



Unter besonderer Mitwirkung der Herren

A. M. Ritter von Burg,
k. u. k. Rath u. Prof., Mitglied v. Kaiserlich u.
Wissenschaften, Ehrenbürger d. d. in Wien.

Dr. Knapp,
Professor der organischen Chemie in
Wien.

Dr. Wilhelm Ritter von Schwarz,
k. u. k. Reichsrath und kaiserl. Director des
k. k. General-Gesundheits in Wien.

Dr. Rudolph Dieb,
Gesellschaftl. Rath, k. u. k. Rath, in Handel-
Rath, Ritter etc. in Gortzau.

W. Orschelhauser,
General-Direct. d. Kaiserlich-Tabak-Gesellsch.
in Triest.

Dr. J. von Steinbeis,
Direct. d. k. k. Ministerial-Geometrische u. Bau-
u. Verm. u. Messung u. Ritter etc. in Stuttgart.

Dr. Ernst Engel,
kgl. Preuss. Geh. Reg.-Rath, Director des kgl.
Statist. Bureau, Ritter etc. in Berlin.

Dr. A. Kühlmann,
Prof. der Königl. Polytechn. Schule, Ritter etc.
in Hannover.

M. M. Freiherr von Weber,
Jugen., k. k. k. Rath, k. u. k. Reichsrath u.
Director, Gamburg u. Ritter in Dresden.

Herausgegeben von
Dr. Heinrich Girzel.

Verantwortl. Redacteur d. d. Universitäts-Druckerei, v. J. Director der Leipziger Verlags- u. Buchhandl. Gesellschaft.

Wöchentlich 1 1/2 — 2 Bogen. Zu beziehen durch alle Buchhandlungen und Buchhändler. Siebenundzwanzigster Jahrgang.

Ueber die Verfälschung der fetten Körper im All-
gemeinen und der Oele im Besonderen.

Von Theodor Chateau.

(Fortsetzung.)

Chemische Prüfungsmittel.

Untersalpetersäure. Verfahren von Boudet. Man be-
dient sich in Schwabenreich ganz allgemein dieses Verfahrens, um zu
ermitteln, ob das Olivenöl rein, oder mit Samenölen gemischt ist.
Es besteht darin, das Öl mit 1/10 seines Gewichts einer sauren
Auflösung von salpetersaurem Quecksilber zu schütteln; (man stellt
dieselbe durch Auflösen von 6 Theilen Quecksilber in 75 Theilen Sal-
petersäure von 35° Baumé dar; diese Lösung setzt Untersalpetersäure
in Freiheit). Man verwendet z. B. auf 96 Gramme Öl acht Gramme
Reagens, bringt das Ganze in eine Flasche und schüttelt die Mischung
zwei Stunden lang von 10 zu 15 Minuten. Die Mischung wird
alsdann an einen kühlen Ort (bei 10° wenigstens) gestellt, z. B. in
den Keller, und 24 Stunden später beobachtet man die Consistenz
derselben. Arbeitet man vergleichsweise mit reinem Öl, mit Rohöl
und mit einer Mischung aus Olivenöl und Rohöl, oder einem an-
deren Samenöle, so bemerkt man, daß das Erprobte vollständig fest
wird, das Zweite bleibt flüssig, bei dem Dritten schwimmt eine um
so größere Menge flüssigen Oeles oben auf, je mehr die Mischung an
Rohöl enthält.

Die Festigkeit des mit dem Reagens von Boudet behandelten
Oeles läßt sich mit Hilfe des Limes abschätzen, den es zurückgibt,
wenn man mit einem Glasstäbchen auf die erhärtete Oberfläche schlägt:
Bei reinem Oele ist er stark und kräftig, bei weniger reinem Oele
ziemlich stark. Öl, welches zur Hälfte Rohöl oder Samenöle
enthält, nimmt eine zwischen der des Talges und der des Schweine-
fettes schwankende Consistenz an; bei einem Gehalt von 1/10 Oli-
venöl ist die Consistenz gleich der des gewonnenen Oeles. Die Grenze,
bis zu welcher das Verfahren von Boudet die Gegenwart von Rohöl
noch nachzuweisen gestattet, geht bis zu 1/10; unterhalb dieses Verhält-
nisses bietet es keine genügende Sicherheit. Die Anwendung dieses
Prüfungsmittels wird dadurch umständlich, daß eine frisch hergestellte
Quecksilberlösung unbedingt erforderlich ist. Vernachlässigt man diese
Bedingung, so ändert das Reagens seine Beschaffenheit, ohne daß
eine Krystallisation eintritt; alsdann sind die damit erhaltenen Re-
sultate unsicher. Dieser übelstand findet indes nicht solche Schwere-
rigkeiten, um auf den Gebrauch des Verfahrens zu verzichten. Man
muß sich einen vergleichenden Versuch mit reinem Olivenöl machen,
und dazu eine Flasche von derselben Größe wählen, wie die, welche
das verdächtige Öl enthält. Ist die untersuchte Probe rein, so wird
sie zu gleicher Zeit mit dem zur Vergleichung dienenden Oele fest
werden. Die Versuche müssen zweimal angestellt werden, um keinen Zwei-
fel über die Resultate aufkommen zu lassen.

Verfahren von Boudet. Felix Boudet schlug 1832 die
Anwendung einer Mischung aus einem Theile Untersalpetersäure und
drei Theilen Salpetersäure von 35° Baumé (oder rothe rauchende
Salpetersäure) als eines geeigneten Reagens vor, um die Verfäls-
chung von Olivenöl durch Samenöl zu entdecken. Man schüttelt in

einer Flasche das Olivenöl mit zwei oder drei Prozent der Säuremischung; in gleicher Weise und in einem Gefäß von gleicher Größe behandelt man ebenfalls völlig reines Olivenöl. Das weitere Verfahren ist dasselbe wie bei dem vorhergehenden Reagen. Ein halbes Prozent Unteralfpetersäure genügt, um das Festwerden des Olivenöls zu bewirken. Die Erscheinung tritt bei einer härteren Dosis schneller ein, doch die Consistenz wird ziemlich dieselbe; sie nimmt in gleichem Maßstabe ab, als die Menge des zugefügten fremden Oeles steigt.

Bei Anwendung von 5,30 Gr. Olivenöl gab die Vermischung mit Unteralfpetersäure in verschiedenen Verhältnissen folgende Resultate:

Unteralfpetersäure.	Erforderliche Zeit zum Festwerden:
$\frac{1}{32}$	70 Minuten
$\frac{1}{50}$	78 "
$\frac{1}{75}$	84 "
$\frac{1}{100}$	130 " ob. 2 St. 10 M.
$\frac{1}{200}$	435 " ob. 7 St. 15 M.
$\frac{1}{400}$	Keine Einwirkung.

Boudet glaubte, daß die Gegenwart einer bestimmten Menge von Mohndöl auch in gleichbleibender Weise das Festwerden des Oeles verzögern werde, und er hatte selbst auf diese Zeit des Festwerdens Versuche begründet. Aber die Dinge nehmen einen anderen Verlauf; Soubiran und Blondeau machten die Bemerkung, daß die Zeit bei jeder Varietät des Oeles eine verschiedene ist, und daß häufig reine Oele in gleicher Zeit wie manche vermischte Oele fest wurden. So bedurfte die reinen Oele 49—59 Minuten zum Festwerden; die mit $\frac{1}{10}$ vermischten 48—97 Minuten, die mit $\frac{1}{20}$ vermischten 45—59 Minuten. Die Anwendung der Unteralfpetersäure für sich bietet also keine so große Sicherheit wie die Quecksilberlösung von Boulet.

Kauré hat Versuche angestellt über die Zeit, welche zum Festwerden von 100 Grammen reinen und in verschiedenen Verhältnissen mit Mohndöl oder Rußöl vermischten Olivenöls erforderlich ist, wenn man denselben drei Gramme der Probessubstanz von Boudet zusetzt; die von ihm erhaltenen Resultate waren:

Olivenöl.	Erforderliche Zeit zum Festwerden.
Olivenöl rein	0 Stunde. 56 Min.
enthaltend 5% Mohndöl	1 " 20 "
" " 10% "	2 " 35 "
" " 20% "	4 " 5 "
" " 30% "	11 " 20 "
" " 50% "	26 " 36 "
" " 5% Rußöl	1 " 25 "
" " 10% "	1 " 48 "
" " 20% "	2 " 27 "
" " 30% "	5 " 10 "
" " 50% "	7 " 15 "

Reine Salpetersäure bewirkt ebenfalls das Festwerden des Olivenöls nach Verlauf einer mehr oder weniger langen Zeit.

