

CHEMISCH - TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

EIN HANDBUCH
DER SPEZIELLEN CHEMISCHEN TECHNOLOGIE
INSBESONDERE FÜR
CHEMISCHE FABRIKEN
UND VERWANDTE TECHNISCHE BETRIEBE
ENTHALTEND
VORSCHRIFTEN AUS ALLEN GEBIETEN DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE MIT
UMFASSENDEN LITERATURNACHWEISEN

VON
DR. OTTO LANGE



CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

EIN HANDBUCH
DER SPEZIELLEN CHEMISCHEN TECHNOLOGIE
INSBESONDERE FÜR
CHEMISCHE FABRIKEN
UND VERWANDTE TECHNISCHE BETRIEBE
ENTHALTEND
VORSCHRIFTEN AUS ALLEN GEBIETEN DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE MIT
UMFASSENDEN LITERATURNACHWEISEN

VON

DR. OTTO LANGE

VORSTANDSMITGLIED DER METALLYTWERKE A.-G. FÜR METALLVEREDELUNG, MÜNCHEN
DOZENT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, MÜNCHEN

Dritte, erweiterte und völlig
neubearbeitete Auflage

**IV. BAND:
DÜNGEMITTEL (SPRENGSTOFFE), FUTTERMITTEL
LEBENSMITTEL**



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH
1924

ISBN 978-3-662-31452-4 ISBN 978-3-662-31659-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-31659-7

Copyright 1924 by Springer Fachmedien Wiesbaden
Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer, Leipzig 1924
Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1924



MEINEM LIEBEN FREUNDE
STUDIENRAT REES

IV. Band.

Düngemittel (Sprengstoffe), Futtermittel, Lebensmittel.

Die Stoffeinteilung des IV. Bandes führt über den ersten Abschnitt der Düngemittel und den ihm angegliederten Teil „Sprengstoffe“ durch die Zugehörigkeit der wirksamen anorganischen Pflanzennahrungsbestandteile: Kali, Kalk, Phosphor und Stickstoff zu den Mineralen, Metallen und Metalloiden des I. Bandes zurück. Entsprechend der dem ganzen Werke zugrunde liegenden Disposition, nur den Verwendungszweck einer Substanz als maßgebend für die Anordnung zu betrachten, wurden getrennt von den Alkali- und Erdalkalimetallen des I. Bandes die zugehörigen Verbindungen abgehandelt: Dort Gips und die Erdalkalioxyde als Mörtel- und Baustoffbestandteile mineralischer Art, hier im IV. Bande die Kali- und Natronsalze, denen sich die Abschnitte über Alkalichloridelektrolyse, Ätzalkali- und Halogengewinnung und jener über Kalk als Düngemittel anschließen. Phosphor (Phosphataufschließung) und Schwefel mit den Verbindungen beider Elemente leiten zum Stickstoff über, dem vor Besprechung seiner Abkömmlinge mit Kohlenstoff, Metall, Sauerstoff und Wasserstoff die Vorschriften zur Gewinnung und Verwendung dieser beiden letzteren Gase und ihrer Verbindungen vorangestellt wurde. Der Abschnitt „Wirtschafts- und Mischdünger“ bildet den Übergang vom Chilesalpeter und von den Kunstdüngern der Stickstoffreihe (Kalkstickstoff, Kalksalpeter, Ammonsalze, Harnstoff) zu den Schieß- und Sprengstoffen. Diese sind in einem Teil der Hauptvertreter ebenfalls Salpeterarten, Stickstoff-Sauerstoffverbindungen und -gemenge (Oxyliquit-Sprengverfahren), ferner Stickstoffwasserstoffverbindungen (Ammonverbindungen, Azide). Ihnen gliedert sich die Reihe der Zündmittel an, deren wirksame Masse Phosphor, Schwefel und Produkte der Alkalichloridelektrolyse enthält. Den Abschluß des Bandes bilden die Futter- und Lebensmittel.

Der Stoff des IV. Bandes umfaßt demnach weite Gebiete der anorganischen Großindustrie, und zwar jene, denen wechselnde chemische Prozesse zugrunde liegen. Hinsichtlich der einheitlichen völlig ausgebildeten Verfahren, z. B. der Gewinnung der Mineralsäuren, der Soda usw. muß auf die Spezialliteratur verwiesen werden.

Inhaltsübersicht.

	Kapitel Nr.
Düngemittel (Sprengstoffe)	1—385
Pflanzenernährung	1—237
Allgemeiner Teil	1— 7
Alkalisalze, Kali- und Kalkdüngung	8— 48
Kalisalze, Halogene	8— 32
Natron-(Lithium-)salze, Alkalichloridelektrolyse, Ätzalkalien	33— 44
Kalkdüngung	45— 48
Phosphor und Schwefel	49— 87
Phosphor (-verbindungen), Phosphatdünger	49— 66
Schwefel (-verbindungen)	66— 87
Stickstoff (-verbindungen), Stickstoffkünstdünger	88—206
Stickstoffhaltige Dünger	88— 93
Stickstoff. — Sauerstoff (-verbindungen)	94—122
Stickstoff-Sauerstoffverbindungen	123—132
Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen	133—152
Stickstoff-Metallverbindungen (Carbid, Acetylen)	153—169
Wasserstoff	170—180
Stickstoff-Wasserstoffverbindungen	181—206
Wirtschafts- und Mischdünger	207—230
Stall- und Abfalldünger	207—219
Phosphathaltige (-freie) Misch- und Spezialdünger	220—230
Kohlensäuredüngung, Pflanzenreizmittel, Bodensterilisation	231—237
Schieß- und Sprengstoffe	238—338
Allgemeiner Teil	238—251
Nitratpulver	252—265
Chlorat- (Perchlorat-), Oxyliquitsprengstoffe	266—279
Aliphatische, sog. Nitrosprengstoffe	280—309
Nitrocellulose und -kohlenhydrate	280—289
Nitroglycerin	290—296
Gelatinepulver, wettersichere Sprengstoffe	297—303
Geschoßtreibmittel	304—309
Aromatische Nitrokörper. Nitrosprengstoffgemenge	310—325
Zündung der Sprengschüsse. Sprengstoffhüllen	326—338
Feuerwerk, Zündmittel, Brennstoffe (Brikettierung)	339—385
Feuerwerkerei	339—349
Zündvorrichtungen, Zündwaren	350—363
Feueranzünder (Kunstbrennstoffe), Brikettbindemittel. — Feuerlöschmittel	364—385
Brennstoffbrikettierung, Feueranzünder	364—377
Erz- und Mineralstaubbrikettierung	378—382
Feuerlöschmittel. — Nicht gefrierende Flüssigkeiten	383—385
Futtermittel	386—419
Allgemeines. Grundfutter	386—396
Kraftfutter	397—407
Ersatz- (Not-), tierische und Spezialfuttermittel. Mineralfutter	408—419

	Kapitel Nr.
Lebensmittel	420—699
Nahrungsmittel	420—615
Allgemeiner Teil	420—439
Nahrung und Ernährung	420—422
Nahrungsmittelkonservierung, -aufbewahrung, -färbung	423—439
Spezieller Teil: Kohlenhydrate. (Gemüse, Gewürze).	440—513
Stärke	440—453
Mehl, Mahlprodukte, Backwaren	454—478
Zucker, Zuckerarten (Honig), Zuckerwaren	479—493
Hülsenfrüchte und Gemüse	494—502
Gewürze und Würzen	503—513
Milch und Molkeerprodukte	514—542
Milchgewinnung, -konservierung, -sterilisierung	514—521
Milchpräparate	522—530
Casein, Käse	531—542
Speisefette (-öle), Eier	543—566
Butter (-ersatz), Margarine, Speisefette (-öle)	543—558
Eier und Eiprodukte	559—566
Fleisch (Fische, Meerestiere)	567—585
Blut-, Ferment-, Eiweiß-, Nährpräparate	586—615
Blut- und Fermentpräparate	586—602
Eiweiß- und Nährpräparate (Nährsalze)	603—615
Obst, Früchte, Getränke	616—669
Obst, Früchte, Fruchtpräparate	616—627
Getränke	628—669
Mineralwasser, Limonaden, alkoholfreie (-arme) Getränke	628—632
Alkoholische Getränke, Wein und Bier	633—649
Alkohol und Spirituosen	650—661
Schlempe- und Tresterverarbeitung. — Organische Säuren	662—669
Genußmittel	670—699
Kaffee und Tee	670—684
Kakao (Schokolade), Kolapräparate	685—689
Tabak, Kaupräparate, Opium	690—699

Inhalt.

Düngemittel (Sprengstoffe).

Pflanzenernährung.

Kapitel Nr.	Allgemeiner Teil.	Seite
1.	Düngemittelliteratur. Allgemeines über Pflanzenernährung	1
2.	Art und Darbietung der Nährstoffe	2
3.	Keimwachstum	3
4.	Physiologie der Keimung	4
5.	Grünpflanzennährstoffe: Wasser, Kohlensäure, Sauerstoff	5
6.	Stickstoff als Pflanzennährstoff	5
7.	Mineralische Pflanzennährstoffe	6

Alkalisalze, Kali- und Kalkdüngung.

Kalisalze, Halogene.

8.	Kalisalzliteratur. Statistik des Kali- und Düngemittelverbrauches	7
9.	Düngewirkung der Kali- und Natronsalze	9
10.	Entstehung der Kalisalzlagerstätten. Kaliquellen	10
11.	Gewinnung der wichtigsten Kalisalze, allgemein	11
12.	Carnallitaufarbeitung: Kalium-(Magnesium-)chloridextraktion.	12
13.	Carnallitaufarbeitung (KCl-Gewinnung) auf dem Schmelzwege	13
14.	Kainit- (Sylvinit-), Hartsalzaufarbeitung. Sulfatabscheidung	14
15.	Alte Methoden der Pottaschegewinnung (Trona)	16
16.	Kaliumcarbonat. Magnesia- (Kohlensäure-)gewinnungsmethode	16
17.	Pottasche-(Alkalicarbonat-)gewinnung aus anderen Kalisalzen. Alkalibicarbonat	18
18.	Kaliendlaugenverarbeitung	20
19.	Salzsäure-(Chlor-)gewinnung aus Endlaugen. Magnesiumoxychlorid	21
20.	Einzelverfahren zur Salzsäure-(Chlor-)gewinnung aus Chloriden	22
21.	Salzsäure-Bisulfatprozeß, Salzsäurereinigung.	24
22.	Kaligewinnung aus Gesteinen. Feldspataufschließung, allgemein	25
23.	Schörl, Glimmer, Phonolith, Zementstaub, Bormineralien als Kaliquelle	26
24.	Feldspataufschließung mit Halogen, Säuren, Salzen	26
25.	Silicataufschließung mit Kohle, Kalk, Eisenerz	28
26.	Weitere Verfahren der Gesteinaufschließung zur Kali- und Zementgewinnung	29
27.	Kaligewinnung durch Verflüchtigung der Salze	29
28.	Gesteinaufschließung mit Salpetersäure, Alkalinitratgewinnung	30
29.	Kaligewinnung aus Kelp	31
30.	Jodgewinnung aus Algen und anderen Rohstoffen	32
31.	Brom- (Jod-, Chlor-)gewinnung aus Salzen	33
32.	Bromwasserstoff, Bromide, Jodide	34

Natron-(Lithium-)salze, Alkalichloridelektrolyse, Ätzalkalien.

33.	Allgemeines über Kochsalz, Gewinnung (Pfannenstein). — Lithiumsalze	35
34.	Sole- und Salzreinigung auf nassem Wege	36
35.	Geschmolzenes (zerstäubtes) Kochsalz, Zusätze, Denaturierung	38

Kapitel Nr.	Seite
36. Literatur und Allgemeines über Alkalichloridelektrolyse	38
37. Ältere Einzelverfahren zur Ausführung der Alkalichloridelektrolyse	40
38. Neuere Einzelverfahren zur Ausführung der Alkali-(Erdalkali-)chloridelektrolyse	41
39. Ätzalkaligewinnung aus Carbonaten, Sulfaten	42
40. Ätzalkaligewinnung aus Chloriden, Fluoriden oder Nitraten	43
41. Ätzalkalien aus Sulfiden, Sulfiten, Sulfaten	45
42. Ätzalkalien aus Aluminaten, Silicaten, Legierungen, Alkaliamid	46
43. Ätzalkalireinigung, -entwässerung, -verpackung	47
44. Alkalioxyd-, Alkaliamidgewinnung	47

Kalkdüngung.

45. Literatur, Allgemeines, Düngekalkarten	48
46. Düngekalkwirkung	49
47. Magnesia- und Gipsdüngung	50
48. Kali-Kalkdüngung	51

Phosphor und Schwefel.

Phosphor (-verbindungen), Phosphatdünger.

49. Allgemeines über Phosphor. Gewinnung	51
50. Eigenschaften des Phosphors. Phosphormodifikationen	53
51. Phosphorverbindungen: Phosphorsäure (-anhydrid)	54
52. Unterphosphorsäure, Phosphorsulfide und -metallverbindungen	55
53. Phosphatdüngung: Mineralphosphate	56
54. Wirkung der anorganischen Phosphate	57
55. Superphosphat (Monocalciumphosphat)	57
56. Doppelsuperphosphat. — Phosphat-Phosphorsäureaufschließung	58
57. Thomasmehl	59
58. Dicalciumphosphat (Präcipitat)	60
59. Alkaliphosphate. Alkali- und Erdalkali-meta- und -pyrophosphate	61
60. Phosphataufschließung. Einzelverfahren: Säuren, Sulfat, Bisulfat	63
61. Schwefeldioxyd, Oxydationsmittel	64
62. Salzsäure- und elektrolytische Aufschleißprozesse	65
63. Alkali- und Erdalkalichlorid-, Ton-Kohleaufschließung	66
64. Alkalische und Kalkaufschleißung	67
65. Kieselsäure-(Silicat-)aufschleißung. Rhenania-, Wolterphosphat	67

Schwefel (-verbindungen).

66. Allgemeines über Schwefel, seine Gewinnung und Reinigung	69
67. Kolloidaler und feinverteilter Schwefel (Selen)	70
68. Schwefelgewinnung und Schwefelwasserstoffabscheidung aus Gasen mit Eisen- und Kupferverbindungen	71
69. Gasreinigungsmasse (Gaswasserentschwefelung)	72
70. Schwefelgewinnung aus Gasreinigungsmasse	73
71. Schwefelgewinnung und Schwefelwasserstoffabscheidung aus Gasen (Gaswasser) ohne Eisen- und Kupferverbindungen	74
72. Schwefelwasserstoff- und Basenentfernung aus Gasen	76
73. Schwefelwasserstoffherzeugung und -aufbewahrung	77
74. Entschwefelung schwefelhaltiger (Soda-)Rückstände	78
75. Schwefelkohlenstoff	79
76. Schwefelkohlenstoffentfernung aus Leuchtgas	80
77. Schwefeldioxydgewinnung, -anreicherung, -reinigung	81
78. Schwefelgewinnung aus Schwefeldioxyd (Schwefelwasserstoff)	82
79. Sulfit, Schwefelgewinnung aus Sulfiten	83
80. Schwefelgewinnung durch Sulfat (Gips- usw.) zersetzung, ältere Verfahren	84
81. Neuere Verfahren der Sulfatzersetzung	86
82. Alkalisulfat, bi- und pyrosulfat	88
83. Thiosulfate	89
84. Schwefelgewinnung aus sulfidischen Erzen, Sulfiden, Schlacken, Bisulfat	90
85. Sulfide aus Sulfaten und Bisulfat	91
86. Kaliumsulfid, Poly-, Hydro-, Persulfide	92
87. Schwefel-Halogenverbindungen	93

Stickstoff (-verbindungen), Stickstoffkunstdünger.

Stickstoffhaltige Dünger.

88. Stickstoffdüngung. Natron- und Kalisalpeter	94
89. Chilesalpeter. Literatur, Allgemeines, Wirkung, Entgiftung	95

Kapitel Nr.	Seite
90. Wirkung anderer Stickstoffdünger	97
91. Vergleich der Wirkungswerte von Düngemitteln	98
92. Allgemeines über Bodenbakterien	99
93. Bakterienpräparate	100
Stickstoff. — Sauerstoff (-verbindungen).	
94. Elementarer Stickstoff, Luftverflüssigung	102
95. Andere Methoden der Stickstoffgewinnung und -abscheidung	103
96. Sauerstoff. Physikalische Gewinnungsmethoden, Verwendung.	104
97. Manganat- und Permanganatmethoden	105
98. Chloratverfahren	106
99. Andere Oxydationsverfahren	107
100. Plumboxyanverfahren	108
101. Ozon. Allgemeines über Erzeugung und Verwendung	109
102. Verfahren und Vorrichtungen zur Ozondarstellung. — Argon, Helium.	109
103. Wasserstoffsuperoxyd. Allgemeines; ältere Herstellungsverfahren	111
104. Herstellung aus Superoxyden	111
105. Herstellung aus anderen Perverbindungen	112
106. Herstellung aus den Elementen oder Wasserdampf; elektrolytisch	114
107. Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd	114
108. Wasserstoffsuperoxyd haltbar machen, aufbewahren. Anorganische Zusätze	115
109. Organische Zusätze.	116
110. Wasserstoffsuperoxydtabletten und -festpräparate	117
111. Alkalisuperoxyde allgemein, Behandlung. Alkalisuperoxydhydrate	118
112. Herstellung der Alkalisuperoxyde	119
113. Erdalkalisuperoxyd(-hydrat-)gewinnung	120
114. Metallsuperoxydgewinnung	121
115. Perborate. Literatur, Allgemeines. Elektrolytische Herstellung. Entwässerung. Mutterlaugeaufarbeitung	122
116. Alkaliperboratgewinnung	123
117. Erdalkali- und Metallperborate	124
118. Überschwefelsäure und Persulfate. Ammoniumpersulfatgewinnung	124
119. Alkalipersulfate	126
120. Percarbonate, -phosphate und andere Perverbindungen	126
121. Sauerstoffgewinnung aus Perverbindungen	128
122. Atemlufterneuerungspräparate. Tränengase, Gasmaskenfüllung	128
Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.	
123. Literatur und Allgemeines über Stickstoffoxydation	130
124. Brennstoffverfahren. Stickoxydabsorption	132
125. Nitritgewinnung, Nitratreduktion mit schwefel-, eisen- und kohlenstoffhaltigen Stoffen	134
126. Nitritgewinnung, Nitratreduktion mit anderen Mitteln	135
127. Alkalinitrate	136
128. Ammoniumnitrat aus Ammonsulfat und Nitraten	138
129. Ammoniumnitrat auf anderem Wege. — Trocken, körniges Ammonitrat	139
130. Erdalkali-(Magnesium-)nitrate	140
131. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen durch Ammoniakoxydation	141
132. Weitere katalytische Ammoniakoxydationsverfahren	142
Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen.	
133. Literatur und Allgemeines über Cyanverbindungen	144
134. Cyanverbindungen: aus Abfall, Schlick, Schlempe	144
135. Aus Gasen und Gasreinigungsmasse mit Eisenverbindungen	145
136. Aus Gasen und Gasreinigungsmasse auf anderem Wege	146
137. Ferrocyanalkaligewinnung (Kaliumkupfercyanür), ältere Verfahren	148
138. Ferrocyanalkaligewinnung, neuere Methoden. — Ferricyanalkalien	149
139. Blausäure- und Cyanidgewinnung aus Eisencyanverbindungen	150
140. Rhodanverbindungen aus Gasen und Gasreinigungsmasse	152
141. Rhodanverbindungen aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff	152
142. Cyanidgewinnung aus Rhodanverbindungen	153
143. Cyanidsynthese: Stickstoff, Kohle, Alkali ohne Metallzusatz	154
144. Kohle-Alkali-Stickstoffbindung mit Metallkatalysatoren	156
145. Cyanidsynthese aus Ammoniak und Kohle	157
146. Cyanide aus Nitrat (Nitrit) (Nitrid). Phospham, Borstickstoff, Formiaten	158
147. Schmelzfluß- und flambogeelektrolytische Cyanidgewinnung	158
148. Cyanide aus Blausäure. Cyanidreinigung. Reine Blausäure	159
149. Cyansaure Alkalien. — Alkaliamid	161

Kapitel Nr.	Seite
150. Cyanamide allgemein, Metallcyanamide, Cyanamidkohlen säure	162
151. Cyanamid und Dicyandiamid (-diamidin)	163
152. Cyanidgewinnung aus Cyanamid. Harnstoffgewinnung	164
Stickstoff-Metallverbindungen (Carbid, Acetylen).	
153. Carbide allgemein. Calciumcarbidgewinnung, ältere Verfahren	165
154. Neuere Verfahren der Calciumcarbidgewinnung	167
155. Acetylen gasentwicklung	168
156. Acetylen gasreinigung	169
157. Acetylen gaslösung. Carbidpatronen. Carbidstaubverwertung	170
158. Literatur und Allgemeines über Kalkstickstoff	171
159. Kalkstickstoff-Herstellungsv erfahren	172
160. Zusätze zum Carbidgemenge. Stickstoffkalkgewinnung	173
161. Kalkstickstoff als Düngemittel	174
162. Zersetzung und Stäuben des Kalkstickstoffes. Rückstandsverarbeitung	175
163. Kalkstickstoffgemenge mit anorganischen Stoffen	176
164. Kalkstickstoffgemenge mit vorwiegend organischen Stoffen	177
165. Allgemeines über Metallnitride und Aluminiumnitrid	177
166. Herstellung des Aluminiumnitrids	178
167. Silicium- und Silicium-Calciumnitrid	180
168. Andere Nitride. Molybdän- und Wolframstickstoffverbindungen	181
169. Erdalkali-, Zink-, Leichtmetall-, Erdnitride	181
Wasserstoff.	
170. Allgemeines über Wasserstoffgewinnung und -verwendung	182
171. Wasserstoffgewinnung aus Eisen und Wasser (Säure). Eisenmaterial	183
172. Weitere Eisen-Wasserdampfverfahren	184
173. Eisen und andere Metalle und Legierungen mit Kontakt- und Zusatzstoffen	185
174. Wassergas. Wasserstoff aus Wassergas	186
175. Wasserstoffgewinnung aus Wassergas mit Katalysatoren	187
176. Wasserstoffgewinnungsverfahren aus Metallen und Metalloiden (Legierungen)	188
177. Calciumhydrid- und elektrolytische Verfahren	190
178. Kohle- und Kohlenwasserstoff-Wasserdampf-Wasserstoffgewinnungsverfahren	190
179. Wasserstoff reinigen, verdichten, Wirksamkeit erhöhen	192
180. Ballongas	193
Stickstoff-Wasserstoffverbindungen.	
181. Allgemeines, ältere und elektrische Verfahren der Ammoniaksynthese	193
182. Moderne Ammoniaksynthese. Gasgemische gewinnen, vorwärmen, Zusätze	195
183. Gefäßmaterial	196
184. Katalysatoren (-träger); Os, Ru, U, Pt, W, Mo	197
185. Eisen-, Mangan-, Titan-(Platin-)katalysatoren	198
186. Andere Metalle, Metalloide, Erdmetalle, ihre Verbindungen und Gemische	200
187. Ammoniakgewinnung aus Aluminiumnitrid	201
188. Ammoniakgewinnung aus anderen Metall- und aus Metalloidnitriden	202
189. Ammoniakgewinnung aus Cyaniden und Rhodaniden	202
190. Ammoniakgewinnung aus Cyanamidverbindungen (Kalkstickstoff)	204
191. Allgemeines über Ammoniakgewinnung aus Leuchtgas	206
192. Ammoniakgewinnung im Generator- (Kokerei-) und Hochofenbetrieb	207
193. Ammoniakabscheidung aus Gas, Teer, Gaswasser	208
194. Literatur und Allgemeines über die Verfahren von Feld und Burkheiser	209
195. Einige Einzelverfahren von Feld und Burkheiser	210
196. Ammoniakgewinnung aus Ammoniumsulfat	211
197. Ammoniumsulfat: Ammoniumsulfat und -bisulfat	212
198. Ammoniumsulfit-(-bisulfit-)oxydation zu -sulfat	214
199. Ammoniumsulfat reinigen und weiterbehandeln	215
200. Ammoniumchloridgewinnung	216
201. Ammoniumchloridgewinnung mit Soda- und Kaliendlaugen-Reinigung	217
202. Ammoniumcarbonat und -bicarbonat	218
203. Ammoniakgewinnung aus Torf und Schwelschiefer, allgemein	219
204. Einzelverfahren	220
205. Ammoniakgewinnung aus Schlempe	221
206. Ammoniakgewinnung aus Abwässern, Urin, Seeschlick	222
Wirtschafts- und Mischdünger.	
Stall- und Abfalldünger.	
207. Allgemeines über Stallmist, Harn-, Faeces-, Kompost- und Gründüngung	223
208. Torf-, Moor-, Kompostdünger	224

Kapitel Nr.	Seite
209. Humuspräparate, Bakterientorf	225
210. Literatur und Allgemeines über Stickstoffverluste der Wirtschaftsdünger. Strohdüngung	226
211. Stallmistkonservierung mit Säuren oder Salzen	228
212. Stallmistkonservierung mit anderen Mitteln. Jauchenstickstoffabscheidung	229
213. Abwasser(schlamm-), Urin-, Fäkaldüngung	230
214. Fleischabfall- und Kadaverdünger	231
215. Blut-, Fisch-, Maikäferdünger	232
216. Woll-, Haar-, Horn-, Leder-, Galalithabfalldünger	233
217. Gaswasser, -reinigungsmasse, Kohlenabgänge, Sprengstoffe als Düngemittel	234
218. Melasse-(schlempe-, schlamm-), Kartoffelfruchtwasser-Caseindünger	235
219. Sulfitablauge- (Kohlenstoff-, Ruß-), Algen-, Sägemehl-, Schlickdünger	236
Phosphathaltige (-freie) Misch- und Spezialdünger.	
220. Knochenmehl, Knochenaufschließung	237
221. Guano	238
222. Phosphor-Kali-(Kalk-)mischdünger	238
223. Phosphor-Stickstoffdüngemittel, Aufschließmethoden	240
224. Weitere Ammonium-Phosphorsäuredüngemittel	240
225. Phosphor-Stickstoffdüngemittel, Misch- und Fällungsmethoden	241
226. Phosphat-Stickstoff-Kalimischdünger. Schwefelhaltige Phosphatdünger	242
227. Andere Phosphatmischdünger	243
228. Phosphatfreie Mischdünger	244
229. Spezialdünger: Zimmerpflanzen, Obstbäume, Saatgut	245
230. Moorbodendüngung	246
Kohlensäuredüngung, Pflanzenreizmittel, Bodensterilisation.	
231. Kohlensäuredüngung	247
232. Kohlensäuregewinnung	248
233. Reizstoffe: Metall- und Metalloidverbindungen	249
234. Speziell: Mangan und Blei	250
235. Schwefel und Zucker als Pflanzenreizstoffe	251
236. Radium-, Elektro-, Ultralicht-, Ozonbehandlung der Pflanzen	252
237. Bodensterilisation	253
Schieß- und Sprengstoffe.	
Allgemeiner Teil.	
238. Literatur, zusammenfassende Arbeiten, Definition	254
239. Einteilung der Schieß- und Sprengstoffe	255
240. Geschichte der Salpeterpulver und ihrer Verwendung	256
241. Geschichte der Sprengstoffe bis zur Auffindung des Nitroglycerins	257
242. Geschichte des Nitroglycerins	258
243. Geschichte der Schießbaumwolle und der neuzeitlichen Sprengstoffe	259
244. Theorie der Sprengwirkung	259
245. Explosionsdruck, Detonationsgeschwindigkeit, Dichte der Sprengstoffe	260
246. Zündstoß, Explosionswärme, Ladedichte, Gasdruck	261
247. Explosionstemperatur. Daten über einige Sprengstoffe	262
248. Prüfung der Sprengstoffe	263
249. Sprengstoffe lagern, transportieren, vernichten	264
250. Sprengarbeit, Bohrlöcher, Besatz, Versager	265
251. Anwendung der Sprengstoffe	266
Nitratpulver.	
252. Rohstoffe für Schwarzpulver	267
253. Fabrikation des Schwarzpulvers	268
254. Eigenschaften und Sorten des Schwarzpulvers. Ersatzpulver	269
255. Verschiedene Pulversorten, Kohlenstoffträger, Zusätze, Bestandteileersatz	270
256. Wasserlösliche, kohlefreie, chlorathaltige, progressive Nitratpulver	272
257. Vorwiegend nitrathaltige nitroaromatische Sprengstoffe	273
258. Vorwiegend nitrathaltige nitroaliphatische Sprengstoffe	274
259. Ammonsalpeter- und Sicherheitsprengstoffe, Salpeterguß	275
260. Ammonsalpetersprengstoffe, Kohlenstoffträger und -zusätze	276
261. Ammonsalpeter-Nitrokörpersprengstoffe	277
262. Ammonsalpeter-Aluminiumsprengstoffe	278

Kapitel Nr.	Seite
263. Ammonsalpetersprengstoffe mit Metall- und Metalloidverbindungen	279
264. Nitrocellulose (-glycerin) enthaltende Ammonsalpetersprengstoffe	280
265. Barytsalpete-, Guanidinnitrat-, Nitroharnstoff-, Cyanamid-, Acetylenprengstoffe	281

Chlorat- (Perchlorat-), Oxyliquitsprengstoffe.

266. Allgemeines über Chloratgewinnung. Direkte Herstellungsmethoden	282
267. Ältere elektrolytische Chloratgewinnungsmethoden	283
268. Neuere elektrolytische Chloratgewinnungsmethoden	284
269. Überchlorsäure und Perchlorate	286
270. Literatur und Allgemeines über Chloratsprengstoffe	286
271. Chlorat-Erdöl-, Chlorat-Paraffinsprengstoffe	287
272. Chlorat-Öl-, Wachs-, Harz-, Teer(-öl-)sprengstoffe	288
273. Chlorat-Kohlenhydrat-(Gerbstoff-)pulver mit Zusätzen	289
274. Chlorat-Metall-(Metalloid-)(-verbindungs-)sprengstoffe	291
275. Vorwiegend Nitrat (Urat) enthaltende Chloratpulver. Schießpapier	292
276. Vorwiegend Nitrokörper enthaltende Chloratsprengstoffe: Cheddite	292
277. Chedditartige und Nitrocellulose (-glycerin) enthaltende Chloratsprengstoffe	293
278. Flüssige Luft als Sprengmittel	294
279. Oxyliquid und andere Gas-(Dampf-)sprengverfahren	296

Aliphatische sog. Nitrosprengstoffe.

Nitrocellulose und -kohlenhydrate.

280. Literatur und Allgemeines über Cellulosenitrate (Schießbaumwolle)	298
281. Baumwolle und ihre Vorbehandlung	299
282. Cellulose (Holz, Sulfitstoff) und ihre Vorbehandlung	300
283. Andere Baumwollersatzstoffe zur Schießwollbereitung	301
284. Fabrikation der Schießwolle	302
285. Einzelverfahren der Nitrierung	303
286. Säureverdrängung. Waschen, Trocknen der Schießwolle	304
287. Stabilität, Untersuchung, Denitrierung, Härtung der Schießwolle	305
288. Eigenschaften der Schießwolle. Preßstücke. Acetyl- und Chlorschwefelschießwollprodukte	307
289. Nitrokohlenhydrat-Sprengstoffe. Sprengpapier	308

Nitroglycerin.

290. Literatur, Allgemeines. Glycerinbeschaffenheit	309
291. Fabrikation des Nitroglycerins	310
292. Nitroglycerin-(Nitrocellulose-)abfallsäureaufarbeitung	311
293. Eigenschaften und Abkömmlinge des Nitroglycerins	312
294. Dinitroglycerin	313
295. Nitrierte Chlorhydrine, Polyglycerine und Glycerinderivate	314
296. Dynamit	315

Gelatinepulver, wettersichere Sprengstoffe.

297. Sprenggelatine und Gelatinedynamite, allgemein	315
298. Sprenggelatinegewinnung. Einzelverfahren. Hilfgelatiniierungsmittel	316
299. Gelatinedynamite allgemein, schwer gefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe	318
300. Gelatinedynamite mit Salpeter, Cyanamid, Harnstoff	319
301. Gelatinedynamite mit anderen Zusätzen	319
302. Schlagwettersichere Sprengstoffe	320
303. Die wichtigsten wettersicheren und -unsicheren Sprengstoffe	321

Geschoßtreibmittel.

304. Literatur und Allgemeines über rauchlose Pulver	322
305. Rauchlose Schießwollpulver, Lösung, Gelatinierung	323
306. Eigenschaften der rauchlosen Pulver. — Hexanitroäthan	324
307. Progressive rauchlose Pulver	325
308. Mündungsfeuer, Nachschwaden	326
309. Die wichtigsten Geschoßtreibmittel. Einige schießtechnische Daten	327

Aromatische Nitrokörper. Nitrosprengstoffgemenge.

310. Teerleichtöl, Nitro-, Di- und Trinitrobenzol	329
311. Literatur und Allgemeines über Nitrotoluole. Trinitrotoluolgewinnung	330
312. Trinitrotoluolreinigung	331
313. Anforderungen, Verarbeitung des Trinitrotoluols	332

Kapitel Nr.	Seite
314. Andere Nitro-, besonders Trinitrobenzolderivate. — Nitronaphthaline	333
315. Nitrierte Phenole. — Pikrinsäure, Herstellung, Eigenschaften	334
316. Pikrinsäure- und Pikratsprengstoffe	335
317. Tetra- und Pentanitro-Benzolderivate	336
318. Di- bis hexanitrierte Diphenyl-(amin-)derivate	337
319. Andere organische Nitrosprengstoffe. Sprengel-Explosivkörper	338
320. Hochnitrierte Öl-, Erdöl-, Casein-, Leim-, Harzprodukte	339
321. Nitrosprengstoffgemenge: Schießwolle mit nitrierten Benzolderivaten	340
322. Schießwolle mit Nitronaphthalinen, Nitraten, Wachs u. a.	341
323. Nitrostärkesprengstoffgemenge	341
324. Vorwiegend Nitroglycerin enthaltende Sprengstoffgemenge	342
325. Vorwiegend Nitrokohlenwasserstoffe enthaltende Sprengstoffgemenge	343

Zündung der Sprengschüsse. Sprengstoffhüllen.

326. Literatur und Allgemeines über Sprengstoffzündung	344
327. Knallquecksilber und Edelmetallfulminate	345
328. Knallquecksilberzündsätze, Ersatz- und Zusatzbestandteile	346
329. Knallquecksilbersprengstoffe. Nitrokörper-Zündsätze	347
330. Azide (Stickwasserstoffsäure, Chlorstickstoff)	348
331. Herstellung von Aziden und Azidzündmischungen	349
332. Rhodan-, Diazopersalz-, Hydronitrid- u. a. Initialzündsätze	350
333. Zündhütchenfüllung und -abdichtung: Zündungsarten	352
334. Detonatoren, Zündsatzverstärker	353
335. Allgemeines über Zündschnüre	354
336. Herstellung von Zündschnuren und Zündschnurzündern	355
337. Zündbänder, Luntten, Verzögerungszünder. — Handgranaten	356
338. Sprengstoffumhüllung, Patronenhülsen	357

Feuerwerk, Zündmittel, Brennstoffe (Brikettierung).

Feuerwerkerei.

339. Literatur und Allgemeines. Rohstoffe, Satzarten	358
340. Feuerwerkszündung. Leucht- und Farbflammsätze allgemein.	359
341. Bunte Flammen	360
342. Feuerwerkskörper mit besonderen Zusätzen	361
343. Pharaoschlangen, japanisches Zündpapier, Salonfeuerwerk	362
344. Sterne, Blitzähren, Funkensprühfeuerwerk	363
345. Fackeln	364
346. Knallfeuerwerk, Radfahrbomben, Hagelschießen	365
347. Kriegsfeuerwerk: Leucht-(Zeitlicht-)sätze und -raketen, Rauchbomben, Landminen	366
348. Brandbomben	367
349. Feuerwerkfabrikations-, -lagerungs-, -transportvorschriften	369

Zündvorrichtungen, Zündwaren.

350. Geschichte der Feuererzeugung	369
351. Literatur und Allgemeines über Zündhölzer, besonders Phosphorzündhölzer	370
352. Phosphorfreie Zündhölzer allgemein	371
353. Holzdrahterzeugung, -ersatz-, -vorbehandlung	372
354. Allgemeines über Tunkmassen. Tunkmassenbindemittel	373
355. Tunkmassen mit gelbem und rotem Phosphor. Schwefelfreie Tunkmassen	374
356. Tunkmassen mit Phosphorverbindungen und -modifikationen	375
357. Tunkmassen mit Phosphor-Schwefelverbindungen	376
358. Tunkmassen ohne Phosphor, mit Chlorat.	377
359. Tunkmassen ohne Phosphor mit anderen Zusätzen	378
360. Tunken, Schwefeln, Paraffinieren, Nachbehandlung	379
361. Trocknen, Fertigmachen. — Fabrikation der Sicherheitszündhölzer. — Reibflächen	380
362. Kopfloze (Barit-) und Zwitterzündhölzer	382
363. Wachs-, Sturm-, Bengal-, Leucht-, Rauchzündhölzer	383

Feueranzünder (Kunstbrennstoffe), Brikettbindemittel. — Feuerlöschmittel.

Brennstoffbrikettierung, Feueranzünder.

364. Feueranzünderkonstruktionen	384
365. Glüh- und Brennmassen	384
366. Glühofen-, Plätt-Holzkohlen. Kunstkohle. Kunstbrenngas	385

Kapitel Nr.	Seite
367. Kohle-(Koks-)briketts allgemein. Brikettumhüllungsschichten	386
368. Brennstoff-(brikett-)tränkung mit Oxydationsmitteln. — Pflanzenbrennstoffbriketts.	387
369. Brikettbindung mit Eigenbestandteilen der Brennstoffe.	388
370. Anorganische Brikettbindemittel	389
371. Erdöl-(Mineralöl-)haltige Brikettbindemittel	390
372. Harz-, Asphalt-, Paraffin-, Naphthalin-, Anthracen-Brikettbindemittel	391
373. Teerhaltige Brikettbindemittel	392
374. Pechhaltige Brikettbindemittel	393
375. Sulfitablauge zur Brikettbindung	394
376. Humat-, kohlenhydrat-, schleimstoffhaltige Brikettbindemittel	396
377. Blut, Leim, Lederabfälle zur Brikettbindung	397
Erz- und Mineralstaubbrikettierung.	
378. Feinerz- (Gichtstaub-) brikettierung allgemein. Sinter- (Schmelz-) briketts	397
379. Bindemittelagglomeration: Salze	398
380. Kalk, Phosphate, Ton, Filterstaub.	400
381. Silicate, Zement, Schlacken	400
382. Organische Bindemittel	401
Feuerlöschmittel. Nicht gefrierende Flüssigkeiten.	
383. Chemisches Feuerlöschwesen. Öl- (Benzin-) brände. Löschgas	402
384. Chemische Feuerlöschmittel. — Feuermeldeautomat	403
385. Nicht gefrierende Löschgerät-, Zentralheizungs- u. a. Flüssigkeiten	404

Futtermittel.

Allgemeines. Grundfutter.

386. Aufbau des Tierkörpers.	406
387. Zerlegung der Nährstoffe im Tierkörper	406
388. Futtermittelteilung und -verwertung	407
389. Futtermittelzubereitung	408
390. Grünfutter: Gras, Klee, Luzerne, Kohl- und Rübenblätter, Kartoffelkraut	409
391. Lupine (-entbitterung)	410
392. Knollen, Wurzeln. Samen (Kartoffel, Rübe, Roßkastanie)	411
393. Preß- und Trockengrünfutter (Heu), Stroh und Spreu	412
394. Trocken- und Preßkartoffel (-rüben)	413
395. Sauerfutter	414
396. Körner, Samen (Leguminosen); Samenschalen.	414

Krafftutter.

397. Müllereiabfälle (Kleie, Futtermehl)	415
398. Stärke- und Stärkezuckerfabrikationsabfälle.	416
399. Zuckerfabrikationsabfälle. Melasse allgemein	417
400. Melasse- (-mischfutter-) und Zuckerrückstände	418
401. Brennereiabfälle (Schlempen)	419
402. Brauerei- und Weinbereitungsrückstände	420
403. Hefefuttermittel allgemein. Bierhefe (-mischfutter)	421
404. Mineralhefe-Futtermittel	422
405. Ölfruchtfutter, Arten, Zusammensetzung	423
406. Ölkuchen- (misch-) futter. Fettfütterung	424
407. Entfernung schädlicher Bestandteile aus Ölkuchen	424

Ersatz- (Not-), tierische und Spezialfuttermittel. Mineralfutter.

408. Holzaufschließung zur Gewinnung von Futtermitteln	425
409. Strohaufschließung: Säure, heiße Alkalien (Druck)	426
410. Strohaufschließung mit Alkalilösungen ohne Druck, kalt	427
411. Strohaufschlußmehl (-mischfutter)	428
412. Celluloseablauge- (-misch-) futter	429
413. Ersatz- und Notfuttermittel: Panseninhalt, Wasserpflanzen, Flechten	430
414. Andere Ersatzfuttermittel. Geheimmittel	431
415. Tierische Futtermittel: Milch (-ersatz), Fleischmehl, Knochen, Leder	432
416. Blut, Obst- und Küchenabfälle, Abwässer	433

Kapitel Nr.	Seite
417. Fischmehl. — Spezialfuttermittel: Fischfutter, Teichdüngung	434
418. Geflügelfutter, Pferdebrod, Hundekuchen, Bienennahrung	435
419. Futtermalk, Kalknahrung, Viehsalz	436

Lebensmittel.

Nahrungsmittel.

Allgemeiner Teil.

Nahrung und Ernährung.

