁵⁾ sagt: „Das Kienöl hat die unangenehme Eigenschaft, nur sehr schwer oder gar nicht aufzutrocknen, so daß es für Anstrichfarben nicht in Betracht kommt.“

In gleicher Weise klagte ein Münchener Kunstmaler, der „deutsches Terpentinöl“ zum Verdünnen der Ölfarben verwendet hatte, daß das damit gemalte Bild nicht trocken werde und sich nur als „Dauerfliegenfänger“ verwenden lasse.

Sollte hierin des Rätsels Lösung liegen, warum man „Kienöl“ zu „Terpentinöl nach Muster“, und „Terpentinöl“ zu „Balsamöl“ befördern will, so macht es die Umtaufe nicht besser. Der V e r w e n d e r hat allen Anlaß, sich dagegen zu wehren. Es ist immer als ein zu bekämpfender Handelsunfug angesehen worden, daß man Kienöle als „russisches oder polnisches Terpentinöl“ bezeichnete — ein Handelsmißbrauch kann aber nie ein Handelsgebrauch werden. Der deutschen Waldnutzung wird damit auch nicht geholfen. L i n k⁶⁾ weist ganz richtig darauf hin, daß die Verkieunung eine Alterserscheinung, eine Art Arterienverkalkung ist. Deutsches Holz wird aber zu jung gefällt, ehe es überhaupt richtig verkient. Bei dem seit einigen Jahren erfolgten Angriff auf den deutschen Wald sind wohl alle Hoffnungen auf deutsches Harz und deutsches Terpentinöl in das Grab der unerfüllten Wünsche zu senken. Und es scheint, daß auch die Vereinigten Staaten schon die Folgen des bisherigen Raubbetriebes verspüren.

Zwingt also einerseits die Not an Kienpech, anderseits der Wunsch, nichts Verwertbares verkommen zu lassen, zur Ausnützung aller Quellen für Terpentinöl und terpentinöhlähnliche flüchtige Öle, so darf darunter doch nicht der bisherige wissenschaftliche und werkstoffliche Begriff leiden.

Aus M o r g e n s t e r n s Antworten auf verschiedene Einwürfe geht eine gewisse Sorge dafür hervor, daß wenigstens „amerikanisches Terpentinöl“ stets reines „Balsamöl“ sein müsse. Das amerikanische Gesetz verbürgt, daß „spirit of Turpentine“ Terpentinöl aus dem Harzfluß lebender Bäume ist. Außer dieser Sorte liefern die Amerikaner Wood turpentine und zwar Dampfdestillat oder trocken destilliert. Das Wesentliche, die Dampftemperatur trifft auch dieses Gesetz nicht.

¹⁾ Farben-Ztg. 30, 13.

²⁾ Chem.-Ztg. 1916, 135.

³⁾ l. c. 1920, IV, 410.

⁴⁾ Farbe und Lack 1924, 13—15.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1921, 699.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1921, 820.

Wer bürgt nun dafür, daß sich Wood-turpentine-Bezüge aus Amerika in den Mischkesseln oder Umfüllungen nicht in „Terpentinöl aus Muster“ verwandeln? Wir haben ja kein entsprechendes Gesetz. Allen Schwierigkeiten, auch der, die Warengographie neu erlernen zu müssen, begegnet man durch die Festsetzung: Die Bezeichnung „Terpentinöl“ darf nur für „Balsamöl“, richtiger für das flüchtige Öl aus Nadelholzpech (Terpentin) angewendet werden.

Klarheit und Wahrheit in der Benennung der Werkstoffe ist das Wichtigste, was der Verwender vom Erzeuger und Händler erlangen muß.

In Farben-Ztg. Nr. 14 ist mitgeteilt, daß der Ausschuß des Reichsverbandes des Lack- und Farbenfaches am 13. Nov., der deutsche Schutzverein am 3. Dez. die „Vorschläge“ mit folgenden Änderungen angenommen hat:

Zu a): dem nicht nachträglich wertvolle Bestandteile, z. B. Pinen zur Herstellung künstlichen Camphers, entzogen sind.

Zu c) Bis verstanden, wie b) deutsches, finnisches und schwedisches Terpentinöl kann auch bei der Cellulosefabrikation gewonnen sein. In Deutschland aus lebenden Nadelbäumen gewonnenes Terpentinöl wird „deutsches Balsamterpentinöl“ genannt. Trotz einer Verteidigung des Begriffes „Terpentinöl nach Muster“ durch Dr. Wolff in Farben-Ztg. Nr. 8 bleibt der Absatz b für Wissenschaft und Verbrauch unannehmbar. Wenn der „Handel unter sich“ damit einverstanden ist, muß durch weitere Verhandlungen oder durch ein Farbengesetz Irrtümern aus Benennungsmißbräuchen vorgebeugt werden.

[A. 4.]

Aus der Geschichte der chemischen Industrie.

Zur Geschichte der Aluminiumherstellung.

Zum 30 jährigen Todestag von Martin Kiliani
am 21. Januar 1895¹⁾.

Von Dr. F. REGELSDERGER, Berlin.

(Eingeg. 17./I. 1925.)