Mit Stickstoffoxyd gefüllte Salpetersäure. Verfahren von G. Barbot. Dieses von Barbot 1846 angegebene Reagen besteht eine dunkelgrüne Färbung und höst an der Luft rothe Dämpfe aus. Man bereitet es, indem man das sich beim Lebergehen von Kupferdrehspänen mit verdünnter Salpetersäure entwickelnde Gas in Salpetersäure leitet (man benützt den zur Darstellung von Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure üblichen Apparat). Zwanzig Gramme der verschiedenen Oele sollen mit zwei Grammen dieser Säure geschüttelt werden; dabei nimmt man verschiedene Färbungen und eine mehr oder weniger lange, zum Festwerden nötige Zeitdauer wahr. In gleicher Weise hat Barbot Olivenöl behandelt, welches in bestimmten Verhältnissen mit anderen Oelen vermischt war; seine Beobachtungen liefern das in nachfolgender Tabelle angegebene Resultat.

Salpetersäure für sich. — Verfahren von Diesel. Diesel hat die verschiedenen Färbungen, welche beim Vermischen von gewöhnlicher Salpetersäure mit Olivenöl und den Samenölen entstehen, als ein Mittel zum Nachweis der Reinheit des Ersteren aufgeführt. Nach diesem Chemiker färbt sich das mit gewöhnlicher Salpetersäure geschüttelte Olivenöl grün und weiß zuletzt nach Verlauf von 12 Stunden braun; dasselbe Oel, mit höchstens $\frac{1}{2}$ Olivenöl gemischt, färbt sich gelblich-weiß; das Rübsamenöl gelblich-grau, später braun.

Oele.	Farbe vor der Mischung	Farbe nach der Mischung	Zeit erforderlich zum Festwerden	Farbe nach erdulgen Festwerden.
Oliven gereinigt.	Oliven-Gelb.	Silbernen-Gelb.	30 Minuten.	Sehr weiß.
Oliven für Leuchte.	Orange.	Orange.	40 Minuten.	Gelblich Braun.
Erbsen	Silbernen-Gelb.	Orange-Weiß.	60 Minuten.	Sehr tiefes Gelb.
Raps	Gelblich.	Orange.	4 Stunden.	Silbernen-Gelb.
Rein.	Orange.	Orange.	Wird nicht fest.	Orange.
Rein.	Orange.	Orange.	Orange.	Orange.

Olivenöl		Erforderliche Zeit zum Festwerden.
zur Substitution von Leuchten, enthaltend:		
Gleiche Theile Erbsenöl		
— Stunden 50 Minuten.		
25 Prozent		
— " 44 "		
Gleiche Theile Rapsöl		
2 " 40 "		
25 Prozent		
1 " — "		
Gleiche Theile Reindöl		
3 " — "		
25 Prozent		
1 " 15 "		
Gleiche Theile Olivenöl		
3 " 30 "		
25 Prozent		
1 " 17 "		

Schwefelsäure. — Auch diese Säure dient zur Erkennung der Reinheit des Olivenöls. — So ruft die Schwefelsäure nach einem gewissen Zeitraum in einem Gemisch aus Olivenöl und Mohndöl die dem Letzteren eigenthümliche Reihenfolge von Färbungen in Rosa, Rosa, zuletzt mehr oder weniger violettum Blau hervor. Durch dieses Prüfungsmittel läßt sich bei einiger Uebung die Gegenwart von 10% Mohndöl im Olivenöl sicher erkennen.

Ein Olivenöl, welches 25% Erdnußöl enthält, gibt mit Schwefelsäure eine hell-orangefarbene Färbung, umgeben von einem grauen Ringe, dessen äußere Begrenzung ins Olivengrüne übergeht. In einer Mischung aus gleichen Theilen der genannten Oele ist die durch Schwefelsäure erzeugte Färbung orangefarblich mit einem sehr deutlichen grauen Ringe, der bald ein schmutziges Gelblich-Weiß mit braunen Grenzlinien nach Außen annimmt. Wenn endlich das Olivenöl 75% Erdnußöl enthält, so erscheint eine röthlich-gelbe Farbe, umgeben von einem olivengrünen Ringe, der blässer als der bei reinem Erdnußöl zum Vorschein kommende ist.

Anwendung des Chlorkalks. — Verfahren von Lipowig. Lipowig schlägt die Anwendung dieses Prüfungsmittels zur Erkennung der Verfälschung des Olivenöls durch Mohndöl vor. Wenn man bei einer Temperatur von 17—18° einen Theil frisch bereitetem Chlorkalks zu acht Theilen Olivenöl bringt, so trennt sich dieses nach Verlauf von 4—5 Stunden vollständig in zwei Schichten. Wenn es nur $\frac{1}{2}$ Mohndöl enthält, so ist die Trennung unvollständig und geht mit außerordentlicher Sanftsamkeit vor sich.

Verfahren von Vehrens. Dieses bei den allgemeinen Methoden (3. Abtheilung) beschriebene Verfahren läßt sich mit Erfolg anwenden, um eine Verfälschung des Olivenöls durch Sesamöl zu entdecken.

Kurz zusammengefaßt:

1) Die Verfälschung des Olivenöls durch die Samenöle im Allgemeinen läßt sich mit Hilfe des Diometers von Lefebvre, des Mikrohometers von Gay-Lussac, der Methoden von Boulet, Boudet, Kauré, G. Barbot, Diesel und der Schwefelsäure entdecken.

2) Die Verfälschung des Olivenöls durch Mohndöl allein gibt sich zu erkennen bei Anwendung der empirischen sogenannten Rosentraub-Prüfung, des Diometers von Lefebvre, des Goniometers von Gohley, des Centesimal-Mikrohometers, der Methoden von Marmont und Kröning, von Boulet, Boudet und Kauré, derjenigen von G. Barbot und Diesel; ferner bei Anwendung der Schwefelsäure und des Verfahrens von Lipowig. Man kann den Betrag auch nach den Verfahrensweisen von Gaillet erkennen; die unter Rubrik 2 und 4 aufgeführten Prüfungsmittel lassen den Zusatz von 5% Mohndöl nachzuweisen, der Schwam nimmt eine deutlich hervortretende Olivenfarbe an. Das vierte Verfahren ist weit empfindlicher als das zweite zur Erkennung von 5% Mohndöl.

3) Die Verfälschung des Olivenöls durch Erdnußöl wird durch das Cleometer der Leuchte nicht angezeigt, da die Dichtigkeit beider Oele gleich ist. Der Geschmack, das Geruch, der Central-Arthometer, die Prüfungsmethoden von Bouret und Boudet, von Barbot, die durch Schwefelsäure hervorgerufenen Färbungen liefern zur Erkennung des Betrugs hinreichende Mittel. Man kann auch die Methoden von Gallettel anwenden; durch das erste Prüfungsmittel geht das Öl in grau oder braun über, durch das zweite wird es in aschgrün oder in gelb verandelt; durch das dritte zeigt es sich beim Herausnehmen aus dem Bade bläulich, dunkelroth oder weinroth gefärbt; — das Festwerden findet gar nicht oder doch nur schwierig statt; das foggenerne Öl gleicht gleich Wachs oder Palmöl. Bei Anwendung des vierten Mittels ist der Schaum von der Farbe des Oels und kläglich (Der Schaum ist gelb, wenn die Menge des Erdnußöls 40—50% beträgt).

Der Zusatz von Erdnußöl zu Olivenöl erfolgt weniger häufig als der vorher erwähnte, da sich das Erdnußöl an seinem Geschmack nach jungen Bohnen leicht erkennen läßt.