420. Literatur, Nährstoffe, Genußmittel, Vitamine	438
421. Verdauung, Verdauungsfermente, Verdauungsbilanz	440
422. Nährwert, Sättigungswert der Speisen. Nahrungsbedarf	441

Nahrungsmittelkonservierung, -aufbewahrung, -färbung.

423. Grundsätze der Nahrungsmittelkonservierung	442
424. Zweck und Arten der Konservierung	443
425. Chemische Konservierung allgemein. Alkohol, Zucker, Öl usw.	444
426. Anorganische Säuren und Salze	445
427. Ameisen-, Benzoe-, Salicylsäure	446
428. Luftdichte Verschluß- (Umhüllungs-) massen	447
429. Nahrungsmittel- (Konserven-) behältermaterial	448
430. Konservendosen (heizbare); Innenlacke	448
431. Holzgefäße, Auskleidung, Imprägnierung	449
432. Zement-, Eisen- und Eisenbetongefäße und ihre Auskleidung	451
433. Aluminiumgefäße	451
434. Reinigung und Schwefelung von Fässern	452
435. Nahrungsmittel- (Getränk-) behälter-Desinfektion	453
436. Färben der Lebensmittel allgemein; Teerfarbstoffe	454
437. Natürliche Farbstoffe	455
438. Farbmalk, Couleurbereitung allgemein. Farbmalkentbitterung	456
439. Herstellung von Caramel	457

Spezieller Teil: Kohlenhydrate. (Gemüse, Gewürze.)

Stärke.

440. Literatur und Allgemeines über Stärke (-arten) und ihre Gewinnung	458
441. Verfahren und Vorrichtungen zur Stärkegewinnung. Strahlenstärke	459
442. Rohkartoffelkonservierung. Erfrorene und angefaulte Kartoffel	460
443. Preß- und Sauerkartoffel, gedämpfte, dextrinierte Kartoffelkonserven	461
444. Kartoffeltrockenprodukte allgemein	461
445. Kartoffeltrocknungsverfahren	462
446. Kartoffelstärkegewinnung, Pülpe- und Waschwasserverarbeitung	463
447. Reis- und Reisstärke. — Furfurolgewinnung	464
448. Maisverwertung	465
449. Gewinnung von Maisstärke, Maisöl und Maisin	466
450. Roßkastaniestärke (-zucker)	467
451. Andere Stärkearten	468
452. Weizenkleber und -stärke. Kleber-, Kleberstärkeabscheidung	469
453. Weizenstärkegewinnung und -reinigung	470

Mehl, Mahlprodukte, Backwaren.

454. Getreidemehl und Müllereierzeugnisse	471
455. Mehl bleichen	472
456. Getreide und Mehl konservieren, verbessern, denaturieren	472
457. Backfähigkeit und Ergiebigkeit der Getreidemehle	473
458. Literatur und Allgemeines über Brot	474
459. Brotbereitung, Teigwasserzusätze. — Fadenziehendes Brot	475
460. Altbackenwerden, Frischerhaltung, Konservierung des Brotes	476
461. Teiglockerung: Hefeteig, Sauerteig	477
462. Backpulver. Literatur und Allgemeines	478

Kapitel Nr.	Seite
463. Salzsäure-, phosphorsäure- und phosphathaltige Backpulver	480
464. Peroxyde, Milch- und Weinsäure in Backpulvern	481
465. Andere organische Säuren. Enzymatische Backmittel	482
466. Spezialbrotsorten: Casein-, Yoghurt-, Proteinmehl-, Malzbrot	483
467. Kleberpräparate, Diabetikernahrung	484
468. Teigwaren, Buttergebäck. — Panier-, Streu-, Bäckereimehl	485
469. Kalknahrung, Calciumbrot	486
470. Calciumchlorid-(ersatz-)präparate; eisenhaltiges Brot	487
471. Allgemeines über Getreideausmahlung und Kleiebrot	488
472. Vollkornmehl (-brot), Getreideentschälung, Brot aus ungemahlenem Korn	489
473. Kleieaufschließung, Finalmehl, Kleieextrakt	489
474. Ganzkernmehl (-brot), Schrot-, Grahambrot usw.	490
475. Kartoffel-Kriegsbrot	491
476. Gersten-, Mais-, Leguminosen-, Roßkastanienmehlbrote	492
477. Rüben-, Zucker-, Kürbis-, Obstkriegsbrot	493
478. Holz-, Stroh-, Eichelmehl-, Blutbrote.	494

Zucker, Zuckerarten (Honig), Zuckerwaren.

479. Rübenzuckerfabrikation, -handelsmarken	495
480. Stärkezucker	496
481. Stärkezuckerfabrikation, -raffination, -körnung. — Gerstenextraktzucker.	496
482. Maltose, Raffinose, Mannose	497
483. Traubenzucker	498
484. Inulin und Lävulose	499
485. Bienenhonig, Literatur und Allgemeines	500
486. Hummelhonig, Honigtau, Bienenfütterung; Honigreinigung, -unterscheidung	500
487. Allgemeines über Invertzucker und Kunsthonig. Mischkunsthonig.	501
488. Inversionsvorschriften. Eisenkunsthonig. Honigpulver	502
489. Speise- (Melasse-, Kohlrüben-, Kartoffelfruchtwasser-) sirup. — Ahornzucker.	503
490. Zucker-, Konditoreiwaren, Bonbons usw.	504
491. Marzipan. Pudding-, Konfitürenpulver	505
492. Süßholz und Glycyrrhizin	506
493. Künstliche Süßstoffe	506

Hülsenfrüchte und Gemüse.

494. Hülsenfrüchte allgemein, Kochzusätze	507
495. Soja- und Rangoonbohnen	508
496. Gemüse und ihre Konservierung allgemein	509
497. Blanchierverluste (Kohlrübenkonserve), Gemüseentgiftung, -entbitterung	510
498. Verschiedene Gemüse (-konserven), -konservierungsverfahren. — Kriegsgemüse.	511
499. Färben und Farberhaltung (-wiederherstellung) der Gemüsekonserven	512
500. Dörrgemüse	513
501. Gemüseeinsäuerung	514
502. Pilze und Pilzpräparate	515

Gewürze und Würzen.

503. Definition, Wirkung. Gewürzextrakte und -ersatz	516
504. Essig. Literatur und Allgemeines. Pasteurisieren, Vergällen des Essigs	517
505. Orleans- und Schnellessigfabrikation	517
506. Technische und synthetische Essigsäure	518
507. Spezialessigsorten aus verschiedenen Rohstoffen. Essigpulver und -aroma	519
508. Senf und Mostrich	520
509. Anis (Fenchel), Ingwer, Kümmel, Majoran, Muskat	521
510. Pfeffersorten (Paprika), Piment, Safran, Curry	522
511. Vanille, Gewürznelken, Zimt, Basilikum	523
512. Suppenwürfel, Gemüseextrakte, Speisewürzen	524
513. Sojasauce und ähnliche Präparate	525

Milch- und Molkereiprodukte.

Milchgewinnung, -konservierung, -sterilisierung.

514. Literatur, Zusammensetzung, Milcharten	526
515. Milch gewinnen, homogenisieren, entrahmen. Kälte-, Schüttel-, Drucksterilisierung	528
516. Milchsterilisierung durch Erhitzen	529
517. Biorisier-, Pasteurisier-, Sterilisier-einzelverfahren	529
518. Kondensmilch; Rahmkonzentrierung. Allgemeines über Trockenmilch	531
519. Trockenmilchverfahren	532

Kapitel Nr.	Seite
520. Milchsterilisierung mit chemischen Mitteln: Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd, Säuren	533
521. Andere chemische Mittel. — Elektrizität, Ozon, Ultralicht	534
Milchpräparate.	
522. Säuglingsnahrung. Frauenmilch, -konservierung, -vermehrung	535
523. Eiweiß-, Phosphatzusätze. Molksäuglingsnahrung	536
524. Kuhmilch-Caseinausfällung und -umwandlung	537
525. Kindermehl, Malzsuppe, Buttermehlnahrung, Universitätssahne	538
526. Verschiedene Milchnährpräparate. Fleischextraktersatz	539
527. Zuckerfreie Milchpräparate. Milchezuckererzeugung	540
528. Kunstmilch	541
529. Milchsäure, Herstellung und Verwendung	543
530. Reinigung, Konzentration der Milchsäure. Abkömmlinge. Reinkulturen	544
Casein, Käse.	
531. Caseingewinnung, -verwendung	545
532. Caseinlösungen, -präparate	546
533. Caseinsalze, -albumosepräparate	547
534. Caseinnährpräparate	548
535. Literatur und Allgemeines über Käse. Kunstfettkäse	548
536. Käsureifung	549
537. Verschiedene Käsesorten. Käsekonservierung	550
538. Kefir. Literatur, Herstellung, Sorten	551
539. Kefirpilzkonservierung, Kefirpräparate. — Molkengetränke	552
540. Kumys und ähnliche Produkte. — Pflanzenkäse	553
541. Joghurt allgemein, Bereitung; Joghurtpudding	554
542. Joghurtkonserven, Joghurtbier	555
Speisefette (-öle), Eier.	
Butter und Buttersatz (Margarine), Speisefette (-öle).	
543. Allgemeines über Butter und Butterschmalz	556
544. Butterbereitung, Süß- und Sauerrahmbutter	557
545. Butterkonservierung allgemein	558
546. Einzelne Butterkonservierungsmethoden	558
547. Speisepflanzenöl allgemein	559
548. Olivenkonservierung, Olivenölgewinnung und -reinigung	560
549. Reinigung anderer Speisefette und -öle	561
550. Margarine. Literatur und Allgemeines	563
551. Gehärtete Fette; Milchvorbereitung und -ersatz	564
552. Einzelmethoden der Margarineherstellung	565
553. Zusätze zum Margarinegemisch	566
554. Gefäßsterilisierung; Konservierung, Verpackung der Margarine	567
555. Tierische Speisefette und ihr Ersatz	567
556. Pflanzenbutter; Butter- und Speisefettersatz ohne Milch; Joghurt- (Kefir-)margarine	568
557. Kunstspeisefette, Salatölersatz, Mayonnaise, Backöl, Ricinusölpräparate	569
558. Wiederherstellung verdorbener (gefärbter) Speise- und Kunstspeisefette	570
Eier und Eiprodukte.	
559. Allgemeines über Eier; Zusammensetzung, Prüfung der Frische	572
560. Eikonservierung: Salz-, Säure-, alkoholische, Glycerin-, Zuckerlösung	573
561. Umhüllungsschichten	574
562. Wasserglas (-seife), Kieselfluorwasserstoffsäure	575
563. Eier färben. — Riesen-, Chineseneier; eßbare Vogelneester	576
564. Eiinhalt konservieren, entfärben, reinigen	576
565. Eiinhalt trocknen	577
566. Eier- und Eiersatzpräparate. Kriegseiersatz	578
Fleisch (Fische, Meerestiere).	
567. Literatur und Allgemeines über Fleisch als Nahrungsmittel	580
568. Fleischkonservierung durch Kälte und Gase	582
569. Das Appertsche Fleischkonservierungsverfahren	583
570. Fleischkonservierung durch luftabschließende Hüllen	584
571. Salzen (Salpetern) und Pökeln des Fleisches	586
572. Säuren und Präservesalze zur Fleischkonservierung	587
573. Borsäurehaltige Präservesalzmischungen	588

Kapitel Nr.	Seite
574. Borsäurefreie Fleischkonservierungs-Salzgemenge	589
575. Kombinierte und besondere Fleischkonservierungsmethoden	590
576. Räuchern und Trocknen des Fleisches	591
577. Würste und Wursthüllen	592
578. Fische (Lebendkonservierung), Fischfleischkonservierung, Heringsentsalzung	593
579. Fleisch- und Fischmehl	594
580. Fleischzwieback, -suppentafeln, -brot; Konservenwurst	595
581. Fleischsaft und -extrakt	596
582. Fleischiweiß	597
583. Fleischersatz. Knochenextrakt. Hornnährmittel	598
584. Fischkonserven, -extrakt, -eiweiß, -nährpräparate	599
585. Muschel- und Krabbenprodukte. Nuoc-Mam-Fischwürze	600

Blut-, Ferment-, Eiweiß-, Nährpräparate.

Blut- und Fermentpräparate.

586. Literatur und Allgemeines über Blut (-konservierung), Hämoglobinpräparate	601
587. Blutbehandlung mit Oxydations- und Reduktionsmitteln	602
588. Blutrocknung. Salz-, Säure-, Alkalibehandlung	603
589. Blutbehandlung mit Lösungsmitteln. Blutnähr- und -eisenpräparate	604
590. Literatur und Allgemeines über Enzyme	605
591. Diastase (-präparate)	606
592. Lab (-präparate) und -ersatz	607
593. Pepton (-präparate)	608
594. Pepsin-, Pankreatin-, Trypsin-, Pektin-, Papayotinpräparate u. a.	609
595. Hefe. Literatur und Allgemeines	610
596. Preßhefeherstellungsverfahren	611
597. Dauer- und Trockenhefe	612
598. Hefereinigung. -entbitterung, -verbesserung. Hefe mit Röstaroma	613
599. Weinhefe, Kunsthefe, Gärungsbeschleuniger	614
600. Mineralhefe. Zucker- und malzfreie Maischen	615
601. Nähr- und Futterhefe. N-Brot	616
602. Hefeeiweiß, -extrakt, -nähr- und Fleischextraktersatz-Präparate	618

Eiweiß- und Nährpräparate (Nährsalze).

603. Nährpräparate des Handels	619
604. Animalische und vegetabilische Extrakte gewinnen, homogenisieren usw.	620
605. Lecithin allgemein. Animalisches Lecithin, Nucleinsäure	621
606. Vegetabilisches Lecithin	622
607. Lecithin reinigen, Haltbarkeit erhöhen. — Hydrolecithin	623
608. Leguminosen- (Lecithin-), Stärke-, Kartoffelfruchtwasser-Nährpräparate	624
609. Lupinen- (Drogen-) entbitterung und -entschälung, Lupinennährmittel	625
610. Zucker-, Brauerei-, Brennereiprodukt-Nährpräparate. Schwefelgetreide	627
611. Getreidekeim- und Malzextrakt-Nährpräparate	628
612. Ölkucheneiweiß- und -nährmittelgewinnung	629
613. Eisenalbuminatverbindungen	630
614. Eisensaccharat, -lactat, Bluteisenpräparate	631
615. Nährsalze	632

Obst, Früchte, Getränke.

Obst, Früchte, Fruchtpräparate.

616. Rohobstkonservierung ohne Chemikalien. Reifebeschleunigung	633
617. Roh- und Dörrobstkonservierung mit Chemikalien. Trockenfrüchte	634
618. Obsterzeugnisse und ihre Konservierung, allgemein	636
619. Literatur und Allgemeines über Fruchtsäfte	637
620. Herstellung, Konservieren, Sterilisieren, Dialysieren der Fruchtsäfte	637
621. Traubensaft (Most), Traubenkonserven	638
622. Beeren- und Citronensaft	639
623. Marmeladen, Gelees, Pasten, Mus	640
624. Rohrzuckerersatz, zuckerlose und chemische Fruchtkonservierung	641
625. Marmeladeersatz, Brotaufstrichmassen u. dgl.	643
626. Natürliche Frucht- und Pflanzenessenzen	643
627. Künstliche Fruchtesenzen	644

Getränke.

Kapitel Nr.	Mineralwässer, Limonaden, alkoholfreie (-arme) Getränke.	Seite
628.	Natürliche und künstliche Mineralwässer. Sprudelsalze	645
629.	Limonaden, Brauselimonaden (-pulver).	647
630.	Literatur und Allgemeines über alkoholfreie Getränke	648
631.	Weinartige alkoholfreie Getränke	649
632.	Bierartige alkoholfreie Getränke	650

Alkoholische Getränke: Wein und Bier.

633.	Literatur und Allgemeines über Wein und Weinsorten	651
634.	Allgemeines über Bierbrauerei	652
635.	Weinbukett. — Komprimierte Gase zur Weinbehandlung	653
636.	Wein- und Spirituosenklärung mit anorganischen Mitteln	654
637.	Wein- und Spirituosenklärung mit organischen Mitteln	655
638.	Wein entsäuern, entfärben	655
639.	Weine und Spirituosen künstlich altern; Gas-, Licht- und Elektrizitätsbehandlung	656
640.	Weinkrankheiten und -fehlgeschmack. Chemische Weinbehandlung	657
641.	Alkoholische Getränke pasteurisieren, konzentrieren	658
642.	Alkoholische Spezialgetränke: Süd-, Ausbruch-, Medizinalwein	659
643.	Trester- und Kunstwein. Rosinenwein	660
644.	Birken-, Palm-, Reis-, Rüben-, Malzwein. Weinartige Getränke	661
645.	Bierartige Getränke: Kwaß, Braga, Eisenbier usw.	662
646.	Schaumwein, Schaumweinflaschen	663
647.	Obstwein allgemein	664
648.	Beerenwein	665
649.	Apfel- und Birn-(Quitten-)wein	665

Alkohol und Spirituosen.

650.	Allgemeines über Spiritusbrennerei	667
651.	Melasse-, Maisbrennerei. Acetongewinnung durch Gärung	668
652.	Zuckerrüben- und Zuckerbrennerei	668
653.	Andere Rohstoffe zur Spritzeugung	669
654.	Rohspritaufarbeitung; Trink- und Industriespirit	670
655.	Spritreinigung mit Chemikalien	671
656.	Alkoholentwässerung. Feste Alkoholpräparate. Leuchtsprit	672
657.	Spiritusedenaturierung	673
658.	Trinkbranntwein: Korn (Gewürz, Schärfe), Kognak	674
659.	Whisky, Rum, Arrak.	675
660.	Obstbranntweine	676
661.	Liköre	677

Schlempe- und Tresterverarbeitung. — Organische Säuren.

662.	Melasseschlempe (Betaingewinnung)	678
663.	Melasse- und Brennereischlempeaufarbeitung	679
664.	Weintrester- und Weinhefeaufarbeitung	680
665.	Weinstein- (säure-) gewinnung, ältere Verfahren	681
666.	Neuere Methoden der Weinstein-(säure-)gewinnung	682
667.	Oxalsäure und oxalsaure Salze	683
668.	Ameisensäure und ameisensaure Salze	684
669.	Andere organische Säuren	685

Genußmittel.**Kaffee und Tee.**

670.	Literatur und Allgemeines über Genußmittel. Fermentationsprozeß	686
671.	Literatur und Allgemeines über Kaffee	686
672.	Vorbehandlung der rohen Bohnen. Rösten des Kaffees	687
673.	Behandlung des gebrannten Kaffees. Kaffeepulverkonserven	689
674.	Kaffee-Extraktgewinnung, ältere Verfahren	690
675.	Neuere Methoden der Kaffee-Extraktion	691
676.	Coffeinfreier Kaffee	692
677.	Kaffeessurrogate und -imitationen allgemein. Kaffeersatzverwertung	693
678.	Getreide- und Malzkaffee	694
679.	Mais-, Lupinen-, Leguminosen-, Cichorien-, Feigenkaffee	696
680.	Nüsse, Knollen, Wurzeln, Kürbis, Faßgeläger als Kaffee-Ersatz	697
681.	Samen, Beeren, Hölzer und andere Naturprodukte als Kaffee-Ersatz	698

Kapitel Nr.	Seite
682. Tee: Allgemeines, Bereitung, Extrakt, Konserven, teinfreier Tee	698
683. Maté, andere teeartige Getränke. Brusttee-Ersatz	700
684. Heimischer Tee-Ersatz	700

Kakao (Schokolade), Kolapräparate.

685. Literatur und Allgemeines über Kakao	701
686. Kakaofaufschließung, -entölung. Kakaobutterersatz	702
687. Kakaopräparate, Kakaoversatz	703
688. Schokolade (-präparate).	704
689. Tonka- und Kolapräparate	705

Tabak, Kaupräparate, Opium.

690. Literatur und Allgemeines über Tabak	706
691. Tabakfermentierung und -veredelung.	707
692. Bleichen, Färben, Imprägnieren, Konservieren des Tabaks	709
693. Tabakentgiftung, Nicotin- und Oxalsäureentziehung	710
694. Tabakrauchfiltration. — Zigarren mit Zündkopf	711
695. Tabakextrakt- und Nicotiningewinnung und -behandlung	712
696. Tabakersatz, künstliche Tabakblätter	713
697. Schnupftabak	714
698. Kautabak und Kaugummi (Cachou). — Eßbare Erde	714
699. Narkotisch wirkende Genußmittel	715

Die fettgedruckten Zahlen des Textes in eckiger Klammer sind ohne weiteren Zusatz Hinweise auf Kapitelnummern des jeweils vorliegenden Bandes, für andere Bände ist auch die Bandzahl angegeben.

Düngemittel (Sprengstoffe).

PFLANZENERNÄHRUNG.

Allgemeiner Teil.

1. Düngemittelliteratur. Allgemeines über Pflanzenernährung.

Deutschl. Düngemittel $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 2 935 094; A.: 5 219 065 dz. — (Vgl. Bd. I, Einführung S. XVIII.)

Grauer, K., Agrikulturchemie, I. Bd., Pflanzenernährung, Sammlung Göschen. — Hoffmann, M., Flugschriften der Deutschen landwirtschaftlichen Gesellschaft. Berlin 1910, Heft 7: Düngerfibel. — Schucht, L., Chemische Düngerindustrie. Braunschweig 1906. — Heinrich, Dünger und Düngen. Berlin 1894. — Wolff, Praktische Düngerlehre. Berlin 1894. — Pick, S., Die künstlichen Düngemittel. Wien und Leipzig 1898. — Vageler, P., Die organogenen Nährstoffe der Pflanzen; Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff als Pflanzennährstoffe. Leipzig 1909. — Passon, M., Kleines Handwerkerbuch der Agrikulturchemie. Leipzig 1910. — Dehrnberg, P., Die Bodenkolloide. Dresden 1915. — Russel, E. J., Boden und Pflanze, Deutsch von H. Brehm. Dresden und Leipzig 1914. — Krische, P., Agrikulturchemie. Leipzig. — Metge, P., Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker. Halle 1917. — Feitler, S., Technologie der landwirtschaftlichen Industrien. Wien und Leipzig 1915. — Schneidewind, W., Die Ernährung der landwirtschaftlichen Kulturpflanzen. Berlin 1917. — Lemmermann, O., Untersuchungen über verschiedene Düngungsfragen. Berlin 1919. — Honcamp, F., Düngung und Düngemittel. Aus dem Handbuch der gesamten Landwirtschaft, herausgegeben von K. Steinbrück. Leipzig 1921. — Kling, M., Leitfaden der Düngerlehre. Berlin 1921. — Ferner die älteren, zum Teil neu aufgelegten Werke von Heiden, Wagner, Rümpler, Holdefleiß u. a. — Baumhauer, H., Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten. Freiburg i. Br. 1911. — Stoklasa, J., Über die Verbreitung des Aluminiums in der Natur und seine Bedeutung beim Bau- und Betriebsstoffwechsel der Pflanzen. Jena 1922.

Eine ausführliche Entwicklungsgeschichte der Agrikulturchemie mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von Liebig und seinen Nachfolgern bringt Jones in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 28.

Über das Verhalten gezüchteter und nicht gezüchteter Pflanzensorten gegen die künstliche Düngung berichtet Fr. Maas in *Kali* 7, 611.

Zur Kenntnis der Wirkung starker Düngesalzgaben auf die Entwicklung und den Bau der Pflanzen siehe H. Warnebold, *Landw. Jahrb.* 49, 214.

Berichte über die Fortschritte der Düngemittelindustrie 1913—1920 bringt G. Wichern in *Chem.-Ztg.* 45 (1921), 3, 57, 81, 110, 129.

Über den Weltmarkt an künstlichen Düngemitteln siehe das ausführliche mit zahlreichen Zahlenangaben versehene Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1915, III, 365 u. 369.

Vgl. Deutschlands Versorgung mit Pflanzennährstoffen (**B. Rassow, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 196**) als wichtige statistische Arbeit.

Die künstlichen Düngemittel und ihre Bedeutung für die Weltwirtschaft bespricht **K. Kubierschky in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 721.**

Alle Vorgänge bei der Ernährung von Pflanze und Tier sind an kleine Elementarorgane, die Zellen, gebunden, deren im wesentlichen aus Eiweißstoffen bestehendes Protoplasma der tätige Sitz aller Stoffwechsellerscheinungen ist. Pflanzen wie Tierkörper sind von nahezu identischer elementarer Zusammensetzung: beide enthalten Wasser, stickstofffreie organische Substanz, organische Schwefel- und Stickstoffverbindungen und in der Mineralsubstanz hauptsächlich Schwefel- und Phosphorsäure, Chlor, Silicium, Alkalien, Erdalkalien und Eisenoxyd. Wie das Tier bedürfen die nichtgrünen Pflanzen oder Pflanzenteile fertiger organischer Nahrungsstoffe wie Stärke, Zucker, Fett, wogegen die grüne Pflanze ihre organische Nahrung mit Hilfe ihres Plasmas und grünen Farbstoffs (Chlorophyllkörper) unter Mitwirkung des Sonnenlichts, aus Kohlensäure und Wasser selbst aufbaut. Auf dem Wege von der Kohlensäure zur Stärke ist der *Formaldehyd* als wichtigstes Zwischenglied festgestellt worden. Die einfachen Zuckerarten, die als erstes Polymerisationsprodukt auch im Dunklen entstehen (vgl. **Th. Sabalitschka, Hundertjahrh. d. Naturf. u. Ärzte, Leipzig 1922**) werden größtenteils von der Pflanzenzelle zu Stärke kondensiert. Das Tier atmet den bei dem reduzierenden Vorgang der Kohlensäureassimilation von der Pflanze ausgestoßenen Sauerstoff ein und oxydiert die in seinem Körper vorhandenen organischen Verbindungen zu Kohlensäure und Wasser. Der pflanzliche, aus einfachen Verbindungen wie Kohlensäure und Wasser kompliziert organische Körper aufbauende Stoffwechsel ist aber eine Energiespeicherung, während der Stoffwechsel des Tiers Kraft frei macht. Die von den Tieren ausgeatmete Kohlensäure wird wiederum von der Pflanze als Kohlenstoffnahrung aufgenommen; die daraus synthetisierten Stoffe dienen dann dem tierischen Körper zur Nahrung. Durch besondere niedere Bakterien und Pilze, die tierische Exkremeate und tierische wie pflanzliche Reste vollends zerstören, wird auch der Kohlenstoff dieser Substanzen zu Kohlensäure oxydiert, so daß der natürliche Kreislauf des Kohlenstoffs vollständig geschlossen ist.

Ähnlich geht der Kreislauf des Stickstoffs vor sich: aus einfachsten Stickstoffverbindungen wie Salpeter und Ammoniakverbindungen baut der pflanzliche Organismus Eiweißstoffe auf, die wiederum den Tieren zur Nahrung dienen. Im tierischen Körper werden diese Eiweißstoffe zum Teil in lebenerhaltende Wärme umgesetzt, zum Teil dienen sie zur Fettbildung, während als stickstoffhaltiges Stoffwechselprodukt hauptsächlich Harnstoff ausgeschieden wird. Letzterer setzt sich im Boden sehr bald in Ammoniak und Salpeter um und wird von neuem von den Pflanzen zur Eiweißbildung aufgenommen (Düngung). Außerdem finden fortwährend durch physikalische Vorgänge (Blitzschlag oxydiert freien Luftstickstoff zu Ammonsalpeter) und bakteriologische Prozesse (Stickstoffassimilation der Leguminosenbakterien, Zersetzung und Fäulnis stickstoffhaltiger Verbindungen durch Bakterien), Zerlegung fester Stickstoffverbindungen in gasförmigen Stickstoff und umgekehrt statt.

Nach **Thaers** Humustheorie und **Liebigs** Mineralstofftheorie, denen zufolge das Leben der Pflanze von ihrer Ernährung durch Humus bzw. Mineralien abhängig ist, erhielt die Agrikulturchemie einen neuen Anstoß durch **Schultz-Lupitz** und **Hellrigel**, deren Untersuchungen ergaben, daß der Boden nicht als eine tote, nur von chemischen und physiologischen Vorgängen beherrschte Masse anzusehen ist, sondern daß er lebt und durch die fortschreitend auf- und abbauende Tätigkeit kleinster Lebewesen in steter Veränderung begriffen ist. So vollzieht sich vor allem die Umwandlung von organischen Stickstoffverbindungen durch die Organismen der Fäulnis und Verwesung, sowie die des Ammoniaks durch Nitrobakterien. Neben diesen günstigen, laufen aber auch ungünstige Einflüsse, die ebenfalls als Ursache des Lebens von Mikroorganismen entweder den leicht assimilierbaren Nahrungsstoff unlöslich machen oder den Salpeter zersetzen, bzw. Eiweißkörper schaffen, die von den Pflanzen nicht aufgenommen werden können. Die zahlreichen Wechselbeziehungen, die sich so zwischen den Bodenbestandteilen einerseits und den zugeführten Düngestoffen andererseits ergeben, sind erst seit Beginn des Jahrhunderts Gegenstand der Forschung; die bisher gezeitigten Ergebnisse der „Bodenkunde“ übertreffen in vieler Hinsicht die Resultate der früheren reinen Pflanzenernährungswissenschaft, da damals das wichtigste Glied der Kette, nämlich die Mitwirkung des Bodens, nicht in Betracht gezogen wurde. (**C. Krüger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 555.**)

2. Art und Darbietung der Nährstoffe.

Nach **Justus Liebig** unterscheidet man Pflanzennährstoffe, die wie Kohlensäure und Wasser in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen, ferner solche die in hinreichender Quantität vorhanden sind, wie z. B. Magnesia, Kalk und Eisenoxyd und schließlich Düngemittel, die nur in geringen Mengen vorzufinden sind und der Pflanze daher zugeführt werden müssen. Von den Hauptpflanzennährstoffen: Kali, Stickstoff, Phosphor und Kalk werden die ersteren, die Kalidünger, allein in Form der Staßfurter Abraumsalze oder im Gemenge als aufgeschlossene Kalisilikate gegeben. Die Phosphordünger stammen als Rohphosphate aus den Knochen, a

Superphosphate aus Mineralien und als Thomasschlacke aus künstlich angereicherten Nebenprodukten industrieller Erzeugnisse. Von den Stickstoffdüngern ist der Chilesalpeter der wichtigste, alle anderen organischen stickstoffhaltigen Stoffe wie Blutmehl und Hornstaub, aber auch das Ammoniumsulfat, das wichtige Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation und anderer industrieller Betriebe, müssen erst im Boden durch die daselbst vorhandenen Bodenbakterien nitrifiziert werden. Die neueren Produkte Kalksalpeter und Kalkstickstoff vermochten gewisser Nebeneigenschaften wegen nur langsam Boden zu gewinnen, und sie werden den Chilesalpeter nie ganz ersetzen, da die Anwendung des Kalksalpeters die Notwendigkeit erhöhter Kalizufuhr bedingt, der Kalkstickstoff dagegen ebenfalls erst im Boden umgewandelt werden muß. Vgl. **Th. Alexander, Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 115.**

Um alle Düngemittel möglichst wirtschaftlich von der Pflanze ausnützen zu lassen, sind die günstigsten Bedingungen bei ihrer Unterbringung im Kulturboden durch zweckmäßige Bearbeitung des Bodens und die Möglichkeit günstiger Luft-, Wärme- und Wasserverhältnisse einzuhalten. Ordentliche Durchlüftung des Bodens hat gesunde Wurzelentwicklung, erwünschte Oxydationsvorgänge und Vermeidung von schädlichen Reduktionen zur Folge; nur bei genügend Bodenfeuchtigkeit werden die Pflanzen Düngemittel gut ausnützen.

Die Pflanzen nehmen die Nährstoffe sowohl aus der Bodenlösung wie auch aus den festen Bodenteilen auf, wobei diese Aufnahme durch die Wasserströmungen vermittelt wird, die den Wurzeln stets neue Nährstoffe zuführen. Je nach der Bodenart erfolgt diese Nahrungsaufnahme entweder vorwiegend, wie im Sand oder Humus aus der Bodenlösung oder, wie in absorptionskräftigen Tonböden, aus den festen Bestandteilen. Die zugeführten Mineraldünger verteilen sich nun nach **E. Ramann** zwischen der Lösung und den festen Teilen des Bodens derart, daß in absorptionschwachen Böden nur die Lösung, in kräftigen vorwiegend die Mineralteile des Bodens angereichert werden. (**Landw. Vers. Stat. 88, 379.**)

Die Auswahl der leistungsfähigen Pflanzenart, der richtigen Aussaatmengen, Weite der Drillweiten usw. sind ebenfalls von Bedeutung für Erreichung bester Ernteerträge.

Im **Landw. Jahrbuch 45, 29** berichtet **A. Mausberg** über seine fünfjährigen Düngungsversuche bei verschiedenen Fruchtarten. Winterroggen ist sehr genügsam, liebt lockeren Boden, dessen Reaktion die Ernte ebenso wenig beeinflusst wie reichere Düngergaben. Hafer verlangt Chilesalpeter und viel Kali. Erbsen brauchen in gleichem Maße Kali und Kalk. Kartoffeln sind sehr empfindlich gegen Kalimangel, während Phosphorsäure und Stickstoff den Ertrag nicht in dieser Weise beeinflussen, ebenso wie die Bodenreaktion bei der Kartoffel ohne Einfluß ist. Die Zuckerrübe ist am anspruchsvollsten, verlangt leicht aufnehmbaren Stickstoff, viel Kali, gesteigerte Alkalität des Bodens und günstige Bodenstruktur, sie bevorzugt den Chilesalpeter, während die Kartoffel schwefelsaures Ammonium liebt und dann im Stärkegehalt nachhaltiger beeinflusbar ist wie die Rübe im Zuckergehalt.

Einseitige Düngung ist zu vermeiden, wenn auch nicht in allen Fällen alle drei Hauptnährstoffe Stickstoff, Phosphor und Kali zuzuführen sind.

Nach Versuchen von **J. Koehs** üben Düngemittel auf die Zusammensetzung der Säfte von Himbeeren, Johannisbeeren oder Zwetschen keinen wesentlichen Einfluß aus, wenn man nicht erhebliche Mengen der Düngesalze, bis etwa zur doppelten Volldüngung, verwendet. Nur bei Kirschen wurden Größe und Geschmack der Früchte durch einfache Volldüngung günstig beeinflusst. (**Zeitschr. f. angew. Botanik 1, 15.**)

Grundbedingung ist, daß alle Düngesalze stets feingemahlen sind, da andernfalls teils ungedüngte, teils überdüngte Stellen entstehen, wobei in letzterem Falle durch die Anhäufung der Chemikalien Reaktionen ausgelöst werden können, die den Pflanzenwuchs schädigen. Genügender Feinheitsgrad der Düngepulver und gleichmäßige Verteilung, sowie richtige Mischung verschiedener Düngemittel sind daher streng zu beobachten. Kalkhaltige Dünger dürfen nicht gemischt und zusammen gestreut werden mit Phosphatdüngern, Ammoniumsulfat, Guano, Stalldünger und Jauche, da dadurch Ammoniakverluste stattfinden und das lösliche Mono- in schwer lösliches Dicalciumphosphat übergeführt wird.

Fast alle künstlichen Düngemittel, mit Vorbehalt nur der Kalk, eignen sich zur Kopfdüngung, nach der Bestellung der Früchte; gut gedeihen namentlich Klee und Luzerne, wenn sie nach jedem Schnitt Kali und Phosphorsäure erhalten. Besonders wenn Witterungseinflüsse die Vordüngung verhindert haben, ist die Kopfdüngung geeignet, ausgleichend auf die Düngegaben zu wirken. (**Bannert, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2268.**)

Die Düngemittelwertbestimmung erfolgt durch beedete Handelschemiker und landwirtschaftliche Versuchstationen nach den vom „Verein Deutscher-Düngerfabrikanten“ im Jahre 1903 herausgegebenen Vorschriften.

3. Keimwachstum.

Die Ernährung der Keimpflanze ist grundverschieden von jener der chlorophyllhaltigen grünen Pflanze. Jene bedarf zur Unterhaltung ihres Wachstums fertiggebildeter organischer Nahrung, diese nimmt die zu ihrer Ernährung nötigen Elementarstoffe wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aus den ihr im Kulturboden zugänglichen Verbindungen wie Kohlensäure, Wasser usw. heraus, um durch ihren aufbauenden Organismus sich die einzelnen Bausteine selbst zu synthetisieren.

In der ersten Entwicklungsperiode, dem Keimleben des Samenkorns vollzieht sich die Nahrungsaufnahme im Boden, ohne Licht; der Same lebt von den in ihm aufgestapelten Reservestoffen (Stärke, Zucker, Fett), muß mit der in ihnen aufgespeicherten Energie neue Organe bilden und alle Lebensfunktionen erfüllen. Dabei wird der in den Reservestoffen vorhandene Kohlenstoff oxydiert und als Kohlensäure ausgeatmet. Da die keine grünen Teile führende Keimpflanze ihrem Lebensprozeß durch Assimilation von Luftkohlensäure keinen neuen Kohlenstoff zuführen kann, so verarmt während der Keimperiode die sich entwickelnde Pflanze fortwährend an organischer Substanz. Die in der Keimpflanze vorhandenen organischen und mineralischen Reservestoffe reichen für die erste Entwicklungszeit des Samenkorns aus; selbst unter ungünstigen Bedingungen bringt es der Keimling bis zum Aufsprössen des ersten Blattgrüns; die experimentell angestellte Keimdüngung ergab die Zwecklosigkeit einer künstlichen Samendüngung.

Unerläßliche Keimungsbedingungen sind:

1. Zuführung genügender Mengen von Wasser, das die im Samenkorn vorhandenen Reservestoffe direkt oder mit Hilfe spaltender Enzyme löst, den neuzubildenden Pflanzenorganen zuführt und den wasserreichen Junggeweben den notwendigen Turgor gibt. Die Wasseraufnahme erfolgt unter gleichzeitiger starker Quellung (60—130% Volumenzunahme), deren Träger Kohlenhydrate und Eiweißstoffe sind. Das Minimum der zur Einleitung der Keimung aufzunehmenden Wassermenge beträgt 35—40% des Samengewichts; zum völligen Verlauf der Keimung genügt die Wassermenge, die bei Sättigung des Quellungsvermögens zur Aufnahme gelangt. Überwinternde Pflanzen, Kartoffeln, Rüben enthalten 70—90% Wasser, so daß sie neuer Zufuhr von außen nicht bedürfen.

2. Wärme ist nötig zur Einleitung der im Keimling vor sich gehenden chemischen Umsetzungen. Unterhalb und oberhalb gewisser Temperaturen unterbleibt die Keimung, selbst wenn alle anderen Bedingungen gegeben sind. Zwischen diesem für die einzelnen Pflanzenarten verschiedenen Maximum und Minimum liegt die für die betreffende Pflanze günstigste Keimungstemperatur, das Optimum. Für die Mehrzahl unserer Kulturpflanzen liegt die unterste Grenze zwischen 1—5° C, das Maximum für Getreidearten bei rund 30°, für Leguminosen bei 40°. Optima sind für Getreidearten 20—25° C, für Leguminosen 25—30° C. Trockene Samen verhalten sich gegen Temperatureinflüsse widerstandsfähiger als wasserreiche, gequollene Arten. Zu der durch Sonnenstrahlung äußerlich zugeführten Wärme tritt noch die das Keimwachstum fördernde Temperatursteigerung hinzu, die durch die beim Keimungsprozeß vor sich gehende Verbrennung organischer Reservestoffe zu Kohlensäure und Wasser erzeugt wird. Die Auslösung dieser im Samenkorn kinetisch lagernden Energie kann nur unter reichlichem Zutritt von Luft, d. h.

3. Sauerstoff erfolgen. Die Luft hat neben der unerläßlichen Lieferung des zur lebenskraftspendenden Oxydation nötigen Sauerstoffes auch die Aufgabe, die im Boden gebildete, für die junge Keimpflanze schädliche Kohlensäure zu verdrängen. Nach dem Bedürfnis des Keimlings an Wasser einerseits, an Luft andererseits hat sich die Aussaatiefe zu richten, die je nach Bodenbeschaffenheit und Witterung wechseln muß. Bei schwerem Boden und feuchtem Klima werden Samen flach, bei porösem Boden und trockener Witterung tiefer gelegt. Für Getreide ist die größte zuläßliche Tiefe 16 cm, die meisten Sämereien sind am günstigsten nicht über 6 cm tief untergebracht.

4. Physiologie der Keimung.

Die physiologischen Vorgänge bei der Keimung bestehen im Abbau der in der Mutterpflanze aufgespeicherten Reservestoffe mit Hilfe von Wasser und Luft. Die Lösung der größtenteils an sich in Wasser unlöslichen Reservestoffe der Keimpflanze, in der Hauptsache Stärkemehl, Fett, Eiweiß- und mineralische Verbindungen, erfolgt durch chemische, im Pflanzenkeim selbst gebildete Körper, die Enzyme. Sie bewirken die Umwandlung der hochmolekularen Körper unter Wasseraufnahme in zahlreiche kleinere molekulare lösliche Verbindungen. Der wichtigste Reservestoff, die Stärke (im Getreide 50—60%) wird mit Hilfe des Enzyms Diastase zunächst in Maltase, durch ein weiteres Enzym die Maltase in Traubenzucker gespalten, der das lösliche Hauptendprodukt aus der Umsetzung dieser unlöslichen hochmolekularen, stickstofffreien Verbindungen ist. Andere unlösliche Kohlenhydrate wie das Disaccharid, Rohrzucker und Fette, werden ebenfalls durch spaltende Enzyme dem jungen Organismus als Nahrungsbausteine zugeführt. Aus dem Traubenzucker bildet die Pflanze mehrere Dextrinmoleküle, durch deren Kondensation wiederum Stärke oder Zellulose entstehen, die in den Zellwänden abgelagert werden. Durch Anlagerung von Dextrose an stickstoffhaltige Gruppen entstehen die hochmolekularen Eiweißkörper; ein anderer Teil der Dextrose wird zu organischen Säuren oxydiert, ein anderer verbrennt zu Kohlensäure und Wasser und schafft so die zum Pflanzenleben notwendige Lebensenergie.