Die Geschichte der Aluminiumfabrikation weist, so kurz sie an Zeit auch ist, doch schon zwei deutliche Abschnitte auf; der erste kennzeichnet sich durch das rein chemische Verfahren (Niederschlagsarbeit, wie es Borchers im hüttentechnischen Sinn genannt hat), das andere und heute noch bestehende durch das elektrolitische Verfahren. Ob dem noch ein dritter Abschnitt, das thermische Verfahren (Reduktionsarbeit im hüttentechnischen Sinn) folgen wird, steht, wenn auch vielfach angestrebt, noch dahin.

Angeregt durch die Forschungsergebnisse Wöhlers, der 1827 als erster durch Einwirkung von Kalium auf Aluminiumchlorid Aluminium, allerdings nur als graues Pulver, später 1845 durch Überleiten von Aluminiumchloriddampf über Kalium auch in zinnweißen, hämmerbaren Metallkügelchen erhalten hatte, hatte sich St. Claire-Deville die fabrikmäßige Herstellung dieses Metalls zum Ziel gesetzt und seit 1854, unterstützt einerseits mit Geldmitteln von der Pariser Akademie der Wissenschaften und dem Kaiser Napoleon III, andererseits durch die Mithilfe begeisterter, die Wichtigkeit des neuen Metalls erkennender Männer ein Gewinnungsverfahren erprobt und durchgeführt, das eine bedeutende

Verbilligung der Gesteungskosten ermöglichte; kam man doch von einem Preise von 90 Dollars das Pfund im Jahre 1855 auf 12 Dollars im Jahre 1862, auf welchem Stand sich der Preis bis zum Jahre 1886 erhielt.

Freilich die Erwartungen, die man seinerseits an die Verwertung dieses „Silbers aus Lehm“ gegründet hatte, waren trotzdem nicht erfüllt. Der Preis war noch zu hoch, um einer sich darauf aufbauenden Metallindustrie Leben und Gedeihen zu ermöglichen.

Mit 1887 kam durch die Erfolge der Elektrotechnik ein Wendepunkt. Die noch nicht lange eingeführte Gleichstromdynamomaschine wurde mehr und mehr herangezogen zu elektrochemischen Zersetzungen, die man wohl früher auch schon gekannt und untersucht hatte, aber wegen des hohen Preises des nur durch galvanische Batterien zu erhaltenden Stromes für technische Erzeugungen nicht in Betracht ziehen konnte. Und so machten fast zu gleicher Zeit verschiedene Männer in verschiedenen Ländern, in Europa und Amerika, unabhängig voneinander den Versuch, Aluminium durch elektrolitische Zersetzung seiner Verbindungen zu erhalten; in den Vereinigten Staaten war es (außer Bradley) vor allem Ch. M. Hall, in Frankreich P. T. Héroult und A. Minet, in Deutschland M. Kiliani. Alle vier fußen sie darauf, das Aluminiumoxyd in schmelzflüssiger Lösung der Aluminiumhalogensalze, insbesondere der Fluoride, zu zersetzen.

Von ihnen hatten frühzeitig nur Héroult und Kiliani erkannt, daß die schwerfällige und jede größere betriebsmäßige Ausbildung hindernde Außenheizung durch die Heizung mittels des entsprechend höher gespannten Elektrolysestroms selbst ersetzt werden konnte. In seinen Grundzügen hat Héroult das auch heute noch im wesentlichen gültige Verfahren in seinem Brit. Patent 7426 von 1887 niedergelegt. Halls Patente (Amerikan. 400 664 und 400 766, angemeldet 9. 7. 86 und erteilt 2. 4. 89) sprechen noch nicht von der Stromheizung, ebensowenig Minets Patente. Daß Hall die Stromheizung im Jahre 1889 verwendete, geht nur aus einem Aufsatz im Electrical World and Engineer vom 21. 9. 1889 hervor. Kiliani, 1888 noch Elektrochemiker der Deutschen Edison-Gesellschaft, späteren Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, in Berlin, hat offenbar mit der Anmeldung des von ihm in den Vorjahren erfundenen und im kleineren Maßstab ausgeprobten Verfahrens zu lange gezögert und mußte andere sich zuvor kommen sehen.

Zweifelloos ist daher die literarische Priorität Paul Toussaint Héroult zuzuerkennen.

Indessen hat Héroult dieses Verfahren nie praktisch ausgeführt und wohl überhaupt nie experimentell erprobt, wie er selbst in späteren Jahren dem Verfasser dieses Aufsatzes rückhaltlos zugegeben hat. Er hat tatsächlich bis zum Ende des Jahres 1888 in dem Werke der Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft im Lauffen bei Schaffhausen am Rheinfall nur Legierungen gemacht, und zwar im wesentlichen mit einem Ofen und einem Verfahren, wie im Deutschen Patent 47 165 vom 8. 12. 1887 beschrieben, womit Reinaluminium nicht zu erhalten ist. So stand also die Sache, als am Ende des Jahres 1888 eine Anzahl schweizerischer Firmen, die in der schon erwähnten Schweizer. Metallurg. Gesellschaft vereinigt waren, mit deutschen Industriellen und Finanzleuten sich zusammentaten und die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft Neuhausen a. Rh. gründeten, die sich zur Aufgabe setzte, unter weitgehender Ausnutzung der Kräfte des Rheinfalls (und anderer Wasserkräfte) Aluminium oder dessen Legierungen herzu-

¹⁾ Vgl. auch den Nachruf des Verfassers auf Kiliani in der Z. Elektroch. I, 525 [1894/95].