4) Die Verfälschung durch Wallnußöl läßt sich durch den Lichtleitmesser von Lechebre, die empirische Prüfung des Geruchs, das Verfahren von Baum erkennen; ferner durch Schwefelsäure von 1,635 spec. Gewicht, Salpetersäure von 1,220 und von 1,330 spec. Gewicht.

5) Die Verfälschung durch Sesamöl wird erkannt durch das Cleometer von Lechebre; durch das bei den allgemeinen Methoden beschriebene Verfahren von Behrend; durch Anwendung der Methode von Gallettel: 1. Mittel, das Öl geht in dunkelgelb oder orange über, die Säure färbt sich orangegelb oder safrangelb; 2. Mittel, das Öl färbt sich gelb, mehr oder weniger dunkel; 3. Mittel, durch die Mischung der beiden Säuren wird es rasch in Indigoblau verandelt, später tritt eine schmutzige-gelbe oder schmutzige-rote Färbung ein; beim Herausnehmen aus dem Bade ist es roth, nach dem Festwerden ist es gelb wie Palmöl; 4. Mittel, der Schaum ist gelb, das unter dem Schaum angefangene Öl ist orangegelb. Die Verfälschung des Olivenöls durch Sesamöl läßt sich auch durch die von Grae-Galvert angegebene methodische Prüfung wahrnehmen.

6) Die Verfälschung der zu Fabrikzwecken bestimmten Oele durch Rapeseöl erkennt man am Geruch, am Geschmack, durch das Cleometer von Lechebre, durch die Schwefelsäure; das Verfahren von Grae-Galvert, die Schwefelsäure von 1,635 gefärbt 10% Rapeseöl im Olivenöl aufzukochen. Auch die Methode von Gallettel: 1. Mittel, das mit Weizen verästete Öl geht in orangegelb über, die Säure färbt sich nicht gelb; 2. Mittel, das Öl färbt sich aschgrün oder blaßgelb; 3. Mittel, Schwefelsäure allein verandelt es in ein sehr dunkles Blaugrün; nach Verdünnung des Bodens ist das Öl orange, und bleibt unter Verabhaltung dieser Farbe lange Zeit flüssig; wenn man zu dem Versuche auf 10 Gramme Öl zwei Gramme Schwefelsäure nimmt, so bildet sich ein blaßblaue, leicht verschwindender Ring; 4. Mittel, der Schaum ist citronengelb.

7) Die Verfälschung des Olivenöls für Fabriken durch einen Zusatz von Leinöl läßt sich erkennen durch den Geruch, den Geschmack, das Cleometer von Lechebre, das Verfahren von Barbot; durch die Schwefelsäure, das dritte Mittel von Gallettel, die methodischen Tabellen von Grae-Galvert, die Schwefelsäure von drei verschiedenen Dichtigkeiten, die Salpetersäure von 1,330; durch die Mischung dieser beiden Säuren und das Königswasser.

8) Die Verfälschung des Olivenöls durch Honig wird ganz besonders in der Provence ausgeübt. Man entdeckt sie, indem man das verdächtige Öl mit heissem Wasser behandelt und das Wasser von dem öligen Theile durch Abgießen trennt; das Wasser besitzt einen zuckerigen Geschmack, der ihm niemals ertheilt wird, wenn man es mit reinem oder mit anderen Oelen vermishtem Olivenöl in Verbindung bringt.

Um die Zusammensetzung der Mittel, welche bisher zur Erkennung der Reinheit des Olivenöls vorgeschlagen wurden, zu vervollständigen, theile ich nachstehende Reactionen mit, welche sowohl über die Offenbarkeit und die Reinheit der verschiedenen Sorten von Olivenöl, von Jungfernoöl an bis zu den Schälmoden Aufklärung geben, als auch die Ginen von den Anderen zu unterscheiden verhelfen (s. die Tabelle auf S. 200.)

Süßes Mandelöl.

Dieses Öl wird aus den geschälten süßen Mandeln und aus den bitteren Mandeln genommen, den Früchten von *Amygdalus communis*. Es ist hellgelb, geruchlos, besitzt einen angenehmen Geschmack und ist sehr flüchtig. Das specifische Gewicht desselben ist bei + 15° C. 0,917 bis 0,92.

Bei -10° liefert es 24 Th. bei 6° schmelzendes Stearinsäure und 76 Th. Glin. Nach Schüller wird das Mandelöl erst bei -20° trübe und weißlich und bei -25° wird es vollständig fest. Das Mandelöl, namentlich das von geschälten Mandeln betriebene, wird leicht ranzig und nimmt an Dichtigkeit zu. Wenn es von guter Beschaffenheit ist, so darf es keinen Geruch nach Blausäure haben; jeder Geruch entsteht sich in aus bitteren Mandeln erhaltenem Oele bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Das süße Mandelöl ist leicht löslich in Aether. Der Alkohol löst davon nur $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes.

Verfälschungen.

Das süße Mandelöl wird hauptsächlich durch Rohnöl verfälscht (es enthält daher manchmal mehr als die Hälfte seines Gewichtes) und in Marseille durch Sesamöl. Man hat mehrere Mittel zur Entdeckung dieses Betrugs in Veröschlag gebracht:

Empirische Prüfungsmittel. — Der Rosenkranz. Die Mischung der beiden Oele, in einer Flasche festig geschüttelt, bringt Luftblasen hervor, welche an den Wänden des Gefäßes haften, die Ginen an die Andern greift, den Rosenkranz bildend, eine Erscheinung, welche bei reinem Mandelöle nicht eintritt.

Chemische Prüfungsmittel. — Geschmack. Der betrügerische Zusatz von Rohnöl läßt sich an dem eigenthümlichen siewlich statt hervorretenden Geschmack, der im Schlunde ein trapesches Gefühl zurückläßt, entdecken, welchen das Rohnöl dem süßen Mandelöle ertheilt.

Physikalische Prüfungsmittel. — Ralte. Das süße Mandelöl trübt sich erst bei -20° und wird bei -25° fest, während das Rohnöl zwischen 4 und 6° gerinnt.

Wärme. Verfahren von Raumené und Fehling. Mischung mit 50 Gr. süßes Mandelöl mit 10^{cc} Schwefelsäure von 66°, so steigt die Temperatur auf 53,5°. 50 Gramme Rohnöl und 10^{cc} Schwefelsäure von 66° liefern 74,5°. Eine Mischung beider Oele läßt sich also hierdurch erkennen.

Dichtigkeit. Eine Mischung von Mandelöl und Rohnöl läßt sich durch das Cleometer von Goble nachweisen. Das Erstere zeigt bei einer Temperatur von 12,5° oder 10° Aëumur 38° und 38,5°. Wenn das Öl alt und ranzig ist, so steigt es unter 38°.

Chemische Untersuchung. Rauchende Salpetersäure. Das mit dieser Säure behandelte verfälschte Mandelöl erfordert längere Zeit zum Festwerden als das reine Öl. Man verwendet auf 100 Theile Mandelöl 3 Theile rauchender Salpetersäure und schüttelt das Ganze in einer Flasche. In weniger als drei Stunden (2 St. 55 M.) wird das Öl rein, wenn es rein ist. $\frac{1}{10}$ Mandelöl verzögert das Festwerden um 10 Minuten; $\frac{1}{10}$ verzögert um 67 Minuten; $\frac{1}{2}$ verzögert um 6 Stunden 12 Minuten; bei der Hälfte von Rohnöl endlich, um 10 Stunden 40 Minuten. Die rauchende Salpetersäure färbt das reine Öl blaßgrün.

Ammoniak. Ein Theil Salznitrat mit neun Theilen süßem Mandelöl liefert eine weiche weiße Seife, sehr gut verbunden und gleichförmig, wenn das Öl rein ist; dagegen krümelig, wenn es mehr als 15% Rohnöl enthält.

Chloralkal. Man vermischt einen Theil Chloralkal und einen Theil Wasser mit acht Theilen süßem Mandelöl und schüttelt in einer Flasche. Wenn das Öl rein ist, so entstehen zwei Schichten; die eine ist hellgelb und durch das unteriorigsaure Salz gebräunt, die andere eine halbtrübsichtige Mischung aus Chloralkal und Öl. Wenn dagegen das Mandelöl nur $\frac{1}{2}$ Rohnöl enthält, so bildet sich eine Seife, welche an den Wänden der Flasche, in welcher man den Versuch ausführt, haften bleibt.