Die stickstoffhaltigen Bestandteile des Samenkorns bestehen fast ausschließlich aus Eiweißstoffen. Auch sie werden durch Enzyme (Proteinasen, Peptasen) zu löslichen Formen abgebaut; zunächst zu einfacheren Eiweißkörpern (Peptone, Albuminosen), die entweder direkt zur Synthese neuer Eiweißstoffe verwendet werden oder vollends in einfache Aminosäuren und stickstofffreien Rest zerfallen. Pflanze wie Tier bauen Eiweißstoffe in gleicher Weise ab. Das Tier gibt die bei der Zersetzung des Eiweißes entstehenden Amine im Harn als Harnstoff ab, die Pflanze verwendet nach dem Ergrünen die gleichen Bruchstücke zusammen mit neuen Kohlenhydraten zur Bildung frischer Eiweißstoffe.

Kleine Mengen mineralischer Verbindungen, die Schwefel, Phosphor, Calcium, Magnesium in geeigneter Form enthalten, sind auch für das Keimleben nötig. Keine Rolle für den Keimling spielt das für die grüne Pflanze unentbehrliche, im Chlorophyll organisch gebundene Eisen.

Keimschädigende künstliche Substanzen sind: die Eiweiß koagulierenden, das Plasma zerstörenden Mineralsäuren (HCl, H₂SO₄, HNO₃ usw.) mit Ausnahme der Orthophosphorsäure; Ätzalkalien und -erdalkalien, besonders Ätzkalk; Salze der Alkalien und Erdalkalien wie Chlor-kalium, -natrium, -calcium, -magnesium, schwefelsaures Kalium, Natrium, Magnesium usw. Dies ist besonders bei Düngung mit den an Chloriden reichen Staßfurter Kalisalzen wichtig, die dem Boden in größeren Mengen weder kurz vor der Aussaat noch gleichzeitig zugeführt werden dürfen.

Dem Keimling schaden schließlich auch Reizstoffe von Art des Kupfervitriols und Formaldehyds, die bei zu starken, die Vorschrift für Saatgutbeize überschreitenden Konzentrationen III [651] die Keimung unterbinden können.

5. Grünpflanzennährstoffe: Wasser, Kohlensäure, Sauerstoff.

Im Gegensatz zum Samenkeim sind die Hauptnährstoffe der grünen Pflanze Wasser, gasförmige Kohlensäure und Luftsauerstoff, die durch Bodenbeschaffenheit gegebenen oder auf künstlichem Wege zugeführten Stickstoffverbindungen und einzelne Mineralstoffe, wie Phosphate, Kali-, Kalk- und Magnesiumsalze. Mit dem Augenblick des Ergrünes nimmt die normal wachsende Pflanze ihren Kohlenstoffbedarf aus der Kohlensäure der Luft auf. Die erste Bedingung der Kohlensäureassimilation ist im allgemeinen das Vorhandensein genügender Mengen freier Luftkohlensäure. Im Durchschnitt beträgt der Kohlensäuregehalt unserer Atmosphäre 0,03%, er wird durch den menschlichen und tierischen Atmungsprozeß, vulkanische Exhalationen, Verbrennungsgase und verschiedene durch Bakterien veranlaßte Fäulnis- und Verwesungsprozesse immer aufgefüllt. Zur Unterhaltung des Assimilationsvorgangs sind ferner notwendig Wasser, eine zwischen 0° bis 37° C schwankende Temperatur, Licht als Energiequelle und der Chlorophyllapparat. Der in den grünen Pflanzenteilen abgelagerte grüne Farbstoff absorbiert die wirksamen Sonnenstrahlen; die eigentlichen Organe der Kohlensäureverarbeitung sind die Chlorophyllkörner, deren Tätigkeit an die lebende Pflanzenzelle gebunden ist. Chemisch bestehen diese grünen Blattfarbstoffe aus komplizierten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Magnesium und Eisen enthaltenden Verbindungen. Das erste Produkt der Kohlensäureassimilation ist der Formaldehyd CH₂O, gebildet aus 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Wasser; 6 Moleküle dieses Zwischenprodukts, treten dann zu Dextrose (Traubenzucker C₆H₁₂O₆) zusammen, durch Kondensation vieler Dextrose-moleküle entstehen zuletzt hochmolekulare Produkte, wie Stärkemehl (C₆H₁₀O₅), Rohrzucker, Cellulose. Durch Reduktion der Dextrose entstehen sauerstoffärmere Fette, wie Palmitinfett C₅₁H₉₈O₆, Stearinfett C₅₇H₁₀₄O₆ und Oleinfett C₅₇O₁₀₄O₄, wobei Sonnenlicht und die Verbrennung eines Teiles der neu gebildeten organischen Substanz die nötige Energie liefern. Demgegenüber stellt die durch oxydative Umwandlung von Dextrose erfolgte Bildung von Pflanzensäuren z. B. von Oxalsäure, Weinsäure, Apfel-, Citronensäure eine Kraftstapelung dar, deren Energie von der Pflanze zu neuer Vegetation verwendet wird. Endlich bilden sich durch Zusammentritt stickstoffhaltiger Gruppen mit Dextrose-molekülen die außerordentlich wichtigen Eiweißstoffe.

Der zweite Hauptnährstoff, der Sauerstoff, wird von der Pflanze direkt eingeatmet und als gasförmige Kohlensäure unter Freiwerden von Energie ausgestoßen. Bei diesem Tag und Nacht mit verschiedener Intensität vor sich gehenden Atmungsprozeß wird dauernd aufgebaute Dextrose zum Teil verbraucht, so daß eine Vermehrung an organischem Baustoff, also ein Wachsen, der Pflanze nur eintritt, wenn die Menge der assimilierten jene der ausgeatmeten Kohlensäure übersteigt.

Ein Hauptfaktor aller pflanzlichen (wie tierischen) Stoffwechsellerscheinungen ist das auch der grünen Pflanze unentbehrliche Wasser; es ist zugleich der in ihr in größter Menge (75—85%) vorkommende Körperbestandteil. Die Wasseraufnahme erfolgt größtenteils durch die Wurzeln; ihr steht eine fortwährende Wasserabgabe durch die oberirdischen Teile auf dem Wege der Transpiration gegenüber. An feuchte Luft wird weniger Wasser abgegeben als an trockene; die Transpiration steigert sich mit wachsender Temperatur, bei bewegter Atmosphäre und naturgemäß mit der Intensität der Produktion an organischen Körperstoffen. Als günstige Bodenfeuchtigkeit können 50—60% der wasserfassenden Kraft des Bodens angesehen werden.

6. Stickstoff als Pflanzennährstoff.

Alle Pflanzen und Pflanzenteile enthalten Stickstoff; die Leguminosen (Klee, Bohnen) bis zu 4,08%. Seine Unentbehrlichkeit geht daraus hervor, daß er sich als eiweißhaltiges Protoplasma in der alle Lebenserscheinungen bedingenden und regelnden Pflanzenzelle findet und nach dem Ergebnis einzelner Düngungsversuche in minimo stets vorhanden sein muß. Für die Pflanze kommen folgende Formen des Stickstoffs in Frage: freier Stickstoff, salpetersaure Salze, Ammoniakverbindungen, Amine, Aminosäuren, Cyanverbindungen und Eiweißstoffe. Der Aufbau des Eiweißes, der wie die Fettbildung ein Reduktionsvorgang ist, ist nicht unbedingt an die grüne

Pflanzenzelle gebunden. Da Eiweißstoffe aber sauerstoffärmer als ihre Komponenten sind, muß die zu ihrer Bildung nötige Kraft aus schon fertig vorhandener Dextrose durch Verbrennung derselben gewonnen werden. Freier Luftstickstoff kann von höheren Pflanzen nur im Ausnahmefalle direkt verwertet werden mit Hilfe einzelner Bakterien (Azobakter) und im Boden lebender niederer Organismen. Beim Fehlen derartiger Mikroorganismen im Kulturboden wird durch geeignete Impfung derselben ein Fortkommen der Pflanze begünstigt. Leguminosen assimilieren jedoch freien Luftstickstoff nur dann, wenn ihnen nicht genügende Mengen von Stickstoffverbindungen im Boden zugänglich sind.

Die verschiedenen, im großen ganzen die gleiche Düngkraft besitzenden salpetersauren Salze werden am besten von der Pflanze aufgenommen, verarbeitet und liefern ihr die größten Mengen an Stickstoff; in absteigender Reihe Natronsalpeter, Ammonsulfat, Guano. Kalksalpeter, künstlich auf elektrochemischem Wege aus der Luft gewonnen, stellt die Hauptsalpeterform der Ackerkrume dar. Die als Pflanzengifte bekannten salpetrigsauren Verbindungen unterliegen im natürlichen Boden außerordentlich rasch der Oxydation zu salpetersauren Salzen und wirken als solche. Von den für die Pflanzenernährung bedeutsamen Ammoniakverbindungen sind zu nennen: Ammonsulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Ammonnitrat $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, Ammoniumchlorid (Salmiak) NH_4Cl , phosphorsaures $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ und kohlen-saures Ammoniak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Das Haupthandelsprodukt ist technisches schwefelsaures Ammoniak. Als natürliches Vorkommen ist das bei Blitzschlägen durch Oxydation freien Luftstickstoffs auf elektrischem Wege entstandene Ammonnitrat zu erwähnen, das im Regenwasser absorbiert dem Boden zugeführt wird. Ammoncarbonat ist als Harnstoffumwandlungsprodukt im Stalldünger zu finden. Entgegen früherer Annahme kann der Ammoniakstickstoff von sämtlichen Pflanzen direkt ausgenutzt werden, doch bei sonst gleichen Bedingungen in geringerem Maße als der Salpeterstickstoff. Bei Oberflächendüngung erleiden Ammonsalzdünger durch Verdunsten Ammoniakverluste; in schweren trockenen Böden absorbieren wasserhaltige Silicate (Zeolithe) Ammoniak, und letzterer wird durch Bakterien in unlösliches Eiweiß verwandelt.

Von organischen für das Pflanzentum wichtigen Stickstoffverbindungen sind zu nennen: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Betain, Xanthin, Guanin, Leucin, Asparagin u. a. m. Die erstgenannten drei Stoffe sind bekanntlich Stickstoffverbindungen des Harns und Stalldüngers und können, soweit sie wasserlöslich sind, mit ähnlicher Wirkung wie die Ammoniaksalze direkt vom Pflanzenorganismus aufgenommen werden. Im Kulturboden wandeln sie sich durch bakteriellen Einfluß rasch in Ammoniak und Salpeter um.

Cyanverbindungen sind Pflanzengifte; sie müssen zur Verwertung für die Pflanze im Boden umgewandelt werden. Die praktisch wichtigste Cyanverbindung, der auf elektrochemischem Wege im großen darstellbare 18—20% N führende Kalkstickstoff (Calciumcyanamid CaCN_2), wird im Ackerboden durch Bakterien in Harnstoff, Kohlensäure und schließlich Ammoniak zersetzt; rascher und vollständiger in absorbierendem Lehm Boden, schwächer in Sand- und Moorboden. Die Wirkung des Kalkstickstoffs kommt nicht ganz der des Ammoniakstickstoffs gleich.

Eiweißstoffe können von der Pflanze erst nach ihrer Überführung in Ammoniak oder salpetersaure Salze aufgenommen werden.

7. Mineralische Pflanzennährstoffe.

Vageler, P., Die mineralischen Nährstoffe der Pflanzen. Leipzig 1909.

Versuche, die **J. E. Brackenbridge** mit organischen und anorganischen Düngemitteln anstellte, fielen zwar durchweg zugunsten der organischen Düngemittel aus, doch ist damit die Unentbehrlichkeit der mineralischen Pflanzennährstoffe nicht in Frage gestellt. Sie bilden einen konstituierenden Bestandteil der Pflanze, so der Schwefel und Phosphor als Bestandteil des Eiweißes; teils stehen sie in irgend einer Beziehung zur Stoffbildung, so Kalium bei Bildung der Kohlenhydrate. Der gesamte Mineralstoffgehalt (Aschengehalt) ist je nach Boden und Düngung 2 bis 16% der Trockensubstanz. Die Aufnahme der Mineralstoffe erfolgt in Form ihrer hochoxydierten Verbindungen so Phosphor und Schwefel als Salze ihrer Säuren.

Da alle Eiweißkörper 0,4—1,5% Schwefel enthalten, und eine Reihe Pflanzen ihn zu Stoffbildungen wie Senföl, Knoblauchöl bedürfen, ist die Funktion des Schwefels ohne weiteres erklärt. Der Schwefel ist in Form schwefelsaurer Alkali-, Ammoniak-, auch Magnesia- und Kalksalze meist im Boden vorhanden, seltener wird er ihm durch Düngung zugeführt. Die Pflanze verarbeitet den Schwefel reduktiv, also kraftverzehrend zu Eiweißstoffen, während er bei der Keimung wie im tierischen Körper aus fertig gebildeten vorhandenen organischen Schwefelverbindungen in Form schwefelsaurer Salze durch Oxydation abgespalten wird.

Von praktischer größerer Bedeutung für das Pflanzenleben ist der Phosphor, der ein konstituierender Bestandteil der Nukleoproteide des Zellkerns und steter Begleiter aller anderen Eiweißstoffe ist. Der Phosphorsäurebedarf der einzelnen Pflanzen ist verschieden: Lupinen enthalten bis 1,42% P_2O_5 , Winterroggen 0,85%. Die in Frage kommenden Düngesalze sind: die löslichen Alkali- und Ammoniaksalze der Orthophosphorsäure [K_3PO_4 , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$], die entsprechenden sauren Verbindungen, ein-, zwei- und dreibasisches Calcium- und Magnesiumphosphat [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$]. Die Löslichkeit der genannten phosphorsauren Salze der Erdalkalien nimmt mit der Basizität ab.

Die in jeder Pflanze vorhandene Kieselsäure steht in keiner Beziehung zum Pflanzenstoffwechsel; sie findet sich vorzugsweise in der Zellohale als freie Kieselsäure, so in den Stengeln und Spelzen der Getreidearten, der schützenden Baumrinde und bei gewissen Gräserarten (Schachtelhalm). Die kiesel-sauren Einlagen der Pflanzengewebe scheinen deren Schutz gegen Pilze und andere tierische Eindringlinge zu sein. Das Silicium wird als freie Kieselsäure oder wasserlösliches Silicat von der Pflanze aufgenommen. Der Wert des Nilschlammes soll allerdings auf seinem hohen Gehalt (12%) an löslicher Kieselsäure beruhen. Vgl. die genaue Analyse von W. Wicke im Journ. f. Landw. 1864, 161.

Man nimmt an, daß Chlorsalze, besonders Alkalichloride, in der Pflanze die Wandlungsfähigkeit abgelagerter Stärke dadurch beschleunigen, daß sie deren Verflüssigung günstig beeinflussen. Verschiedene Pflanzenarten sind ungleich dankbar für Alkalichloridzusätze; auch darf die Konzentration der angewandten Chlorsalzlösungen (bei 1% günstigster Wirkung) nicht zu hoch sein; für Pflanzenleben giftige Verbindungen sind Chlorcalcium und -magnesium. Am besten erfolgt die Chlorzuführung durch die als Hauptbestandteile der Staßfurter Kalisalze bekannten Alkalichloride, Chlorkalium und Chlornatrium.

Während Natrium als ein zwar nützlicher, aber entbehrlicher und von manchen Pflanzen verschmähter Nahrungsstoff anzusehen ist, findet ohne Kalium keine nennenswerte Entwicklung irgendeiner Pflanze statt. Besonders kalibedürftige Pflanzenarten sind Futterrüben mit 2,3—2,6%, Zuckerrüben mit 0,9—2,1%, Kartoffeln mit 2,4—3,7%, Getreide mit 0,5—1,5% K_2O -Gehalt. Durch Vegetationsversuche ist die größere Aufnahmefähigkeit der viel Kohlenhydrate erzeugenden Pflanzen für Kali erwiesen; ähnlich wie die Phosphorsäure beim Einweiß spielt das Kali bei der Produktion und Beförderung der Kohlehydrate im Pflanzenorganismus eine wichtige Rolle. Unter den anzuführenden Kaliverbindungen, wie salzsaures, schwefel-, salpeter- und phosphorsaures Kalium ist das Chlorkalium als Bestandteil der Staßfurter Düngesalze das praktisch wichtigste.

Calcium und Magnesium sind für den Pflanzenorganismus unentbehrlich. Ersteres hat die Aufgabe, die in der Pflanze vorhandenen organischen Säuren zu binden (Oxalsäure besonders); dem Magnesium mißt man eine besondere Rolle bei der Körnerbildung und im Chlorophyllkörper zu. Beide meist in genügender Menge im Boden vorhandenen Elementarstoffe können von der Pflanze direkt aufgenommen werden in Form ihrer salpetersauren, kohlen-sauren und monophosphorsauren Verbindungen; in anderer chemischer Bindung müssen sie erst durch Bodenkohlensäure und organische Säuren des Humus in lösliche der Pflanze zugängliche Verbindungen übergeführt werden. Die günstigste Düngungsform sind kohlen-saurer Kalk und Magnesia, da beide im Boden eine das Pflanzenwachstum besonders fördernde, günstige alkalische Reaktion hervorrufen. Während Getreidekörner zwischen 0,05—0,16% Kalk und 0,15—0,22% MgO enthalten, steigt dieser Gehalt für Erbsenstroh auf 1,82% CaO , für Zuckerrübenblätter auf 1,03% CaO und für Rotklee auf 2,46—2,35% CaO .

Als regelmäßiger, unentbehrlicher Naturstoff der grünen Pflanze findet sich in geringen Mengen Eisen (Spinat 0,033—0,039%, Kohl 0,017—0,038%). Eisen spielt bei der Chlorophyllbildung eine bisher ungeklärte Rolle; sein Fehlen hat ein Verkümmern der Chlorophyllkörner (Chlorose) zur Folge. Praktisch ist das Eisen bei der Düngung unwichtig, da alle Böden genügende Mengen von Eisen enthalten.

Zusammenfassend haben wir also als zwar entbehrliche, aber nützliche Pflanzennährmittel Chlor, Natrium und Kieselsäure, als unentbehrliche Stoffe Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen, Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure kennen gelernt; die drei letzten Stoffe werden von der Atmosphäre geliefert, die übrigen muß die Pflanze dem Boden entnehmen. Soweit der Nährstoffvorrat des Bodens für die Höchstproduktion einer Pflanzenart nicht ausreicht, muß durch Düngung nachgeholfen werden; praktisch kommen dafür in Frage: Stickstoff, Phosphorsäure, Kali und bisweilen Kalk.

Die als Düngemittel verwendeten chemischen Verbindungen entstammen dem Tierreich (Stalldünger), dem Pflanzenreich (Gründüngung) und dem Mineralreich (Salpeter, Kalisalze). Gewöhnlich unterscheidet man zwischen Naturdünger und Handelsdünger (Kunstdünger, Guano, Kalirohsalze).

Alkalisalze, Kali- und Kalkdüngung.

Kalisalze, Halogene.

8. Kalisalzliteratur. Statistik des Kalisalz- und Düngemittelverbrauches.

Maecker, M., Die Kalidüngung in ihrem Werte für die Erhöhung und Verbilligung der landwirtschaftlichen Produktion. Berlin 1892. — Schultz-Lupitz, Die Kalidüngung. Berlin 1890. — Krische, P., Die Verwertung des Kalis in Industrie und Landwirtschaft. Halle 1908. — Kubierschky, K., Die Deutsche Kaliindustrie. Halle 1906. — Erdmann, E., Die Chemie und Industrie der Kalisalze. Berlin 1907. — Tietjens, L., und H. Römer, Laboratoriumsbuch

für die Kaliindustrie. Laboratoriumsbücher für die chemischen und verwandten Industrien, Bd. 12. Halle 1911. — Michels, W., und C. Przibylla, Die Kalirohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig 1915. — Riemann, C., Die deutschen Salzlagerstätten, ihr Vorkommen, ihre Entstehung und die Verwertung ihrer Produkte in Industrie und Landwirtschaft. Leipzig und Berlin 1913. — Pick, S., und M. Bottler, Die Alkalien. Fabrikation der Soda, Pottasche, des Salzes, Salpeters, Wasserglases usw., deren Anwendung und Prüfung. Wien und Leipzig 1921. — Lunge - Berl., Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Herausgegeben von W. Berl. Berlin 1921. — Pick - Bottler, Die Alkalien, Darstellung der Fabrikation der gebräuchlichsten Kalium- und Natriumverbindungen. Wien und Leipzig 1922.

Über die Entwicklung der anorganischen Großindustrie in den Jahren 1919—1921 siehe **B. Waeser in Chem.-Ztg. 1922, 229 ff.**, während des Weltkrieges s. **ebd. 1920, 625 ff.**

Über die Geschichte der wichtigsten Kaliverbindungen berichtet **P. Krische in Kali 1909, 5.**

Die deutschen Kalisalze und ihre weltwirtschaftliche Bedeutung bespricht **H. Großmann in Ernähr. d. Pflanze 11, 41.)**

Über die industrielle Verwertung der Kalisalze (des Carnallits und des Sylvinit [Hartsalz]) gibt ein eingehendes Referat über einen Vortrag Aufschluß, den **Kubierschky** am III. Deutschen Kalitag im Jahre 1907 hielt. Besonders auf die Tabelle in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1053** sei verwiesen.

Siehe auch die Arbeit von **Kubierschky** über die Entwicklung der deutschen Kaliindustrie in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 413.**

Über die Bedeutung der deutschen Kaliindustrie schreibt **Badermann in Chem.-Ztg. 1922, 1122.**

Über die Nutzbarmachung der kaliumhaltigen Gesteine für die Landwirtschaft siehe **F. Marre, Rev. chim. pure ete appl. 16, 193.**

Abhandlungen verschiedener Autoren theoretischen und praktischen Inhaltes aus dem Gebiete der Kaliindustrie finden sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 405 ff.**

Deutschl. Carnallit (9—12% K_2O) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: —; A.: 2 339 dz.
 Deutschl. Rohsalze (12—15% K_2O) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: —; A.: 4 769 148 dz.
 Deutschl. Kalisalze (15—20% K_2O) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: —; A.: 66 934 dz.
 Deutschl. Düngesalze (38% K_2O) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: —; A.: 2 337 139 dz.
 Deutschl. Abraumsalze $\frac{1}{2}$ 1914 E.: —; A.: 94 862 dz.

Gesamtförderung an Kalisalzen in den Jahren 1900—1920.

Im Jahre	Carnallit dz	Bergkieserit dz	Schönit, Kainit, Hartsalz dz	Sylvinit dz	Zusammen dz	Zahl der produzierenden Werke
1900	16 978 032	20 474	11 893 941	1 477 911	30 370 358	15
1905	22 397 099	27 308	24 055 361	2 306 216	48 785 984	35
1910	35 828 853		45 778 932		81 607 785	72
1913	53 023 505		63 051 600		116 075 105	125
1914	36 507 506		45 207 610		81 715 116	149
1915	30 111 099		36 683 661		68 794 760	149
1916	37 952 024		48 476 848		86 428 872	148
1917	37 673 712		51 713 671		89 387 383	147
1918	41 778 121 ¹⁾		52 604 306		94 382 507	147
1919	33 366 793		44 353 570		77 720 363	147

Kalisalzverbrauch in Landwirtschaft und Industrie in den Jahren 1900—1919 in Doppelzentner.

Jahr	Deutschland		Summe	Ausland		Summe	Gesamtsumme
	Landwirt	Industrie		Landwirt	Industrie		
1900	8 334 722	954 544	9 289 266	5 599 250	498 536	6 097 786	15 387 052
1905	14 365 406	997 143	15 362 549	10 392 586	581 784	10 974 370	26 336 919
1910	22 198 736	1 244 676	23 443 412	18 190 072	642 193	18 832 265	42 275 677
1914	25 236 176	1 147 198	26 383 374	13 095 542	506 640	13 604 182	39 987 556
1915	24 633 098	993 657	25 626 757	4 139 764	144 193	4 283 957	29 910 712
1916	30 461 954	939 054	31 400 908	6 210 105	148 592	6 358 697	37 559 605
1917	39 110 717	796 497	39 907 214	5 955 920	125 438	6 081 358	45 988 572
1918	40 078 573	803 084	40 881 657	7 357 049	104 565	7 461 614	48 343 271
1919	33 542 167	610 718	34 152 885	7 262 254	135 902	7 398 156	41 551 041

Auf 1000 Einwohner kamen in Deutschland 1912 8220,8 kg Kali.

¹⁾ Ohne elsässische Werke im 2. Sem. 1918.

Kaliverbrauch in der Landwirtschaft der wichtigsten Länder auf 1 qkm (100 ha) Anbaufläche in kg Reinkali (K₂O).

Land	Anbaufläche in qkm	1900	1905	1910	1914	1919
Deutschland	350 554	334,4	576,5	1025,1	1379,6	1736,6
Österreich	183 630	15,8	40,4	82,6	115,9	4,2
Ungarn	218 418	0,6	2,7	7,7	13,4	—
Rußland	2 083 324	1,2	2,0	11,3	7,4	—
Schweiz	22 996	45,9	59,4	124,2	175,4	137,5
Holland	21 735	350,3	854,3	1449,3	1931,9	1412,1
Belgien	19 480	191,3	495,4	476,6	532,4	5,9
Italien	222 739	8,5	14,3	34,7	19,9	—
Frankreich	368 346	24,9	33,9	69,1	52,6	—
Spanien	217 029	11,0	14,5	33,4	14,7	1,7
Portugal	50 371	0,9	5,7	17,3	8,2	—
England	109 968	58,7	127,7	145,1	54,7	34,0
Schottland	19 511	228,7	361,9	374,7	193,9	43,7
Irland	69 835	27,8	75,5	130,1	26,3	39,2
Norwegen	13 800	50,1	170,6	308,0	347,2	835,8
Schweden	49 972	234,9	412,4	476,5	485,2	452,6
Dänemark	29 501	66,3	152,1	171,2	253,1	774,8
Finnland	28 996	34,3	38,4	88,0	21,4	95,7
Verein. Staaten v. N.-Am.	1 936 160	38,8	65,0	146,0	78,8	35,3

Absatz, Preis und Lieferungsbedingungen der Kalidüngesalze durch die Syndikatswerke regelt das deutsche Kaligesetz.

Die deutsche Landwirtschaft verbrauchte in den letzten Jahren vor dem Kriege (z. B. Mai 1913 bis April 1914) in 1000 t: 557 K₂O, 210 N und 630 P₂O₅. Während des Krieges blieb nur die Kalisalmenge erhalten oder erfuhr sogar noch eine Steigerung, da das Kali bekanntlich zu unseren wichtigsten Rohstoffen gehört und die Ausfuhr unterbunden war. Dagegen wies die Stickstoffzuweisung große Fehlbeträge auf (1917/18: 92 000 t, 1918/19: 115 000 t, 1919/20: 158 000 t) und die Phosphorgaben mußten aufs äußerste eingeschränkt werden, nämlich 1917/18 auf 325 000 t, 1918/19 auf 230 000 t und 1919/20 auf 147 000 t. Dies wird auch verständlich, wenn man erwägt, daß Deutschland aus seinen geringen Vorkommen überdies recht minderwertiger Nahe- und Harzphosphorite 1918 nur 3000 t, 1919 die doppelte Menge P₂O₅ gewann, während der wirkliche Bedarf des Reiches auf 1 Mill. t geschätzt werden kann. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1920, 410.) Vgl. **Braun und Dade, ebd. 1918, 859.**

Deutschland verbrauchte 1911 in Tonnen: Knochenmehl 72 750, Guano 37 480, Superphosphat und Mischdünger 1 449 600, Thomasmehl 1 604 940, Chilesalpeter 527 250, Ammonsulfat 320 050, Kalkstickstoff, Blutmehl, Hornmehl usw. 70 000, Kalisalze 2 533 200, im Gesamtwert von 472,5 Millionen Mark. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 222.)

In Deutschland produzierten 1913 die bayrischen Stickstoffwerke 15 000 und die Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger Westerregeln 45 000 t 20proz. Kalkstickstoff gegenüber einer Weltproduktion von 260 000 t. (*Chem.-Ztg.* 37, 305.)

Deutschland produzierte 1871 5000, 1912 492 000 t Ammonsulfat gegenüber einer Weltproduktion von nur 1 331 000 t. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 722.)

Der Weltbedarf an Stickstoffdünger betrug 1913 6 Mill. dz Phosphorsäure 22 Mill. dz und Kali 8 Mill. dz. Es ist fraglich, ob die Absatzmöglichkeit für Kali und Stickstoff, die in genügenden Mengen vorhanden sind, in Zukunft soweit erhöht werden kann, um mit dem Phosphorsäureverbrauch gleichen Schritt zu halten. (**P. Krische, Kali 7, 121.**)

9. Düngewirkung der Kali- und Natronsalze.

Für die deutsche Landwirtschaft kommen als Düngesalze hauptsächlich in Frage: Kainit, Sylvinit, Hartsalz, Carnallit und 40% Kalidüngesalz; Kainit mit 12—15% K₂O, Carnallit mit 9—12% K₂O. Eine neue Phase in der Kalisalzdüngung setzte im Jahre 1898 mit der Einführung des 40proz. Kalidüngesalzes ein, das in seiner Wirkung von **Schneidewind** und **P. Wagner** genau studiert wurde, worüber **P. Krische** in **Kali 6, 289** berichtet.

Für das Ausland, das, wenigstens vor dem Kriege, völlig auf die deutsche Kaliausfuhr angewiesen war, sind die Hauptkaliquellen: Feldspatgesteine, gewisse Hochöfen-, Zement- und Schieferdestillationsprozesse, dann auch in steigendem Maße die Algen der ausgedehnten amerikanischen Küsten [22 ff.].

Die Aufarbeitung einer Spezialsole des Sealules-Lake auf Kali, Borax und andere wertvolle Bestandteile ist in **A. P. 1 415 203—206** beschrieben.

Über die neuzeitliche Entwicklung der amerikanischen Kaliindustrie und der Industrie der Natriumverbindungen siehe **B. Simmersbach, Chem.-Ztg. 1922, 737.**

Kalidüngung wird prozentisch in besseren Böden wegen ihrer geringeren Lösefähigkeit weniger ausgenützt als in leichteren Böden. Der Kalibedarf einzelner Gewächse ist ein sehr verschiedener. Das größte Aneignungsvermögen für Bodenkali hat die Zuckerrübe, Kartoffel und Weizen beziehen halb soviel, Gerste etwa $\frac{1}{3}$ des Bodenkalis. Von Bodenfrüchten sind am kalibedürftigsten Kartoffel und Futterrübe, von Halmfrüchten Sommergerste und Weizen. Wird Stalldünger verwendet, so ist Kalidüngung überflüssig.

Über die Erfolge der Kalidüngung auf schwerem Boden siehe **Ernähr. d. Pflanze 11, 102.**

Über die frostschtützende Wirkung der Kalisalze, besonders des Kaliumchlorides insofern, als durch die Kopfdüngung die Feuchtigkeit nach oben gezogen wird, so daß dem Eindringen des Frostes ein erheblich höherer Widerstand entgegengesetzt wird, siehe **Großmann, Ernähr. d. Pflanze 1910, 101.** Es sei übrigens erwähnt, daß bei zu starken Kalimengen Verkrustung eintritt, wodurch der obere Boden austrocknet und die Frosteinwirkung dann stärker einsetzt als wenn gar kein Kali vorhanden wäre.

Kalidüngung erhöht das Tausendkorngewicht und vermindert den Spelz der Unterkörner bei Hafer, verbessert Wiesen durch Vertilgung wertloser Gräser und Begünstigung der Leguminosen, verbessert wesentlich die Qualität des Obstes und wirkt nicht nur in der Volldüngung, sondern auch spezifisch beim Tabak durch Kalianreicherung und damit Verbesserung des Brandes, bei Braugerste durch Verbesserung des Verhältnisses von Stickstoff zu Stärke, bei Hülsenfrüchten des Verhältnisses von Korn zu Stroh und bei Zuckerrüben durch Erhöhung des Zuckergehaltes. (**P. Krische, Kali 8, 353.**)

Das Kaliumchlorid ist dem Kaliumsulfat als Düngemittel darum vorzuziehen, weil es etwas mehr K_2O enthält, frei von Magnesiumsalzen ist und sich daher leichter transportieren läßt und einen Gehalt an Kochsalz hat, so daß unlösliche Kaliumsalze im Boden leichter löslich werden. Überdies wirkt die dem Boden mit dem Sulfat zugeführte Schwefelsäure besonders in kalkarmen Böden direkt schädlich, besonders wenn es nach der Saat aufgestreut wird. (**Zentr.-Bl. 1920, I, 187.**)

Die Handelsmarken Kainit, Hartsalz, Carnallit und Sylvinit enthalten neben Chlorkalium noch Magnesiumsulfat (-chlorid) und Steinsalz. Der Einfluß dieser Nebensalze auf den Boden und das Wachstum der verschiedenen Pflanzen ist verschieden: Rüben und Getreidearten vertragen die im Kainit und 40 proz. Kalidünger enthaltenen Chlornatriumsalze gut, während die Kartoffel gegen größere Kochsalzmengen sehr empfindlich ist.

Über die Bedeutung des Natriums für die Pflanze und die sog. Kochsalzdüngung, die teils günstige, und teils schädliche Wirkung des Natriumions, das als eine Art Füllmasse bei der Ernährung der Pflanze auftritt und ihren Aschehunger stillt, siehe **E. Blank, Fühlings Landw. Ztg. 65, 441.**

Nach **W. J. V. Osterhout, Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik 1908, 121,** bildet das Natrium einen hervorragenden Schutzstoff für Pflanzen dadurch, daß es die giftige Wirkung mancher Salze paralyisiert, und in der Tat erhielten **F. Strohm** und **O. Fallada** günstige Resultate als sie Zuckerrübendüngungsversuche mit einem Gemisch von Ammoniumsulfat und Kochsalz ausführten.

Bezüglich der Wirkungsweise des Natriums, das dem Boden als Kochsalz beigegeben wird, steht nur so viel fest, daß es kalilösend wirkt und daher für solche Böden Bedeutung hat, die viel unzersetzbare kalireiche Gesteinstrümmen enthalten. In allen anderen Fällen, besonders aber bei kaliarmen Böden, ist vor der Anwendung der Kochsalzdüngung zu warnen. (**E. Lintner, Ernähr. d. Pflanze 11, 32.**)

Nach **B. Schulze** vermag jedoch das Natron als Pflanzenbaustoff das Kali bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen, wobei seine Düngewirkung sogar länger andauert, da es nur langsam vom Boden absorbiert wird. Übrigens entstehen Natronsalze schon durch Umsetzung der Natronzeolithe durch den dem Boden zugeführten Kalidünger, während umgekehrt Natron die Kalizeolithe kaum zu ersetzen vermag. Jedenfalls ist die Düngewirkung des Kochsalzes nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. (**Landw. Vers. Stat. 79/80, 431 und 86, 323.**)

Über die Verminderung des Pflanzenwachstums unter dem Einflusse auch geringer Mengen von Natriumsulfat berichtet **E. Haselhoff** in **Landw. Jahrbücher 44, 641.**

10. Entstehung der Kalisalzlagerstätten. Kaliquellen.

Eine erschöpfende Darstellung der Entstehung der Kalisalzlagerstätten brachte **E. Erdmann** gelegentlich seines Vortrages auf dem IV. deutschen Kalitag zu Nordhausen; Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1685.**

Als Kalidünger kommen seit dem Jahre 1861 ausschließlich deutsche Staßfurter Kalisalze in Frage. In Staßfurt wurden 1843—1856 bei der Suche nach Steinsalz die ersten größeren Kalilager entdeckt, Vorkommen bei Magdeburg, Halberstadt, Anhalt, in Thüringen, Braunschweig, Hannover und neuerdings im französischen Elsaß wurden später erschlossen. Die Staßfurter an 1000 m mächtigen Kalisalzlager sind nach der „Barren“theorie während Jahrtausende abgelagerte Sedimente in Meeresbecken, die, durch eine Barre vom großen Meer abgesperrt,

keinen oder nur schwachen Zufluß hatten, wodurch zwischen Meer und Becken nur ein schwacher Salzlösungsaustausch stattfinden konnte. Unter Voraussetzung eines heißen, die Verdampfung steigernden Wüstenklimas mußte die im abgeschlossenen Becken befindliche Salzlösung ständig konzentrierter werden; die nach unten wirkende Mutterlauge schied der Reihe nach die schwerlöslichsten Verbindungen, Anhydrit (CaSO_4) und Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ab („Anhydritregion“), darauf Steinsalz NaCl mit Polyhalitschnüren $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ („Polyhalitregion“). Schließlich schieden sich aus den konzentrierten Mutterlauge Steinsalz mit Kieserit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ („Kieseritregion“) und zuletzt die 25—50 m mächtige Carnallitlage $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ („Carnallitregion“) aus. Durch Auswaschen und Umsetzen mit anderen Sulfaten bildeten sich im Lauf der Zeit andere wichtige Kalisalze: so das Hartsalz $\text{KCl} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Sylvinit $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, Schönit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Polyhalit $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Douglasit $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und spärlich Borazit $6 \text{MgO} \cdot 8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$. Durch überlagerte Tonschichten wurden diese „älteren“ Lagen gegen lösendes Regen- und Flutwasser geschützt. Teile dieses primären Salzlagers, durch irgendwelche Naturereignisse (Gebirgsdruck, Eruptionen) zerklüftet und durch einbrechendes Wasser gelöst, setzten sich als „jüngeres“ Steinsalz mit Sylvinit, Hartsalz, Anhydrit zum Teil in verschlungenen Schichten über der primären Schicht ab und wurden zuletzt von Buntsandsteinschichten überlagert.

Außer den natürlichen Kalisalzvorkommen in den Salzablagerungsstätten stehen als Quellen für Kali noch zur Verfügung: das Salz gewisser Seen, das Mineral Alunit und andere Gesteine, der Flugstaub der Zementfabriken und Hochöfen, ferner Abfälle der Zuckerraffinerien und Wollwäschereien schließlich Seetang und Holzasche.

In Chile werden nach einer Notiz in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, III, 164 große Mengen von Kali aus dem Chilesalpeter gewonnen, und man nimmt an, daß es in Zukunft möglich sein wird, jährlich eine Ausbeute von 720 000 t K_2O liefern zu können.

Über die Kaligewinnung aus Hochofenstaub, Wollwaschwässern und Kelp siehe die Referate im *Zentr.-Bl.* 1919, II, 493.

Die Zusammensetzung eines leichten kaliarmen Flugstaubes aus einem gewöhnlichen Hochofen ohne Reinigung der Gase ist etwa (in Prozenten): 10 K_2SO_4 ; 1,6 KCl ; 1,14 NaCl ; 1,18 CaCl_2 (also in H_2O löslich 13,93%); 26,5 SiO_2 ; 37,5 Fe_2O_3 und Al_2O_3 ; 9,7 CaO ; 1,98 MgO ; 0,7 PbO ; 2,3 ZnO ; 4,8 K_2O ; 0,5 Na_2O ; 1,98 CO_2 . Schwerer Staub, der im Mittel etwa 17% Kaliumsulfat enthält, ist unmittelbar als Düngemittel anwendbar. Zur Anreicherung von 13 auf etwa 32% Kaliumchlorid arbeitet man mit Vorteil nach dem Verfahren des *E. P.* 112 338/1917.

Auch Gichtgasstaub eignet sich wegen seines Gehaltes von 4—5% Pottasche besonders zur Hafer- und Gerstendüngung, doch muß die Ausstreuung 1—2 Monate vor der Saat erfolgen, um die in dem Staub enthaltenen Rhodanverbindungen zu zerstören. (*Colomb-Pradel, Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw.* 48, 65.)

11. Gewinnung der wichtigsten Kalisalze, allgemein.

Die bergmännische Gewinnung der Kalisalze geschieht durch Schießarbeit mit Nitratsprengpulvern; die entstandenen Hohlräume werden mit Sand und Schutt ausgefüllt. Die geförderten Salze, namentlich Kainit, Sylvinit und Hartsalz, zum Teil auch Carnallit und Bergkieserit werden als „Rohsalze“ direkt verkauft. Ärmere Rohsalze werden in den „Chlorkaliumfabriken“ auf konzentrierte Kalisalze wie Kaliumchlorid, -sulfat, Kaliummagnesiumsulfat, und Nebenprodukte wie Bittersalz, Glaubersalz, Magnesia, Brom und Borsäure verarbeitet.

Die unter den Kalisalzen wichtigste Verbindung, das 90—99proz. Chlorkalium, wird durch Umkrystallisieren von Carnallit, Sylvinit und Hartsalz gewonnen. Der meist durch Eisenoxyd rötlich gefärbte, mit durchschnittlich 2% Anhydrit, 12—15% Kieserit und 25% Steinsalz durchwachsene, 13—16% KCl führende Carnallit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, wird grob gemahlen und mit einer aus dem Betrieb stammenden 10—20% MgCl_2 enthaltenden, an NaCl kalt gesättigten Lauge („Rohlauge“) in gußeisernen, 12 cbm fassenden Kesseln bei Siedehitze (125°C) ausgezogen. Beim Erkalten krystallisieren 65—75% des vorhandenen Chlorkaliums mit wenig Steinsalz verunreinigt aus. Ungelöst bleiben Kieserit, Steinsalz. Das feuchte Salz wird auf Darren mit Dampf getrocknet und kommt so mit 80—98% Chlorkalium = 48,4—61,5% Kali (K_2O) technisch und chemisch rein in den Handel.