Verfälschung des süßen Mandelöls durch Sesamöl. Diese Verfälschung läßt sich durch das Verfahren von Behrend entdecken. Die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure färbt das süße Mandelöl pfirsichblüthroth, während das Sesamöl dunkel-grün gefärbt wird. Nach demselben Verfahren kann

man ebenfalls das Wohlthun erkennen, welches eine ziegelrothe Färbung annimmt.

Das Verfahren von Malzlo könnte dazu dienen, den betrügerischen Zusatz beider Oele, des Wohlthuns und des Sesamöls zu entdecken.

(Fortsetzung.)

Dampf-Leimkoch-Apparat.

Mittheilung des Maschinen-Ingenieurs Fischer.

Mittheilungen des Gen.-Ver eins für Hannover, 1862, Heft I.

Das Kochen des Leims über freiem Feuer oder in Oefen bringt eine größere oder geringere Feuergefahr mit sich, weshalb solches eher zu verbieten sein würde wie das Kochen von Tabak und Cigarren in den betreffenden Räumen.

Es kann ferner die Intensität des Feuers nie genau regulirt werden, welcher Mangel durch „Anbräuen“ des Leims und Zeitverlust sich bemerklich macht.

Beide Nachtheile würden abgewendet werden, wenn man den Leim mittelst Dampf kochte. Im Jahrgang 1861 der „sächsischen Industriezeitung“ wurde ein dahin zielender Apparat von Haubold in Chemnitz beschrieben. Derselbe ist infolgedessen unvollkommen, als der betreffende Leimeffel nicht transportabel ist, so daß der Leim zum Gebrauch in besondere Töpfe geschöpft werden muß, welche Manipulation nicht allein Zeit, sondern auch Materialverlust veranlaßt. Vollkommener ist der Apparat, der von Richard Hartmann in

Fig. 1.

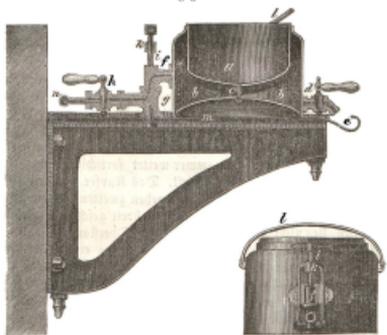


Fig. 2.

Chemnitz konstruirt worden ist. Die vorstehende Fig. 1. zeigt denselben Längendurchschnitt, Fig. 2. dagegen in theilweiser Hintersicht, a ist ein kupferner Kessel, der zur Aufnahme des Leims dient. Er ist von einem kupfernen Mantel umgeben und zwar so, daß zwischen Kessel und Mantel ein hohler Raum b bleibt, in welchen der wirkende Dampf tritt. Zur Stütze der nur wenig gekrümmten Böden dient der Stehbolzen c.

Der Dampf findet seinen Weg aus dem im Querschnitt dargestellten Hauptrobre n in den Raum b durch den Hahn h und den Stopfen l. Mittels des Hahnes d wird das Condensationswasser in die Abdröhne o abgeflissen.

Wird der Leim genügt erwärmt, so wird zunächst der Dampfzutritt abgeschnitten und der Raum b durch den Hahn d geleert. Darauf löst man die Schraube i, schlägt den Hahn k zurück und kann nun den Kessel, an den Hahn l fassend, beliebig fortbewegen.

Längs des Rohres n liegen 6 bis 6 dergleichen Apparate von verschiedener Größe, um die bequemste Benutzung zu gestatten.

Das Ganze ruht auf einem Tische m, dessen Anordnung sich nach den Verhältnissen richtet.

Die Mängel, welche diesem Apparat noch anhängen, sind vornehmlich folgende:

Zunächst hält es schwer den Hahn h dicht zu halten. Diesem kann abgeholfen werden, wenn man den Hahn durch ein Ventil ersetzt. Dann verursacht das Leeren des Raumes b mehr oder weniger „Prudel“, dessen schädlicher Einfluß auf trocknes Holz hinlänglich bekannt ist. Diesem Fehler wurde in der genannten Fabrik dadurch in etwas vorgebeugt, daß statt der Rinne e vor jedem Hahne d ein eigenes Abzugsrohr angebracht, und so das Condensationswasser schnell abgeführt wurde.

In gewöhnlichen Tischereien (und Modellwerstätten), besonders da, wo einige Ventilation vorhanden ist, wird der schädliche Einfluß des Prudels kaum bemerkt, weshalb für diese die Anwendung der einfachen Rinne empfehlenswerth sein dürfte, wozogen in Instrumentenfabriken u. s. w. auf die Verhinderung des Prudels mehr Bedacht zu nehmen ist.

Fabrikation der englischen kupfernen Druckwalzen.

Von Paul Kretschmann.

b. S. in Glasgow.

In den jetzigen Rotationsdrucken kommt immer mehr und mehr der Handdruck außer Gebrauch und wird wohl überall da, wo er durch Maschinendruck zu vermeiden ist, abgeschafft, und selbst für Lächer, wo er bis noch vor kurzer Zeit unentbehrlich schien, obgleich schon hier theilweise durch die Perrotine verdrängt, kann er sich nicht mehr gut behaupten, und wendet man bedenklichen auch hierbei Druckwalzen an, wo auf je einer Walze das ganze Tuch mit dem nöthigen Zwischentaum eingravirt ist (unter Zwischentaum verstehe ich den Raum zwischen zwei Lächern, da man auf lange Haare druckt). Daß jene Walzen 1) aus einem guten Material bestehen müssen, welches sich sowohl leicht graviren als bis zu gewissen Grenzen unzerstört aufbewahren lassen muß, leuchtet wohl Jedermann ein, sowie auch 2) daß diese Walzen eine durchaus gleichmäßige Masse, frei von fremden Substanzen oder ungenauen Stellen sein müssen. Denn wie wichtig und wie sehr man auf diesen Punkt Rücksicht zu nehmen hat, wird aus der folgenden Fabrikation der Walzen hervorgehen, sowie aus dem Zweck, den diese Walzen haben. Die Walzen werden nämlich gegossen, abgedreht, polirt und verkauft, und von den betreffenden Fabrikanten an den Graveur gegeben, welcher das Raster entweder mit der freien Hand oder Melette oder mittelst Pentagraph darauf zu graviren hat. Es ist bekannt, daß beim Gießen von Metall sehr leicht und gewöhnlich, ja in gewissem Maßstabe sogar stets Blasen vorkommen; aber die kleinste Blase, so groß wie der kleinste Stednadelknopf, schadet hier und bringt das Raster ebenso falsch heraus, und zweitens kann, da die Blase sich beim Gebrauch der Walzen einbrückt, das ganze Zeug verformt werden, indem die Farbe sich beständig in die tiefen Stellen der Graveur festsetzt und durch Pressen an das Zeug abgedruckt wird, nachdem ein Raster an den ungravirten glatten Stellen die Farbe weggenommen hatte. Wenn man auf so eine Blase stößt, so ist 1) die mühsame von oftmals 6—10 Wochen dauernde Arbeit verloren; denn man muß auch rechnen, daß es z. B. ein 6 coulentes Raster ist, und der Graveur hat 5 Walzen fertig; jetzt beginnt er die sechste, kommt auf eine Luftblase, die er gewöhnlich, die Blase um die Tiefe dieses Loches abdreht; daraus folgt aber, daß er die anderen 5 Walzen auch nicht gebrauchen kann; denn der Durchmesser der 6 Walzen steht in ganz bestimmtem Verhältnisse und wird einer verändert, so müssen die fünf anderen ebenfalls danach gerichtet werden. Hat man Borrath an frischen Kupferplatten, so wird man gewiß und ganz einfach statt der 6. Walze eine andere neue nehmen, und die fünf fertig gravirten nicht ändern — ganz richtig; doch mandmal sind die Walzen ausgegangen, indem der Kupferrest sehr hoch ist und sehr variirt, so daß man gute Conjecturen benützen muß, deshalb nicht im Eingelinen laßt, oder man hat aus anderen Umständen nicht gleich eine neue Walze zur Hand, und zufälligerweise verlangt man gerade das neue Raster, so ist ein dann Summa Summarum vielfach gezwungen die Arbeit von Neuem zu beginnen, verliert außerdem 2) das Kupfer, welches man von den Walzen abbrechen muß, da

man für die Späne natürlich einen weit geringeren Ertrag bekommt, als für die gearbeiteten Kupfergeräthe.

Lassen Sie sich nach dieser nöthigen Einleitung zur genauen Fabrication und den dabei vorkommenden Hülfsmitteln übergehen. Die englischen Drehwalzen gehen als solche einen weiten Lauf. Die wohlgebaute vierreihige zur gleichmäßig stärksten, zu selbst über die drei Metallere höher stehenden Nachbar, Frankreich u. d. damit und bereiten das metallische Kupfer meistens selbst, indem sie dasselbe durch einen einfachen Schmelzproceß aus den Kupfererzen gewinnen, untertheils beziehen sie das metallische Kupfer von Aumörz.

Das Kupfer wird in einem weiten flach liegenden Ofen geschmolzen und muß so dünn als irgend möglich ist, sein. Es muß so dünnflüssig wie Oel, durchaus aber nicht dickflüssig sein; dann schöpfen es die betreffenden Arbeiter mit großen Löffeln aus dem Ofen und gießen es in die eisernen Formen. Bevor jedoch dieselben das flüssige Kupfer schöpfen, macht der Obergeßel mit einer kleinen Quantität eine Probe, ob das Kupfer zum Gießen bereit ist oder nicht, und wiederholt diese Probe sechs oder eine neue Walze gießen läßt. Er nimmt nämlich mit einem langen oder kleinen Köffel eine Probe von flüssigem Kupfer heraus, thut sie direct in kaltes Wasser und schlägt dieses Kupfer so breit wie ungefähr ein Penn und gibt mit einem Meißel einen ganz kleinen Raum bemerkbaren Schnitt darauf, preßt es dann in einem Schraubstock, so daß er über die Backen zu liegen kommt, und schlägt mit dem Hammer ziemlich hart darauf, preßt es dann nochmals im Schraubstock und zwar so, daß das Stück zwischen den Backen sich befindet, das Kupfer aber mit der flachen Seite zwischen den Backen, so daß nichts von dem Kupfer hervortragt, zieht nun den Schraubstock so fest er kann zu, und wenn das Kupfer zum Guße fertig, d. h. gar fein soll, so darf die Probe, wo der kaum bemerkbare Schnitt war, nicht brechen, sondern muß sich wie Blei biegen lassen, natürlich mit mehr Kräfteanstrengung, und eine hartfeine Structur zeigen. Diese Eigenschaft des Kupfers ändert sich beinahe von Minute zu Minute, und man muß suchen eine möglichst constante Wärme beizubehalten. Ich weiß, daß ich zugegen war, wenn der Geßel die Probe machte, daß das Kupfer brach und zwar, wie der Obergeßel sich ausdrückte, weil es nicht heiß genug war; derselbe ging an den Ofen, machte die Hitze zu, nahm aber fast in derselben Zeit eine neue Probe heraus, vorbrachte, und es brach wieder, weil es zu heiß geworden war, und zeigte dieselbe Bruch und jener verschiedene Eigenschaften; eine Minute später brach eine neue Probe nicht; da diese Eigenschaft so oft wechselt, so ist er gezwungen, vor dem Guß jeder neuen Walze eine Probe des Kupfers vorzunehmen.

Die Form, in welche das Kupfer gegossen wird, ist eine eiserne und bildet einen hohen Cylinder. Das Centrum also in der zu gießenden Walze, die Höhlung, wird von dem Mandrill gebildet, eine eiserne Welle, welche der kupfernen Walze den genauen Durchmesser der Höhlung gibt, um später an der Drehbank auf die dazwischen befindlichen Mandrills genau zu passen. Am unteren Ende steht die eiserne Form im Sand. Das Kupfer wird nun hineingegossen und die ganze Form schon vorher unter eine Art von Dampfhammer gebracht. Dieser Hammer schlägt nämlich einmal, wenn das Kupfer anfangt in der Form zu erstarren, hart auf das Kupfer, so daß dasselbe hart gepreßt wird und die Luftbläschen herausgedrückt werden. Je genauer die Grenze zwischen dem Erstarren und Flüssigen des Kupfers gehalten wird, je rascher dieser erste Schlag (die Stärke hängt von der Dimension der zu gießenden Walze ab) ausgeführt wird, und natürlich, je reiner das Kupfer ist, desto bliesmäcker, und desto besser wird die Walze werden. Man bringt dann die Walze, wenn sie vollständig fest geworden ist, aus der Form heraus, nachdem man vorher das Mandrill herausgetrieben hat, ebenfalls mit einer Art Dampfhammer, und läßt sie erkalten, wo sie natürlich während sich vollständig an der Außenseite abkühlt. Diese Walze stellt jetzt einen starken hohlen Cylinder dar, und zwar nur halb so lang, als man die fertige Drehwalze verlangt; außerdem steht man derselben eine Anzahl von Blasen und Blässchen; da man nämlich niemals vermeiden kann, selbst bei den angegebenen Regeln zur Manipulation, daß Blasen wenigstens bis zur Hälfte des Diameters (von der Außenseite an gerechnet) vorkommen, so gießt man die Walzen von vornherein noch einmal so hart als man sie am Ende der Manipulationen verlangt und bringt sie so gegossenen Walzen, um die Hälfte kleiner, und noch einmal so hart als die fertige Walze, auf die Drehbank und dreht nun so lange ab, bis keine Blasen mehr sichtbar sind, ja bis das kleinste Blässchen verschwunden ist. Die Drehmaschine wer-

den selbstverständlich wieder zu neuen Walzen geschmolzen. Oftmals kommt es nun hier vor, daß man so eine Walze bis auf einen sehr geringen Durchmesser abdrehen muß, wenn nämlich der Guß durch die eine oder andere Ursache mißglückt; doch hilft man sich damit, daß man die Walzen, bei weichen man eher auf die ganz gleichmäßige

Wohlthätigkeit kommt, öfter noch höherer Körnerart durch mit viel Eisenament verkauft, da derselbe die Walzen von stärkerem Durchmesser verlangt als die Engländer selbst, welche die Walzen mit feinerem Durchmesser vorziehen. Ich glaube hier bemerken zu müssen, daß der Engländer darin besser speculirt. Denn, nehmen wir an, daß die größeren Walzen mehr kosten, so braucht der Continent 1) ein größeres Kapital seine Drehereien zu leiten, um seine Walzen anzufabrikieren und 2) kann er beim Verkauf der alten kupfernen Walzen nicht immer die wechselnden Conjunctionen benutzen. Der Engländer nimmt schwächere Walzen und braucht darum nicht ein so großes Kapital und kann mit dem Unterschiede von dem mit dem Continente mit besseren Zinsen arbeiten, und kann 3) die guten Conjunctionen im Preise des Kupfers benutzen, da er immer Vorrath an alten Walzen hat. Der Continent sagt nun wieder: Ja, während der Jahr z. B. nur 4 Kupfer auf eine Walze machen könnte, bringen wir 8 Kupfer hervor, brauchen also die Transportkosten nicht so oft zu bezahlen; richtig ist allerdings, daß wir größeres Kapital brauchen und die Zinsen verlieren gehen; wir geben auch zu, daß wir nicht so oft die guten Conjunctionen benutzen können, erproben aber dafür an Transport. Das ist aber nicht ganz wahr, denn das Kupfer wird nach dem Gewicht transportirt, und erparnt der Continent nur die einzelnen Unkosten am wiederholten Transporte, am Kupfer selbst aber nicht und glaube ich, daß die Speculation des Continents in sofern keine gute ist, als die Unkosten beim Transport den Nutzen des kleineren Kapitals und die Wohlthätigkeit der guten Conjunctionen nicht aufwiegen.