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation enthalten noch 4,5% KCl ; aus dieser in „Vakuumverdampfungsapparaten“ eingeeengten Lösung scheidet sich zunächst „Bühnensalz“, ein Gemisch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat, aus, schließlich bei weiterem Eindampfen künstlicher Carnallit; in der Endlauge bleiben Magnesiumchlorid und 1,4% KCl . Der künstliche Carnallit wird wie oben beschrieben zum Auslaugen des Magnesiumchlorids mehrmals mit Wasser gedeckt, getrocknet und liefert technisch reine Ware von 98—99% KCl mit $\frac{1}{2}$ % Kochsalz. Der in den Lösekesseln zurückbleibende, aus Steinsalz und Kieserit bestehende Rückstand wird mit Wasser durchgeschlämmt, wobei sich Kochsalz löst, während der körnige Kieserit unter Aufnahme von Wasser in Formen zu Blockkieserit mit 55—60% MgSO_4 -Gehalt erstarrt. Über die Abscheidung von Kieserit aus einem in Flüssigkeit suspendiertem Gemisch von Kaliumchlorid und Kieserit siehe *D. R. P.* 326 156.

Aus den etwa 0,2% Brom enthaltenden Endlauge wird durch Einleiten von Chlorgas oder auf elektrolytischem Wege Brom gewonnen, „Elektrolyt-Brom“ zeichnet sich durch große Rein-

heit aus. Das Chlormagnesium kommt zum Teil geschmolzen in den Handel und dient zur Darstellung anderer Magnesiumpräparate, der größte Teil geht jedoch verloren.

Bei der Verarbeitung von Hartsalz und Sylvinit handelt es sich um die Trennung von Chlorkalium und -natrium. Das fein gemahlene Rohsalz wird in dünnen Chlornatriumlauge unter Dampferhitzung gelöst, wobei KCl in Lösung geht; die Endlauge enthalten noch 3—5% KCl. Durch verbesserte Arbeitsmethoden werden heute Ausbeuten von 85—92% des im Hartsalz enthaltenen Chlorkaliums erreicht.

Eine Vorrichtung zum Zersetzen und Lösen von Kalisalzen in ununterbrochenem Arbeitsgange ist z. B. in **D. R. P. Anm. F. 36 606, Kl. 12 1** beschrieben.

Die schwefelsaure Kalimagnesia kommt in der Natur als fertige Verbindung Schönit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$ mit Steinsalz verwachsen vor. Seltener finden sich wasserärmere Doppelsulfate wie Leonit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4 H_2O$, Langbeinit $K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$. Als Rohsalz zur Darstellung obiger Doppelsulfate kommt der wie alle Kalimineralien mit Steinsalz durchsetzte Kainit $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3 H_2O$, ferner der Sylvinit $KCl \cdot NaCl$ und Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ in Betracht. Das ältere Verfahren der heißen Lösung des Kainits mit folgender Krystallisation ergab bei umständlicher Aufarbeitung unbefriedigende Ausbeuten. Heute wird das Doppelsulfat durch Umsetzen einer kaltgesättigten Magnesiumsulfatlösung (Kieserit, Bittersalz) mit 98% feinkörnigem Chlorkalium dargestellt. Die feinkrystallinisch ausfallende Kalimagnesia wird abgenutzt, getrocknet und als kalzinierte schwefelsaure Kalimagnesia mit mindestens 48—52% K_2SO_4 und höchstens 2,5% Chlor verkauft.

Kaliumsulfat wird nicht mehr aus Chlorkalium und Schwefelsäure, sondern größtenteils aus schwefelsaurer Kalimagnesia hergestellt. Zu seiner Gewinnung wird die Kalimagnesia unter Dampfheizung in Wasser gelöst, die Lösung fast bis zur Sättigung mit Chlorkali versetzt und das ausfallende schwefelsaure Kali getrocknet. Das geringerwertige Kaliumsulfat von 90% $K_2SO_4 = 48,6\% K_2O$ und bis 2,5% Cl_2 wird ausschließlich in der Landwirtschaft, das höherprozentige Salz mit 96% $K_2SO_4 = 51,8\% K_2O$ und 1,0% Cl_2 auch in der chemischen Industrie gemahlen oder calciniert verbraucht.

Kalidüngesalze mit 15—37,8% Kaligehalt (K_2O) werden durch Calcinieren des Klärschlammes der Chlorkalifabriken, auch durch Mischen von Rohsalzen (Hartsalz, Sylvinit) mit der einen Gehalt von 20—30% K_2O entsprechenden Menge Kaliumchlorid hergestellt.

Die Magnesiumsalze sind demnach insofern günstige Bestandteile der Kalirohsalze, als der Kieserit (Magnesiumsulfat) dazu dient, Kaliumchlorid in Kaliumsulfat umzusetzen und so aus Kainit und Carnallit schwefelsaures Kaliummagnesium zu gewinnen, ihre Anwesenheit ist jedoch andererseits ungünstig, da sie bei der genannten Reaktion nur als Reaktionsvermittler dienen, selbst nicht verbraucht werden und wegen der ungeheuren Anfallmengen unbenutzt in die Flußläufe entlassen werden müssen, da die Düngesalze kein Magnesium enthalten dürfen. (**Immenhof, Landw. Vers. Stat. 95, 115.**)

12. Carnallitaufarbeitung: Kalium-(Magnesium-)chloridextraktion.

Über die Kaliumchloridgewinnung durch Verwendung von Calciumchloridlösung oder Kalienlange statt des reinen Wassers beim Auflösen der Carnallitrohsalze siehe **D. R. P. 18 845**. Vgl. **D. R. P. 12 498**: Verwendung der Schönit- oder Kaliumsulfatfabrikationslauge zu demselben Zweck.

Die Verarbeitung des rohen Carnallits durch dessen Laugung mit Magnesiumsulfatlösung zwischen 65 und 105° zwecks Verhinderung der Bildung von schwerlöslichem Kaliummagnesiumsulfat ist in **D. R. P. 129 864** beschrieben.

Zur Herstellung konzentrierter Kalisalze rührt man carnallitreiche Rohsalze mit heißem Wasser oder calciumchloridhaltiger Lauge an und trennt das ungelöste Lösesalz von den rohkristallinen Beimengungen (Kochsalz, Magnesiumsulfat) mechanisch in einem Siebssystem. (**D. R. P. Anm. C. 18 393, Kl. 12 1.**)

Zur Entfernung von Magnesiumchlorid aus Kaliorhlösungen versetzt man diese mit Carnallit, hält die Temperatur der filtrierten Rohsalzlösung während der Abscheidung des Kaliumchlorides auf dem ursprünglichen Stand, filtriert dann vom Kaliumchlorid und dampft das Filtrat zur Abscheidung des Carnallits lediglich unter Ausnutzung der Eigenwärme der Lauge ein. (**D. R. P. 214 948.**)

Die Kaliumchloridgewinnung aus Carnallit ohne Krystallisation beschreiben **H. Precht** und **M. Krüger** in **Kali 1921, 69**.

Bei der Gewinnung von Chlorkali, bringt man ohne vorherige Klärung der Lauge, die nur von groben Verunreinigungen befreite schlammige Rohsalzlösung zur Krystallisation und beseitigt den feinen, auf den Krystallen ausgeschiedenen Schlamm durch starke Bewegung und intensive Behandlung des Gemisches mit oder ohne Zuhilfenahme von einzublasender Luft mit Endlange, die das Chlorkalium nicht zu lösen vermag, sondern nur den aufgewirbelten Schlamm mit sich fortführt. (**D. R. P. 283 182.**)

Nach **D. R. P. 18 226** sollte man das Rohsalz zwecks Extraktion von Calcium- und Magnesiumchlorid mit Amylalkohol behandeln und den Rückstand bestehend aus Kalium- und Natriumchlorid zur Extraktion des ersteren mit unzureichenden Wassermengen behandeln. Der Amylalkohollösung sollten die Salze durch Behandlung mit Wasser entzogen und der Amylalkohol so wieder der Verwendung zugeführt werden.

Zur Beseitigung des Magnesiumchlorides in fester Form behandelt man die Kalisalze in drei kontinuierlich arbeitenden Gegenstromapparaten in drei hintereinander verlaufenden kombinierten Kreisprozessen mit Alkohol. Im ersten Kreisprozeß wird das Rohsalz dem immer wieder rückgewinnbaren kaltem oder warmem Alkohol entgegengeführt, während im zweiten Kreisprozeß eine Chlormagnesiumlauge von solcher Konzentration dem Rest des Kalisalzes zuströmt, daß sie keine Salze löst, aber doch so viel Wasser zuführt, daß die Bildung von Krystallalkohol vermieden und jene von krystallwasserhaltigem Magnesiumchlorid ermöglicht wird. Im dritten Kreislauf wird schließlich durch eine stets wiederkehrende Löselauge das Chlorkalium herausgelöst. Dieser Auslaugprozeß wird dadurch technisch möglich, daß die Bildung von Krystallalkohol vermieden und dadurch die Spritverluste auf ein Minimum herabgesetzt werden. (D. R. P. 260 141.) Nach Beseitigung des in Kalisalzen vorhandenen festen Chlormagnesiums mittels Alkohols, erhitzt man den nach dem Auslaugen verbleibenden Kalisalzzest, um den nachfolgenden Chlorkaliumlöseprozeß durch Zuführen der mitgebrachten Wärme zu erleichtern. (D. R. P. 273 890.)

Zur Gewinnung von Kalisalzen mahlt man Rohcarnallit mit so wenig Wasser, daß zugleich mit dem Krystallwasser fester Magnesiumzement entsteht, mischt den Krystallbrei mit gebrannter und gemahlener Magnesia, wodurch er zuerst dünnflüssiger wird und dann abzubinden beginnt. Nun setzt man Schlacke, Sägemehl, Sand oder Häcksel zu, zerschlägt die in 24 Stunden erhärtete Masse und laugt sie mit heißer Kochsalzlösung aus, in der sich das Kalisalz löst, arbeitet die Lösung wie üblich auf und verwendet den Rückstand als Bergeversatz. (D. R. P. 284 936.)

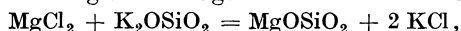
Zur Gewinnung von Kaliumchlorid aus Carnallit auf kaltem Wege entfernt man einen Teil der in einem Löseapparat gewonnenen Kaliumchloridemulsion an einem derart zwischen der Carnalliteintragsstelle und der Eintrittsstelle der gegenströmenden Zersetzungs-laugen gelegenen Punkte aus dem Apparat, daß die Mutterlauge noch dünn genug ist, um eine Abscheidung des mit dem Kaliumchlorid gemischten Kieserits durch die Ausnützung der verschiedenen Säuren zu ermöglichen. (D. R. P. 316 215.)

Zur Abscheidung des Kaliumchlorides entzieht man carnallitischen hartsalz- oder sylvinhaltigen Mischsalzen mit kaltem Wasser das gesamte Kaliumchlorid des Carnallits und extrahiert dann erst den Rückstand heiß, um die so erhaltene schnellgekühlte Rohlösung des Kaliumchlorides in den Lösebetrieb zu leiten. (D. R. P. 337 209.)

13. Carnallitaufarbeitung (KCl-Gewinnung) auf dem Schmelzwege.

Deutschl. Kaliumchlorid $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 296; A.: 1593 479 dz.

Zur Trennung von Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid stellt man durch Schmelzen des Rohcarnallits mit Feldspat oder Granit Doppelsilikate von Tonerde, Kali und Magnesia her, läßt die schlackenähnliche Schmelze in Wasser laufen, filtriert die Kaliumsilikatlösung vom unlöslichen Magnesiumsilikat und verrührt sie mit Kaliendlauge, wobei sich die Kieselsäure mit dem Kalk und der Magnesia der Endlaugen vereinigt und deren Chlor an das Kali tritt



so daß man schließlich reine Kaliumchloridlösung erhält. (D. R. P. 43 922.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Kaliumchlorid durch Erhitzen von Carnallit auf 167°, fraktioniertes Abkühlen zwecks Abtrennung des Magnesiumchlorids und Umkrystallisieren des Chlorkaliums ist in D. R. P. 91 906 beschrieben. Nach dem Zusatzpatent verdampft man aus der Schmelze so lange Wasser, bis sie 2—9 Moleküle Wasser enthält, und vermag so unter den in der Schrift näher beschriebenen Bedingungen das Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid getrennt aus dem Carnallit abzuscheiden. (D. R. P. 99 957.)

Ein Verfahren der Carnallitreinigung beruht darauf, daß man das Mineral mit je nach der Temperatur wechselnden Mengen von Chlormagnesiumhexahydrat mischt und nun bis zu einer Temperatur erhitzt (etwa 155°), bei der sich der Carnallit bzw. das aus ihm gebildete Kaliumchlorid in dem Hexahydrat löst. Man kühlt dann auf 116° ab, wobei sich der gelöste Carnallit bis auf etwa 1% ausscheidet und von der Hexahydratschmelze, die weiterverwendet werden kann, getrennt wird. Beim Arbeiten bei 167° scheidet sich nicht Carnallit sondern direkt Kaliumchlorid aus. (D. R. P. 92 812.) Nach dem Zusatzpatent kann man auch wasserärmere natürliche oder künstliche Kaliumverbindungen, insbesondere des Kainits, bzw. die Schmelzen, die das Chlorkalium gelöst enthalten, in der beschriebenen Weise reinigen. (D. R. P. 109 101.) Das Verfahren des Hauptpatentes ist auch für Kaliumchlorid anwendbar. Man verschmilzt z. B. Carnallit mit zur Lösung des gesamten Kaliumchlorides genügenden Mengen von Chlormagnesiumhexahydrat, filtriert vom Ungelösten und arbeitet wie beschrieben auf. Ebenso kann Sylvin und Kainit vom Kaliumchlorid befreit werden. Das Verfahren kann auch im Sinne der Gleichung



zur Abscheidung von an Schwefelsäure gebundenem Kalium dienen. (D. R. P. 98 344.)

Ein Verfahren zur Verarbeitung von Carnallit ist dadurch gekennzeichnet, daß das in ihm enthaltene krystallwasserhaltige Magnesiumchlorid ohne vorherige Lösung durch heiße Luft oder Dampf unter Bildung von Magnesiumoxyd und Salzsäure bzw. Chlor zersetzt wird.

Bei dieser Zersetzung setzt man zweckmäßig zur Beförderung der Reaktion Eisenabfälle zu. Während der dann folgenden Auslaugung des Kaliumchlorids mischt man der Masse zur Verhinderung des Zusammenbackens Sand oder Kiesel Erde bei und bläst zur Beschleunigung der Reaktion kohlenstoffhaltige Gase, also z. B. Feuerungsabgase, durch. Nach einem Ausführungsbeispiel verfährt man zur Bildung des in Alkalichloriden unlöslichen Magnesiumcarbonats in der Weise, daß man den Carnallit mit Soda verschmilzt. Die Bildung der Endlaugen wird auf diese Weise in jedem Falle völlig vermieden, und es gestaltet sich die Aufarbeitung des Carnallits ähnlich wie jene von Hartsalz oder Sylvinit. (D. R. P. 259 112.) — Vgl. D. R. P. 263 715.

Durch hohes Erhitzen carnallitischer Abraumsalze, unter sehr hohem Druck, erhält man hartsalzartige Produkte für Düngezwecke, die auch als Bergeversatz dienen können. (D. R. P. 281 913.)

Zur Anreicherung des Kaligehaltes, insbesondere im Carnallit, bläst man durch die Rohsalzschmelze zur Abscheidung der spezifisch schweren Magnesia als Magnesiumoxyd einen Strom von überhitztem Wasserdampf durch und erhält so neben Salzsäure und dem Magnesiumoxydbodensatz reines, direkt während des Zerlegungsprozesses abstechbares Kaliumchlorid, das sich im Falle als man von kainitischen Salzen ausging, mit ihrem Magnesiumsulfat sofort zu Kaliumsulfat umsetzt. (D. R. P. 289 746.) Das Verfahren hat den Nachteil, daß ein Gemisch von Kaliumchlorid und Kochsalz entsteht. Erhitzt man nun nach dem Zusatzpatent länger und höher, so destilliert beim Einblasen von Wasserdampf reines Kaliumchlorid, dann Salzsäure ab und im Rückstand verbleibt in geschmolzenem Kochsalz reine Magnesia. (D. R. P. 325 398.)

Zur Anreicherung von nicht carnallitischen und von carnallitischen etwa 20% Magnesiumsulfat enthaltenden Kalirohsalzen unterwirft man die geschmolzenen, durch Absetzen von den Verunreinigungen befreiten Salze zur Abscheidung von Magnesia und Schwefel bzw. Schwefelverbindungen einem Reduktionsprozeß mit Koks oder Holzkohle, die Schwefel- und Schwefelwasserstoff bzw. schweflige Säure liefern. Gewöhnliche Steinkohle liefert störende Nebenprodukte. Man erhält so, da sich die Magnesia absetzt (sie wird durch Einleitung von Kohlensäure als Magnesiumbicarbonat usw. verwertet), und das Calciumsulfid ungelöst bleibt, aus einem Hartsalz, das ursprünglich 8,5% K₂O enthielt, ein Salz von 12% K₂O. (D. R. P. 317 771.)

14. Kainit- (Sylvinit-), Hartsalzaufarbeitung. Sulfatabscheidung.

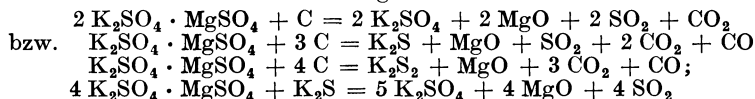
Deutschl. Kaliumsulfat $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 521; A.: 500 619 dz.

Deutschl. Kalium-Magnesiumsulfat $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 234; A.: 377 020 dz.

Ältere Verfahren zur Darstellung von Kaliumsulfat aus Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat, zur Entfernung des Magnesiumchlorides aus dem Kainit, zur Aufarbeitung von Schönit, Kainit und Kaliendlaugen, ferner die Beschreibung der Bildung von Kaliumsulfat durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und Eisenoxyd, letzteres in Form von Schwefelkiesabbränden, sind in D. R. P. 4933, 5607, 6053, 5068, 9108, 8021, 10 701, 10 637, 10 772, 10 753, 10 821, 10 642, 10 641, 11 028, 31 148, 29 223, 32 325 usw. beschrieben.

Nach dem Stande der Kalisalzgewinnung um 1880 erfolgte die Verarbeitung des aus dem Kainit gewonnenen Kaliummagnesiumsulfates, wie H. Precht in einer ausführlichen Arbeit in *Dingl. Journ.* 241, 456 darlegt, nach den beiden Methoden: ohne Zersetzung von Kalium- und Magnesiumsulfat, bzw. mit Zersetzung des letzteren und ohne Zersetzung des Kaliumsulfates. In ersterem Falle löste man mittels Wassers lösliches Kaliumsulfat heraus bzw. bildete die beide Einzelsalze enthaltenden Doppelsalze, in letzterem Falle bewirkte man die Umsetzung mit Kochsalz und Kaliumchlorid in wässriger Lösung oder durch Glühen im Wasserdampfstrom oder mittels Calciumhydroxydes, oder man glühte das Kaliummagnesiumsulfat mit Kohle.

Siehe auch die Kainitaufbereitungsverfahren nach D. R. P. 10 641 und 15 747, enthaltend die Zersetzung des Salzgemisches bei Gegenwart von Kieselsäure- und Tonerdesilikaten bzw. glühender Kohle. Im letzteren Falle bildet sich nach Schwarz, *Dingl. Journ.* 219, 352 zuerst Kaliumsulfid, das dann im Sinne der Gleichungen



zersetzend auf das unangegriffene Kalium-Magnesiumsulfat einwirkt. Nach D. R. P. 14 938 bewirkt man die Spaltung des Kainits oder Schönits mit Calciumchlorid oder dieses Salz enthaltenden Ablaugen und trennt die gewonnene Kaliumchlorid-Magnesiumchloridlösung vom ausgeschiedenen Gips. Vgl. auch die Aufarbeitung der Staßfurter Kalirohsalze nach K. Grüneberg in *Ber.* 1881, 1179; in *Chem. Industr.* 1881, 110 bringt derselbe Verfasser die von 1877 bis dahin erschienenen Patente zur Aufarbeitung des Kainits, zur Gewinnung des Schönits und zur Verarbeitung der Mutterlaugen.

Über die Extraktion von Schönit aus Kainit, die Abtrennung des Chlornatriums aus dem Schönit und die Darstellung von Kaliumsulfat aus letzterem siehe die D. R. P. 18 947, 17 795 und 18 924.

Zur Verarbeitung der bei der Schönitgewinnung aus Kainit verbleibenden Mutterlauge dampft man diese auf 35° Bé ein und erhält nach dem Erkalten eine Krystallisation von Carnallit und

eine kalifreie Endlauge. Das Salzgemenge wird durch Behandlung mit heißer Kainitmutterlauge, wobei Kochsalz ungelöst bleibt, auf Kaliummagnesiumsulfat aufgearbeitet. (D. R. P. 28 772, vgl. D. R. P. 27 404.)

Ein Verfahren der Kainitverarbeitung beruht auf der Verhinderung der Wechselzersetzung zwischen dem Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat des Kainits durch Anwendung der 30% Magnesiumchlorid enthaltenden Kaliendlauge. Beim Kochen der Bestandteile zerfällt der Kainit unter Verlust von Kristallwasser in ein in der Flüssigkeit suspendiert bleibendes Pulver, das von dem am Boden befindlichen Steinsalz und Anhydrit abgezogen wird. (D. R. P. 50 596.)

Die gemeinsame Verarbeitung von Kainit und Sylvinit, letzterer enthaltend 70—75% Kochsalz und 30—25% Kaliumchlorid, ist in D. R. P. 53 237 beschrieben.

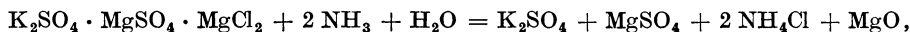
Ein Verfahren zur Gewinnung von hochprozentigem Kaliumchlorid aus Hartsalz (16,84 Kaliumchlorid, 47,94 Kochsalz, 27,36 Magnesiumsulfat, 0,54 Magnesiumchlorid) durch Kochen mit der 1½fachen Menge Mutterlauge und möglichst schnelles Abkühlen auf — 10°, wodurch man ein Produkt von 81,6% Reingehalt gewinnt, ist in D. R. P. 102 075 beschrieben.

Über die Herstellung des Kaliumchlorids aus Hartsalz berichtet W. Feit in Kali 1909, 261 293 u. 312.

Ein Verfahren zur Auslösung des Sylvins aus Kalirohsalz (Hartsalz) ist dadurch gekennzeichnet, daß man es unter etwa 0,5 Atm. Überdruck mit der Löselaugung und mit Dampf behandelt. (D. R. P. 128 999.)

Die Abscheidung des Sylvins aus dem natürlichen Hartsalz und aus Sylvinit, dem Gemenge von Sylvinit und Steinsalz, auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte der Salzsorten, ist in D. R. P. 132 474 beschrieben.

Zur Gewinnung von Kaliumsulfat oder dem Doppelsulfat der Alkalien behandelt man eine Kainitlösung mit den der vorhandenen Magnesiumsalzmenge äquivalenten Mengen Ammoniakgas,



filtriert von der Magnesia und leitet weiter Ammoniak in die Lösung, wobei je nach der Zusammensetzung des Kainites das betreffende Alkalisulfat ausfällt. Die vorhandenen Ammoniumsulfate verhindern hierbei jede weitere Ausscheidung von Magnesiumhydrat. Aus dem Filtrat der Alkalisulfate und dem zuerst gewonnenen Niederschlag kann man durch Erhitzen das gesamte Ammoniak wiedergewinnen. Statt des Kainits können auch andere Salze Verwendung finden, wie das Verfahren überhaupt vor allem zur Reinigung des Rohkainits dient. (D. R. P. 68 572.)

Zur Gewinnung von Kalium-Natriumsulfat der Zusammensetzung $3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ neben Kalium-Magnesiumsulfat bringt man Rohsalzlösungen mit den zur Bildung des Doppelsulfates erforderlichen Bestandteilen unter Einhaltung eines Schwefelsäuregehaltes von höchstens 4,3 Äquivalenten Schwefelsäure auf 3 Äquivalente Kali in der Hitze zur Kristallisation und trennt die Ausscheidungen noch in der Hitze von der Lösung ab. (D. R. P. 200 333.)

Zur Darstellung von Kaliummagnesiumsulfat unter Umgehung der Bildung des Löselsalzes (feinkristallinisches Kaliumchlorid) verrührt man Carnallit, evtl. im Gemenge mit Kaliumchlorid, mit Bittersalzlauge und Sulfatlauge bei mäßiger Temperatur solange als noch Chlorid in Lösung geht. (D. R. P. 222 623.)

Eine Vorrichtung zur ununterbrochenen Herstellung von Salzen z. B. von Kaliumsulfat aus Kalium-Magnesiumsulfat und Chlorkalium durch chemische Umsetzung ist in D. R. P. 287 862 beschrieben.

Zur Herstellung von Kaliumsulfat verwendet man die sog. Sulfatlaugen oder die ähnlich zusammengesetzten Chlorkaliumdecklaugen zur Lösung und Umsetzung von Chlorkalium oder Kaliummagnesiumsulfat, verbraucht so weniger Kaliumchlorid und bringt andererseits geringere Mengen Magnesiumchlorid der Verdampfstation zu. (D. R. P. Anm. O. 6912, Kl. 12 l.)

Zur Gewinnung von chloridfreiem Kaliumsulfat neben Salzsäure behandelt man feingemahlene Kaliumchlorid, ohne die pulvrige Beschaffenheit des Salzes zu ändern, mit wenig konzentrierter Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat, gelöst in Schwefelsäure oder Wasser und trocknet bzw. calciniert die Masse zuerst bei 100—300° und folgend bei 700—800° bis zur völligen Vertreibung der Salzsäuredämpfe. (D. R. P. 342 342.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Kalium- und Kaliummagnesiumsulfat ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von festem Kaliumchlorid und Kieserit in einem Deckgefäß zur Wechselwirkung bringt, wobei in einer ersten Operation infolge des Mischungsverhältnisses unter Abführung des entstehenden MgCl_2 aus KCl und MgSO_4 nur Kaliummagnesiumsulfat entsteht, das in der zweiten Operation nach weiterem Zutischen von Kaliumchlorid und Decken mit Wasser oder Kaliumchloridlösung in Sulfat umgewandelt wird. Arbeitet man von vornherein mit der doppelten Kaliumchloridmenge, so erhält man direkt Kaliumsulfat. (D. R. P. 313 053.)

Nach dem Verfahren des D. R. P. 338 088 erhitzt man das Gemisch von Kieserit und Chlorkalium auf 160—200° C, um den Kieserit zu entwässern. Hierauf verarbeitet man dieses in Wasser oder in Laugen lösliche Salzgemisch durch heißes Lösen, kaltes Ausrühren oder mit Hilfe des Deckverfahrens auf schwefelsäurere Kalimagnesia. Man kann dieses Verfahren auch auf Chlornatrium anwenden.

Über Natriumsulfat s. [82].

15. Alte Methoden der Pottaschegewinnung (Trona).

Deutschl. Pottasche $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 12 188; A.: 78 258 dz.

Deutschl. Schlempekohle $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 2 831; A.: 5 712 dz.

Industrielles Interesse haben die aus Holzasche, Schlempekohle und Wollschweiß darstellbaren, zur Großdüngung nicht verwendeten Kalisalze.

In waldreichen, abseits des Verkehrs gelegenen Gegenden wird das in der Pflanze enthaltene Kali durch Veraschen derselben als Carbonat (Pottasche) gewonnen. Der Aschengehalt der Harthölzer beträgt allerdings im Durchschnitt nur 0,6, jener der Nadelhölzer sogar nur 0,3%, und in diesen Mengen sind wiederum nur 10 bis höchstens 35% Kali enthalten. Es müssen also schon außerordentliche Transport- oder Verarbeitungsschwierigkeiten bestehen, um sich dieser Kaliquellen zu bedienen. Unverhältnismäßig höher ist der Pottaschengehalt mancher Niederpflanze. Während 1000 Tl. Buchenholz 1,45, Fichtenholz 0,45, Rüter sogar bis zu 4 Tl. Pottasche liefern, stellen sich die Zahlen bei der Weinrebe, Sonnenblume, Distel, Wermutpflanze in derselben Reihenfolge auf 5,5, 20, 35 und 73 Tl. (ebenfalls aus je 1000 Tl. des trockenen Gutes).

Die Asche wurde in Bottichen (früher in Töpfen, daher „Pottasche“) ausgelaugt, bis auf 25 bis 30% Salzgehalt eingedampft und getrocknet. Das unreine Kaliumcarbonat enthielt 5—20% Kaliumsulfat und kleine Mengen von NaCl, Na_2CO_3 , KCl als Verunreinigungen.

Größere industrielle Bedeutung hat das aus Schlempekohle gewonnene Kaliumcarbonat. Der als Schlempekohle bekannte Glührückstand der Rübenzuckerschlempe enthält alles Kali der Rübe. Die entzuckerte Rübenmelasse (100 kg Melasse = 10 kg Schlempekohle) wird eingedampft und entweder im offenen Flammofen oder mit Gewinnung der entweichenden Cyanverbindungen des Ammoniaks usw. in geschlossenen Retorten destilliert. Die gewonnene Schlempekohle enthält neben Kohlenstoff 40—70% K_2CO_3 , 15—21% KCl, 3—4% K_2SO_4 , 15—31% Na_2CO_3 , 0,5—7,6% K_2S , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Wasser und Unlösliches; sie wird gemahlen, mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Beim wiederholten Eindampfen und Erkalten der klaren Lösung scheiden sich nacheinander K_2SO_4 , KCl, Na_2CO_3 und zuletzt Kaliumnatriumcarbonat $\text{KNaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ab; die Hauptmenge des Kaliumcarbonats bleibt in der Endlauge, sie wird in Flammöfen calciniert. Die Zusammensetzung des Calciniergutes ist 95% K_2CO_3 , 3% Na_2CO_3 , 1% K_2SO_4 , 1% KCl.

Ein umständliches Verfahren zur Gewinnung von reinem Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd aus Rübenmelasse-Rohpottasche ist in **D. R. P. 5061** beschrieben.

Zur Herstellung von technisch reiner Pottasche aus Schlempekohle benützt man die Eigenschaft der Lauge, bei Konzentrationen zwischen 56° und 62° Bé innerhalb der Temperaturen von 95—50° ein wasserhaltiges Kaliumcarbonat auszuscheiden, das, auf wasserfreies Salz berechnet, mehr als 99% Kaliumcarbonat enthält, während die verunreinigten Salze in der Mutterlauge bleiben. (**D. R. P. 191 105.**)

Ein elektrolytisches Reinigungs- und Anreicherungsverfahren roher Pottaschelaugen aus den Schlempekohlen der Abfälle der Rübenzucker- und Spiritusfabrikation ist in **D. R. P. 104 910** beschrieben.

Zur Herstellung hochprozentiger Pottasche aus Schlempekohle laugt man diese mit Wasser aus, filtriert, dampft sie auf mindestens 40° Bé ein und leitet nun unter Druck bei 40 bis 50° Kohlensäure ein, worauf bei einer Konzentration der Lauge von mindestens 39° Bé das ausgeschiedene Kaliumbicarbonat abgeschieden wird, während man die zurückbleibende Lauge konzentriert, das vorhandene Natriumbicarbonat durch Erhitzen in Carbonat überführt und durch abermaliges Einleiten von Kohlensäure einen weiteren Teil des noch in Lösung befindlichen Kaliumsalzes zur Ausscheidung bringt. (**D. R. P. 210 273.**)

Über Gewinnung von Ätzkali aus Schlempekohle s. [39].

Die Wollschweißpottasche tierischen Ursprungs wird aus Schafwolle hergestellt. Die Rohwolle enthält 20% lösliche Kalisalze wie KCl, K_2SO_4 , fettsäure, valerian- und essigsäure Verbindungen. Das rohe Wollvieß wird mehrmals in drehbaren Bütten heiß ausgelaugt, die Lösungen werden eingedampft und calciniert. 1000 kg Wolle liefern ca. 30 kg Rohpottasche von der mittleren Zusammensetzung: 78,5% K_2CO_3 , 5,7% KCl, 2,8% K_2SO_4 , 4,6% Na_2CO_3 , der Rest ist Unlösliches und organische Bestandteile.

Die Gewinnung der Pottasche aus Schweißwolle ist in **D. R. P. 3183** beschrieben.

Zur Gewinnung von kohlensaurem Kali als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Weinsteinensäure [666] sättigt man eine mit Kalkmilch versetzte Lösung von neutralem, weinsteinsäurem Kali in einem luftdicht verschlossenen Gefäß mit Kohlensäure. Es scheidet sich unlöslicher weinsteinsäurer Kalk aus, die überstehende Flüssigkeit enthält doppeltkohlensaures Kali. Dieselbe wird in einer eisernen Pfanne eingedampft und der Rückstand in einem Flammofen gegläht, wobei einfach kohlensaures Kali zurückbleibt. Aus dem weinsteinsäuren Kalk wird auf bekannte Weise die Weinsteinensäure dargestellt. (*Dingl. Journ.* 120, 65.)

Die Aufarbeitung von natürlich vorkommender Soda (Trona, Urao) ist in **D. R. P. 148 447** beschrieben.

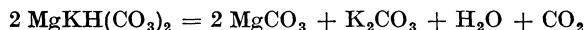
16. Kaliumcarbonat: Magnesia-(Kohlensäure-)gewinnungsmethode.

Die im vorstehenden Kapitel beschriebenen Methoden der Pottaschegewinnung verloren mit der Auffindung der Staßfurter Salze für Deutschland ihre Bedeutung. Man gewinnt das Kalium-

carbonat heute ausschließlich in analoger Weise wie die Soda z. B. nach dem Leblancprozeß durch Erhitzen von Kaliumsulfat, kohlensaurem Kalk und Kohle im Flammofen oder wohl auch nach der Methode von Engel (D. R. P. 15 218) durch Sättigung einer Lösung von Kaliumchlorid und Magnesiumcarbonat mit Kohlensäure. Nach der Gleichung

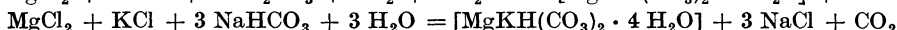
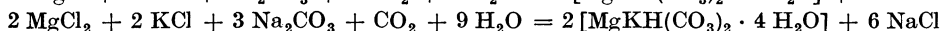
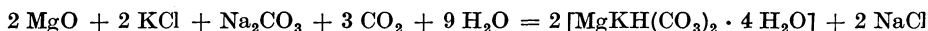


scheidet sich die Doppelverbindung Magnesium - Kaliumbicarbonat aus, die von der Magnesiumchloridmutterlauge getrennt und für sich oder mit Wasser erhitzt:

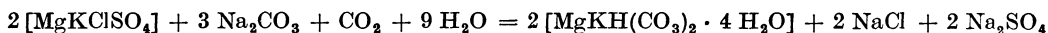


in Pottasche und Magnesiumcarbonat zerfällt; erstere wird ausgelaugt, Magnesiumverbindung und Kohlensäure gehen in den Betrieb zurück.

Nach einer Abänderung dieses Grundverfahrens befreit man die Pottascheunterlagen dadurch von der Magnesia, daß man in die zur Bildung des Doppelsalzes dienende Kalisalzlösung eine der Menge des zu gewinnenden Kaliumcarbonates äquivalente Sodamenge einträgt. Man erhält dann unter Anwendung von Kaliumchlorid und Magnesia ebenso wie bei Verwendung eines löslichen Magnesiumsalzes im Sinne der Gleichungen



das gewünschte Doppelsalz (in letzterem Fall auch ohne Mitwirkung von Kohlensäure, die sogar entweicht) und bei Verwendung eines Gemisches von Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Kalium- und Magnesiumsulfat, wie es in den Kaliendlaugen und in den Carnallit- bzw. Kainitlösungen vorliegt, nach den Gleichungen



ebenfalls Kaliummagnesiumcarbonat, das wie üblich aufgearbeitet wird. (D. R. P. 39 903.)

Zur Verbesserung des in D. R. P. 15 218 beschriebenen Verfahrens behandelt man die neben den Magnesiumsalzen noch große Mengen Kalisalze enthaltenden Laugen mit Luft und Wasserdampf bei Temperatur über 50° oder mit luftfreiem Wasserdampf bei über 80° und scheidet das in Lösung befindliche Magnesiumcarbonat durch Zusatz von 0,4% Magnesia aus, so daß beim folgenden Eindampfen der filtrierten Lösung alle Kalisalze gewonnen werden. (D. R. P. 57 721.)

Die Reinigung des nach D. R. P. 15 218 zur Pottaschegewinnung dienenden Kalium-Magnesiumcarbonates mittels einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser ist mit der zugehörigen Apparatur in D. R. P. 55 182 beschrieben.

Bei der Reinigung des nach dem Magnesiaverfahren dargestellten Kaliummagnesiumcarbonates von Magnesiumchlorid mittels Wassers, Magnesiumcarbonatlösung oder Salzlösungen, die Kaliumcarbonat nicht zersetzen, entfernt man die schlammigen Bestandteile, ehe man das Kaliummagnesiumcarbonat wäscht. (D. R. P. 125 987.)

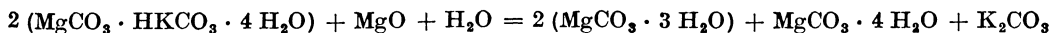
Zur Gewinnung von Kalium-Magnesiumcarbonat bildet man zuerst aus einer Magnesiumsalzlösung oder einer Magnesiensuspension durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak das sich ausscheidende Ammonium-Magnesiumcarbonat, mischt dieses mit etwas überschüssigem Alkalichlorid oder Kaliumsulfat, fügt Wasser zu und befördert die Umsetzung zu dem gewünschten Doppelsalz durch Zuleitung von Kohlensäure allein oder zusammen mit Ammoniak. Man kann auch direkt vom Carnallit ausgehen, bzw. statt des Doppelsalzes Ammonium-Magnesiumcarbonat auch Ammonium-Zinkcarbonat verwenden. (D. R. P. 37 060.)

Zur Gewinnung von Kaliumcarbonat erhitzt man das Doppelsalz



unter mindestens 0,5 Atm. Druck auf Temperaturen über 115° mit Wasser, wodurch es zerlegt und das Magnesiumcarbonat in dichtem Zustande und leicht abtrennbarer Form abgeschieden wird. Man benützt während des Prozesses zweckmäßig den Druck der bei der Zersetzung freiwerdenden Kohlensäure und arbeitet dementsprechend bei etwa 140° und 5 Atm. Überdruck, wodurch die Lösung nicht bis zum Siedepunkt erhitzt wird, so daß man fast reine nur wenig Wasserdampf enthaltende Kohlensäure erhält. (D. R. P. 50 786.)

Zur Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonates zwecks Gewinnung einer reinen konzentrierten Pottaschelösung und zugleich vollkommen reaktionsfähigen Magnesiumcarbonates suspendiert man das Salz in Wasser oder verdünnter Pottaschelösung und neutralisiert im Sinne der Gleichung



bei weniger als 20° mit einer zur Neutralisation der Bicarbonatkohlensäure eben ausreichenden Menge Magnesiumoxydhydrat. (D. R. P. 135 329.) Nach dem Zusatzpatent arbeitet man mit einem beliebigen Überschuß an Magnesia, statt mit der theoretischen Menge, erzielt so völlige Zersetzung des Kaliummagnesiumcarbonates als Zwischenprodukt der Pottasche-Herstellung und erspart die genaue Abwägung der Quantitäten. (D. R. P. 157 354.) Nach einer

Ausführungsform des Verfahrens arbeitet man unter Druck, um so bei der Reaktionstemperatur von 20° einen glatteren Verlauf des Prozesses und dadurch die wiederholte direkte Wiederverwendbarkeit des entstandenen Magnesiumcarbonates zu sichern. Dieses ist krystallinischer und leichter filtrierbar, als wenn man ohne Druck arbeitet. (D. R. P. 188 504.)

Zur Zersetzung des bei der Pottasche-Herstellung nach dem Magnesiaverfahren als Zwischenprodukt auftretenden Kaliummagnesiumcarbonates verarbeitet man das Doppelsalz mittels 20 Tl. Magnesia für je 69 Tl. Kaliumcarbonat bei 40° und zersetzt so in 30 Minuten etwa 93,3% des Doppelsalzes auch von Magnesiasorten, die geringere Reaktionsfähigkeit zeigen wie z. B. eine durch Glühen von Magnesiumchlorid erhaltene krystallinische Magnesia. (D. R. P. 172 313.)

Ein Verfahren zur Darstellung von 3 Mol. Wasser enthaltendem, reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat und von Kaliummagnesiumcarbonat zum Zwecke der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man mit mindestens 20% Kohlensäure enthaltenden Gasen arbeitet, die man unter einem Druck von mindestens 3 Atm. auf Kaliumsalz und Magnesiumcarbonat einwirken läßt, zum Zwecke der Verhinderung der Bildung von basischen und von weniger als 3 Mol. Wasser enthaltenden Magnesiumcarbonaten. (D. R. P. 159 870.)

Man kann zur Herstellung des 3 Mol. Wasser enthaltenden krystallinischen Magnesiumcarbonats auch in der Weise verfahren, daß man Magnesiahydrat in Wasser mit überschüssiger Kohlensäure behandelt und den Kohlensäuregehalt mit der Zunahme der Magnesiumcarbonatbildung fortschreitend ansteigen läßt. (D. R. P. 143 594.) Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Zersetzung des Doppelcarbonates in geschlossenen Gefäßen unter gewöhnlichem oder Überdruck durch Einwirkenlassen von Kohlensäure auf das sich bildende und nach der Bildung von der Kaliumbicarbonatlösung rasch zu trennende dreifach gewässerte Magnesiumcarbonat, zweckmäßig bei Siedetemperatur der Lösung, wodurch die Bildung des amorphen Magnesiumcarbonates mit niedrigem Wassergehalt verhindert wird. (D. R. P. 155 007.)