Ich nun endlich beim Abdrücken der Walzen auf eine gleichmäßige Oberfläche gekommen, so fragt es sich, ob nicht darunter noch Blässchen sind, und gewöhnlich verhält es sich so. Man geht darum zum zweiten über. Die Walzen kommen jetzt wieder in einen Ofen, in welchem ein mögliches Feuer ist, und erwärmt man dieselben ganz schwach rotthühnen, zieht dieselben über ein Mandrill und bringt sie unter einen zweiten Dampfhammer, welcher folgende Form am Kopfende hat: Ein Halbiring von Eisen bildet das Lager, aus welchem die kupferne Walze zu liegen kommt, während das Ende des Kopfes vom Hammer ein correspondirender Halbiring ist, so daß also zwischen Hammerende und Lager ein Zwischenraum von einem kreisförmigen Durchschnitt bleibt. Dieser Hammer schlägt nun auf die Walze mehrmals, währenddem man dieselbe immer weiter fortzieht, mit einem Wert ein allmähliches Strecken bewirkt. Das Kupfer gewinnt hierbei erstens an Dichtigkeit, und die Walzen geben meistens in die zu verlangende Länge. Einige Walzen werden breit geschlagen und kommen, wenn sie nicht zu tief sind, an die Oberfläche. Wenn das Strecken vollständig geschehen ist und die Walze ein gleichmäßiges Ansehen hat, kommt sie auf ein Walzwerk, und werden die kupfernen Walzen fast gewalzt, wodurch hauptsächlich die erforderlichen Dimensionen hervorgerufen werden, indem man die Walzen (wie bei der Fabrication von Eisenbahnstücken) erst durch große kreisrunde Oeffnungen, dann durch immer kleinere gehen läßt. Die Walzen sind natürlich immer auf Mandrills gespannt. Walzen, welche zuerst beim Abdrücken verloren haben, malzt man in Wasser aus, und kommen dieselben nach dem Walzwerke noch auf andere Streckmaschinen, ähnlich wie durch Siebeln, auf welche ich aber hier nicht näher eingehe. Die gewalzten Walzen werden dann in gleiche Längen mittels Kreisfingern geschnitten; hat nun die Walze vorher den gewöhnlichen Durchmesser, und hat man keine zu großen Blasen gefunden (denn es erfolgt später noch ein Abdrücken), so schreitet man zum Abdrücken der Höhlung, nur muß man hierbei auf die erhabene Nuth Acht haben, welche erforderlich ist, daß die Mandrills, wie sie in den Druckereien angewendet werden, bei ihren Umkehrungen die Walzen sicher mitnehmen, und letztere sich nicht durch Pression lösen können. Man dreht nun einfach die cylindrische Höhlung der Walze ab und hört dort mit Abdrücken auf, wo die Nuth bleiben soll. Von da bringt man die Walze zum letzten Abdrücken an der Außenseite und hat hier wieder so lange abgedreht, bis die Oberfläche frei von Blässchen und ungenügen Stellen ist, polirt dann sorgfältig und sendet die Walze zum Verkauf ab.

Neues Verfahren zur Bestimmung des in den Eisen- und Kupferkieseln enthaltenen Schwefels.

Von Herrn J. Pelouze.

(Le Technologiste, Februar 1862.)

Wie vor wenigen Jahren wurde die Schwefelsäure fast ausschließlich aus kaliciumem Schwefel fabrizirt; Sicilien führte wirtlich ungedrehte Mengen davon aus, denn der jährliche Antheil Frankreichs allein betrug nicht weniger als 30 Millionen Kilogramme. Seituntage sucht man den Schwefel mehr und mehr durch Schwefelkieseln zu erzeugen, oder durch mehr oder weniger an Schwefelkieseln reiche Kieselfiese. Diese letztere Art von Kieseln wird vorzugsweise in den Küstengegenden Spaniens abgebaut, von wo sie nach England verschickt wird. Sie dient gleichzeitig zur Fabrikation von Schwefelsäure und zur Gewinnung des Kupfers.

Frankreich besitzt zahlreiche Schwefelkiesellager; die Hüten von Baris, Eide, Chauny, Rouen u. s. w., versehen sich hauptsächlich in Ghesly und Saint-Vel bei Lyon; die des Südens finden ihre Schwefelkieseln in der Nachbarschaft von Alais; einige Fabrikanten endlich beziehen sie aus Belgien und selbst aus Rheinpreußen. Man wird einsehen, daß die Beschaffung eines Stoffes, dessen jährlicher Verbrauch 100,000 Tonnen erreicht, verschiedene Quellen verlangt.

Da die Zusammenlegung dieser Schwefelkiesele eine äußerst verschiedene ist, so gründet sich die Behandlung, welcher sie unterliegen, notwendigerweise auf ihren Schwefelgehalt, und es ist von Bedeutung, diesen oft und sorgfältig zu bestimmen. Auf der andern Seite ist es nicht weniger notwendig für den Fabrikanten, die Menge des Schwefels kennen zu lernen, welche in den Röstungs-Rückständen bleibt; er muß freilich, diese Rückstände so arm als irgend möglich zu machen, denn bis jetzt hat der geröstete Schwefelkieseln durchaus keine Verwendung gefunden. Man hat versucht, ihn zur Darstellung einer geringen Sorte von Gasstein zu benutzen, aber man scheint wieder darauf verzichtet zu haben; es ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß die Menge des nicht verbrannten Schwefels, welcher dem Kisengehalt beigemengt bleibt, 3, 4 und 6 Procent beträgt; manchmal ist diese Menge selbst noch beträchtlicher.

So wie die Sachen jetzt liegen, werden die Analysen der Schwefelkieseln im Allgemeinen mit Genauigkeit ausgeführt, aber leider mit einem großen Aufwand an Zeit. Man behandelt sie mit Königswasser, verbündet die erhaltene Auflösung mit Wasser, und schlägt die in ihr vorhandene Schwefelsäure durch ein Barpulver nieder. Das Gewicht des schwefelsauren Barpuls zeigt das Verhältnis des Schwefels selbst an. Dieses Verfahren erfordert, wie alle analytischen Methoden auf nassem Wege, eine gewisse Uebung in den chemischen Handgriffen.

Ich wußte, daß die Fabrikanten von Schwefelsäure sehr leicht ein einfacheres und besonders zahlreicheres Verfahren bevorzugen würden. Das, was ich ihnen vorzuschlagen, kann nicht verselben, zur Anwendung zu gelangen, denn es ist im Grunde genommen nichts anderes als ein allmählicher Versuch, das was, von allen technischen Prüfungsmethoden ohne Ausnahme diejenige, welche die bekannteste und am häufigsten ausgeführt ist. Es läßt sich dies verstehen, wenn man sich vorstellt, daß die Fabrikanten von Schwefelsäure sich vorstellen, daß man in einer Hütte niemals Sodaöfen hätte, ohne baldes zu gleicher Zeit auf Bleikammern zu stoßen.

Mein neues Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Chloralkaliums, bei Gegenwart eines tohlenfauren Alkalis, den in den Schwefelkieseln enthaltenen Schwefel in Schwefelsäure überzuführen, namentlich ist dies bei dem Schwefelkieseln und Schwefelkieseln der Fall, den einzigen, welche zur Darstellung von Schwefelsäure verwendet werden. Wird diese Reaction gut ausgeführt, so gelangt sie vollständig, d. h. die Gesamtmenge des Schwefels wird in Schwefelsäure verandelt, welche von dem Natron oder dem Kali, oder von beiden Beiden zugleich gebunden wird, was vom rein analytischen Gesichtspunkte aus betrachtet, ganz gleichgültig ist. — Es ist notwendig, aber tohlenfaures Natron anzuwenden, als nach der Theorie erforderlich ist, wenn man sicher sein will, keine Schwefelsäure zu verlieren; dieser Ueberschuß von tohlenfaurem Natron läßt sich leicht nach den gewöhnlichen allmählichen Methoden bestimmen.

Die Neutralisation des tohlenfauren Natrons wird also in zwei

Abfägen ausgeführt; einmal durch die Schwefelsäure, welche sich auf Kosten des Schwefels beim Glühen der oben genannten Mischung gebildet hat, und das zweite Mal durch verdünnte Schwefelsäure von bestimmter und bekannter Stärke.