Oder man behandelt das Magnesiahydrat in einer 10 proz. Kaliumchloridlösung bei 40° mit Kohlensäure und erhält auch so unter den in der Schrift näher beschriebenen Arbeitsbedingungen das haltbare, reaktionsfähige Magnesiumcarbonat mit 3 Mol. Wasser. (D. R. P. 144 742.)

Zur Gewinnung von Kaliumcarbonat neben Magnesiumcarbonat zersetzt man Kaliummagnesiumcarbonat bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck unter Zusatz von Ätzkalilauge, die die freierwende Kohlensäure viel eher bindet als die schwach basische Ätzmagnesia. (D. R. P. 211 798.)

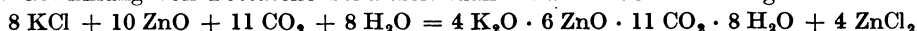
Weitere Verfahren zur Darstellung des für die Pottaschefabrikation nach der Magnesiamedhode (D. R. P. 15 218) nötigen Kaliummagnesiumcarbonates sind in D. R. P. 143 408, 143 409 und 143 595 beschrieben.

Um das für die Pottaschegewinnung nach dem Magnesiaverfahren geeignete krystallinische Magnesiumcarbonat haltbar zu machen, behandelt man das Produkt zwecks Beseitigung der etwa überschüssigen Magnesia in Wasser mit Kohlensäure oder mit bicarbonathaltigen Lösungen. (D. R. P. 141 808.)

17. Pottasche-(Alkalicarbonat-)gewinnung aus anderen Kalisalzen. Alkalibicarbonat.

Über die Gewinnung der Pottasche aus Kaliumchlorid und einer konzentrierten Lösung des Trimethylamin-Bicarbonates siehe D. R. P. 5786.

Zur Gewinnung von Pottasche behandelt man im Sinne der Gleichung



konzentrierte Kaliumchloridlösung im Gemisch mit Zinkoxyd, Zinkhydrat oder Zinkcarbonat in geschlossenen Gefäßen mit Kohlensäure, zerlegt das ausfallende Kalium-Zinkdoppelcarbonat durch heißes Wasser und dampft die Zinkchloridlösung zur Abscheidung des weiter zu trennenden Gemisches von Zinkcarbonat und Kalium-Zinkchlorid K_2ZnCl_4 ein. (D. R. P. 19 197.)

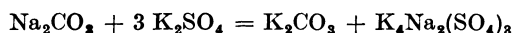
Zur Gewinnung von Pottasche aus Kainit behandelt man ihn nach der Entfernung des Magnesiumchlorids mittels kalten Wassers mit kalter Kaliumchloridlösung, wiederholt diese Laugung solange als die Kaliumchloridlauge Bestandteile des Mineralen aufnimmt und erhält als Rückstand reines Kaliumsulfat. Das Kaliumchlorid wird nach Eindampfen der Lauge auf 32° Bé. durch Krystallisierenlassen aufgearbeitet. (D. R. P. 51 224.)

Die Gewinnung von Pottasche durch Ausscheidung von Glaubersalz mittels Kälte aus einer bei 0° gesättigten Lösung äquivalenter Mengen Soda und Kaliumsulfat ist in D. R. P. 47 037 beschrieben.

Auch durch Auslaugen einer geglühten Schmelze von 26,6 Tl. Kaliumsulfat, 36 Tl. Kalkstein, 19 Tl. Kohle und 18,4 Tl. Magnesiumsulfat (zur Verhinderung des Flüssigwerdens der Schmelze) soll man befriedigende Pottascheausbeuten erhalten. (E. P. 6644/1885.)

Zur Erzeugung von Kaliumcarbonat bzw. zu dessen Reinigung bringt man Kaliumsulfat, Bariumsulfid und Kaliumbicarbonat in kochendem Wasser zur Wechselwirkung und erhält so in Lösung aus dem gebildeten Kaliumsulfid und Bicarbonat reinstes Pottasche und einen Niederschlag von Bariumsulfat, aus dem man wieder Bariumsulfid herstellt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird anderweitig verwandt. In ähnlicher Weise kann auch Natriumcarbonat gewonnen werden. (E. P. 154 498/1920.)

Ein Verfahren der Verarbeitung von Kalirohsalzen mit Schwefelsäure, Abscheidung der Magnesia aus dem Sulfatgemisch mit Ätzkalk, Filtration vom Gips und der Magnesia, Fällung der Alkalisulfatlauge mit Bariumsulfid und Behandlung der filtrierten auf 20° B \acute{e} eingedampften Salzlösung mit Kohlensäure, wobei leichtlösliches Kalium- und schwerer lösliches Natriumbicarbonat entstehen, die durch Krystallisation getrennt werden, ist in D. R. P. 57 707 beschrieben. Die Herstellung von Pottasche aus Soda und Kaliumsulfat nach der Gleichung

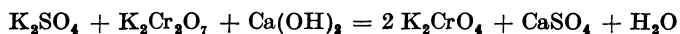


wobei das Doppelsalz von Kaliumnatriumsulfat in wechselnden Mengen der Komponenten auftretend als Zwischenstoff erscheint, ist in D. R. P. 58 826 beschrieben.

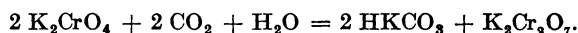
Oder: Man trägt in eine bei 35—40° gesättigte Sodalösung unter Rühren ein Gemisch von so viel technisch reinem Sulfat und Soda ein, daß auf 2 Mol. Soda höchstens 3 Mol. Kaliumsulfat kommen. Nach 3 Stunden saugt man die Pottaschelauge von dem feinkörnigen Glaserit ab, wäscht ihn mit wenig Wasser und verarbeitet ihn im Ofen auf Kaliumsulfat, während die Pottaschelösung wie üblich aufgearbeitet wird. (D. R. P. 266 786.)

Über die Herstellung von Alcalicarbonat durch Zersetzung von Alkalisulfat mittels Kalkmilch unter Vermittlung von Phenol oder Kresol siehe E. P. 17 657/1887.

Zur Herstellung von Kaliumcarbonat neutralisiert man eine 60—80° warme, möglichst konzentrierte wässrige Lösung von molekularen Mengen Kaliumsulfat und Kaliumbichromat mit Kalkmilch



filtriert vom Gips, entfernt dessen letzte Reste aus der Lösung durch Eindampfen im Vakuum bei 80°, dampft weiter bis zur Konzentration einer bei etwa 40° gesättigten Chromatlauge ein und fällt mit Kohlensäure das Bichromat aus.

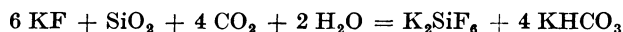


Die Kaliumbichromatlauge wird nach der Filtration eingedampft, worauf man das chromatohaltige Kaliumcarbonat unter Kühlung in Lösung mit Kohlensäure sättigt und so durch Wiederholung des Vorganges das Kaliumbichromat zur Ausscheidung bringt, während Chromat in Lösung bleibt. Nach dem Zusatzpatent kann man auch vom Schönit ausgehen,

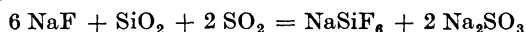
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{CaSO}_4 + \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 7 \text{H}_2\text{O}$ nach dem weiteren Zusatz setzt man die Auslaugungsrückstände mit Kaliumsulfat und Kaliumbichromat um

$(1 + x) \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + x \text{CaCrO}_4 = (2 + x) \text{K}_2\text{CrO}_4 + (1 + x) \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und arbeitet die Kaliumchromatlauge nach dem Hauptpatent weiter auf. (D. R. P. 66 533, 67 320 und 67 780.)

Über Herstellung von Pottasche und Soda aus Kaliumfluorid nach der Gleichung



oder zur Gewinnung von Natriumsulfit



bzw. zur Bildung von Kaliumchlorat nach demselben Verfahren siehe D. R. P. 65 784. Vgl. D. R. P. 65 576 [40].

Zur Herstellung von Soda behandelt man konzentriertes Wasserglas bei Siedehitze mit Calciumcarbonat, und laugt die Reaktionsmasse mit warmem Wasser aus, worauf vom unlöslichen Calciumsilicat filtriert wird. (D. R. P. 116 575.)

Zur Herstellung von Kaliumcarbonat behandelt man Kaliumsulfidlaugen unter starker Kühlung mit Kohlensäure und bewirkt so die völlige Zersetzung in viel kürzerer Zeit, als wenn man bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur arbeitet. (D. R. P. 204 526.)

Die Herstellung von Soda aus Schwefelnatrium oder Natriumhydrosulfid durch Einwirkung von Kohlendioxyd in Form von Magnesiumbichromat auf die wässrige Lösung des Alkalisulfides ist in D. R. P. 329 832 beschrieben. Der freiwerdende Schwefelwasserstoff kann zur Herstellung von Hydrosulfiden dienen, die dann, z. B. Bariumhydrosulfid, mit Alkalisulfat zu Bariumsulfat und Alkalisulfhydrat umgesetzt werden.

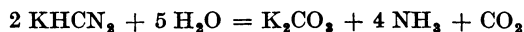
Zur Herstellung von Pottasche setzt man Ammoniumcarbonat (oder Ammoniak und Kohlensäure) mit Kalisalzlösungen bei Gegenwart solcher Mengen geeigneter Magnesiumsalze um, daß zusammen mit dem sekundären Magnesium-Ammoniumcarbonat sekundäres Kalium-Magnesiumcarbonat abgeschieden wird. Die Fällungen werden wie üblich gespalten und auf Kaliumcarbonat verarbeitet, wobei nicht wertloses Magnesiumchlorid, sondern wertvolle Magnesiapräparate als Nebenprodukte entstehen, und überdies sehr reine Pottasche neben Salmiak gewonnen wird, der mit kohlensaurem Kalk wieder zu Ammoniumcarbonat regeneriert werden kann. (D. R. P. 291 417.)

Zur Herstellung von neutralen Natriumsalzen (Carbonat, Sulfit, Borat) setzt man Kochsalz mit den äquivalenten Mengen der betreffenden Ammoniumverbindungen um und fällt das be-

treffende Natriumsalz durch Einleiten von Ammoniak unter Kühlung oder Druck aus. (D. R. P. 80 185.)

Zur Herstellung von Pottasche scheidet man aus einer alkoholischen Kaliumacetatlösung mit Kohlensäure Kaliumbicarbonat aus und behandelt die filtrierte alkoholische Lösung zur Gewinnung von Calciumacetat, das wieder zur Kaliumacetatbereitung dient, mit Kalk. (A. P. 1 360 046.)

Zur Gewinnung von Alkalicarbonat und Ammoniak im Sinne der Gleichung



von denen das letztere nach Behandlung der Lösung mit Ätzalkali oder durch starkes Erhitzen der Flüssigkeit abgetrieben werden kann, erhitzt man eine wässrige Monoalkalicyanamidlösung nach Entfernung evtl. vorhandener Calciumverbindungen durch Zusatz von Carbonaten auf Temperaturen über 120°. (D. R. P. 302 535.)

Zur Herstellung von Kaliumbicarbonat behandelt man das Monohydrat des Kaliumcarbonates mit Kohlensäure. Dieses Hydrat erhält man durch Abdampfen einer höchst konzentrierten Pottaschelösung bei gelinder Wärme, bis eine trocken erscheinende Masse weicher Kristalle entsteht, die man bis zum völligen Erkalten rührt. Dieses Salz nimmt besonders in gelinder Wärme Kohlensäure begierig auf, so daß man auch mit verdünnten Kohlensäuregasen, wie sie den Generatoren oder auch Mineralquellen entströmen, das Bicarbonat gewinnen kann. Zugleich eignet sich das Verfahren zur Konzentration und Bindung verdünnter Kohlensäure. (D. R. P. 115 988.)

Zur Abscheidung von Soda und Bicarbonat aus den Leblanc-Sodalauge bzw. aus dem rohen Carbonat des Ammoniaksodaprozesses versetzt man diese mit Kochsalz oder Sulfatlaug, um die folgende Ausfällung des Bicarbonates mit Kohlensäure zu unterstützen. (D. R. P. 41 985.)

Die Gewinnung von Natriumbicarbonat durch Umsetzung der aus gebranntem Dolomit erhaltenen Magnesiumbicarbonatlösung mit Kochsalz unter evtl. Zusatz von Ammoniumverbindungen, wobei in möglichst konzentrierten Lösungen gearbeitet werden soll, ist in D. R. P. 79 221 beschrieben.

18. Kaliendlaugenverarbeitung.

Dunbar, Die Abwässer der Kaliindustrie. Gutachten betreffend die Versalzung der Flüsse. München und Berlin 1913. — Vogel, I. H., Die Abwässer der Kaliindustrie, als Erwiderung auf das Gutachten von Dunbar. Berlin 1914. — Dietz, Über die Nutzbarmachung von Kaliendlaugen. Berlin 1913. — Vogel, J. H., Die Abwässer aus der Kaliindustrie, ihre Beseitigung usw. Berlin 1913. — Stutzer, A. und W. Haupt, Dreijährige Versuche über die Wirkung von Magnesiumchlorid enthaltender Endlauge von Kaliumchloridfabriken auf die Ernteerträge. Berlin 1915. — Thumm, K., Die Kaliwerke und ihre Abwässer. Berlin 1921.

Die Beseitigung der Abfallaugen der Kaliindustrie beschreibt C. Przibylla in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1902, 74.

Die patentierten Verfahren zur Beseitigung von Endlaugen der Kaliindustrie stellte L. C. Reimer in *Kali* 1911, 389 zusammen.

Die Verarbeitung der bei der Elektrolyse der Kaliendlaugen gewonnenen Stoffe schildert Dietz in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1914, I, 569.

Eine weitere Arbeit über die Endlaugen der Kaliindustrie von Berge findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, I, 660.

Der Hauptbestandteil der sog. Kaliendlaugen ist das Magnesiumchlorid, ein Salz, das in einer täglich nur 4000 dz carnallitische Rohsalze verarbeitenden Fabrik in der Menge von 800 dz (enthalten in 200 cbm Endlauge) anfällt. Das Problem der Kaliendlaugenbeseitigung wird in seiner Bedeutung aber erst recht verständlich, wenn man bedenkt, daß nach Berechnungen von H. Precht alljährlich die Gesamtmenge der in das Elb- und Weserstromgebiet abgeleiteten Salze 13 418 000 dz beträgt. (*Chem. Industr.* 39, 41.)

Man unterscheidet, wie früher beim Sulfitalaugeproblem (Bd. II [101]), zwei Reihen von Verfahren: Jene, die eine bloße Beseitigung, und solche, die eine Verwendung der Ablaugensalze anstreben. Die erste Verfahrenreihe ist unwirtschaftlich, denn die Verarbeitung der Laugesalze als Füllmaterial, Bergeversatz im Kalibergwerk selbst erfordert kostspielige Eindampfapparate, großen Kohlenbedarf und arbeitet unfruchtbar, so daß nur die Methoden sich einführen werden, die eine Verwertung der Salze zum Ziele haben. Die Gewinnung von geschmolzenem Magnesiumchlorid allein genügt nicht, da dem Bedarf an diesem Salz (jährlich rund 300 000 dz zum Schlichten von Geweben, in der chemischen Industrie usw.) zu gewaltige Produktionsziffern gegenüberstehen. Wesentlich aussichtsreicher sind die Methoden, die Verwendungsmöglichkeiten für die Umsetzungsprodukte des Magnesiumchlorids schaffen, zu denen in erster Linie das Magnesiumoxychlorid gehört. Vgl. auch Bd. I, [460—463] und die im vorliegenden Bande folgenden Kapitel.

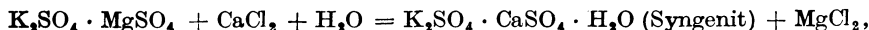
Sein Verfahren der Entwässerung und Verfestigung von Kaliendlauge durch Darstellung von $MgCl_2 \cdot 4 H_2O$ und folgende Mischung dieses Salzes mit Endlauge im richtigen Verhältnis, so daß die harte Verbindung $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ entsteht, die dann, mit Füllmaterial gemengt, wie Spülversatz in die Abbaue gebracht werden kann, beschreibt **H. Mehner** in **Kali 6, 49**.

Zur Verfestigung der Chlorkalium-Endlaugen durch chemische Bindung des Lösungswassers setzt man den Laugen kalzinierten, gemahlene Kieserit, der bis zur Stufe des Bittersalzes 6 Mol. Wasser zu binden vermag, oder calcinierte, kieserithaltige Salze zu. Die Wasseraufnahme setzt sofort nach dem Zusatz des calcinierten Salzes unter Temperaturerhöhung ein, und man erhält eine feste Masse, die sich als Bergeversatz eignet. Es ist zweckmäßig, einen Überschuß von calciniertem Kieserit zu nehmen, um den hygroskopischen Eigenschaften des Magnesiumchlorides zu begegnen. (**D. R. P. Anm. H. 65 226, Kl. 5 d.**)

Eine wenig günstige Kritik dieses Verfahrens der Verwendung von Kaliendlaugen in tragfähige Bergeversatzmasse von **C. L. Reimer** findet sich in **Chem.-Ztg. 38, 853**. Vgl. die Replik ebd. **39, 15**.

Nach **A. Stutzer** und **S. Goy** kann man die Endlaugen der Kalifabrikation mit der 10fachen Wassermenge verdünnt zur Luftverbesserung im Stall benützen, da sie mittels einer Gießkanne versprengt, Ammoniak und andere flüchtige stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte absorbieren. (**Landw. Vers. Stat. 78, 233.**)

Zur Aufarbeitung von Kalisalzablaugen versetzt man sie um Verluste an Kieserit zu vermeiden mit so viel Chlorcalcium als ihrem Gehalt an Magnesiumsulfat entspricht und vermag so nach der Gleichung



die Schwefelsäure in den Laugen fast vollständig nutzbar zu machen. Das entstandene Produkt wird nach dem Calcinieren zum Heruntermischen von hochprozentigem Kaliumsulfat als Düngemittel verwendet und ist als solches ebenso brauchbar wie die magnesiumsulfathaltigen Fabrikate, da das Calciumsulfat eine tatsächliche Düngewirkung ausübt. (**D. R. P. 270 620.**)

Nach **D. R. P. 305 982** und **331 886**. fällt man die wasserlöslichen Verbindungen aus den Kaliendlaugen in verwertbarer Form eines Salzgemenges zusammen oder auch einzeln dadurch aus, daß man den Laugen Kalkstickstoffmehl zusetzt. Aus dem Stickstoff des Calciumcyanamides entsteht Ammoniak, sein Sulfat oder Chlorid, und zugleich werden die Metalle als schwerlösliche Sulfate, Oxyde oder Carbonate ausgefällt.

Über die Herstellung von Calciumchlorid und Magnesiumchlorid aus Kieserit und Calciumchlorid bzw. Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat siehe **D. R. P. 17 058**.

In einfachster Weise läßt sich nach einem Vorschlag von **G. Küsel** bzw. **W. Hüttner** die Beseitigung der Kaliendlaugen mit der Gewinnung eines wertvollen Düngemittels dadurch vereinigen, daß man sie mit gebranntem Kalk vermischt, bzw. den Carnallit selbst als feines Mehl, entsprechend angefeuchtet, mit Ätzkalk verarbeitet. (**Chem.-Ztg. 1918, 434, 523.**)

Die Kaliablaugen lassen sich auch unter Zusatz von Kalk zur Aufschließung kalihaltiger Mineralien (Phonolith, Feldspat) verwenden. Man vermag so z. B. Gemische von Magnesiumchlorid mit Kalkverbindungen [CaO , $Ca(OH)_2$, usw.], die in der Hitze aufschließend auf Kalisilikate wirken, in bodenlösliche Form überzuführen. (**D. R. P. Anm. 22 856, Kl. 16.**)

Zur Beseitigung des Magnesiumchlorids aus den Endlaugen der Kalifabrikation verrührt man die konzentrierte Lauge mit feinem Sand zu einem Brei und erhitzt diesen zur Bildung von Magnesiumsilikat und zur gleichzeitigen Entbindung von Salzsäure bzw. bei höherem Druck von Chlorgas auf 400—600°. (**D. R. P. 265 296.**) — Vgl. die beiden folgenden Kapitel.

Ein Verfahren zur Beseitigung der chlormagnesiumreichen Endlaugen durch Zerstäuben und Erstarrenlassen der zerstäubten Laugeteilchen in einem Kühlluftstrom ist in **D. R. P. 267 004** beschrieben.

Kalihaltige Abwässer verarbeitet man nach **A. P. 1 400 192** in der Weise, daß man sie in Siliciumtetrafluoriddämpfe verstäubt.

Verfahren und Vorrichtung zur Verfestigung von Endlaugen der Kali- und Sodafabriken durch Versprühen in einem Feuergasstrom sind auch in **D. R. P. 284 970** beschrieben.

19. Salzsäure-(Chlor-)gewinnung aus Endlaugen. Magnesiumoxychlorid.

Caro, N., Darstellung von Chlor und Salzsäure, unabhängig von der Leblancsodaindustrie. Berlin 1894.

Die Endlaugen der Kalisalzverarbeitung enthalten so gewaltige Mengen ungenutzt in die Flußläufe abgehender Chloride (allein 800 000 t Magnesiumchlorid pro Jahr), daß es nicht an Bestrebungen gefehlt hat, sie zur Chlor- oder Salzsäuregewinnung heranzuziehen. Nun gibt zwar kristallisiertes Magnesiumchlorid beim Erhitzen die Hälfte des Chlors als Salzsäure ab, und auch das zurückbleibende Magnesiumoxychlorid läßt sich im Dampfstrom fast quantitativ in Magnesia und Salzsäure zerlegen, doch konnten die auf diesen Reaktionen beruhenden Prozesse nicht wirtschaftlich ausgebaut werden. Dasselbe gilt für den Vorgang der Chlorgewinnung aus wasserfreiem Magnesiumchlorid oder -oxychlorid. Hier liegt die Schwierigkeit darin, daß der Prozeß nur dann gute Ausbeuten liefert, wenn das Salz, was sich nicht vermeiden läßt, nicht schmilzt, sondern porig bleibt.

Nach Gutachten von **B. Lepsius** (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, 98), **S. Barth, Berge** und **C. L. Reimer** (*Kali* 9, Heft 20; 10, Heft 17 und *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 621) soll jedoch dieses sog. **Hepkesche** Verfahren des **D. R. P. 278 106** geeignet sein, erfolgreich mit der Leblancmethode (Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure) konkurrieren zu können und zugleich einen gangbaren Weg zur Nutzbarmachung der Kaliendlaugen weisen. Nach dem Patentanspruch schiekt man ein unschmelzbares Gemenge von Magnesiumchlorid oder -oxychlorid mit Magnesia durch einen direkt befeuerten Drehofen und gewinnt so nach der Gleichung



im kontinuierlichen Betrieb reine Salzsäure und Magnesia, deren Absatzmöglichkeiten allerdings über die Einführung des Verfahrens entscheiden werden. In Leopoldshall arbeitet man in der Weise, daß man aus 40% Magnesiumchloridlauge, 10% Magnesiumoxyd und 50% Wasser Briketts erzeugt und diese Magnesiumoxychlorid-Zementplatten im Schachtofen glüht. Man gewinnt so nur 15° Bé starke Salzsäure, die jedoch arsenfrei ist, und ein Glühprodukt, das mit einem Gehalt von 85% MgO und 15% MgCl₂ in den Betrieb zurückgeht oder nach dem Auslaugen auf Magnesiazement verarbeitet wird.

Wichtiger ist das Magnesiumoxychlorid, das schon im vorstehenden Kapitel erwähnt wurde, zur Erzeugung von Salzsäure, die es schon bei 150—170° in reichlichem Strome abgibt, in kleinen Betrieben oder in den Tropen, wenn der Transport von Schwefelsäure nicht zugänglich ist. Weiter dient die Verbindung, die in sich die Eigenschaften der schwachen Base (MgO) mit jener der Säure (bei höherer Temperatur) vereinigt und auch hygroskopisch wirkt, ohne das Magnesiumchlorid leicht abzugeben, aus der letzteren Ursache zur Düngung trockener Böden und ferner zur Carbonisierung von Geweben (statt flüssiger Säuren), zur Erzeugung von Steinholz (**Bd. I [666]**, **Bd. II [61]**), zur Klärung von Abwässern, als stark poröser Stoff zur Aufsaugung von Desinfektionsmitteln, wegen der Weichheit des Pulvers als Poliermaterial, als Ausgangsmaterial für Mg-Verbindungen usw.

Jedenfalls dominieren zur Zeit die Prozesse der elektrolytischen Chlorgewinnung und der Salzsäurefabrikation, die im Anschluß an den ausgedehnten Sulfatbetrieb errichtet wurde, so daß andere Methoden, auch jene der Salzsäuregewinnung, aus den Elementen z. B. nach **D. R. P. 114 219**: Überleiten von wasserbadwarmem Chlor und überschüssigem Wasserstoff über die explosionsartige Vereinigung der Elemente verhindernde Holzkohle, zur Zeit aussichtslos sind. Vgl. auch **D. R. P. 194 947**.

Sehr zahlreich sind auch die Verfahren, die sich **Solvay, Mond, Weldon, Péchiney** u. a. schützen ließen. Diese Resultate jahrzehntelanger Arbeit konnten jedoch nicht ausgewertet werden, da der Sulfatprozeß, der erste Teil des alten Leblanc-Sodaverfahrens, heute der billigste Weg zur Salzsäuregewinnung ist. Im folgenden Kapitel wurden einige Verfahren zur Verarbeitung von Halogensalzen der Kaliendlaugen auf Salzsäure bzw. Chlor aufgenommen, hinsichtlich ihrer großindustriellen Herstellung sei auf die Spezialliteratur, namentlich die Werke über Sodaindustrie, verwiesen.

Das Chlordarstellungsverfahren nach dem Magnesium- und Manganitverfahren von **de Wilde** und **Reyher** bzw. nach der Magnesiamedhode von **Mond** beschreiben **G. Lunge** und **U. Wegell** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1898, 1097 und 1121.

20. Einzelverfahren der Salzsäure-(Chlor-)gewinnung aus Chloriden.

Auf die ursprünglichen Verfahren der Chlor- bzw. Salzsäuregewinnung aus Kalirohsalzen wie **D. R. P. 1185**, **18 528**, **34 404**, **34 690** u. a. sei verwiesen. So werden z. B. aus Carnallit und Kainit herzustellende Formlinge unter Zusatz von gebranntem Ton oder Magnesia erzeugt und im starken Vakuum bei etwa 150° gut getrocknet. In dieser Form halten die Stücke gut zusammen und dienen dann bei Rotglut unter Einwirkung eines Luftstromes zur Gewinnung von Chlor, in einer Wasserdampfatmosfera zur Herstellung von Salzsäure. (**D. R. P. 44 865**.)

Um bei der Herstellung von Chlor aus Magnesiumchlorid bzw. -oxychlorid die Bildung von Chlorwasserstoffgas zu vermeiden, setzt man der feingemahlten Magnesia 5—10% Kochsalz zu, teigt das Gemenge mit Wasser an, fügt zur Erhöhung der Bindefähigkeit 5—10% Pfeifenton bei, formt den Teig zu Kugeln, die man trocknet, und setzt sie dann bei etwa 400° Chlorwasserstoffgas- bzw. Salmiakdämpfen aus. Wenn die Reaktion beendet ist, leitet man dann trockene Luft durch, so daß Chlor abgespalten wird, das völlig rein von dem wieder in den Betrieb zurückgehenden Rückstand aufgefangen wird. (**D. R. P. 44 109**.)

Es empfiehlt sich bei der Herstellung von Chlor aus Magnesiumchlorid letzteres bei 165 bis 170° zu konzentrieren bzw. zu trocknen, wobei man poröse feste Körner erhält, die nach Entfernung der noch vorhandenen 30% Wasser und geringer Mengen gebildeten Chlorwasserstoffgases bei Rotglut zuerst Wasserdampf und Salzsäure geben und einen Rückstand liefern, der bei Rotglut durch Luft zersetzt ein Gasgemenge mit 30 Vol.-% Chlor abgibt. (**D. R. P. 44 508**.) Eine Abänderung dieses Verfahrens der Gewinnung von Chlor aus Magnesiumchlorid besteht darin, daß man das trockene geformte Chlorid in einem Schachtofen glüht. (**E. P. 11 821/1887**.)

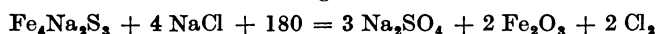
Ein Chlorherstellungsverfahren durch Behandlung von Magnesiumchlorid mit höchstens 120° heißer Luft ist in **D. R. P. 51 084** beschrieben. Siehe auch die Methode der Chlorgewinnung durch Eindampfen und stärkeres Erhitzen eines Gemenges von je 1 Mol. Manganchlorür, Magnese-

siumchlorid und Magnesiumsulfat, Auffangen der bei 140—160° entweichenden Salzsäure, schließliches Abtreiben der gesamten Salzsäure durch Erhitzen der nichtschmelzenden Masse auf Rotglut und Umsetzung der Magnesiumsulfat und ein Magnesiummanganoxyd enthaltenden Rückstände mit Salzsäure zur Chlorentbindung nach **D. R. P. 51 450.**

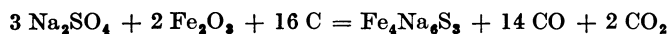
Die Herstellung von Chlor durch Erhitzen eines im Krystallwasser geschmolzenen Gemenges von Manganchlorür, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat auf Rotglut ist in **D. R. P. 53 749** beschrieben. Man erhält hierbei einen chlorfreien Rückstand, bestehend aus Magnesiumsulfat und Magnesiumamanganit, der bei etwa 450° zur Zerlegung darübergeliteter konzentrierter Salzsäure im Luftstrom dient. (**D. R. P. 53 749.**)

Man kann auch zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure über ein erhitztes Gemisch von Calciumchlorid und calcinierten Eisenerzen erwärmte Luft leiten, so daß Chlor abgespalten wird, während bei Gegenwart von Feuchtigkeit Salzsäure entsteht. (**E. P. 8289/1887.**)

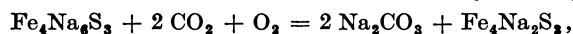
Bei der Darstellung von Soda und Chlor aus Seesalz und einem Schwefeldoppelsalz von Eisen und Natrium ($\text{Fe}_4\text{Na}_2\text{S}_3$) im Luftstrom bei Rotglut beugt man der Zerstörung der Ofensohle dadurch vor, daß man gewöhnliche Ziegel bei sehr hoher Temperatur mit einer Schmelze aus 1 Aeq. Schwefelnatrium und 3 Aeq. Schwefelbarium überzieht und so ein gegen schmelzende schwefel- und alkalihaltige Stoffe außerordentlich widerstandsfähiges Material erhält. Man gewinnt so bei Rotglut zunächst Chlor, das man auffängt



und beim folgenden Glühen des Rückstandes unter Kohlenzusatz



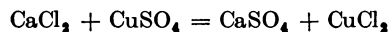
ein Natronsalz, das im Strom feuchter Kohlensäure in Soda und jenes Doppelsulfür zerlegt wird,



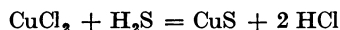
das zur Zerlegung neuer Kochsalzmengen dienen kann. Das Natriumcarbonat wird von dem Schwefeldoppelsalz durch einfaches Auslaugen getrennt. (**D. R. P. 57 330.**)

Ein Verfahren zur Verarbeitung von Calcium- und Magnesiumchloridlauge auf Salzsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man mittels Bariumsulfates Bariumchlorid erzeugt, das mit Alkalisulfat (erhalten aus Alkalichlorid) unter Gewinnung von Salzsäure wieder zu Bariumsulfat und Alkalichlorid umgesetzt wird. Man schmilzt z. B. 4 Tl. Schwerspat, 1 Tl. Kohle und 2 Tl. Calciumchlorid bis zur Beendigung der Kohlenoxydgaseentwicklung, entzieht der Masse durch Laugung das Bariumchlorid, fällt dieses mit Glaubersalz, filtriert vom Bariumsulfat, dampft die Kochsalzlauge ein und wandelt deren Rückstand nach dem Hargreavesprozeß mittels schwefliger Säure, Wasserdampf und Luft in Salzsäure und Natriumsulfat um. (**D. R. P. 96 158.**)

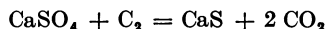
Zur Gewinnung von Salzsäure aus Calciumchloridablaugen versetzt man sie in einer besonderen in der Schrift beschriebenen Apparatur mit Kupfersulfat, leitet in die nach der Gleichung



erhaltene Kupferchloridlösung Schwefelwasserstoff und oxydiert das nach



entstandene Schwefelkupfer durch Liegenlassen an der Luft zu Kupfersulfat, das wieder in den Betrieb geht. Den Schwefelwasserstoff erzeugt man aus dem nach der ersten Gleichung entstandenen Gips durch Glühen mit Kohle:



und folgende Verarbeitung des erhaltenen Schwefelcalciums auf Schwefelwasserstoff nach dem Verfahren von **Chance-Claus.** (**D. R. P. 91 205.**)

Zur Gewinnung von Chlor neben Tonerde glüht man Calciumchlorid mit Feldspat im Luft- oder Dampfstrom, extrahiert aus dem Rückstand die Chloride zur Gewinnung des Alkalichlorides, trocknet den Rückstand, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, bei 120—130°, behandelt ihn mit Salzsäure und erhitzt schließlich den Rückstand der zur Trockne gedampften Chloridlösung im Luftstrom auf 300°. Alles Chlor des Aluminiumchlorids wird so als Salzsäure gewonnen. Als Nebenprodukt erhält man Tonerde, die zur Aluminiumgewinnung dienen kann. (**D. R. P. 106 716.**)

Zur Herstellung von Sulfaten und Chlor leitet man schweflige Säuren und Sauerstoff oder Schwefelsäureanhydrid und Luft über auf ihren Schmelzpunkt erhitzte Chloride, deren für die Reaktion schädliches Zusammenfließen man dadurch vermeidet, daß man sie vorher mit bei dieser Temperatur nicht schmelzenden Stoffen, wie Ton, Gips oder Kieselerde, vermischt. (**D. R. P. 115 250.**)

Zur Herstellung von Salzsäure und Chlor erhitzt man Calcium- oder Magnesiumchlorid mit Borsäure oder wasserlöslichen sauren Phosphaten der Erdalkalien oder des Magnesiums, die man in der betreffenden Lauge löst, worauf man die Lösung nach Zusatz eines Oxydationsmittels erhitzt oder in erhitzte Gefäße spritzt. Man verwendet zweckmäßig das als Nebenprodukt erhaltene Calcium- oder Magnesiumborat, das man vorerst durch Erhitzen mit Ammoniumchloridlauge zur Ammoniakgewinnung benützt, und verarbeitet dann die erhaltene Mischung von Bor-

säure und Calcium- bzw. Magnesiumchlorid. Beim Arbeiten unter Druck bei 200° erhält man einen regelmäßigen Strom von Salzsäuregas, wenn man dafür sorgt, daß die Wassermenge stets die gleiche bleibt, bzw. von Chlor, wenn man Braunstein oder ein anderes Oxydationsmittel zusetzt. (D. R. P. 223 169.)

Zur Herstellung von Salzsäure und Magnesia glüht man Chlormagnesiumlauge, der Magnesiumcarbonat in gefällter Form zugegeben wird, in Gegenwart von Wasserdampf. Es läßt sich auch ein Gemisch von Calcium- und Magnesiumcarbonat verwenden, in welchem Falle man entweder das Calciumcarbonat nicht zur Zersetzung kommen läßt oder ihm eine äquivalente Menge Magnesiumsulfat zufügt. Anstatt Magnesiumcarbonat kann auch Magnesiumsulfat verwandt werden oder Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd allein oder mit einem Gemisch von Calciumoxyd, Magnesiumsulfat und Kohlendioxyd. (D. R. P. 341 967.)

21. Salzsäure-Bisulfatprozeß. Salzsäurereinigung.

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von konzentriertem Chlorwasserstoffgas und Natriumsulfat, darin bestehend, daß man ein inniges Gemenge von Kochsalz und Bisulfat in geschlossenen Gefäßen ohne Rührwerk auf die Zersetzungstemperatur erhitzt (etwa 400°), ist in D. R. P. 136 998 beschrieben.

Zur Gewinnung von trockenem Chlorwasserstoffgas neben Bisulfat zersetzt man Kochsalz mittels mindestens 90proz. Schwefelsäure in einem Medium, das aus geschmolzenem Bisulfat besteht. In dem Maße, als letzteres sich neu bildet, fließt es ab, während das entweichende Salzsäuregas aufgefangen wird. Als Gefäßmaterial kann Gußeisen dienen, eine besondere Durcharbeitung des Reaktionsgemenges ist unnötig. Die Wärme des schmelzflüssigen Bisulfates wird zur Vorwärmung der Schwefelsäure ausgenutzt. (D. R. P. 186 398.) Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Zersetzung von Kochsalz und Schwefelsäure auf einer heißflüssigen Schicht von Bisulfat, wodurch bewirkt wird, daß dieses gleichmäßig abfließt. (D. R. P. 238 570.)

Eine kurze Schilderung der Vorzüge dieses Verfahrens zur Gewinnung hochkonzentrierten Chlorwasserstoffgases in geschlossener Retorte auf rein mechanischem Wege unter Mitverwendung von Bisulfat bringt Th. Meyer in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2440.

Bei der Herstellung der Salzsäure, auch im kleinen, durch Erhitzen von Bisulfat und Kochsalz setzt man dem Gemisch zur Vermeidung der Entmischung, hervorgerufen durch Schmelzen des Bisulfates, Graphit, Kohlenpulver, Ruß, Metallsulfate oder andere durch Schwefelsäure und Salzsäure nicht angreifbare Stoffe zu und erhält dann schon bei 150° reichlich Salzsäuregas, während eine von Chloriden und Schwefelsäure freie blasigschaumige Masse zurückbleibt. (D. R. P. 300 723.)

Die Herstellung völlig arsenfreier Salzsäure durch Anwendung von Kupferblech oder Schwefelwasserstoff beschreiben R. Otto in Ber. 1886, 1903 bzw. H. Hager in Pharm. Zentrh. 1886, 439.

Um aus der Salzsäure des Handels ein völlig reines, einwandfreies Produkt zu erhalten verdünnt man sie auf etwa 17° Bé, setzt nun etwas Mangansuperoxyd oder, wenn schweflige Säure vorhanden sein sollte, Kaliumchlorat zu, erwärmt sie auf etwa 30° und hängt nun während 24 Stunden dünne, sehr blanke Kupferplatten ein. Nach dieser Zeit werden die Platten abgewaschen und abermals 24 Stunden eingetaucht, worauf man die Säure dekantiert und über Kupferspänen destilliert. (M. A. Coignard, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 581.)

Zur Gewinnung arsenfreier Salzsäure leitet man gasförmige Rohsalzsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch Zinnchlorürlösung. Das Zinnoxidulsalz nimmt das gesamte Arsen, aber auch Eisen und Chlor, vollständig auf. (D. R. P. 109 488.)

Zur Gewinnung chemisch reiner Salzsäure läßt man rohe, vom Arsen befreite Säure ununterbrochen in ein Bad von siedender, verdünnter Schwefelsäure einfließen, deren Siedepunkt nur wenig, etwa 10°, über dem der Salzsäure liegt. Regelt man den Zuflußstrom derart, daß jeweils nur die der abdestillierenden reinen Säuren entsprechende Menge Rohsäure eintritt, so destilliert in einer einzigen Operation ununterbrochen reine Säure derselben Konzentration ab, wie sie die zufließende Rohsäure besaß, während die Konzentration der benützten Schwefelsäure unverändert bleibt. (D. R. P. 121 886.)

Zur Erzeugung schwefelsäurefreier Salzsäure läßt man die von Arsen befreite Rohsäure in der Konzentration, die die zu gewinnende Säure haben soll, kontinuierlich in eine über den Siedepunkt der Salzsäure erhitzte Lösung von Magnesiumchlorid einfließen, wobei das Chlor der Lauge als reine Salzsäure in das Destillat übergeht und so verwertet wird. Die Lauge wird auf Bittersalz verarbeitet. (D. R. P. 123 861.)

Zur Reinigung von arsenhaltiger Salzsäure leitet man das Gas durch konzentrierte Vanadinoxidulsalzlösung und entzieht dem Chlorwasserstoffgas so nicht nur das Arsen, sondern auch Chlor und Eisenchlorid. Nach Verbrauch des V_2O_5 rückverwandelt man es elektrolytisch in V_2O_3 . (D. R. P. 164 355.)

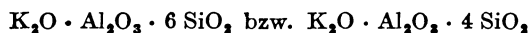
Nach D. R. P. 326 618 kann man arsenhaltige Salzsäure mit Hilfe von Jodiden oder Jodwasserstoffsäure, die mit dem Arsentrichlorid unlösliches Arsen-trijodid geben, völlig vom Arsen befreien.

Zur Gewinnung reiner Salzsäure behandelt man das rohe Handelsprodukt zur Überführung des in ihm enthaltenen Eisens, Arsens, Antimons und der Schwefelsäure in unlösliche filtrierbare Form mit Permanganat. (F. P. 480 247.)

22. Kaligewinnung aus Gesteinen. Feldspataufschließung, allgemein.

Außer aus Kelp gewinnt man Kali in Ländern, die keine natürlichen Kalivorkommen besitzen, aus Solen und Salinen, aus Alunit oder vor allem aus kalihaltigen Silikaten von Art des Feldspates. Man laugt diese mit chemischen Reagenzien mit oder ohne Druck aus oder erhitzt sie mit chemischen Reagenzien unterhalb der Verflüchtigungstemperatur des Kalis zum Sintern, oder schließlich man verflüchtigt die Kalisalze, was besonders als Nebenverfahren bei der Zementfabrikation geschieht, und laugt in jedem Falle das aufgeschlossene, bzw. verflüchtigte Material mit Wasser aus und dampft die Lauge ein. Bei der Verarbeitung des Alunits röstet man die gemahlene Erze mit Kohlepulver im Drehrohrofen, entzieht der Masse das Kaliumsulfat mit Wasser und filtriert die Lauge von dem unlöslichen Aluminiumoxyd.

Die hauptsächlichsten natürlichen Kaliquellen unter den Gesteinen sind Orthoklas und Leucit von der Zusammensetzung



für deren Aufarbeitung zur Kaligewinnung sechs Methoden in Betracht kommen. In der Natur selbst erfolgt die Zersetzung der Silikate unter dem Einflusse der Atmosphärien in lange andauerndem, technisch nicht verwertbarem Prozeß. Die technisch ausgebauten Verfahren zerfallen in Naß- und Trockenprozesse, von denen die ersteren sich in dem 1904 von Gibbs aufgefundenen Verfahren der Behandlung des Silikates mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zusammenfassen lassen. Das Verfahren wird wegen der hohen Kosten der Flußsäure und wegen der großen Menge sich bildender Nebenprodukte nicht ausgeübt. Aus der Reihe der Trockenverfahren kommen in Betracht: Methoden, bei denen man den Feldspat mit Brennstoffen und Flußmitteln bis zur Verflüchtigung der Kalisalze erhitzt und die vergasteten Produkte auffängt. Oder man erhitzt nach der alten Methode von Bickels (1856) eine Mischung von Feldspat, Kalk und natürlichem Phosphat oder Guano zu heller Rotglut und röstet den Leucit nach dem zu teuren Prozeß der Societa Romana solfati von 1905 mit Carbonat, Hydrat oder Salpeter und Kalk vor und behandelt mit Dampf nach, um so Natriumaluminat und Pottasche zu erhalten. Die wichtigsten Trockenprozesse sind jedoch jene, die nach dem Cushman'schen Verfahren von 1911 die Darstellung des Chlorides anstreben und jene, die Sulfate produzieren, z. B. durch Schmelzen von Feldspat, Natriumbisulfat und Kochsalz (Thompson 1911) oder von Feldspat mit Bariumsulfat und Kohle und folgendes Auslaugen mit Schwefelsäure (Hart 1911) oder schließlich durch Verschmelzen von Lepidolith mit Kaliumsulfat und Auslaugen mit Schwefelsäure (Wadman 1907). In J. Ind. Eng. Chem. 1912, 821 beschreiben A. S. Cushman und G. W. Coggeshall diese Prozesse in ausführlicher Weise.

Die meisten Methoden zur Kaligewinnung aus Feldspat gelangen aus finanziellen Gründen nicht zur Geltung, da das Kali allein die Kosten des Prozesses nicht zu decken vermag und auch die Nebenprodukte nutzbar gemacht werden müßten. Bei Aufschließung des Feldspates kommen demnach in erster Linie jene Verfahren in Betracht, die nicht nur auf die Gewinnung des Kalis abzielen, sondern auch die Nebenprodukte (Tonerde, Kieselsäure, Mineralfarbe) als Rohmaterialien für die Glas- und Zementfabrikation bezwecken. Feldspat vermag aber außerdem unter Abgabe des Kalis im Gemenge mit derselben Menge Calciumcarbonat und dem halben Gewicht Kohle bei etwa 1400° 7,44% Stickstoff (bezogen auf Feldspat) bzw. 71,5% Stickstoff (bezogen auf das Aluminium des Feldspates) zu binden, wenn man das völlig trockene Gas über das fein zerkleinerte, innig gemahlene Gemisch von Feldspat, Zuckerkohle und Carbonat oder Ätzkalk leitet. (W. H. Roß, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 430.)

E. Hart schlägt vor, den mindestens 12% K_2O enthaltenden Feldspat mit Kaliumsulfat und soviel Kohle zu schmelzen, daß die Schlacke möglichst viel Sulfide enthält, sie fein zu mahlen, im geschlossenen Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und die geglühte zurückbleibende Kieselsäure als solche zu verkaufen. Aus der Lösung erhält man dann mit Kaliumsulfid, ebenfalls im geschlossenen Gefäß, Aluminiumhydroxyd und Kaliumsulfat, so daß 1 t Feldspat von dem oben angegebenen Gehalt neben 22 kg Kaliumsulfat noch 1020 kg schwefelsaure Tonerde mit 18% Al_2O_3 und 650 kg Kieselsäure als verwertbare Nebenprodukte ergibt. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 494.)

Eine erschöpfende Darstellung der Methoden zur Aufschließung von Feldspat, zum Zwecke der technischen Kaligewinnung, nebst Zusammenstellung der Patentliteratur ab 1845 (Tilghman), ferner über das Resultat eigener experimenteller Versuche auf dem Gebiet bringen B. Neumann und F. Draibach mit dem Schlußresultat, daß der Aufschluß von Feldspat zum Zwecke der Kaligewinnung bei normalem Preise unwirtschaftlich ist, in Zeitschr. f. angew. Chem. 29, I, 313 und 326. Vgl.: Kaligewinnung aus Silikaten nach Angaben von F. Friedensburg in Chem.-Ind. 36, 467.

Über Aufarbeitung kalihaltiger Silicate und Tone zur Gewinnung der wertvollen Bestandteile siehe auch E. P. 177 736.

23. Schörl, Glimmer, Phonolith, Zementstaub, Bormineralie als Kaliquelle.

Über die günstige Wirkung des lokal (im nördlichen Rußland) in großen Mengen vorkommenden Schörls, eines Andalusit-Silikates (Disthen) als Kalidüngemittel berichtet **D. Prjanichnikow** in *Zeltschr. f. angew. Chem.* 1909, 1140.

Einer Notiz in *Chem.-Ztg.* 1922, 723 zufolge setzt man in Amerika den Düngemitteln Schiefermehl zu, dessen Kaligehalt im Boden allmählich von der Pflanze resorbiert wird.

Nach **A. P. 1 415 346** schließt man Schiefer zur Gewinnung der Tonerde und des Kaliums bei hoher Temperatur mit Schwefelsäure auf, laugt die Masse mit Wasser aus und bringt den Kalialaun zur Krystallisation. Vgl. *Bd. I* [428], [432].

Besser als die Feldspate eignen sich die Glimmer und unter ihnen vor allem der Biotit als Kaliquelle für die Pflanzen, während der Muscovit in dieser Hinsicht von den Plagioklassen übertroffen wird. Zu beachten ist, daß die Ausnutzung des Kalis im Muscovit, dem eigentlichen Kaliglimmer, nur 2% beträgt, während im Biotit, dem Magnesiaglimmer, 10% des vorhandenen Kalis der Pflanze zugute kommen. (**E. Blank, Journ. f. Landw.** 60, 79 und 61, 1.)

Unter dem Namen Vulkan-Phonolit wird seit einigen Jahren ein feinkörniger Leucitporphyr mit größeren Neosankrystallen und Sanidineinsprenglingen in den Handel gebracht. Sein neben 50—51% Kieselsäure und 2,7—3,4% Kalk vorhandener Kaligehalt schwankt zwischen 7,5—9,36% K_2O ; jedoch ist dieses Kali nicht wasserlöslich und nur zum kleinen Teil in schwachen Säuren löslich. Sämtliche Vegetationsversuche mit Phonoliten zeigen, daß Phonolitmehl weder als Bodenverbesserungsmittel noch als Kalidüngerstoff praktische Bedeutung hat.

Phonolith ebensowenig wie Kalktrassdünger verbessern den Boden durch Hebung der Absorptionskraft, auch konnte eine günstige Beeinflussung der Stickstoffbakterien des Bodens nicht nachgewiesen werden. (**E. Bußmann, Journ. f. Landw.** 61, 1; vgl. **M. Geldmacher und A. Stutzer, Zeltschr. f. angew. Chem.** 26, 32 u. 136.)

Auch **J. Stoklasa** bezweifelt die Ersatzmöglichkeit der Staßfurter Kalisalze durch feingemahlene böhmischen Phonolith, da er die Bodenbakterien nicht so günstig zu beeinflussen vermag wie Kainit oder Kaliumchlorid. (*Österr. Z. f. Zuckerind.* 1916, 421.)

Besonders ungeeignet sind die böhmischen Phonolithe, die nur 4—6% Gesamtkali mit höchstens 2%, meist nicht einmal 1% leichtlöslichem Kali enthalten, während in den Eifelphonolithen doch immerhin in 9—10% Gesamtkali 3,5% des löslichen Salzes vorhanden ist. Es erscheint daher auch aussichtslos, die Löslichkeit des böhmischen Phonolithkalis mit Hilfe von Kalksalzen oder Humusstoffen zu erhöhen. (**F. Seemann, Landw. Jahrb.** 43, 511.)

Nach **P. Wagner** sind alle Phonolithmehle in unaufgeschlossenem Zustande zur Düngung der Kulturpflanzen völlig unbrauchbar, da das Kali des Gesteinmehles auch bei übermäßig großen Gaben von der Pflanze nicht aufgenommen wird. (*Landw. Presse* 41, 5.)

Auch der Vulkanphonolith besitzt, was Düngewirkung anbetrifft, den anderen Phonolithen gegenüber keine besseren Eigenschaften und ist daher wie diese mit den gewöhnlichen Kalisalzen nicht konkurrenzfähig. (**R. Neumann, Fühlings Landw. Ztg.** 63, 278.)

Nach **A. P. 1 402 173** bringt man den kalihaltigen Staub der Zementdrehofengase in Wasser, in dem sich die Kali- und Natronsalze lösen, fällt mit Calciumchlorid die betreffenden Chloride aus und gewinnt das Kaliumchlorid aus der gemeinsamen Fällung durch fraktionierte Krystallisation.

Zur Aufarbeitung kalihaltiger Bormineralien oder Borverbindungen enthaltender Kalisalzlösung fällt man aus ihnen das Bor mit einer Aluminiumverbindung als unlösliches Aluminiumborat aus und dampft die Kalisalzlösung ein. (**A. P. 1 373 179.**)

24. Feldspataufschließung mit Halogen, Säuren, Salzen.

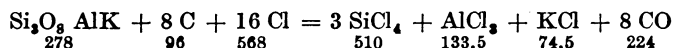
Zur nassen Aufschließung von Feldspat behandelt man 10 Tl. des Materialpulvers 12 bis 15 Stunden bei 100° mit 30 Tl. Schwefelsäure, die im Liter 500 g SO_2 und 30—40 g Kieselflußsäure enthält, im geschlossenen Gefäß, filtriert heiß von der Kieselsäure, läßt abkühlen, filtriert von dem ausgeschiedenen Alaun und verwendet die auf die ursprüngliche Menge und Konzentration gebrachte Mutterlauge zu weiteren Aufschließungen. Die Kieselflußsäure wirkt katalytisch und braucht nicht erneuert zu werden. (**D. R. P. 173 902.**)

Mineralien, die wie die Feldspatgesteine unlösliche Alkaliverbindungen enthalten, behandelt man nach **A. P. 1 355 381, 1 355 688 und 1 355 794** mit Silicofluoriden der Alkalien oder speziell, wenn kalihaltige Silicate aufgeschlossen werden sollen, mit Silicofluoriden der Eisenreihe. In letzterem Falle erhält man direkt heißwasserlösliche Kalisalze.

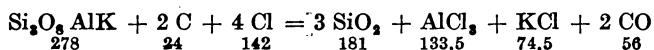
Zur Gewinnung von Halogenverbindungen der Alkalien, des Aluminiums, Siliciums, Titans und anderer Basen erhitzt man Doppelsilikate allein oder im Gemenge mit Reduktionsmitteln in einer Chlor-, Brom- oder Jodatmosphäre auf höhere Temperatur und verarbeitet die gewonnenen Chloride zweckmäßig wieder auf Halogen (elektrolytisch), das zum Aufschließen neuer Mengen von Doppelsilikaten dienen kann. Nach diesem Verfahren vermag man die Halogenverbindungen ohne Auslauge- und Auswaschoperationen auf trockenem Wege herzustellen, wobei man die Halogenide der Alkalien und des Aluminiums durch Sublimation im Chlorstrom von dem Reaktionsgemisch trennt, während Silicium- und Titan tetrachlorid durch

Abdestillieren gewonnen werden. (D. R. P. 267 867.) Nach dem Zusatzpatent leitet man der evtl. mit Halogenüberträgern (Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd) gemischten Reaktionsmasse nur soviel Chlor zu, als zur Bildung der Alkalihalogenide erforderlich ist (z. B. Kaliumchlorid) und vermeidet so die Bildung von Silicium- oder Titantrichlorid, Aluminiumchlorid usw., die wegen des geringen Absatzes, der sich für diese Produkte bietet, lästige Nebenprodukte der Reaktion bedeuten und deren Erzeugung nur den Halogenverbrauch erhöht. Es setzen sich dann im Verlauf der Operation diese unverwendbaren Haloide mit den noch unaufgeschlossenen Alkalien der Silikate um, während die entsprechenden Oxyde jener zurückgebildet werden. (D. R. P. 278 259.)

Beim Aufschließen von Doppelsilikaten, z. B. Feldspat, durch Rösten in einer Chloratmosphäre mittels reduzierender Substanzen bei hoher Temperatur, verfährt man zur Einschränkung der nach der Gleichung



verbrauchten großen Chlormenge in der Weise, daß man Kohle und Chlor nur entsprechend der Gleichung



zuführt und in diesem Reaktionsgang demnach nur so viel Chlor verbraucht, als die Basen bedürfen, während die Kieselsäure fast unzersetzt unverändert zurückbleibt. Man kann dann die Chloride durch Auslaugen von der Kieselsäure trennen oder das Produkt, wie es ist, als Düngemittel verwenden und vermeidet so jedenfalls die Bildung des Siliciumtetrachlorides, dessen Auswertung auch wenn man das gesamte Chlor als Salzsäure wiedergewinnt, in Hinblick auf die großen anfallenden Mengen nicht möglich ist. (D. R. P. 289 909.)

Nach A. P. 1 402 831 führt man die Kalium- und Aluminiumverbindungen des feingemahlten Feldspates bei Luftgegenwart mittels schwefliger Säure unter Erhitzen in Sulfate über, die man auslaugt und durch Eindampfen der Lösung gewinnt.

Zur Darstellung von Kalisalzen aus Feldspat verschmilzt man 233 Tl. Bariumsulfat, 278 Tl. Orthoklas und 24 Tl. Kohle zunächst bei Rotglut, bei der das Bariumsulfat zu Sulfid reduziert wird, das sich dann bei Hellrotglut unter gleichzeitiger Abtreibung des meisten Schwefels zu einem Kalium-Aluminium-Bariumsilikat vereinigt. Die Temperatur soll 1500° nicht wesentlich übersteigen, da sonst zu viel Kali verdampft, die dennoch übergehenden geringen Mengen werden in den Zügen kondensiert. Durch Behandlung des feinvermahlten Glasproduktes mit siedender, wenig überschüssiger Schwefelsäure in Bleigefäßen erhält man dann ein in Wasser unlösliches Gemisch von Alaun, Bariumsulfat und Kieselsäure, das wie üblich zur Gewinnung des Kalialauns aufgearbeitet wird, das Bariumsulfat wird für sich als Pigment verwertet oder mit Soda weiterbehandelt. Salz- oder Salpetersäure statt Schwefelsäure führt zu dem entsprechenden Chlorid- bzw. Nitratgemenge und unlöslicher Kieselsäure. (A. P. 997 671.)

Zur Aufarbeitung von Leucit kühlt man seine heiße gesättigte Salzsäurelösung ab, filtriert das auskristallisierte Kaliumchlorid und versprüht die Mutterlauge in einen Chlorwasserstoffgasstrom, wodurch Aluminiumchlorid gebildet wird, das man abfiltriert. Die Lauge dient zur Aufbereitung neuen Mineralen. (E. P. 176 770.)

Nach A. P. 1 418 356 gewinnt man die Kaliverbindungen aus dem Leucit durch Behandlung des geglühten Gesteinsmehles mit einer organischen Säure.

Nach A. P. 1 402 973 mahlt man das kaliumhaltige Silicat, wie z. B. Leucit, mit Kochsalzlösung, erhitzt das weiter mit Kochsalzlösung verdünnte Gemisch unter Druck und scheidet das Kaliumchlorid aus der Lösung aus.

Auch durch bloßes Erhitzen von Kaliumcarbonat enthaltendem Feldspat mit Kochsalz bei Abwesenheit von Luft oder Feuchtigkeit auf 900—1000 erhält man durch Ersatz des Kaliums gegen das Natrium des Kochsalzes Kaliumchlorid. Dieses von A. Ashcroft herrührende Verfahren hat ein Analogon in einer Methode von E. Basset, der jedoch im Luftstrom arbeitet. (Zeltschr. f. angew. Chem. 1918, III, 83.)

Zur Aufarbeitung kalihaltiger Mineralien behandelt man sie in fein verteiletem Zustande mit 800—1200° heißem, geschmolzenem Kochsalz, Calcium- oder Magnesiumchlorid, das man unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit allmählich durch das Material hindurchsickern läßt. Das geschmolzene Chlorid löst das Kalisalz auf; aus dem Rückstand gewinnt man das in ihm zurückgebliebene Chlorid wieder, und zwar als konzentrierte Lösung im Gemisch mit fein verteiletem Kalifeldspat. Die Mischung wird getrocknet und wie oben behandelt. (D. R. P. 326 620.)

Als direkt verwendbares Düngemittel eignet sich nach A. P. 1 879 914 ein mehrere Stunden auf 1000° erhitztes und unter Luftabschluß abgekühltes Gemisch von Feldspat, Kochsalz und 5% Eisen oder eines anderen reduzierend wirkenden Katalysators.

Magnesiumchlorid allein oder in Mischung mit Kalkverbindungen oder Braunkohlensäure vermag in der Hitze Kalisilikate aufzuschließen und in bodenlösliche Form überzuführen. Dabei wird zugleich das in der Endlauge noch vorhandene Kaliumchlorid ebenfalls verwertet. Man arbeitet in der Weise, daß man die Phonolithe oder Feldspat in offenen Kesseln mit oder ohne Zusatz von gebranntem, kohlen-saurem oder salpetersaurem Kalk erhitzt und die entstandenen Salzsäure, Chlor, Kohlensäure oder Stickstoffsauerstoffverbindungen enthaltenden Abgase nach ihrer Waschung mit Endlauge wieder zur nächsten Charge verwendet. (D. R. P. 284 162.)

Zur Herstellung von Düngemitteln mahlt man kalihaltige Silikate mit getrocknetem Magnesiumoxychlorid staubfein und erhitzt auf mäßige Glühtemperatur. Schon bei 180—200° werden reichliche Salzsäuregasmengen entwickelt, die die Aufschließung der Silikate bewirken. Das schon bei schwacher Rotglut nach beendeter Reaktion erhaltene Aufschließungsprodukt ist ohne weitere Behandlung als vollwertiges Kalidüngemittel verwendbar. (D. R. P. 286 187.)

Über die Herstellung von Kaliumverbindungen durch Umsetzung eines Gemenges von Feldspat, der etwa 10% K_2O enthält, und gebranntem Kalkstein mit Calciumchloridlösung im Drehrohfen und die Auslaugung des etwa 75% Kaliumchlorid und 15% Kochsalz enthaltenden Endproduktes siehe das mit Kostenberechnungsdaten versehene Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1915, III, 79.

Nach A. P. 1 422 848 schließt man Alunit zur Gewinnung von Kalisalzen mit Calciumchlorid im Wasserdampfstrom auf und kondensiert die abgehenden Salzsäuredämpfe.

Ein ähnliches Verfahren der Aufarbeitung des Feldspates mit Calciumchlorid bei Rotglut beschreibt schon Dullo in *Polyt. Central-Bl.* 1865, 411.

Oder man mischt feingemahlene kalihaltige Silikate (Phonolith) mit Endlaugen von der Herstellung von Chlorkali aus Carnallit (1 : 4), trocknet den so erhaltenen Brei und erhitzt ihn 5—15 Stunden auf 300°. Auf diese Weise soll das Kali des Kalisilikates löslich gemacht werden. (A. P. 1 125 318.)

25. Silicataufschließung mit Kohle, Kalk, Eisenerz.

Über einen Versuch, den Feldspat zur Gewinnung von Kalisalzen mit Kohle im elektrischen Ofen aufzuschließen und so durch Schwefelsäure zersetzbare Verbindungen zu erhalten, siehe E. Harth, *Sprechsaal* 45, 531.

Das Verfahren zur Gewinnung von Kali oder Natron aus natürlichen Gesteinen (Feldspat oder Albit) von Ward ist in *Polyt. Zentr.-Bl.* 1858, 1452 beschrieben. 1 Tl. Tonerde, 1 Tl. Kieselerde und 3 Tl. Kalk werden mit 7—8% Feldspat geglüht, die geglühte Masse wird mit heißem Wasser ausgelaugt, die ausgelaugte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Wird in die ausgelaugte Flüssigkeit kohlen-saures Gas geleitet, so scheidet sich Kieselerde aus und aus der davon befreiten Flüssigkeit kann durch Abdampfen reine Pottasche gewonnen werden. Die Auslaugerückstände können zur Dünger- oder Zementfabrikation verwendet werden.

Zur Aufschließung jüngerer Eruptivgesteine kocht man das gepulverte Material mit Ätzkalk und Wasser unter einem Druck bis zu 8 Atm. und arbeitet die Lauge auf Ätzalkalihydrat auf. (D. R. P. 198 481.)

Zur Gewinnung von Ätzalkalien aus natürlichen kalihaltigen Gesteinen erhitzt man das feuchte Gesteinpulver unter Druck mit überschüssigem Kalk und vermag so die sonst bekannte, jedoch schwierige Umsetzung, z. B. von Leucit und Phonolith, bei 10 Atm. Druck in etwa 8 Stunden, bei Urgesteinen, wie z. B. Feldspat, in entsprechend längerer Zeit mit größeren Kalkmengen und unter höherem Druck zu bewirken. (D. R. P. Anm. C. 21 768, Kl. 12 I.)

Zum Aufschließen alkalihaltiger Silicatgesteine mit Kalk glüht man sie mit dem bei der Fabrikation des Ätznatrons oder der Soda abfallenden Kalkschlamm, den man trocknet und fein pulvert. (D. R. P. 254 544.)

Nach einem anderen Verfahren zur Verwertung kalihaltiger Gesteine verwendet man das Glühprodukt des Materials mit Kalk und verarbeitet es mit beschränkten Wassermengen bzw. mit gespanntem Dampf. (D. R. P. 264 900.)

Nach A. P. 1 409 139 mahlt man die kalihaltigen Silicate, erhitzt sie im Gemisch mit Natriumsulfat und Kalk auf etwa 800°, laugt aus der Masse das lösliche Kaliumsulfat aus und läßt kristallisieren.

Zur Herstellung löslicher Alkaliverbindungen aus alkalihaltigen Bergarten, besonders Feldspat, schließt man das gemahlene Gestein mit $\frac{1}{4}$ bis derselben Gewichtsmenge Gips und dem dreifachen Gemenge Kalkstein zwischen 1100—1250°, jedenfalls unterhalb des Schmelzpunktes des Materialgemisches auf, laugt die Schmelze zur Gewinnung der Alkalisalze aus und verarbeitet den Rückstand auf Zement. (D. R. P. 287 600.)

Zur Verarbeitung sulfathaltiger, aus natürlichen Gesteinen gewonnener Ätzalkalilauge auf reine Kali- und Natronsalze scheidet man durch Konzentrieren und Abkühlen der Lauge die Sulfate ab und erhält eine Endlauge aus der ein Salz von etwa 40% K_2O resultiert. Aus einer Aufschließlauge, die im Liter rund 55 g K_2SO_4 , 14 g KCl, 65 g KOH + K_2CO_3 und 152 g NaOH + Na_2CO_3 enthielt, schied sich nach dem Erkalten ein Salz von der Zusammensetzung $K_3Na(SO_4)_2$ aus (entsprechend 40% K_2O), das nach dem Decken nur noch Spuren von Carbonaten enthielt, während je nach der Grädigkeit und Temperatur zwischen 49 g (heiß, 30° B \acute{e}) und 5 g (kalt, 35° B \acute{e}) K_2SO_4 in der Endlauge gelöst blieben. (D. R. P. 268 282.)

Oder man behandelt das Material mit Eisen oder Eisenerz im elektrischen Ofen und erhält mit Siliciumeisen als Nebenprodukt z. B. die Verbindung $K_3Al_4Si_4O_{13}$, die dem vulkanischen Leucit ähnlich ist, leicht verwirrt und daher in fein gemahlenem Zustande kaliarmen Böden als Düngemittel dienen kann. (D. R. P. 266 787.)

Bei der Aufarbeitung kalihaltiger Silicate oder zur Aufschließung toniger Mineralien verwendet man nach A. P. 1 399 216 und 1 399 217 als Flußmittel Bortrioxyd.

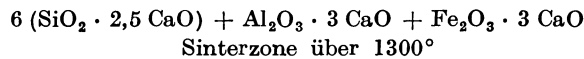
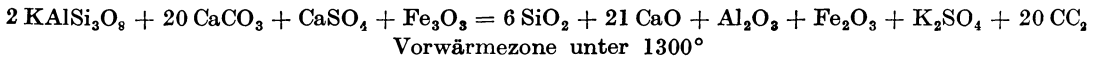
26. Weitere Verfahren der Gesteinaufschließung zur Kali- und Zementgewinnung.

Ein Verfahren der Feldspat- (Granit- usw.) Aufschließung mit Kalk bei Weißglut zwecks Gewinnung von Pottasche und in der Zementindustrie verwertbaren Rückständen ist schon in **Dingl. Journ. 143, 274** beschrieben.

Zur Aufschließung von Feldspat brennt man die natürlichen Alkalimetall-Aluminiumsilikate mit Kalk und behandelt das Material dann im geschlossenen Raum mit hochgespannten Dämpfen von Ammoniumcarbonat. Diese letztere Behandlung befreit die noch gebundenen Alkalien, so daß sie ausgelaugt werden können, während im Rückstand alle Materialien vorhanden sind, die zum Brennen eines guten Portlandzementes benötigt werden. (**D. R. P. 247 496.**) Nach dem Zusatzpatent erhitzt man die Silikate vor der Behandlung mit Ammoniumcarbonat, mit Kalkstein und mit einem Sulfat und setzt es dann evtl., statt das Produkt mit Ammoniumcarbonat zu behandeln, der Einwirkung von hochgespannter Kohlensäure aus. (**D. R. P. 258 702.**)

Zur Gewinnung eines als Rohstoff für die Zementfabrikation geeigneten Aluminiumsilikates sowie gleichzeitig der Alkalien, erhitzt man natürliche Doppelsilikate mit einer ihrem Alkaligehalt äquivalenten Menge Chlorcalcium (rohe oder gereinigte Abfallauge). Man kommt mit sehr geringen Mengen dieses Zuschlages aus, wenn man dem Reaktionsgemisch geringe Mengen von Kohle als Reduktionsmittel zusetzt. (**D. R. P. 281 006.**)

Zur Aufschließung alkalihaltiger Gesteine unter Zusatz von kohlenurem Kalk, dem Kalksalz einer anderen Säure und Kieselsäure als Korrekturmittel, um nicht nur das gesamte Alkali, sondern auch einen normenmäßigen Zement zu gewinnen, setzt man dem genügend (etwa 25% der Sesquioxide) Eisenoxyd enthaltenden oder mit der nötigen Menge Eisenoxyd versetzten Gestein das Kalksalz der anderen Säure in der zur Bindung des Alkalis erforderlichen Menge zu und erhält so im Sinne der Gleichungen



auch bei niedrigeren Wärmegraden, als sonst zur Klinkerbildung nötig sind, in den zwei Reaktionen aus Feldspat, Kalkstein, Gips und Eisenoxyd sämtliches Kali als Sulfat und den fertigen Zement. (**D. R. P. 304 080.**) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das an eine andere Säure als an Kohlensäure gebundene Erdalkalisalz durch Salze, die von einer der anderen zur Portlandzementherstellung verwendbaren Basen mit einer anderen Säure als Kohlensäure gebildet werden. Es erübrigt sich so evtl. bei Anwendung von z. B. Eisen- oder Tonerdesulfat der Zusatz von Eisenoxyd. (**D. R. P. 308 690.**) Nach einer weiteren Abänderung der Verfahren bildet man die an Calcium gebundene Säure, die stärker ist als Kohlensäure, im Ofen selbst aus der Rohmischung zugesetzten Stoffen, z. B. pyrrhaltiger Kohle, die mit dem Sauerstoff der Verbrennungsluft schweflige Säure liefert, die sich weiter mit Wasserdampf und Alkali zu Kaliumsulfat umsetzt. (**D. R. P. 315 464.**)

Nach einem anderen Verfahren verschmilzt man die kalihaltige Bergart mit einer basischen, möglichst viel Schwefel und Phosphor enthaltenden Hochofenschlacke. (**Norw. P. 31 407.**)

27. Kaligewinnung durch Verflüchtigung der Salze.

Über die Kaliverflüchtigung aus Zementmaterialien bei einer unteren Verflüchtigungsgrenze von 1100°, die Erhöhung der Flüchtigkeit bei Gegenwart von Calciumchlorid und die Verminderung bei Gegenwart von Schwefeldioxyd oder Sulfaten siehe **E. Anderson** und **R. J. Nestell, Zentr.-Bl. 1920, IV, 282.**

Nach **D. R. P. 329 064** setzt man der Hochofenbeschickung Kochsalz oder Calciumchlorid zu, so daß sich das in den Hochofengasen vorhandene Kalium mit dem Chlor des Chlorides zu Kaliumchlorid verbindet, scheidet dann den feinen Staub aus den Hochofengasen aus, extrahiert ihn mit Wasser und dampft die Lösung ein.

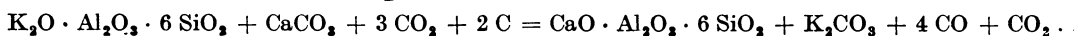
Zur Gewinnung von Kaliumchlorid erhitzt man ein Gemisch von Alkalichlorid und -sulfat unter Zusatz eines Chlorides, das weniger flüchtig ist als Kaliumchlorid. Dieses kann dann bei höherer Temperatur in Dampfform gewonnen werden. (**A. P. 1 367 836.**)

Unter den zahlreichen Prozessen die in Amerika, besonders während des Krieges, zur Gewinnung von Kali ins Leben gerufen wurden, sei das Verfahren der Aufschließung von Feldspat unter Zuschlag von Kalkstein und Kohle zwecks gleichzeitiger Gewinnung von Zement erwähnt. Die Masse entläßt bei der Temperatur des Gebläseofens mit den Ofengasen zugleich das gesamte Kali, das sich in einer Staubkammer in Form von Carbonat, Oxyd und etwas Sulfat niederschlägt, während der Rückstand selbst schmilzt und nach dem Erkalten oder vorteilhafter aus dem geschmolzenen Zustand mit Anwendung einer feinverteilten Magnesiumsulfatlösung granuliert, getrocknet und zerkleinert wird. Der erhaltene Zement ist frei von freiem Kalk, reich an kolloidaler Kieselsäure und übertrifft den Portlandzement an Festigkeit. Man erhält 75% des gesamten Kaligehaltes in Form von 55% K₂O enthaltendem Material in den Staubsammlern, was pro Faß Zement einer Ausbeute von 15—18 Pfund Kali entspricht. Weitere Verfahren sind in

großer Zahl in den Fachzeitschriften der Jahre 1917—1919 besprochen, der Cottrellprozeß z. B. der Kaliegewinnung aus Hochofenstaub, in *Chem. Met. Eng.* 1918, 457. Vgl. auch A. P. 1 123 841, 1 123 864, 1 124 238 u. a.

Zur Gewinnung kalireicher Produkte aus Feldspat verflüchtigt man die Kalisalze bei hoher Temperatur unter gleichzeitiger Luftdurchleitung während des Schmelzprozesses. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens setzt man im Hochofenprozeß kalireiche Erze oder Zuschläge zu, deren Kaligehalt sich im Gebläsewind verflüchtigt und im Flußstaub anreichert. Da der Hochofenflugstaub als solcher keine die Pflanzen schädigenden Stoffe enthält, kann man ihn dann ohne weiteres als Kalidüngemittel verwenden, da durch den Destillationsprozeß das schwerlösliche Kali der Silikate löslich gemacht wurde, oder man kann aus diesem Flugstaub durch geeignete Trennungs- und Konzentrationsverfahren kalreichere Produkte gewinnen. (D. R. P. 268 865.)

Nach D. R. P. 326 807 verdampft man das Kali aus natürlichen Silicaten durch Erhitzung der aus den Gesteinen mit Kohle geformten Briketts in einer Kohlensäureatmosphäre als Kali umcarbonat im Sinne der Gleichung



Die Pottasche entweicht als feiner Rauch, den man in Wasser auffängt, worauf man die Lösung eindampft. (D. R. P. 326 807.)

Zur gleichzeitigen Erzeugung von Alkaliverbindungen und Portlandzement erhitzt man Feldspate oder andere Alkalialuminosilikatminerale oder ihre unvollständig verwitterten Produkte in pulverförmigem Zustande mit der zur Bildung des Portlandzementklinkers ausreichenden Kalkmenge in einer Kohlensäure oder Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre auf wenigstens 1100—1200°, so daß das Alkali ausgetrieben wird, das man dann in geeigneter Weise auffängt. Besonders geeignet sind Glauconit, Grünsand oder andere seltene neptunische Mineralien, in denen das Alkali an Eisenoxyd und darum weniger fest wie in den Alkalitonerdesilikaten gebunden ist. Durch das Erhitzen auf eine Temperatur, die höher ist als die gewöhnliche Aufschlußtemperatur des Tonerdesilikates, dagegen wesentlich niedriger als jene des elektrischen Lichtbogens, vermag man durch den Kalk, das gesamte Alkali auszutreiben und zugleich in wirtschaftlicher Weise den Rückstand zur Zementfabrikation zu verwerten. (D. R. P. 283 955.)

Vgl. Verfahren zur Gewinnung der in den Abgasen von Brennöfen für Portlandzement enthaltenen als Düngemittel verwertbaren Salze durch Ableiten der von den groben Bestandteilen befreiten, dann abgekühlten Gase in eine Staubkammer mit hängenden Filterschläuchen und oberem Abzug. (D. R. P. 291 070.) Das in den Filtern angesammelte Produkt enthält etwa 21% Kali, von denen 7% in Wasser und die übrigen in sehr verdünnten Säuren löslich sind. Diese Aufarbeitung des Zementfabrikationsstaubes bringt den Fabriken einen gewissen Nebenverdienst, doch wird das Gesamtertrögnis der Werke kaum wesentlich beeinflußt. Das Verfahren wird in dem deutschen Zementwerk Leimen schon in großem Maßstab ausgeübt. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, III, 473.)

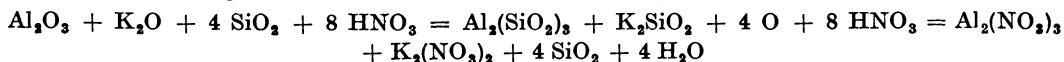
Zur Gewinnung des Alkalis bei Herstellung von Zement aus kalihaltigen Rohstoffen erhitzt man das Material anfänglich nur so hoch, als zum Trocknen und Abtreiben der Kohlensäure nötig ist, und erhitzt das dann auf kleinere Korngröße gebrachte Klinkermaterial von Calciumkaliumaluminosilikat bis zur Sinterung und Austreibung des Alkalis und Bildung von Calciumaluminosilikat. (D. R. P. 298 179.)

Nach F. P. 497 300 leitet man die kalihaltigen Zementfabrikationsabgase in Chilesalpeterlösung ein.

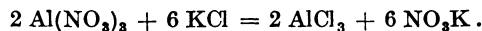
Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von kalihaltigem Gut aus Zementmaterial ist in A. P. 1 411 518 beschrieben.

28. Gesteinsaufschließung mit Salpetersäure, Alkalinitratgewinnung.

Die Aufarbeitung von Leucit auf Kalisalze mit Salpetersäure nach der Gleichung



ist technisch nur durchführbar, wenn die Salpetersäure wiedergewonnen wird. Dies erreicht C. Manuelli durch Umsetzung des Aluminiumnitrates mit Kaliumchlorid nach der Gleichung



Man erhält dann aus 438 kg reinem Leucit (486 kg 90%) und 504 kg Salpetersäure durch Umsetzung des entstandenen Nitrates mit 4476 kg Kaliumchlorid 809,6 kg Kalisalpeter und somit Ausbeuten, die das Verfahren rentabel gestalten. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 1518.)

Zur Herstellung von Düngemitteln aus den Rückständen, die beim Aufschließen kalihaltiger Silikatgesteine mit Kalk nach Auslaugen des abgespaltenen Alkalis verbleiben, behandelt man diese Rückstände mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen im Überschuß, sättigt den Überschuß durch Kalk ab und calciniert oder man laugt die ätzkalkalkalische Masse aus und calciniert die gelösten Salze zweckmäßig unter weiterem Zusatz von Kalk. Man erhält zuerst ein

Gemenge von Kieselsäure und den Nitraten des Kaliums, Calciums und Aluminiums und durch die weitere Behandlung mit Kalk ein Gemisch von Kaliumnitrat, neutralem oder basischem Calciumnitrat, Aluminiumhydroxyd und -silikat und Kieselsäurehydrat, das auch an feuchter Luft seine Streufähigkeit nicht verliert und gewinnt so auch die bei der Kalkaufschließung unlöslich gebliebenen Alkaliverbindungen, braucht die erste Auslaugung nicht bis zur Erschöpfung zu treiben, da die zurückgebliebenen löslichen Alkalisalze als Nitrat nutzbar gemacht werden und kann den Kalk wieder verwenden. Nach dem Zusatzpatent kann man die Rückstände auch für sich calcinieren und das feine Pulver mit stark konzentrierten Lösungen von durch frischen Kalk abgesättigter Salpetersäure innig mischen. (D. R. P. 255 910 und Zusatz 267 875.)

Oder man bedient sich bei der Aufschließung der Silikatgesteine zur Gewinnung reiner Kali- und Natronverbindungen des Calciumnitrates oder eines Erd- oder Schwermetallnitrates oder nitroser Gase in einer dem vorhandenen Kaligehalt äquivalenten Menge, mit denen man die alkalische Rohlaugung bzw. den ungelösten Silikat-Kalkschlamm in Mischung oder getrennt behandelt (D. R. P. 252 278.)

Zur Gewinnung von Alkalien aus alkalihaltigen Gesteinen in Form der Nitrats erhitzt man z. B. 1000 Tl. Phonolith, 600 Tl. basisches Calciumnitrat, 200 Tl. Ätzkalk und 1000 Tl. Wasser, 10—20 Stunden in einem Rührautoklaven auf 4—10 Atm. Druck und laugt aus dem erhaltenen lockeren Schlamm mit Wasser systematisch die chemisch reinen Alkalinitrate aus. Etwa überschüssiges Calciumnitrat wird mit Soda ausgefällt, worauf man die filtrierte klare Lösung mit Salpetersäure neutralisiert und eindampft. Man erhält so 180 Tl. Kaliumnitrat und 220 Tl. Natriumnitrat. (D. R. P. 261 099.)

Zur Gewinnung eines kali- und stickstoffhaltigen Düngemittels aus natürlichen kalihaltigen Gesteinen begießt man das poröse Glühprodukt des Gemenges von Gestein mit Kalkstein mit einer den vorhandenen Alkalien äquivalenten Menge von Calciumnitrat in wässriger Lösung. Es scheint sich hierbei eine Umsetzung unter Bildung von Kaliumcalciumaluminat silikaten zu vollziehen, bei der alles Wasser chemisch gebunden wird, so daß ein trockenes, mahlfähiges Produkt erhalten wird. Das Düngemittel kann mit einem Gehalt von 9—10% K_2O hergestellt werden und enthält das gesamte Kali in Form von Kalisalpeter. (D. R. P. 272 133.)

Um die wertvollen Bestandteile alkalihaltigen Zementofenstaubes wasserlöslich zu machen, behandelt man ihn nach Norw. P. 34 129 mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen.

Nach D. R. P. 300 642 behandelt man zur Gewinnung von Düngemitteln fein gemahlene Leucit, besonders separierten Leucit, oder mit Kalk, oder Kalk und Phosphaten gewonnene basische Kalium-Calcium-Doppelsilicate mit Natronsalzlösungen, z. B. Chilesalpeter, bei erhöhter Temperatur unter Druck. Man trocknet entweder das Gesamtgemisch ein oder verarbeitet die wasserlöslichen Bestandteile des Reaktionsgemisches für sich. Das Natronsalz wird in so geringer Menge verwandt, daß aus der Lösung ein vorwiegend aus KNO_3 bestehendes Reaktionsprodukt durch fraktionierte Krystallisation gewonnen werden kann. Man arbeitet in möglichst hoher Konzentration, so daß womöglich noch ein Teil des Natronsalpeters als festes Salz in der Suspension zurückbleibt.

29. Kaligewinnung aus Kelp.

Über den Wert der Meerespflanzen als Rohmaterial für die chemische Industrie berichtet J. Hendrick in J. Soc. Chem. Ind. 35, 556.

Über die wirtschaftliche Bedeutung des Kelpes an der Küste des Stillen Ozeans siehe das Referat über eine Arbeit von J. S. Burd in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 253. Vgl. Algenasche und ihre Verarbeitung auf Kali und Jod (C. Klingbiel, Chem.-Ztg. 39, 121) und F. B. Cameron in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 340.