Da sich die Normal-Schwefelsäure in allen Laboratorien vorfindet, so gebe ich ihr vor jeder andern sauren Flüssigkeit den Vorzug. Der Titer derselben ist, wie bekannt, so gestellt, daß 100 Gramme reines und trocknes tohlenfaures Natron genau 92,4 Kubikcentimeter Normalformale fättigen; diese Zahlen entsprechen gleichen Äquivalenten tohlenfauren Natrons (Na O, CO²) und Schwefelsäuremonohydrats (SO², HO). Ein Liter Normalformale enthält 100 Gr. Schwefelsäurehydrats, welche 32,653 Gr. Schwefel entsprechen.

Nehmen wir jetzt an, daß ich bei einer Schwefelkieseln-Analyse 5 Gramme tohlenfauren Natrons angewendet habe; ich weiß, daß 46,20^{cc} oder 92,40 halbe Kubikcentimeter Normalformale erforderlich sein würden, um diese Menge direct zu fättigen; wenn ich aber nach der Verbrennung von einem Gramm Schwefelkieseln zum Beispiel nur 30,20^{cc} meiner Säure bedarf, so ersehe ich daraus, daß die durch die Oxydation des Zinns gebildete Menge von Schwefelsäure genau derjenigen gleich ist, welche 16 Kubikcentimeter Normalformale enthalten, denn 16 Kubikcentimeter und 30,20^{cc} betragen 46,20^{cc}. Es bleibt daher nur noch übrig, zu berechnen, wie viel Schwefel in 16 Kubikcentimetern Normalformale enthalten ist; hierzu muß ich folgenden Ansatz:

$$1000^{\circ} : 32,653 = 16^{\circ} : x \\ x = 0,522 \text{ Schwefel.}$$

Also 1 Gramm eines Schwefelkiesels enthält 0,522 Gr. Schwefel, oder 52,2 Procent.

Nachdem dies erläutert ist, gehe ich zur Beschreibung meines Verfahrens über. Ich setze voraus, daß es sich um die Analyse eines Schwefelkiesels handelt; Ich mische 1 Gr. solchen Schwefelkiesels, der im Porphyrmörser auf feinste zerrieben war, sorgfältig in einem Mörser von Porzellan mit 5 Grammen tohlen, reines tohlenfaures Natron, 7 Grammen Chloralkaliums und 5 Grammen geschmolzen oder verflüchteten Kochsalzes. Ich bringe diese Mischung in einen Gießflüßel und setze sie feinstenweise während acht bis zehn Minuten einer dünnen Holzschicht auf; das Kochsalz hat den Zweck und Erfolg, die alkalischste Verbrennung des Körpers zu verhindern. Wenn die Mischung nahezu erloschen ist, behande ich sie mit heißem destillirtem Wasser, nehme die Auflösung mittel einer Pipette auf und filtrire sie. Ich wiederhole diese Wäsche 5 oder 6 Mal und lasse schließlich den Rückstand im Gießflüßel selbst mit Wasser fallen. Nach kurzer Uebung hat man bald gelernt, die Wäsche des Körpers, von dem die Rede ist, in vollständiger Weise und ohne jeden Verlust auszuführen. Die Auflösung und die Wäsche selbst werden endlich mit Normal-Schwefelsäure neutralisirt, ohne jede Abweichung von der Methode und den Vorsichtsmaßregeln, welche von Gay-Lussac angegeben sind.

Nehmen wir an, daß in dem angeführten Falle 34 Kubikcentimeter Normalformale zur Neutralisation erforderlich waren, ziehen wir diese Zahl von 46,20^{cc} ab, so bleibt uns 12,3^{cc}, welche die aus dem Schwefelkieseln entlaufene Menge von Schwefelsäure vorstellen. Diese Zahl multiplirt mit 32,653 und dividirt durch 1000, liefert uns das gesuchte Gewicht des Schwefels, nämlich 0,398 Gr. oder 39,8%.

Eine quartäre, harth- oder kalkhaltige Gangart verursacht keine Störung bei diesem Verfahren. Der Rückstand muß sich nach dem Auswaschen ohne Abweichung von Schwefel in Salzfäule lösen. Es ist leicht, zu bemerken, was man zu vermeiden hat; wenn der Rückstand einen leichten Geruch, erkennbar an der blauen Flamme und dem Geruche nach schwächerer Säure, welchen sie beim Verbrennen erzeugen. Wenn ein solcher Fall eintritt, was sehr selten geschieht und in der Regel eine schiele ausgeführte Mischung anzeigt, muß man die Analyse wiederholen.

Ich habe mich überzeugt, und es war das ein Hauptpunkt, daß sich während der Verbrennung der Schwefelkieseln keine schwächere Säure entwickelt, indem ich die Gase theils in einer heißen Auflösung von Chlorbarium in schwachem Königswasser, theils, was vorzuziehen ist, in einer Lösung von überammoniaurem Kali auflöse; man bemerkt weder den Niederschlag noch die Entfärbung, welche schwächere Säure verursachen würde. Ich habe einige andere Versuche ausgeführt, um die Genauigkeit meines Verfahrens festzustellen; sie bestehen in folgenden:

1) Mäher von Schwefelkieseln in vollkommen ausgebildeten Würfeln, welche ich der Güte des Herrn Combes verdanke, gaben mir in sechs

Analysen Mengen von Schwefel, welche zwischen 53 und 54% schwanden; die Formel Fe S^2 verlangt 53,3%.

2) Muster von natürlichen und abgerösteten Kiesen, welche aus der Hütte von Gaunz stammten, wurden sowohl in dem Laboratorium dieser Hütte, wie auch in dem meinigen analysirt, durch Behandlung mit Königswasser und Barysalzen, und vergleichsweise nach meinem neuen Verfahren. Bei dieser doppelten Behandlung ergaben diese Substanzen Mengen von Schwefel, deren größte Abweichung nur 1,5% betrug, während sie in der Mehrzahl der Fälle übereinstimmten.

3) Das Sättigungsprodukt der oben genannten Mischung, nachdem man gut ausgewaschen und mit Salzsäure gesättigt hat, gibt mit Baryt gefällt dasselbe Gewicht von schwefelsaurem Baryt als bei dem gewöhnlichen Verfahren mit Königswasser. Die gleichen Resultate wurden bei mehreren Proben kupferhaltiger Kiese gewonnen.

Als jetzt habe ich nur von den Eisen- und Kupferkiesen gesprochen; ich will jetzt einige Worte über die Anwendung meines Verfahrens auf die abgerösteten Kiese sagen, deren Schwefelgehalt zu kennen für die Schwefelsäure-Fabrikanten von hohem Werthe ist, und von denen sie jeden Tag eine große Zahl von Proben analysiren müssen. Ich unterziehe hierbei als überschüssig den Zusatz von Kochsalz. Ich vermische genau 5 Gramme abgerösteten Schwefelkieses, 5 Gramme trocknen kohlensauren Natrons, 5 Gramme Chlorcalcium. Ich setze diese Mischung in einem Gefüßlein dem dunklen Rothglühen aus. Die Oxidation des Schwefels geht langsam und ohne jedes Abbrechen vor sich. Der Rest der Unterzuchtung stimmt mit dem überein, was für die Kupfer- und Eisenerze gesagt wurde. Hatte man 40 Kubit-centimeter Säure zur Neutralisation nöthig, so ergibt sich daraus, daß die 5 Gramme abgerösteten Schwefelkieses 0,202 Gr. Schwefel enthalten, das ist 0,0404 Gr. in einem Gramme oder 4,04%.

Zum Schluß beziehe ich auf der Nothwendigkeit des Auswaschens mit fochendem Wasser, was übrigens seine Schwierigkeiten bietet; ein kaltes Auswaschen würde langwierig und ungenügend sein. Es rührt dies ohne Zweifel davon her, daß sich bei den Kiesen mit quarziger Gangart eine kleine Menge kohlensauren Alkalis bildet, welches sich nur in heißem Wasser leicht löst.