Über die Zusammensetzung des außerordentlich kalireichen Riesenkelpes (Seetang), bei dem die Blätter den höchsten Aschengehalt, die Blattflächen den höchsten Stickstoffgehalt zeigen, siehe A. R. Merz, J. Ind. Eng. Chem. 6, 19.

Eine Anlage zur Veraschung von Seetang bei niedriger Temperatur zur Erzielung einer feinen, heiß leicht auslaugbaren Asche ist in E. P. 183 412 beschrieben.

Die Verarbeitung der Meeresalgen auf Kalisalze kommt erst als wirtschaftlicher Betrieb in Frage, seit es gelungen ist, aus dem Kelp auch andere Stoffe, namentlich Aceton, zu gewinnen. In einer großen kalifornischen Anlage arbeitet man in der Weise, daß man das macerierete Algengut etwa 10—14 Tage zur Bildung organischer Säuren gären läßt, Kalk zusetzt, die Lösung der Kalksalze der organischen Säuren bis zur Krystallisation eindampft, diese destilliert, um das Aceton zu gewinnen und den Destillationsrückstand auf Kalisalz und Jodide aufarbeitet. (Zentr.-Bl. 1919, II, 420.)

Die Versuchsanlage des Landwirtschaftsministeriums der Vereinigten Staaten zur täglichen Verarbeitung von 100 t Kelp auf Kaliumchlorid und Nebenprodukte ist in J. Ind. Eng. Chem. 11, 864 beschrieben.

Nach einem Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1921, 164 liefern 100 t Algen 2,2 t Kraftgas, 2,7 t Kohlenwasserstoffe und Goudron 2 t Kaliumchlorid, je 1 t Kochsalz und Entfärbungskohle 250 kg Ammoniak und 30 kg Jod.

Zur Gewinnung von Kali- und Natronsalzen aus Algenasche setzt man der Aschenlaugung überschüssige Phosphorsäure zu, neutralisiert (Methylorange) nach Zerstörung der Thio-sulfate mit Alkali und trennt dann die Kali- und Natronsalze in bekannter Weise. Es zeigt sich

dann beim Einengen der Lauge, daß keine Doppelsalzbildung mehr auftritt, sondern daß das SO_4 -Jon zusammen mit Kochsalz als Natriumsulfat entfernt werden kann. Man läßt dann in der Kälte die Kalisalze krystallisieren und trennt in der Hitze die Natronsalze ab, wobei man diese Trennung viel weiter treiben kann als bisher und einen sehr jodreichen Laugenrest erhält, aus dessen kleinem Volumen das Jod mittels Chlors einfach und billig abscheidbar ist. Die Mutterlauge, die noch Jod und Kali enthält, ebenso wie die Wässer von der Jodwäsche benützt man zum Auflösen und Auslaugen neuer Mengen von Algenasche, wobei das flüchtige Jod durch die Sulfide und Thiosulfate der Asche völlig gebunden wird. Die Phosphorsäure bleibt vollständig an Kali gebunden und erhöht den Wert der Kalisalze für Düngezwecke. (D. R. P. 277 109.)

Nach Norw. P. 80 905 behandelt man den zerkleinerten Tang mit der eben hinreichenden Menge eines sauren Reagens, um die aufgeschlämmten Stoffe zu fällen. Man gießt dann die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und dampft sie zur Krystallisation der Kalisalze ein.

Zur Behandlung von Meerespflanzen vor ihrer Verarbeitung auf Alkalisalze, Pektinkörper usw., vergärt man das Material mit Fermenten, die man aus frischem Seetang und 10proz. Würze erhält und die hauptsächlich aus *Oidium lactis*, *Aspergillus glaucus*, sowie kleinen Mengen von Milchsäurebakterien bestehen evtl. unter vermindertem Druck und trennt die bei der Gärung gebildete Lauge von dem cellulosehaltigen, gewaschenen, weiter verarbeitbaren Rückstand. Zweckmäßig behandelt man die Pflanzen vor der Gärung mit sauren oder alkalischen Lösungen. (D. R. P. 279 812.) Vgl. [658].

Nach A. P. 1 380 195 laugt man die Asche kalihaltiger Pflanzen durch Behandlung mit Dampf aus.

30. Jodgewinnung aus Algen und anderen Rohstoffen.

Deutschl. Jod $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 1902; A.: 585 dz.

Deutschl. Jodsalze $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 65; A.: 858 dz.

Die größte Jodmenge enthalten *Digitatus stenolebus* und *stenophylus*, von denen die neuen Blätter bzw. ganzen Pflanzen pro 1000 kg Asche rund 1 kg Jod ergaben. Die Jodgewinnung war damals noch sehr wenig ausgebildet und ergab bei weitem nicht die Gesamtmenge des Halogens. Eine Jodkaliumgewinnungsmethode aus den Meeresalgen, ausgearbeitet von E. Allary und J. Pelleux, ist z. B. in *Jahr.-Ber.* 1881, 297 beschrieben.

Unter den Algen der deutschen Nordsee eignen sich nur *Chondrus crispus* zur Gewinnung von Agar, keine Sorte zur Erzeugung von Gespinnstfasern und die *Laminaria*-arten nach bloßem Dämpfen und Trocknen als Futtermittel. Alle Algen, besonders *Laminaria hyperborea*, enthalten bis zu 4,2% Jod, so daß diese uns zugänglichen Meerespflanzen genügen würden, um den gesamten Jodbedarf Deutschlands zu decken. Überdies ließe sich die Asche auf Kali verarbeiten bzw. da sie auch Phosphorsäure enthält, im ganzen als Düngemittel verwerten. (M. Krause und R. Albert, *Chem.-Ztg.* 1919, 97.)

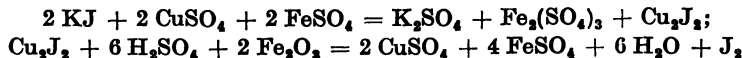
Eine Anregung zur Zucht von Jodspongien und anderen Meeresorganismen, die bis zu 14% Jod enthalten, so daß in 1 g des Schwammrockengewichtes der Jodgehalt von 130 l Meerwasser vorhanden ist, während Tang nur den 100. Teil des Halogens enthält, bringt F. Hundeshagen in *Zeltschr. f. angew. Chem.* 1895, 478.

Früher überließ man die Seetange einer freiwilligen Gärung und gewann aus der durch Abpressen erhaltenen Flüssigkeit das Jod auf umständlichem Wege mittels einer Bleizucker-Stärke-lösung nach *Dingl. Journ.* 117, 430.

Nach dem Prozeß von Pelleux und Mazé-Launay werden die frischen Pflanzen der Fäulnis überlassen, um die Algen in einen Zustand überzuführen, in dem sie ohne Jodverluste eingäschert werden können. Der während der Fäulnis freiwerdende Schwefelwasserstoff setzt die organischen Jodverbindungen zu Jodwasserstoff um, der seinerseits unter dem Einfluß der vorhandenen Schwefelalkalien in feuerbeständige Jodalkalien übergeht. Näheres über dieses und andere Verfahren findet sich in *Jahr.-Ber.* 1880, 829.

Nach D. R. P. 6896 behandelt man die zerfaserten Tange mit mindestens 4% Kalkmilch, verrührt die Masse mit Dampf, läßt 12 Stunden stehen, preßt den Saft ab und verarbeitet ihn dann in bekannter Weise auf Jod. Die Rückstände werden ausgewaschen und dienen als Dünger, die Waschwässer zum Löschen neuer Kalkmengen. Vgl. die Ausführungen von R. Galloway in *Chem. Industr.* 1878, 362 über die Gewinnung von Brom und Jod aus Kelp.

Zur Gewinnung des Jods aus dem Extrakt verkohlter Meerespflanzen setzt man ihm Kupfer- und Eisenoxydsulfat zu und zersetzt den Niederschlag von Kupferjodür im Sinne der Gleichungen



mit Eisenoxyd und Schwefelsäure als Oxydationsmittel, um neben dem freien Jod wieder Kupfer- und Eisenoxydsulfat zu gewinnen. (D. R. P. 209 501.)

Zur Extraktion von in Freiheit gesetztem Jod aus Laugen versetzt man 1 cbm der Lösung mit 60 l Vaselinöl, das das Jod völlig aufnimmt, und erhitzt die abgehobene Mineralölschicht durch Einleiten von direktem Dampf. Dieser reißt das Jod mit, das sich in der Vorlage des Apparates in sublimierter Form absetzt, wobei der Wasserdampf das Verstopfen der Röhren verhindert.

Man kann auch, obwohl weniger vorteilhaft, das Jod enthaltende Vaselineöl wiederholt mit Sulfitlösung ausschütteln und erhält so eine konzentrierte Lösung von Jodiden. Das Verfahren hat gegenüber jenem des Ausschüttelns der Laugen selbst mit Benzol und Erdöl den Vorteil, daß aus dem Veraschungsprodukt des Seetanges direkt ohne Beimischung fremder Stoffe oder Kohlenwasserstoffe reines Jod erhalten wird. (D. R. P. 184 692.)

Ein Verfahren der Jodgewinnung aus Mineralwässern durch Adsorption (siehe die heutige Goldfällung, vgl. auch Radiumabscheidung (Bd. I [819], [844]), beschrieb E. Bechl in *Dingl. Journ.* 121, 289 (Bd. I [819], [844]). Er zersetzte zuerst die aufgelösten Jodverbindungen z. B. in jodhaltigen Wässern, gebrauchten Jodbädern usw. durch Zusatz von 1 Tl. Schwefelsäure und 2 Tl. Salpetersäure. Hierauf wurde die Flüssigkeit durch ein Kienrußfilter filtriert, die Kohle vollständig ausgewaschen, mit Eisenoxydulhydrat (erhalten durch Zersetzung einer Eisenvitriollösung mit Atzkalilösung) und Wasser angerührt und neuerdings im Verdrängungsfilter ausgelaugt. Die Auflösung des Jodeisens wurde mit Kupfervitriollösung zersetzt, das niedergeschlagene Jodkupfer getrocknet und mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt. Die gebrauchte Kohle wurde mit stark verdünnter Salzsäure behandelt, um das Eisenoxydul auszuziehen und dann wieder zu einer neuen Operation verwendet. Bechl wies schon darauf hin, daß die Kohle das Jod so fest gebunden zurückhält, daß es durch keines der bekannten Agentien, wie Erhitzung, Behandlung der Kohle mit Chlor, Behandlung mit Alkohol oder Wasser freigemacht werden kann. Nur durch Kochen der Kohle mit Kalilauge oder Eisenoxydulhydrat ist es möglich, der Kohle das Jod zu entziehen.

Über Gewinnung von Jod aus Hochfengasen siehe die Angaben in D. R. P. 83 070.

Eine Methode zur Gewinnung des Jods aus seinen Verbindungen, z. B. aus Mutterlaugensalz mittels konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromats, beschreibt Luchs in *Dingl. Journ.* 162, 375. Vgl. ebd. 192, 172.

Über die Gewinnung des Jods aus Rückständen berichtet F. Bellstein in *Polyt. Zentr.-Bl.* 1871, 1048.

Zur raschen Gewinnung von reinem Jod trocknet man Kaliumbichromat und Jodkalium jedes für sich durch Schmelzen, mischt dann 1 Tl. Jodkalium mit 1,4 Tl. des Chromates und erhitzt diese Salze bis zur Absublimation des reinen Jods, das völlig frei von Brom und Chlor ist, wenn man mit überschüssigem Jodkalium arbeitet. (L. W. Andrews, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1904, 562.)

Über die Aufarbeitung von Jodrückständen siehe *Chem.-Ztg.* 1922, 903 u. 930, woselbst sich auch einige Literaturangaben finden.

Über die Aufarbeitung von Jodrückständen schreibt auch F. Arndt in *Chem.-Ztg.* 1923, 16.

31. Brom-(Jod-, Chlor-)gewinnung aus Salzen.

Deutschl. Brom $\frac{1}{2}$ 1914 E.: —; A.: 1190 dz.

Deutschl. Bromsalze $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 24; A.: 2432.

Mitreiter, M., Die Gewinnung des Broms in der Kali-Industrie. Halle 1910.

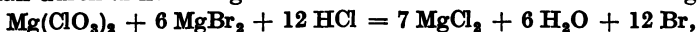
Die Gewinnung des Broms, besonders nach dem Verfahren von Kublerschky (entsprechend dem ursprünglichen Verfahren der Vereinigten Chemischen Fabriken in Staßfurt), aus Kaliendlauge, die im Liter 14 g KCl, 50 g MgSO₄, 348 g MgCl₂, 12 g NaCl und 3—5 g MgBr₂ enthält, beschreibt W. Hüttner in *Chem.-Ztg.* 1921, 49.

Über das Brom, seine Gewinnung und Verwendung siehe auch W. Hüttner, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1922, 431.

Deutschland hatte von 1865 bis 1911 gegenüber Amerika, dem zweiten Brom produzierenden Lande der Welt, stets einen nicht unbedeutlichen Vorsprung (1911 mit einer Förderung von rund 770 t gegen 326 t in Amerika). Ab 1912 wurde es durch die Vereinigten Staaten stark überflügelt (866 gegen 3236 t); durch die nach Ausbruch des Krieges erfolgte Auflösung der Bromkonvention sind so ungünstige Preisverhältnisse entstanden, daß die Bromerzeugung in Deutschland kaum mehr rentiert. (W. Hüttner, *Chem.-Ztg.* 1921, 50.)

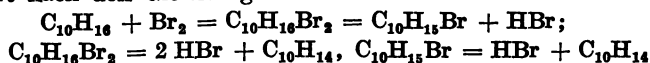
Eine Anlage zur Gewinnung von Brom aus Mutterlaugen in A. P. 1 406 624 ist beschrieben.

Zur Gewinnung von Brom vermischt man Carnallitmutterlaugen mit Magnesiableichflüssigkeit, die man durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser verteilter Magnesia gewinnt



setzt eine Säure zu und destilliert das Brom im Wasserdampfstrom ab. (D. R. P. 46 320.)

Zur Gewinnung von Brom versetzt man die bromhaltige Lauge mit Terpentinöl, Olgaskohlenwasserstoffen oder Phenol und erhält so die betreffende Bromverbindung als unlöslichen Körper, den man von der Flüssigkeit trennt und durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in Bromwasserstoff und einen wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoff spaltet. Ging man z. B. vom Terpentinöl aus, so resultiert nach den Gleichungen



als wertvolles Nebenprodukt Cymol. Der Bromwasserstoff wird dann wie üblich an eine Base gebunden. (D. R. P. 89 434.)

Ein Bromgewinnungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Brom durch eine abzumessende und somit genau zu regelnde Menge flüssigen Chlors in Freiheit setzt. Man leitet das Chlor in die auf den Boden des die Bromlauge enthaltenden Steingefäßes und destilliert das freigewordene Brom wie üblich mit direktem Dampf ab. (D. R. P. 105 822.)

Zur Gewinnung von Chlor und Brom soll man Lösungen von Chloriden oder Bromiden durch elektrolytische Spaltung zwischen 0 und 7° zersetzen können. (D. R. P. 53 395.)

Eine Vorrichtung zur Gewinnung von Brom auf elektrolytischem Wege aus Sole mittels Elektrizität oder Chlorgases ist in D. R. P. 65 065 beschrieben.

Vgl. das elektrolytische Bromgewinnungsverfahren aus den Kaliendlaugen, die 0,2—0,3% des Halogens enthalten, nach D. R. P. 103 644.

Ein Verfahren der Gewinnung von Brom aus Kaliendlaugen auf elektrolytischem Wege ist dadurch gekennzeichnet, daß nur ein kleiner Teil der Endlauge elektrolysiert und dann samt dem freigemachten Chlorgas mit frischer Endlauge vermischt wird. Man erhält so bei Elektrolyse auch nur des fünfzigsten Teiles der Endlauge in einfacher Apparatur bei verschwindender Bildung von Chlorbrom das ganze vorhandene Brom in Lösung, während die oben aufschwimmende Magnesia als dichter Schaum zurückgehalten wird. (D. R. P. 145 879.)

Zur elektrolytischen Gewinnung von Brom und Jod aus Abwässern, die neben viel Chloriden nur äußerst geringe Mengen Brom oder Jodsalze enthalten, führt man die Abwässer durch den Kathodenraum an einer von der Kathodenlauge durch ein Diaphragma getrennten, aus konzentrierten Halogensalzlösungen bestehenden Anodenlauge vorüber. Bei genügend langsamem Fluß der Kathodenlauge kann man die Trennung auch ohne Diaphragma auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte der Laugen bewirken, wobei sich in beiden Fällen die Halogensalzlösung fortgesetzt z. B. bis zu 30% mit Brom anreichert. (D. R. P. 182 298.)

Zur elektrolytischen Erzeugung von Ätzalkali unter gleichzeitiger Gewinnung von Brom setzt man die Kathode in Alkalichloridlösung und die Anode in Chlorid- und Bromidlösung und gewinnt, wenn die Durchflußgeschwindigkeit der Anodenlösung ihrem Bromgehalt angepaßt wird, statt des Chlors sofort das wertvollere Brom, das überdies Elektroden und Diaphragma weniger angreift. (D. R. P. 211 068.)

Die Abscheidung von Brom in Dampfform aus elektrolysierten Salzlösungen ist in A. P. 1 376 610 beschrieben.

Ein Verfahren zum Verflüssigen von Bromdampf ist durch die direkte Behandlung des von Wasserdampf möglichst befreiten Bromdampfes mit kaltem Wasser gekennzeichnet. (D. R. P. 196 111.)

Ein Verfahren zur Entfernung des Chlors aus rohem Brom ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem letzteren in einem Rieselturm heißen Bromdampf entgegenströmen läßt. (D. R. P. 174 848.)

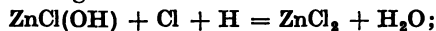
Zur Reinigung von chlorhaltigem Brom erhitzt man das flüssige Rohprodukt möglichst langsam und vorsichtig nahe an den Siedepunkt des reinen Broms, ohne ihn jedoch zu erreichen, und erhält schon unter 55° nach 36—40 Stunden mit sehr geringem Bromverlust das gesamte Chlor als solches neben Chlorbrom in den übergelassenen Bestandteilen. Man erhitzt am besten in einem Bade, dessen Flüssigkeit bei einer dem Siedepunkte des Broms naheliegenden Temperatur siedet. (D. R. P. 205 448.)

32. Bromwasserstoff, Bromide, Jodide.

Hüttner, W., Die Fabrikation der Bromsalze und Bromfabrikate, Halle 1918.

Eine ausführliche Abhandlung über die Fabrikation der Bromsalze, und zwar des Bromeisens, der Bromalkalien, des Bromammoniums und der organischen Bromverbindungen bringt W. Hüttner in Chem.-Ztg. 1921, 621.

Zur Gewinnung von Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure aus ihren Bestandteilen bringt man diese in feuchtem Zustande in der Wärme mit durch Wasser zersetzlichen Metallhalogeniden im Sinne der Gleichungen:



zur Reaktion. (D. R. P. 166 598.)

Zur Herstellung von Bromwasserstoffsäure trägt man ein Sulfid, Polysulfid oder Sulfhydrat der Erdalkalien derart allmählich in Wasser ein das von Brom unterschichtet ist, daß jede Temperaturerhöhung vermieden wird. Aus dem Reaktionsgemisch gewinnt man durch Destillation oder Filtration des entstandenen Sulfates die reine Säure. (D. R. P. 233 840.)

In einfacher Weise läßt sich Chlor- oder Bromwasserstoff dadurch gewinnen, daß man das betreffende Halogen ohne künstliche Erwärmung im Gegenstrom durch eine Schicht Braunkohle passieren läßt, die dann nach dem Verbrauch ausgelaugt oder im Vakuum oder durch Destillation von dem in ihm enthaltenen Halogen befreit werden kann. (D. R. P. 313 875.)

Die Herstellung von Bromwasserstoff durch Verbrennen von im elektrisch geheizten Quarzgefäß erzeugtem Bromdampf im Wasserstoffstrom ist in E. P. 154 472 beschrieben.

Zur Herstellung von Bromwasserstoffsäure verbrennt man in einer Kammer in molekularen Mengen eingeleiteten Wasserstoff und Bromdampf (letzterer wird unterhalb des Wasserstoffdampfes zugeführt) und zieht den Bromwasserstoff ab. (F. P. 508 185.)

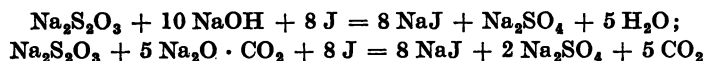
Von molekularem Brom freie Bromwasserstoffsäure erhält man nach A. P. 1 379 731 durch Destillation der konzentrierten Lösung eines Bromides mit konzentrierter Mineralsäure.

Über Herstellung von Jodrubidium durch Behandlung von Rubidiumalaun mit Ätzkalk und Jodcalcium siehe D. R. P. 66 286.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Alkalibromiden und -jodiden ist dadurch gekennzeichnet, daß man das betreffende Halogen mit einer konzentrierten Lösung von Alkalihydraten oder -carbonaten in Berührung bringt, die abgeschiedenen Salze filtriert und die Mutterlauge ebenso weiter mit Halogen versetzt, bis ihr Chlorgehalt ihre Aufarbeitung bzw. Zersetzung erfordert. (D. R. P. 188 008.)

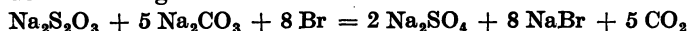
Über die Darstellung von Bromsalzen, siehe A. Faust, *Polyt. Zentr.-Bl.* 1868, 262.

Zur Gewinnung von Haloidsalzen, insbesondere von Alkalibromiden und -jodiden, bringt man 8 Atome Halogen (z. B. das in abgearbeiteten Bleichflüssigkeiten bzw. im Bleichgut enthaltene freie Chlor) mit 1 Mol. Thiosulfat und 10 Mol. Hydroxyd oder 5 Mol. Carbonat eines einwertigen Metalles, entsprechend den Gleichungen

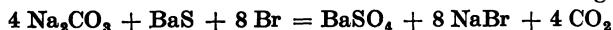


zur Wechselwirkung. Man erhält so ohne Nebenbildungen, vor allem ohne daß Halogenate und Thionate entstehen, in glatter Reaktion das Gemenge von Haloidsalzen und Sulfat, die durch Krystallisation getrennt werden. (D. R. P. 217 085.)

Zur Herstellung der Bromsalze stellte man früher aus kochender Kalilauge und Brom Bromkalium neben Kaliumbromat her und führte dieses durch Glühen mit Holzkohle in Bromid über, das man mit Wasser auslaugte und krystallisieren ließ. Heute setzt man zu demselben Zweck Brom Eisen mit Pottasche oder Soda um oder bringt Bariumbromid mit Sulfaten in Reaktion bzw. trägt Brom zur Umwandlung in Bromammonium in 20proz. Ammoniak ein. (Bariumbromid wird aus Brom und Bariumsulfid hergestellt.) Nach den neuesten Verfahren von Meschorer bringt man nach der Gleichung



das erhaltene Natriumsulfat mit dem Natriumbromid zur Wechselwirkung. Für Kaliumbromid kommt das Verfahren nicht in Betracht, da Kaliumthiosulfat nicht im Handel zu haben ist. Nach dem Verfahren von W. Hüttner setzt man im Sinne der Gleichung



Schwefelbarium, Soda und Brom um, oder man trägt nach einer anderen Beobachtung Schwefelbarium in Wasser ein, das über Brom geschichtet wurde, destilliert die Bromwasserstoffsäure ab und neutralisiert sie mit dem entsprechenden Bicarbonat, wobei man entsprechend den hohen Anforderungen, die gestellt werden, zu sehr reinen Produkten gelangt. (Kall, 1911, 265.)

Zur Gewinnung von Bromammonium verkocht man Steinkohle, die mit bromhaltigen Kaliendlaugen befeuchtet wurde, vereinigt das entstehende Sublimat mit den Kondensationswässern, dampft die Lösungen bei 60° ab, trennt das auskrystallisierte Ammoniumchlorid von der bromhaltigen Mutterlauge, dampft letztere bei 40° bis zur Bildung der SalzkrySTALLkruste ein, behandelt während 24 Stunden im geschlossenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur mit der 15fachen Menge 95grädigen Alkohol und destilliert letzteren schließlich von dem in ihm enthaltenen Bromammonium ab. Zur Überführung dieses in Bromnatrium behandelt man es mit Natronlauge und extrahiert aus dem Gemisch der Salze das reine Bromnatrium mit der 12fachen Menge 90grädigen Sprits. Als Nebenprodukt erhält man große Mengen Salmiak und einen sehr druckfesten Koks. (D. R. P. 286 188.)

Natron-(Lithium-)salze, Alkalichloridelektrolyse, Ätzalkalien.

33. Allgemeines über Kochsalz, Gewinnung (Pflanzenstein). — Lithiumsalze.

Deutschl. Steinsalzwaren (Sole u. a.) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 65 729; A.: 2 657 606 dz.

Riemann, K., Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes, Halle 1909.

Das Natriumchlorid (Kochsalz) gehört zu den weitest verbreiteten in beliebig großen Mengen zur Verfügung stehenden Verbindungen der Erdrinde. Allein im Meerwasser sind 2,7%, in Salzseen, Solen noch größere Quantitäten vorhanden. Die Salzlager, Ablagerungsstätten der Verdunstungsrückstände von Meeren, so vor allem die Staßfurter, galizischen und bayrischen Lager enthalten das Steinsalz im Gemisch mit anderen leichtlöslichen (Kalium-, Magnesiumchlorid) oder schwerlöslichen Salzen (Gips) in einer Form, die die bergmännische Gewinnung des Salzes ermöglicht. Das durch Sprengung abgetrennte Rohprodukt kommt als Stücksalz in den Handel, die durch Laugung im Bergwerk selbst gewonnene Sole wird in Gradiertwerken konzentriert und zur Krystallisation gebracht oder man führt sie durch Röhrenleitungen direkt der Weiterverarbeitung auf elektrolytischem Wege zu. Gegenüber dieser technisch wichtigsten Verarbeitung der Chlornatriumlösung mit den Endprodukten Chlor und Natronlauge treten die anderen Verwendungsmöglichkeiten des Kochsalzes völlig zurück, obwohl immerhin große Mengen

zum Glasieren von Tonwaren, als metallurgischer Hilfsstoff, z. B. zur chlorierenden Röstung von Silber- und Kupfererzen, in der Teerfarbstoff-, Alaun-, Seifen- und Lederindustrie usw. verbraucht werden. Der Verbrauch an Speisesalz verhält sich zu dem technischen Bedarf an Natriumchlorid etwa wie $\frac{1}{3}$ zu $\frac{2}{3}$, bei einem Gesamterfordernis (1906 in Deutschland) von rund 1,4 Mill. t.

Das reinste Steinsalz mit 99,85% NaCl kommt aus Berchtesgaden; das Hallstädter Salz mit 98,14% enthält außerdem noch 1,86% Gips, das Staßfurter Kochsalz zwischen 94 und 97% NaCl, 0,1—1% Gips, 3,25% Unlösliches, 0,1% Magnesiumchlorid und geringe Mengen Wasser usw.

Zur Gewinnung des Kochsalzes wird die Rohsalzlösung oder die Sole in Salinen versotten. Man bedient sich flacher, meist eiserner Pfannen, die direkt oder indirekt, auch mit Dampf geheizt werden und oft in bedeutenden Ausmaßen (bis zu 335 qm Bodenfläche) gebaut werden. Durch fortgesetztes Eindampfen und folgendes Herabmäßigen der Temperatur auf 90—60° erhält man so das Siedesalz, während sich auf den Pfannenböden der Salzstein (Soleverunreinigungen) und der sog. Hungerstein (festgebrannter Salzschlamm, stark gipshaltig) ausscheidet.

Zur Herstellung von Böden, Flächen und Behältern, die mit Salzlösungen und Solen verschiedener Art in Berührung kommen, überzieht man ein festes Material mit Sorelzement, der, gegen Salz völlig widerstandsfähig, die Betriebseinrichtungen schützt, ohne das Salz in Hinblick auf Farbe, Geschmack oder Geruch schädlich zu beeinflussen. (D. R. P. 132 915.)

Ein Verfahren zur Vermeidung von Krustenbildung bei der Gewinnung von Kochsalz durch Eindampfen von Sole im Vakuum ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Hauptmenge des verkrustend wirkenden Gipses mit überschüssiger löslicher Kalkverbindung ausscheidet, den letzten Sulfatrest mittels Bariumverbindungen entfernt und die Mutterlauge nach Abscheidung des Kochsalzes wieder in den Betrieb zurückführt. (D. R. P. 118 451.) Nach dem Zusatzpatent scheidet man die Hauptmenge des die Krusten bildenden Gipses durch überschüssigen Zusatz eines leicht löslichen Sulfates aus (zugleich Fällung der leicht löslichen Kalksalze als Gips), fügt ein kalkfällendes Mittel zu, um alle Kalkreste zu entfernen und leitet die den Überschuß der löslichen Sulfate enthaltende Mutterlauge nach Abscheidung des größten Teiles des Salzes in den Betrieb zurück. (D. R. P. 140 604.) Nach einer Abänderung setzt man der Sole nicht kalkfällende Mittel zu, sondern erzeugt in der Sole aus dem zugesetzten leichtlöslichen Sulfat dadurch Soda, daß man Ätzkalk beigibt, so daß ständig über dem Kalk überschüssiges freies Alkali vorhanden ist und behandelt dann die filtrierte Sole mit Kohlensäure bis zur Umwandlung des freien Alkalis in Monocarbonat. (D. R. P. 140 605.) Nach einem weiteren Zusatzpatent fällt man aus der kalk- und magnesiumhaltigen Sole nur die Kalksalze durch Fällen mit Soda und benutzt die beim Eindampfen der so gereinigten Sole nach Abscheidung des Kochsalzes resultierende magnesiumsulfathaltige Mutterlauge zur Ausscheidung von Gips aus der Sole vor der Sodabehandlung. (D. R. P. 146 713.)

Zur Entfernung des Pfannensteines aus Salzpflanzen kocht man ihn in der Pfanne selbst mit der vierfachen Wassermenge oder einer Mischung von Wasser und Sole aus und erhält den zu 10% im Stein enthaltenen Gips als Schlamm, der durch Erhitzen auf 200° zu ausgezeichnetem gebranntem Gips verarbeitet werden kann. Der sonst durch Abhacken entfernte wertlose Stein wird so lohnend aufgearbeitet, ohne daß die Pfannen leiden. (F. Bale in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 783.)

Nach D. R. P. 326 019 kocht man Verdampfapparate, in denen Kalkkrusten angesetzt sind, mit salzsauer gestellter Kieseritlösung aus. Es bildet sich aus dem Calciumcarbonat unter Volumvermehrung Gips, so daß der Steinansatz abblättert und leicht entfernt werden kann.

Zur Gewinnung von Lithiumcarbonat aus dem bisher für diesen Zweck nicht verwendeten Amblygonit erhitzt man das Erzpulver mit soviel Natriumsulfat als nötig ist, um lösliche Lithiumverbindungen zu erzeugen, allmählich zur Rotglut und laugt das Lithiumsalz von dem rückständigen Aluminiumphosphat aus. Die filtrierte konzentrierte Lauge wird dann warm mit Soda gefällt. (D. R. P. 198 540.)

Zur Herstellung von reinem tonerdefreiem Lithiumsulfat erhitzt man lithiumhaltige Silikate (Lepidolith, Spodumen, Petalit) mit neutralen Alkalisulfaten (Kaliumsulfat), laugt das Lithiumsulfat mit heißem Wasser aus und behandelt den verbleibenden Rückstand zur Gewinnung von Kalialaun mit Schwefelsäure. (D. R. P. 207 845.)

34. Sole- und Salzreinigung auf nassem Wege.

Über Reinigung von Salzsole mit Trinatriumphosphat, wodurch Kalk, Magnesia und Eisen und ihre Sulfate als von der zugleich entstandenen Natriumsulfatlösung filtrierbare Phosphate gefällt werden siehe, D. R. P. 55 976.

Zur Reinigung von Salzsole soll man sich auch eines niedrig gespannten elektrischen Stromes ($2\frac{1}{2}$ Volt) bedienen können, der das Kochsalz noch nicht angreift, wohl aber die vorhandenen Bicarbonate, Fremdchloride und den Gips niederschlägt, so daß man die reine Salzflüssigkeit von dem abgesetzten Niederschlag abziehen kann. (C. G. Collins, *Elektrotechn. Zeitschr.* 1892, 384.)

Zur Reinigung von Salzsole spaltet man einen kleinen Teil des in ihr enthaltenen Kochsalzes entsprechend der vorhandenen Kalkmenge bzw. auch entsprechend dem Magnesiumgehalt der

Lösung elektrolytisch in Chlor und Ätznatron, leitet zur Bildung von Soda Kohlensäure in die Sole und bewirkt so die Ausfällung des vorhandenen Calciums bzw. gleichzeitig auch des Magnesiums, wodurch die schädliche Ansetzung des Gipses beim Eindampfen verhindert wird. (D. R. P. 115 677 und 115 678.)

Zur Reinigung von Salzsole, die außer Kochsalz noch Salze des Calciums und Magnesiums enthält, fällt man zuerst ersteres als Carbonat mit der zur Fällung eben hinreichenden Sodamenge und folgend das Magnesium als Carbonat oder Hydroxyd mit Ätznatron. (D. R. P. 252 954.)

Zur Entfernung von Calcium- und Magnesiumsalzen aus Salzsole fällt man diese mit Soda und Kalkmilch, wobei der Überschuß an Hydroxylion möglichst niedrig gehalten werden soll, und rührt die Flüssigkeit bis zum Absetzen des Niederschlages. (D. R. P. 342 210.)

Das Feinsalz des Handels wird in Tafel- und Mahlsalz unterschieden. Ersteres gewinnt man in eigenen Vakuumverdampfapparaten direkt aus gereinigter Sole, das Mahlsalz aus gewöhnlichem Blanksalz durch Brikettierung, folgendes Trocknen und Vermahlen. In *Montan. Rundsch.* 12, 77 findet sich eine Beschreibung der Apparate und Vorkehrungen zur Gewinnung der Produkte von R. Dirnbacher.

Zur Brikettierung von Steinsalz formt man ein Gemenge von mit Wasser oder Salzwasser angefeuchtem Steinsalzmehl und 1% Magnesia und trocknet die Briketts bei 80—100°. (D. R. P. 151 131.)

Die Kochsalzgewinnung aus Sole mittels Alkohols ist in D. R. P. 86 318 beschrieben.

Zur Herstellung des sog. Tafelsalzes, das keine Feuchtigkeit anzieht, löst man das rohe Salz nach *Techn. Rundsch.* 1905, 89 in reinem Wasser, dampft auf den fünften Teil des Vol. ein und verwendet das in dieser Konzentration ausgeschiedene Salz nach dem Trocknen und Mahlen ohne weiteres als Tafelsalz. Es hat die Eigenschaft, Feuchtigkeit anzuziehen, verloren, da das Chlor-magnesium, welches das Zusammenbacken der Salzteilchen bewirkt, in der Mutterlauge verbleibt.

Ein Kochsalzreinigungsverfahren beruht auf der Tatsache, daß eine heiße Calciumchloridlösung vom spez. Gewicht 1,1 wesentlich mehr Kochsalz löst als eine kalte, so daß beim Abkühlen das ausgeschiedene Natriumchlorid abgeschleudert und so rein gewonnen werden kann. Die Mutterlauge wird zur Entfernung der aufgenommenen Magnesiumsalze und, um das mittelgelöste Magnesiumchlorid zu ersetzen, mit Kalk behandelt, ehe sie wieder verwendet wird. (D. R. P. 42 422.)

Ein Salzreinigungsverfahren durch Behandlung der zentrifugierten Salze während des Schleuderns mit überhitztem Wasserdampf ist in D. R. P. 96 225 beschrieben.

Verfahren und Vorrichtungen zur Reinigung von rohem Steinsalz sind ferner in D. R. P. 206 410 und 206 569 beschrieben.

Zur Bereitung von bestem Tafelsalz versetzt man eine Lösung von 100 Tl. gewöhnlichem Kochsalz in 300 Tl. Wasser in einem in halber Höhe mit Ablaufhahn versehenen Holzgefäß, solange mit einer bis auf 75% gesättigten reinen Sodalösung, als noch Trübung erfolgt, läßt absitzen, zieht die Lösung ab, dampft bis zu einem Gehalt von etwa 5% Mutterlauge ein, entfernt diese durch Zentrifugieren, trocknet das Material und mahlt es. Neben diesem völlig unhyroskopischen Hauptprodukt gewinnt man in dem abgesetzten Schlamm ein vorzügliches Putzpulver. (J. Pardeller, N. Erf. u. Erf. 42, 396.)

Zur Herstellung von Speise- oder Konsumsalz, das nicht zusammenbackt, eine ausgesprochen krystallinische Struktur zeigt und etwa 97% Natriumchlorid enthält, bringt man das fein gemahlene Steinsalz, mit Wasser befeuchtet, in eine Beutelmühle und mischt und beutelt das Material. (D. R. P. 276 344.) Nach dem Zusatzpatent mahlt man das Steinsalz, mit der Lösung eines hyroskopischen Salzes oder einer hyroskopischen Flüssigkeit, z. B. mit primärem Calciumphosphat bzw. Glycerin, gut durchfeuchtet, setzt evtl. noch Stärke oder ähnliche Stoffe hinzu und erhält so, besonders in letzterem Falle, ein leichtes, lockeres Konsumsalz von gegenüber dem Ausgangsmaterial bedeutend vergrößertem Volumen. (D. R. P. 291 265.)

Zur Reinigung von Steinsalz digeriert man 1000 Tl. des gemahlene Rohproduktes bei 50—80° mit einer salzsauren, gesättigten Lösung von reinem Natriumchlorid bis zum gewünschten Grad der Reinheit und erhält so nach Entfernung der Lösung, Decken des Produktes mit einer Salzlösung und evtl. Trocknen ein Kochsalz, das nur noch 0,104% Unlösliches und 0,0046% durch Soda fällbare Beimengungen enthält, und zwar aus einem Rohprodukt, das der Analyse zufolge 1,21% Unlösliches und 0,497% durch Soda fällbare Beimengungen enthielt. (D. R. P. 282 952.)

Zur Reinigung des Kochsalzes, besonders zur Entfernung des Kaliumchlorides krystallisiert man das Rohprodukt wiederholt aus destilliertem Wasser um. (V. C. Shippen.)

Zur Herstellung eines Tafelstreusalzes feuchtet man entsprechend vorgemahlene Steinsalz mit einer Lösung von reinem Natriumchlorid an und trocknet das Produkt, das durch den nicht hyroskopischen Überzug des reinen Salzes gegen den Einfluß der Feuchtigkeit geschützt und trotz seines Gehaltes an Calcium- und Magnesiumchlorid nicht mehr hyroskopisch ist. (D. R. P. 299 261.)

Zur Herstellung eines Speise- oder Tafelsalzes röstet man 150 g Salz mit 7 g Margarine oder Butter bei 50—80°, bis die untere Schicht des Salzes sich hellbraun färbt. (D. R. P. 333 257.)

Über ein Kochsalzgewinnungsverfahren durch Eindampfen von mit festem Steinsalz möglichst angereicherter natürlicher oder künstlicher Sole bis zur völligen Sättigung siehe R. Rath, Umschau 1917, 444. Vgl. Lehmann, Chem.-Ztg. 1916, 6.

35. Geschmolzenes (zerstäubtes) Kochsalz, Zusätze, Denaturierung.

Zur Reinigung von mißfarbigem, unreinem Steinsalz schmilzt man es, leitet durch die Schmelze Luft und überläßt sie noch einige Zeit im flüssigem Zustande der Ruhe. Die Abscheidung der vorhandenen Unreinigkeiten, besonders des Eisenoxydes, wird durch einen Zusatz von Kalk gefördert. (D. R. P. 171 714.)

Auch durch bloßes Umschmelzen kann man Kochsalz reinigen. (D. R. P. 69 592.)

Zum bequemen Transport des Kochsalzes ohne Verpackung soll man das Kochsalz bei Rotglut schmelzen und in angewärmten Formen langsam zu marmorartigen Blöcken erkalten lassen. (D. R. P. 61 064.)

Zur Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem körnigen Zustande verdampft man das unreine Salz in einem geschlossenen Behälter unter Druck und bläst die Dämpfe in eine kältere Kammer, in der sie sich in schneeähnlichen Aggregaten, direkt als Tafelsalz verwendbar, abscheiden. (D. R. P. 134 233.)

Zum Erschmelzen rein weiß erstarrenden Produktes aus eisenhaltigem Kochsalz setzt man der Schmelze, in der zur Erlangung weißer Farbe erforderlichen Menge Phosphorsäure oder ein weißes, phosphorsaures Salz zu. (D. R. P. 256 249.)

In Chem.-Ztg. 1922, 358 empfiehlt Wolfschlag dem wegen seines Magnesiumchloridgehaltes hygroskopischem Kochsalz die äquivalente Menge normales Natriumphosphat Na_2HPO_4 zuzusetzen. In dem primär aufgenommenen Wasser löst sich zwar das Magnesiumchlorid, setzt sich jedoch mit dem Phosphat in Magnesiumphosphat und Kochsalz um.

Über Herstellung von Salzblöcken, die man nach dem Zerschneiden zur Zerstörung des Magnesiumchlorides kurze Zeit im Ofen glüht, und über Herstellung gegossener Salzkörper von großer Widerstandsfähigkeit gegen Bruch durch Pressen der glühflüssigen Formlinge siehe D. R. P. 262 697 bzw. 265 586.