Ich will hinzufügen, daß jeder Versuch an kohlensauren Natron einer eingebildeten Zunahme des Schwefelgehalts entspricht, was sich begreift, da man das Verhältniß derselben nach der zur Sättigung verbrauchten Menge von Normalflüssigkeit beurtheilt. Der erhaltene kohlensaure Natron würde fälschlich als in Sulfat übergegangen angesehen werden, und die Berechnung des Verhältnisses des Schwefels wäre auf einer unrichtigen Grundlage angestellt. Bei einigermaßen sorgfältigem Arbeiten ist es übrigens leicht, alle Irrthümer der bezeichneten Art zu vermeiden.

Es ist selbstverständlich, daß das kohlensaure Natron vollkommen rein und trocken sein muß, und daß es mit derselben Genauigkeit, wie der Schwefelkies selbst, zu wiegen ist. Was das Chlorcalcium und Oxidcalcium anlangt, so ist diese Sorgfalt nicht nöthig. Das Verhältniß des letzteren Salzes kann man je nach der Verbrenlichkeit der Kiese abändern, und es so weit erhöhen, daß die Dignation der Mischung ohne jedes Abbrechen vor sich geht.

Die notwendige Vorsichtsmaßregel endlich besteht darin, den Schwefelkies auf das feinste im Verdümmertopf zu pulvern, und die Mischung, von welcher derselbe einen Bestandtheil ausmacht, auf das feinste herzuheßen.

Kurz zusammengefaßt besteht die neue analytische Methode für die Schwefelmethode in der Verbrennung des Schwefels durch das Chlorcalcium in Gegenwart des kohlensauren Natrons. Der Schwefel verwandelt sich vollständig in Schwefelsäure, welche einen Theil des kohlensauren Alkalis neutralisirt. Der Ueberschuß dieses Salzes wird durch das Volumen der Normalflüssigkeit ermittelt, welches zum Auflösen der Sättigung erforderlich ist. Man zieht dieses Volumen von demjenigen ab, welches 5 Gramme reinen kohlensauren Natrons zur directen Sättigung verlangt hätten, und erhält als Differenz die

aus dem Kies gebildete Schwefelsäure. Aus der gefundenen Menge von Schwefelsäure berechnet man die des Schwefels.

Kleinere Mittheilungen.

Technologisches.

v. Viebig's Darstellungsmethode von Zoblitium, Zobcalcium, Zobnatrium. — In neuerer Zeit wird von den Photographen häufig Zoblitium verlangt, und es ist für Manche vielleicht die folgende von v. Viebig (Annalen der Chem. u. Pharm. CXXI, 222) angegebene Methode zu geben, die sich leicht ausführen läßt.

Ein Theil fein zerriebener oder sehr feiner Phosphor wird in einer hinlänglich großen Porzellanschale mit der 10fachen Menge warmen Wassers übergossen, und dazu nach und nach 20 Theile trockenes Zob gelegt, welches durch Reiben mit dem Stößel mit dem Phosphor in innige Verührung gebracht wird. Die Flüssigkeit wird anfänglich tiefdunkelbraun, welche Farbe bei längerer Verührung mit dem Phosphor, schneller beim Erwärmen im Wasserbade sich vertieft; wenn die Flüssigkeit fastlich geworden ist, so giebt man sie von dem feinen Rückstande von Phosphor ab und fängt sie vollständig mit Baryt; im Ansatze mit kohlensaurem Baryt, zuletzt mit Barytwasser, so daß sie eine schwach-alkalische Reaction zeigt; zur Hälfte gesättigt, fängt sie schon an dicklich zu werden vom gefällten phosphorsauren Baryt; ist sie vollkommen neutralisirt, so filtrirt man sie vom Niederschlag ab und wäscht diesen vollständig aus. Das klare Filtrat enthält jetzt Zobnatrium, welches beim Abdampfen durch Zersetzen des kohlensauren Natrones seinen Ueberschuß von Natrium, der beigemengt sein konnte, verliert.

Sättigt man die durch Einmischung des Zobs auf Phosphor erhaltene saure Flüssigkeit mit binner Kalilauge, so erhält man nach Abänderung des Niederschlags in dem Filtrate Zobcalcium; aus beiden Lösungen läßt sich jetzt, wie v. Viebig gefunden hat, leicht durch Fällen mit kohlensaurem Lithium Zoblitium darstellen.

Was hier vorliegt, bezieht sich auf eine Erklärung: Zob und Phosphor in Wasser gehen durch Zerlegen des Wassers phosphorsäurehaltige und phosphorhaltige; fängt man die Mischung beider Säuren mit Baryt oder Kalk, so entsteht phosphorhaltiger Kalk oder Baryt, der sich bei der Neutralisation abscheidet, und es bleibt Zobnatrium oder Zobcalcium in Lösung.

Anstatt des trocknen Phosphors kann man auch gewöhnlichen Phosphor nehmen, die Einwirkung ist dann weniger, aber auch heftiger; ein Theil des gewöhnlichen Phosphors genügt damit aus. Durch einen kleinen Zusatz von Zob zu der hier abgeessenen Flüssigkeit (phosphorsäure und Zobwasserstoffsäure), so daß sich hier eben nur gelöst fände, vermeidet man die Bildung von phosphoriger Säure.

Auf 7 Unzen verbrauchtes Zob legt man der Zobnatrium- oder Zobcalciumlösung 2 Unzen kohlensauren Lithium mit Wasser fein abgerieben zu; diese Mischung mischt 12—24 Stunden stehen, ehe alles Lithium den Kalk oder Baryt gefüllt hat und an deren Stelle getreten ist. Einen kleinen Rest von kohlensaurem Baryt stellt man durch Verjüngung mit einer kleinen wässrigen Lösung von kohlensaurem Lithium.

Man kann auch die Mischung von phosphoriger und Zobwasserstoffsäure, im Wasserbade erwärmt, geradweg mit kohlensaurem Lithium füttern, in welchem Falle man phosphoriges Lithium, welches sich vollständig abscheidet, und Zoblitium erhält; das phosphorhaltige Lithium kann man durch Erwärmen mit Zobnatrium leicht in Zoblitium überführen, wenn man die Mischung eine Stunde schwefelhaltig zieht; ist im Ueberschuß liegendes Zobnatrium wird mittelst einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Lithium in Zoblitium übergeführt.

Es ist nicht nöthig, die Mischung von phosphoriger und Zobwasserstoffsäure ganz mit Baryt oder Kalk zu füttern, sondern es genügt, das erhaltene Natrium der sauren Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen, dem einen Theil Kalk oder Baryt bis zur Neutralisation zuzusetzen, dann die andere Hälfte der sauren Flüssigkeit damit zu mischen und mit kohlensaurem Lithium ohne weiteres zu neutralisieren. Der in der Flüssigkeit vorhandene Zob oder Baryt reicht mehr als hin, um die phosphorige zu füttern. Man hat nach diesem Verfahren anstatt zwei Niederschlägen nur einen auszuwaschen. Es liegt an der Hand, daß man das Zobnatrium oder Zobcalcium durch Fällung mit kohlensaurem Kalk oder Natron in Zoblitium oder Zobnatrium verwandeln kann.

Wenn irgend ein Schwefelkies der Darstellung des Zoblitiums in den meisten Fällen dazu, daß er genügt ist, einen merklichen Ueberschuß von Kalk zur Fällung zuzusetzen, und daß er kein reines Kalk, wegen des hohen Preises besitzen, dazu benutzen kann, die Folge der Anwendung von Kalk, welches Chlorcalcium und Schwefelsäure Kalk enthält, ist eine Verminderung des Zoblitiums mit diesen Salzen, oder es bildet eine Menge Mutterlauge zurück, die er wieder auf Zob bearbeiten muß. Dr. v. Viebig hat darum von Michael Pettenkofer verlangt, aus den nach obigem Verfahren beschafften Zobcalcium mittelst reiner kohlensaurer Kalk-Zoblitium darzustellen und der Versuch ist sehr bestiegender ausgefallen. (Schweizer Anzeiger.)

Alle Mittheilungen, insofern sie die Verwendung der Zeitung und deren Inhabertheil betreffen, beliebe man an **Wilhelm Baensch's Verlagshandlung**, für redactionelle Angelegenheiten an **Dr. Heinrich Hirzel** zu richten.