Man gewinnt ein dem leichten Siedesalz ähnliches Speisesalz in der Weise, daß man in das feuerflüssige Chlornatrium bis zur Beendigung der Krystallisation Druckluft einleitet und den Druckluftstrom weiterbenützt, um das krystallisierte Salz abzukühlen. Durch die Luftkühlung entstehen leichte, unbeschädigte Krystalle, denen kein Krystallmehl beigemischt ist. (D. R. P. 269 427.)

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von weißem Kochsalz aus Steinsalz sind dadurch gekennzeichnet, daß man die Steinsalzschnmelze langsam unter Durchleiten von Luft durch Pfannen leitet, in denen freiwillige Sedimentation stattfindet, so daß das reine Kochsalz am Ende der Apparatur ständig abfließt. (D. R. P. 322 392.)

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Kochsalz in körniger oder krystallisierter Form aus geschmolzenem Salz in ununterbrochenem Betriebe ist in D. R. P. 323 839 beschrieben.

Nach Mège-Mouriés soll man Speisesalz, um ein Produkt von besonderem nährenden und hygienischen Eigenschaften zu erhalten, aus dem Meerwasser darstellen, das man nach Entfernung der anderen Salze im Vakuum eindampft, um alle organischen Bestandteile in dem Salz zu konzentrieren. (Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1879, 378.)

Nach D. R. P. 270 476 erhält man ein Speisesalz, das die angeblichen Giftwirkungen des reinen Kochsalzes nicht zeigt, durch Beimischung von Calciumsaccharat zu der Salzmasse.

Zucker und Speisesalz erhält man glattfließend und trocken durch Beimengung von 1% Magnesiumoxyd. (D. R. P. 342 273.)

Zur Vergrößerung des Volumens des Steinsalzes setzt man seiner Lösung Natriumphosphat zu und dampft ohne Entfernung der ausgefällten Niederschläge ein. Man erhält so ein Produkt, dessen größere Masse es gestattet, die Salzmenge nicht, wie es bisher geschehen mußte, abzuschätzen, sondern zu wägen. (D. R. P. Anm. R. 35 944, Kl. 121.)

Zur Herstellung physiologischer Kochsalzlösung, die im Bedarfsfalle stets frisch zu bereiten ist, löst man 8 g Kochsalz und 0,15 g Natriumcarbonat in 991,85 g Wasser, filtriert und sterilisiert im Dampftopf.

Zur Denaturierung des Steinsalzes verwendet man Bauxiterde oder Bauxitrückstände, die besonders im leicht angefeuchteten Zustande mit dem Steinsalz eine färbende Verbindung geben. (D. R. P. 304 600.)

Zur Denaturierung von Stein- und Siedesalz kann man auch Melasse verwenden. (D. R. P. 94 642.)

36. Literatur und Allgemeines über Alkalichloridelektrolyse.

Deutschl. Ätznatron $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 1308; A.: 64 734 dz.

Deutschl. Kali $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 160; A.: 188 750.

Billiter, J., Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden. Band 41 der Monographie über angewandte Elektrochemie. Herausgegeben von V. Engelhardt. Halle 1913.

Zur Geschichte der Elektrolyse von Chloriden siehe die Ausführungen von G. Lunge in Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 517.

Über die bei der elektrolytischen Kochsalzzerlegung zu Gebote stehenden Hilfsmittel zur Erhöhung der Stromausbeute und damit zur Verlängerung der Elektrodenlebensdauer siehe die Angaben von **J. Billiter** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1910, 1072.

Technische Mitteilungen über die Alkalielektrolyse, besonders nach den beiden von **S. Billiter** ausgearbeiteten Verfahren macht **J. Nußbaum** in *Zeitschr. f. Elektrochem.* 19, 12.

Über Neuerungen auf dem Gebiete der technischen Alkalichloridelektrolyse zur Herstellung von Bleichlaugen, die Veränderungen des Diaphragmenprozesses und die besonderen Fortschritte des Quecksilberverfahrens bis zum Jahre 1910 berichtet **F. Foerster** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1910, 1375.

Über die elektrolytische Chloralkalizerlegung und die dabei verwendete Apparatur vgl. **C. Tüschén**, *Chem. Apparatur* 1921, 135.

Die Einrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloriden beschreibt kurz **G. Quaink** in *Chem.-Ztg.* 1922, 489.

In **Kali** 8, 101 bringt **R. Arndt** einen Überblick über die Elektrolyse von Chlorkaliumlösungen unter besonderer Berücksichtigung der wichtigsten neueren Konstruktionen, die theoretischen Grundlagen der Arbeiten mit den daraus gezogenen praktischen Folgerungen und die Beschreibung der einzelnen Verfahren, nach denen gearbeitet wird, wie auch der verwendeten Elektroden- und Gefäßmaterialie.

Bei der Schmelzflußelektrolyse des Natriumchlorides entstehen, wie im I. Bande [612] dargelegt wurde, metallisches Natrium und Chlor. Bei Gegenwart von Wasser, also bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung, resultieren Natronlauge und Chlor, die durch Wechselwirkung Natriumhypochlorit, Bleichlauge (**Bd. II** [259]) bzw. Chlorat [268] ergeben. Verhindert man diese Wechselwirkung, z. B. durch Einschaltung eines Diaphragmas, das von Sauerstoff und Chlor nicht angegriffen wird, bleiben Natronlauge und Chlor als solche unverbraucht und können für sich gewonnen werden.

Man kann die Verfahren der Alkalichloridelektrolyse in 2 große Gruppen einteilen, nämlich solche, bei denen das abgeschiedene Alkalimetall zunächst in eine Legierung übergeführt wird, und ferner in Verfahren, bei denen der Elektrolyt durch mechanische Hilfsmittel in zwei Teile, den Anolyten und den Katholyten, getrennt erscheint. In letzterem Falle kann man wieder die Verfahren, bei denen poröse Diaphragmen angewendet werden, von jenen unterscheiden, bei denen Anolyt und Katholyt direkt miteinander in Berührung stehen und nur infolge ihrer verschiedenen spezifischen Gewichte getrennt bleiben, und von jenen, die den Übergang von einer zur anderen Gruppe der angeführten Verfahren bilden. Vgl. **J. Nußbaum**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1917, III, 622.

Die drei gebräuchlichsten Verfahren der Alkalielektrolyse sind: die Diaphragmamethode, das Castner-Kellner-(Quecksilber)verfahren und die Glockenmethode. Beim erstgenannten Verfahren wird die Elektrolyse mit einem besonderen Diaphragma ausgeführt, das man aus Zementplatten erhält, die unter Zusatz von später herauszulösenden Kochsalzteilen hergestellt werden, so daß ein poröses Material resultiert. Als Anoden verwendete man ursprünglich Formlinge aus Kohle und Teer, die sehr beständig waren und bedeutende Leitfähigkeit besaßen, neuerdings arbeitet man, um die Entstehung der Kohlensäure auszuschalten, die sich aus jenen Anoden und dem entstehenden Sauerstoff bildet, mit Eisenoxyduloxydanoden, und der Sauerstoff oxydiert jetzt einen Teil des Chlorides zu Chlorat, also zu einem wertvollen Nebenprodukt.

Über den Einfluß der Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse siehe **F. Foerster**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1901, 647.

Der nach **S. Billiter** gebaute Apparat zur elektrochemischen Gewinnung von Chlor und Ätznatron besteht im wesentlichen aus einer flachen Eisenwanne, deren Boden freiliegt, während die Wände eine Isolierschicht tragen. Etwas über dem Boden befindet sich, leitend mit ihm durch ein Eisendrahtnetz verbunden, ein Diaphragma und über diesem gasdicht abgeschlossen, der Anodenraum mit wagerechten Graphitelektroden. Die Kochsalzlösung fließt oben zu, die Natronlauge am Boden der Zelle ab, im Deckel entweicht durch einen Abzugsstutzen das Chlorgas. Die Anordnung bezweckt und erreicht eine Förderung der für den Nutzeffekt nötigen bei der Elektrolyse auftretenden Schichtenbildung im Elektrolyten. (**W. Ebert**, *Papierfabr.* 9, 2.)

Bei dem zweiten Verfahren wird das gebildete Alkalimetall ständig von dem Quecksilber aufgenommen und wird als Legierung in einem besonderen Raume unter Bildung von Ätzalkali durch Wasser zerlegt, während das regenerierte Quecksilber wieder in den Prozeß zurückgeht. Die Elektrolyse braucht hier, im Gegensatz zum erstgenannten Verfahren, nicht unterbrochen zu werden, wenn eine gewisse Menge Alkalihydroxyd gebildet ist, das (beim Diaphragmaverfahren) an der Stromleitung teilnimmt und die Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff befördert, ein Vorgang, der einen Stromverlust bedeutet. Ein weiterer Vorteil ist der Wegfall des Diaphragmas, wogegen die Notwendigkeit der Verwendung von Quecksilber und die Bewegung der Gefäße während der Elektrolyse dem Castner-Kellner-Verfahren als Nachteile eigen sind.

Das Castnersche elektrolytische Alkalisalzzersetzungsverfahren und die zur Herstellung von chemisch reinem Ätznatron aus Kochsalz nötige Apparatur sind in **D. R. P. 88 230** beschrieben.

Weitere Angaben, auch über die Alkalielektrolyse im Kellnerschen Druckapparat und über andere Ausbildungen der genannten Verfahren, macht **R. Taussig** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1154.

Die Vorteile beider Verfahren will die Glockenmethode vereinigen, bei der das Chlor in einer Glocke aufsteigt, während die alkalihaltige Flüssigkeit sich unter ihr ansammelt. Die Nachteile dieses Verfahrens sind geringe Stromdichte, große Apparatur und hohe Badspannung. (B. Lepsius, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 561.)

Nähere Angaben über das Aussiger Glockenverfahren und die zugehörigen Patente E. P. 16 129/1898 und A. P. 690 365 bringt O. Steiner in *Österr. Chem.-Ztg.* 1907, 131.

Das von Towsend angegebene, von L. H. Baekeland ausgebaute Verfahren zur Natriumchloridelektrolyse beruht auf der Grundlage, daß die im Kathodenraum entstehende Ätzlauge sofort unter Kerosotöl sinkt und abgeleitet wird, so daß jegliche Diffusion vermieden ist. Man arbeitet mit Anoden aus Achesongraphit, mit Kathoden aus durchlochtem Eisenplatten und mit einem unmittelbar an diesen anliegendem Diaphragma, das aus mit einer Mischung von Eisenoxyd, kolloidalem Eisenoxyd und Asbestfasern bestrichenem Asbesttuch besteht. Einzelheiten über die technische Ausführung der Apparatanordnung und des Verfahrens finden sich in *J. Soc. Chem. Ind.* 1907, 746.

37. Ältere Einzelverfahren zur Ausführung der Alkalichloridelektrolyse.

Über Darstellung von Chlor und Salzsäure durch Elektrolyse von eingedampftem Meerwasser siehe *D. R. P.* 87 735.

Um nahezu völlig chlorfreie Ätzalkalien und gleichzeitig das Chlor in verwertbarer Form zu erhalten, hält man bei der Elektrolyse von Alkalichloriden den Anodenraum durch Zusatz von Calcium- oder Magnesiumhydrat dauernd alkalisch. Arbeitet man bei 40°, so entsteht an Stelle des Calciumhypochlorits Calciumchlorat, das sich mit Kaliumchlorid zu Kaliumchlorat und Calciumchlorid umsetzt. Wenn die Anodenlösung kaliumchloridfrei ist, dampft man sie zur Gewinnung des Chlorates ein, während die Kathodenlösung ebenfalls eingedampft und der Rückstand auf festes Ätzkali verschmolzen wird. (*D. R. P.* 47 592.)

Siehe auch die elektrolytische Herstellung von Soda, Pottasche und Chlor mit Verwendung einer Diaphragmzelle, deren Anodenabteil eine Lösung von Halogenalkali enthält, während der Kathodenraum mit neutralem oder durch Kohlensäure schwachsauer gestelltem Alkali gefüllt ist. (*D. R. P.* 55 172.)

Nach *D. R. P.* 30 222 beseitigt man die bei der elektrolytischen Chlorerzeugung auftretende Kathodenpolarisation durch Zusatz von reduzierbaren Metallsalzlösungen. So entsteht dann (siehe auch das Zusatzpatent) aus Kupferchloridlösung Kupferchlorür, das durch das vorhandene Kochsalz oder durch die Salzsäure in Lösung gehalten wird und nach erfolgter Oxydation zu Chlorid wieder als solches in den Kreisprozeß eintritt. Es läßt sich auf diese Weise die Chlorproduktion wesentlich steigern. (*D. R. P.* 80 785.)

Um auch schwache Salzsäure oder Chlornatriumlösung mit guter Stromausbeute elektrolytisch verarbeiten zu können, mischt man beide, elektrolysiert also z. B. 11 7proz. Salzsäure nach Zusatz von 160 g Chlornatrium, wobei der Elektrolyt stets freie Säure enthalten soll, und erhält so eine ebenso hohe Ausbeute an freiem Chlor, wie bei der Elektrolyse konzentrierter Salzsäure. Es bildet sich intermediär Hypochlorit, das dann spaltend auf die Salzsäure einwirkt. (*D. R. P.* 83 565.)

Über elektrolytische Alkalicarbonatgewinnung unter Zusatz von gelatinöser Tonerde zu dem Alkalichloridelektrolyten siehe *D. R. P.* 66 089.

Zur Darstellung von leicht in Alkalihydroxyd überführbaren Alkaliverbindungen bzw. von Alkalisilikat neben Chlor oder schwefliger Säure oder Chlorschwefelverbindungen elektrolysiert man eine Mischung von Kochsalz mit Eisenoxyd oder mit Sulfaten bzw. mit Kieselerde und Sulfat im Schmelzfluß mit einer Stromstärke, die zur Zersetzung des Kochsalzes in Natrium und Chlor nicht zureicht. (*D. R. P.* 120 687.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Ätzalkalien ist dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenflüssigkeit wässrige Kochsalzlösung und als Anodenflüssigkeit eine wenigstens 130 g Alkalisulfid im Liter enthaltende Kochsalzlösung zur Anwendung gelangt. (*D. R. P.* 183 186.)

Ein elektrolytisches Ätzalkalisherstellungsverfahren ist durch starke Abkühlung der Kochsalzlösung gekennzeichnet, die mit Naphtha bedeckt sein kann, zum Zwecke, um das Ätzkali in fester Form von der Lösung trennen zu können und seine Vermischung mit dem gebildeten Chlor und der Kochsalzlösung zu verhindern. (*D. R. P.* 121 932.)

Zur elektrolytischen Gewinnung von Soda und Pottasche elektrolysiert man die Ätzlauge in der positiven Zelle unter Benützung von Anoden, die aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, so daß gleichzeitig mit der Auflösung der Kohle deren Oxydation zu Kohlensäure bewirkt wird, die dann die Bildung von Soda bzw. Pottasche herbeiführt. Wenn man von Kochsalzlösung ausgeht, elektrolysiert man diese ebenso mit Salpetersäure behandelter Kohle, die jedoch in diesem Falle als Kathodenmaterial dient, und erhält so Lauge, die dann, wie beschrieben, in der positiven Zelle weiter elektrolysiert wird. Man bereitet die Kohlen durch andauernde Behandlung von Kohlenpulver mit rauchender Salpetersäure und folgendes erschöpfendes Auswaschen des Kohlenmaterials. (*D. R. P.* 121 931.)

Ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Ätzkali, Chlor und Wasserstoff in zwei aufeinanderfolgenden Operationen unter Verwendung versilberter Elektroden ist durch die Anwendung unmittelbar nebeneinander gemeinsam in die zu elektrolysierende Alkalichloridlösung

tauchenden Kohlenelektroden gekennzeichnet oder durch solche aus versilbertem Blei, die mit porösem Silber ausgefüllte Öffnungen besitzen. Das entstehende Chlorsilber wird an der porösen Silberanode festgehalten und von dem Wasserstoff zu Metall reduziert, so daß der Eintritt von Chlorsilber in die Alkalilösung vermieden wird. (D. R. P. 160 967.)

Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloriden bei ununterbrochener Zirkulation des Elektrolyten aus dem Anoden- nach dem darunter befindlichen Kathodenraum durch eine unmittelbar über dem annähernd horizontal gelagerten Diaphragma (Asbesttuch mit aufgeschichtetem Gemenge von Baryumsulfat oder Tonerde und Asbestwolle) ausmündende offene Leitung sind in D. R. P. 191 234 beschrieben.

Bei der elektrolytischen Chlorherstellung soll man vom Bleichlorid ausgehen, das man als Nebenprodukt des Ammoniakodaprozesses gewinnt, wenn die Salmiaklaugen durch Bleioxyd anstatt durch Kalk zersetzt werden. Bezüglich der auch sonst sonderbaren Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Schrift verwiesen. (E. P. 4068/1891.)

Die elektrolytische Gewinnung von Chlor, Ätznatron und Ammoniak durch Zerlegung einer Natronsalpeterlösung mittels des aus elektrolysierten Kochsalzlauge erhaltenen Natriumamalgams in der von C. Kellner vorgeschlagenen Apparatur ist in D. R. P. 80 300 beschrieben.

Die Blackmoreschen Verfahren und Vorrichtungen zur elektrolytischen Erzeugung von Ätznatron und Chlor sind in A. P. 809 085, 809 088 und 809 889 beschrieben.

38. Neuere Einzelverfahren zur Ausführung der Alkali-(Erdalkali-)chloridelektrolyse.

Über die Reinigung von zu elektrolysierenden Alkalichloridlösungen durch Kochen mit Alkali und überschüssiger Kohlensäure und folgendes Abfiltrieren der ausgefallenen Carbonate siehe Norw. P. 31 835.

Zur elektrolytischen Verarbeitung von Barium- oder Strontiumchlorid auf Chlor und die entsprechenden Hydroxyde elektrolysiert man die Chloride, bei ständiger Ableitung des abgehenden Chlors fraktioniert, d. h. stets nur bis zu dem Punkt, bei dem die Chloridlösung mit dem Hydroxyd annähernd gesättigt ist, worauf man aus der stark abgekühlten Lösung das auskristallisierte Hydroxyd abschleudert. Einzelheiten, besonders die Umgestaltung des Betriebes zu einem kontinuierlichen und das Arbeiten bei Gegenwart von Alkalichloriden sind in der Schrift beschrieben. (D. R. P. 227 096.)

Siehe auch Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalichloriden unter Verwendung eines Filterdiaphragmas, das von Chlor, Salzsäure und Alkali nicht angreifbar, als Pulver (z. B. Schwerspat) in vertikaler Wand von Trägern gehalten wird, die auf der Kathodenseite aus einem alkalibeständigen (Asbestgewebe), auf der Anodenseite aus einem gegen Chlor und Salzsäure beständigen Material (Glas, Ebonit oder Steinzeug) besteht. (D. R. P. 273 270.)

Vgl. das Verfahren zur Elektrolyse von Halogenalkalien nach D. R. P. 274 964.

Ein Verfahren zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere von Alkalichloridlösungen, ist durch die Benützung röhrenförmiger Filterelektrodenelemente gekennzeichnet. Stromlinien und Elektrolytflüssigkeit treten radial, senkrecht zur Kathodenschlauchachse ein oder aus. (D. R. P. 284 022.)

Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichloridlösungen unter Verwendung einer bewegten Quecksilberkathode ist in D. R. P. 213 808 beschrieben.

Die Ausführung der Kochsalzelektrolyse mit einer Anode aus Zinnblech oder galvanisiertem Eisen und mit einer Kathode aus Eisenblech oder Blei ist in E. P. 195 077 beschrieben.

Ein Verfahren zur Zersetzung von Alkalichloridlösungen mit Quecksilberkathode unter Verwendung eines porösen Diaphragmas ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Elektrolyten im Kreislauf vom Kathodenraum ganz oder teilweise in den Anodenraum und von da durch die Sättigungsvorrichtung strömen läßt. (D. R. P. 279 998.) Nach dem Zusatzpatent läßt man den Elektrolyten im Kreislauf vom Anodenraum ganz oder teilweise in den Kathodenraum strömen, wobei zwar die Depolarisation der Kathode durch gelöstes Chlor größer ist, dagegen der Vorteil erzielt wird, daß sich im Anodenraum frische konzentrierte Salzlösung befindet, was die Entladung von sauerstoffhaltigen Ionen und damit den Verbrauch der Kohlenanoden stark herabsetzt. (D. R. P. 280 556.)

Zur Zerlegung von Alkali- und Erdalkali amalgamen bei Gewinnung der Alkali- bzw. Erdalkalihydrate nach dem elektrolytischen Verfahren mit Quecksilberkathoden, setzt man den Amalgamen oder der Reaktionsflüssigkeit geringe Mengen von Vanadin, Molybdän oder Wolfram als Metall, Legierung oder chemische Verbindung zu, und erreicht so eine große Beschleunigung des an und für sich trägen Reaktionsverlaufes der Zersetzung der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle. Im D. R. P. 275 074 sind die zahlreichen Vorteile des Verfahrens aufgezählt.

Nach D. R. P. 291 240 werden die mit den Anoden- sowie mit den Kathodenprodukten der Halogenalkalielektrolyse in Berührung kommenden Bestandteile des Castnerschen Apparates ebenso wie das Sammelgefäß für das Alkalimetall aus der im wesentlichen Zirkonoxyd enthaltenden, chlorbeständigen Zirkonmasse hergestellt.

Zur technischen Chloralkalielektrolyse bedient man sich nach E. Wilderman einer Zelle, die aus einem Ebonit gefertigt ist, den man erhält, wenn man eine Mischung von 57 Tl. Paragummi, 10 Tl. Graphit und 33 Tl. Schwefel, 24—48 Stunden unter bis zu 3 Atm. Druck vulkanisiert. Auf

dem Boden der Zelle befindet sich Quecksilber, das auf der einen Seite mit der gesättigten Sole, auf der anderen mit der Lauge in Berührung steht. Näheres in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 25, 2465.

Ein Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloriden in Zellen mit horizontalem Diaphragma ist in *D. R. P.* 302 712 beschrieben. Vgl. die Verfahren zur Elektrolyse von Halogenalkaliden gemäß dem horizontalen Diaphragmenprinzip nach *D. R. P.* 286 917 und 286 918.

Ein Verfahren der Alkalichloridelektrolyse ist dadurch gekennzeichnet, daß die hochkonzentrierte Salzlösung, oberhalb des horizontalen Diaphragmas eintretend, den Anodenraum durchfließt, in erschöpftem Zustande in einer Kammer alkalisch gestellt, zur Entfernung des Chlors erhitzt, wieder mit Salz gesättigt wird und nunmehr filtriert wieder in den Anodenraum eintritt. (*E. P.* 101 440/1916.)

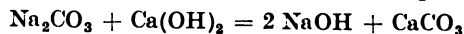
Apparate und Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloriden behufs Gewinnung von Alkali und Chlor sind ferner in *D. R. P.* 254 779, 254 780, 261 397, 265 414, 263 432, 265 168, 265 169 u. v. a. beschrieben.

Über die Einrichtung zur Erzeugung von Ätzalkali durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkalichlorid siehe *D. R. P.* 117 358 und 189 474.

39. Ätzalkaligewinnung aus Carbonaten, Sulfaten.

Außer auf elektrolytischem Wege gewinnt man die Ätzalkalien auch im Anschluß an die Sodaprozesse, die im vorliegenden Werke nicht aufgenommen werden konnten und nach einigen Spezialverfahren aus Carbonaten, Chloriden, Nitraten, Sulfiden, Sulfiten, Sulfaten usw. der Alkalien. Diese Methoden der vier folgenden Kapitel haben kaum mehr als historisches oder theoretisches Interesse, sollen jedoch, da sie fallweise wertvolle chemische Anregungen bringen, ebenfalls aufgeführt werden.

Hier sei nur kurz erwähnt: Die sog. Kaustifizierung der calcinierten Soda, die von den Seifensiedern früher im eigenen Betriebe vollzogen wurde, erfolgt nach der Gleichung



in Großbetriebe in Eisenkesseln durch Erhitzen von in Drahtkörben eingehängtem, gebranntem Kalk mit 18grädiger Sodalaug im Luft- und Dampfstrom. Dabei ist die Konzentration der Sodalaug insofern von Bedeutung, als der Prozeß, der auf der Unlöslichkeit des gebildeten Calciumcarbonates in der entstehenden Ätzlaug beruht, nur dann vollständig verläuft, wenn die Sodalaug etwa 10proz. ist, da konzentrierte Lösungen sich wegen der geringen Löslichkeit von Ätzkalk in konzentrierter Natronlaug nur unvollständig kaustifizieren lassen. Strontiumhydrat, das in starker Natronlaug leichter löslich ist, gibt daher bessere Ausbeuten als Ätzkalk.

Die Herstellung von Ätzalkali aus Alkalicarbonat mit Strontian, das wesentlich leichter in Wasser löslich ist als Calciumhydrat, an Stelle des sonst verwendeten Kalkes, wobei man bei Temperaturen über 100° unter Druck arbeitet, ist in *D. R. P.* 99 344 beschrieben.

Die so oder auf anderen Wegen gewonnene Ätzlaug wird nach dem Absetzen in gußeisernen Verdampfapparaten auf schließlich 40° Bé eingedampft, wobei man die auskrystallisierenden Salze durch Ausschöpfen und abschließliche Filtration entfernt. Die starke Handelslaug kann dann durch weiteres Entziehen von Wasser (Schmelzen) in festes Ätznatron verwandelt werden, das man geschmolzen direkt in Blechfässer einfließen läßt.

Ätznatron, aus Ammoniak soda oder nach einem Verfahren über das Natriumferrit gewonnen (siehe unten), ist sehr rein, jenes aus Leblancsoda enthält viele Salze, besonders Natriumsulfid und -cyanid, auch Schwefeleisen als Verunreinigungen. Reinigungsmethoden sind weiter unten angeführt.

Deutschland erzeugte vor dem Kriege jährlich 100 000 t Ätznatron, das ist 33% seiner Sodaproduktion.

G. E. Davis war der erste, der Ätznatron in großem Maßstabe herstellte, weiße kaustische Soda wurde erst um das Jahr 1862 in größerem Maßstabe gewonnen.

Zur Gewinnung von Ätzalkali glühte man ein Gemisch von Alkalicarbonat und körnigen Eisenoxyden bis zur Austreibung der Kohlensäure und laugte die erhaltene Schmelze mit heißem Wasser aus, um das gebildete Ferrid zu ersetzen. Als Eisenoxyde wurden Rotoisenstein und Eisenglanz verwendet. (*D. R. P.* 21 593.)

Zur Überführung von Soda in Ätznatron bewirkt man die Umsetzung mit Ätzkalk unter ständigem Rühren im Vakuum, filtriert die Laugen auch unter Luftleere in geschlossenen Gefäßen und laugt den nach der Filtration zurückbleibenden kohlen sauren Kalk, um das Ätznatron möglichst wasserfrei zu erhalten, mit hochgespanntem Wasserdampf aus. (*D. R. P.* 43 492.)

Zur Herstellung von Ätzalkalien aus Alkalicarbonaten mischt man Ätzkalk in trockenem Zustande mit Soda und setzt dem Gemisch so viel Wasser zu, als zur Löschung des Kalkes eben erforderlich ist. Hierbei genügen die 15,5 Cal. der freiwerdenden Hydrationswärme des Kalkes, um die Hälfte der vorhandenen Soda in Ätznatron überzuführen. Die andere Sodahälfte wird wie bisher in verdünnter Lösung unter Dampfzuführung in Ätznatron umgewandelt. Jedenfalls wird die Hälfte der Dampfmenge und überdies an Zeit gespart. (*D. R. P.* 272 790.)

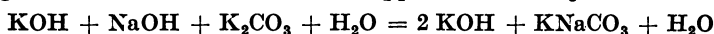
Zum Kaustifizieren z. B. von Soda behandelt man die frische Carbonatlauge mit einem Gemenge von Calciumcarbonat und Ätzkalk und vervollständigt die Kaustifizierung durch weitere Zugabe von frischem Kalk zu der zunächst nur teilweise umgewandelten und vom Schlamm getrennten Lauge. (D. R. P. 81 923.)

Zur Gewinnung einer 20proz. Ätznatronlösung setzt man Sodalösung mit Kalk zuerst bei Konzentrationen um, die die Bildung des Doppelsalzes aus Soda und Calciumcarbonat nicht aufkommen lassen, filtriert dann von dem ausgeschiedenen kohlen-sauren Kalk und fügt nun weiter Kalk und Soda hinzu, um das Bicarbonat zu bilden, das mit Wasser zersetzt wieder das Carbonat gibt. (E. P. 182 661.)

Zur Gewinnung von Ätzkali und Pottasche behandelt man eine Kaliumsulfatlösung mit einer Lösung von saurem Kaliumpyrophosphat, die man durch Ausscheidung des Gipses aus einer Mischung von frisch gefälltem Calciumpyrophosphat und Schwefelsäure erhält, setzt bis zur Erzeugung von neutralem pyrophosphorsaurem Kalk Kalkmilch zu und vermischt mit weiteren Mengen Kalkmilch, bis das pyrophosphorsaure Kali unter weiterer Fällung von pyrophosphorsaurem Kalk in Ätzkali umgesetzt ist, das man eindampfen oder mittels Kohlensäure auf Carbonat verarbeiten kann. (D. R. P. 51 705.)

Zur Herstellung von Kalilauge verrührt man äquivalente Mengen gelöschten Kalk als steifen Brei und bei Zimmertemperatur gesättigte Kaliumsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, fügt, solange die alkalische Beschaffenheit der Flüssigkeit noch zunimmt, zur Aufrechterhaltung der Konzentration ständig Kaliumsulfat hinzu, filtriert vom Gips (dem man eingeschlossenes Kaliumsulfat durch Heißwasserextraktion entziehen kann), dampft die kaustische Lauge zur Abscheidung des krystallisierenden Kaliumsulfates unter Kohlensäureausschluß ein und vermag so 40% des angewendeten Kaliumsulfates in Ätzkali umzusetzen. (D. R. P. 55 177.)

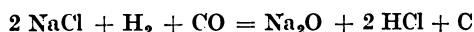
Zur Herstellung von Ätzkali aus Schlempekohle dampft man das Kohle-Ätzkalkgemenge zwecks Abscheidung des Kaliumchlorides und -sulfates auf 50° Bé ein, filtriert die erkaltete Lauge von den Salzen und setzt so viel einer konzentrierten Lösung von Pottasche zu, daß mit dem in der Lösung vorhandenen Ätznatron das Doppelsalz KNaCO_3 entsteht:



das man dann auskrystallisieren läßt, filtriert und als solches in den Handel bringt oder auf festes Ätzkali verarbeitet. (D. R. P. 88 003.) Nach dem Zusatzpatent kann man auch Kalihydrat von Kaliumnatriumcarbonat in derselben Weise dadurch trennen, daß man die natronhydrathaltige Kalihydratlösung soweit eindampft, daß die erkaltete Masse erstarrt, worauf das Ätzkali mit Alkohol extrahiert wird. Das zurückbleibende Doppelsalz KNaCO_3 wird wie üblich in Pottasche und Soda zerlegt. (D. R. P. 91 730.) — Vgl. auch [15].

40. Ätzalkaligewinnung aus Chloriden, Fluoriden oder Nitraten.

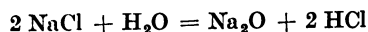
Man soll direkt aus den Chloriden Alkalioxyd [44] in der Weise erhalten können, daß man geschmolzenes Kochsalz durch Wassergas im Sinne der Gleichung



zerlegt und den erhaltenen Rückstand von Natron und Kohlenstoff entweder direkt durch weiteres Erhitzen auf Natriummetall oder durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der erhaltenen Lösung auf Ätznatron verarbeitet. (E. P. 4661/1891.)

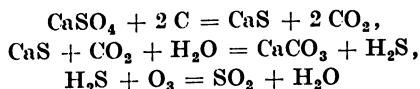
Ein Verfahren zur Darstellung ätzender Oxyde aus den betreffenden Haloid- oder Sauerstoffsalzen mit Mischgas ist in D. R. P. 123 862 beschrieben.

Zur ununterbrochenen Verarbeitung von Kochsalz auf Soda und Salzsäure in besonderem Apparat behandelt man geschmolzenes und verdampftes Kochsalz im Sinne der Gleichung

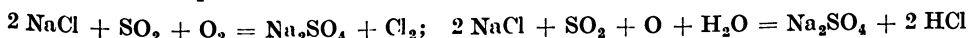


mit Wasserdampf. (D. R. P. 125 389.)

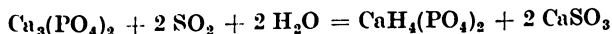
Zur Herstellung von Ätzalkalien und Chlor aus Chloralkalien erzeugt man zunächst aus Gips durch Reduktion mit Kohle Calciumsulfid und aus diesem über Schwefelwasserstoff Schwefeldioxyd:



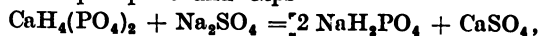
und verwendet die so gewonnene schweflige Säure einerseits zur Darstellung von Natriumsulfat nach dem Hargreavesprozeß



und andererseits zur Gewinnung von Monocalciumphosphat in der Weise, daß man nach der Gleichung



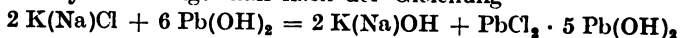
Tricalciumphosphat und Schwefeldioxyd zur Wechselwirkung bringt. Vermischt man dann die erhaltene Phosphatlösung mit der Natriumsulfatlösung in äquivalenten Mengen bei 60—75°, so erhält man lösliches Natriumphosphat und Gips



die durch Laugung voneinander getrennt werden. Aus der Natronlösung gewinnt man mit überschüssiger Kohlensäure Bicarbonat, das als Ausgangsmaterial für das Ätznatron dient. (D. R. P. 82 651.)

Zur Gewinnung von ätzenden bzw. kohlensauren Alkalien bringt man z. B. eine 20proz., 116 Tl. Kochsalz enthaltende wässrige Lösung mit 102 Tl. Ammoniak und 92 Tl. Nickeloxydhydrat (bzw. -carbonat) zur Einwirkung und erhält so Alkalilauge, die man konzentriert, und ausgediebstes Chlornickelammoniumdoppelsalz, das durch Behandlung mit Kalkmilch wieder Oxydulhydrat und Ammoniak gibt. (D. R. P. 164/725.)

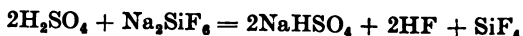
Zur Herstellung von Alkalihydroxyden durch Umsetzung von Alkalichloriden mit Schwermetalloxyden bringt man nach der Gleichung



rund 150 Tl. KCl bzw. rund 120 Tl. NaCl mit rund 1500 Tl. Bleihydroxyd unter schwachem Sieden bei stetem Umrühren zur Wechselwirkung, trennt zur Regenerierung des Bleihydroxydes das entstandene basische Chlorblei von der so gewonnenen Alkalilauge ab, wäscht, löst es in Salpetersäure, dampft die Bleinitrat- und Salzsäure enthaltende Lösung unter Gewinnung der Salzsäure zur Trockne und fällt aus der wässrigen Bleinitratlösung mit Ammoniak wieder das Bleihydroxyd. Salpetersäure und Ammoniak werden als salpetersaures Ammon zurückgewonnen. (D. R. P. 255 688.)

Über die Herstellung von ätzenden und kohlensauren Alkalien aus Alkalichloriden mit Bleioxyd und die Trennung der gebildeten ätzenden Alkalien von Chlorblei durch Alkohol siehe D. R. P. 23 791.

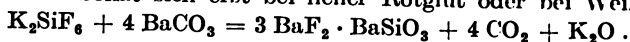
Nach D. R. P. 65 576 setzt man zur Gewinnung von Ätzalkali, Carbonaten, Sulfiten usw. im Sinne der Gleichung



aus Kieselfluoralkali erhaltenes Fluoralkali mit Ätzkalk, Kohlensäure, Schwefeldioxyd usw. — Vgl. D. R. P. 65 784 [17].

Ein Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien oder kohlensauren Alkalien durch Umsetzung von Kieselfluoralkali mit Ätzkalk oder kohlensaurem Kalk bzw. zur Wiedergewinnung der Kieselflußsäure aus den hierbei sich ergebenden Rückständen mittels einer Säure ist in D. R. P. 161 795 beschrieben.

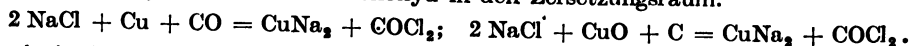
Zur Herstellung von Alkalihydroxyd erhitzt man nach D. R. P. 283 536 Alkalikieselfluoride oder Borfluoride mit Erdalkalicarbonaten (Bariumcarbonat) nur auf dunkle Rotglut, laugt aus der Schmelze das Alkalihydroxyd aus und gewinnt aus dem Rückstande durch Umsetzung mit Schwefelsäure freie Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Prozeß kann mit dem Gemenge schon bei niederer, dunkler Rotglut zu Ende geführt werden, während die Kieselfluoride allein ebenso wie das Bariumcarbonat sich erst bei heller Rotglut oder bei Weißglut zersetzen:



Das Prinzip eines Verfahrens zur Gewinnung von Ätzkali, Salpetersäure und Eisenoxyd beruht auf der Herstellung eines möglichst porös bleibenden Gemenges von Salpeter mit Eisenoxyd, sodaß bei der Behandlung der Masse mit erhitzter Luft und Dampf vollständige Zerlegung des Nitrates schon bei niederen Temperaturen möglich ist. Als Nebenprodukt gewinnt man Ferrit, der zerlegt eine an Stelle des venezianischen Rot verwendbare Substanz liefert. (D. R. P. 74 487.)

Vgl. auch die Verfahren der D. R. P. 61 621 und 64 542: Herstellung von Alkalicarbonaten oder Ätzkali und Chlor durch Heißzersetzung von 2 Äquiv. Natronsalpeter und 2,25 Äquiv. Calciumcarbonat bzw. Eisenoxyd statt des Marmorpulvers (Salpetersäuregewinnung, Bindung der Salpetersäure am Blei, Umsetzung des Bleinitrates mit Alkalichlorid, Elektrolyse des Chlorbleies). Nach dem Zusatzpatent, D. R. P. 74 538, leitet man erhitzte Luft und Dampf über ein erhitztes Gemisch von Alkalinitrat und überschüssigem Eisenoxyd und gewinnt auch so neben Chlor Alkalicarbonaten.

Nach einem anderen Verfahren, das zu denselben Endprodukten führt, zersetzt man Halogenalkalien mittels Kohlenoxydes bei Anwesenheit von Kohlensäure. Dieses Verfahren eignet sich auch, wenn man Kalk zusetzt, also Halogenalkali und Kohle bei Gegenwart von Ätzkalk in Sauerstoffstrom verbrennt, zur Erzeugung von Ätzalkalien. (D. R. P. 74 987 und 74 976.) Nach einer Abänderung des Verfahrens erhitzt man das zu zersetzende Halogenalkali mit einem Metall und einem Metalloxyd und leitet Kohlenoxyd in den Zersetzungsraum.

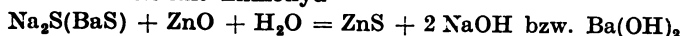


Durch Auslaugung des Glührückstandes erhält man aus der entstandenen Legierung das Metall zurück und Ätzkali geht in Lösung. (D. R. P. 75 272.)

Zur Herstellung von Ätznatron bzw. Ätzkali und Salpetersäure bläst man überhitzten Wasserdampf durch ein rotglühendes Gemenge von 150 Tl. gebranntem Kalk und 100 Tl. Natronsalpeter bzw. Kalisalpeter, leitet die salpetersauren Dämpfe ab und laugt den calciumhydrathaltigen Rückstand der durch Glühen auf Calciumoxyd verarbeitet wird, mit Dampf aus. (D. R. P. 79 699.)

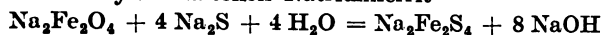
41. Ätzalkalien aus Sulfiden, Sulfiten, Sulfaten.

Ein Verfahren zur Herstellung von Ätzalkalien beruht auf der Umsetzung von Schwefelalkalien bzw. Erdalkalisulfiden mit Zinkoxyd



mit folgender Reduktion des Schwefelzinks durch Rösten, so daß man wieder Zinkoxyd erhält. (D. R. P. 41 991.)

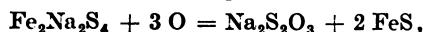
Zur Herstellung von Ätznatron behandelt man Schwefelnatrium mit dem durch Rösten von Soda und Eisenoxyd erhaltenen Natriumferrit



den man als Filterboden für die durchlaufende Natriumsulfidlösung benützt. Die aus dem Ferrit und dem Sulfid frei werdenden Laugemengen gehen in Lösung, der Rest des Schwefelnatriums bildet unlösliches Eisennatriumsulfid. Nach Erschöpfung der Ferritschicht wird letzteres im Flammofen geröstet



oder der Einwirkung atmosphärischer Luft ausgesetzt



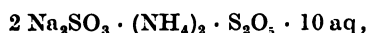
worauf man die wertvollen Salze auslaugt und das Eisenoxyd bzw. das Schwefeleisen wie üblich verwendet bzw. zu Eisenoxyd aufarbeitet. (D. R. P. 58 399.)

Zur Gewinnung von Ätznatron und Natriumthiosulfat erhitzt man ein gemahlenes Gemisch gleicher Teile krystallisierten Schwefelnatriums und aktiver Holzkohle (Eponit) nur so hoch, bis eine gelöste Probe durch Bleiacetat weiß ausgefällt wird. Man extrahiert die Masse dann mit Wasser, filtriert, dampft ein und kühlt bis zur Abscheidung des Thiosulfates ab; im Filtrat ist dann das Ätznatron enthalten. (E. P. 174 653.)

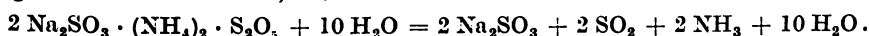
Zur Herstellung von Natriumsulfit und Natriumhydrat vereinigt man eine Natriumsulfitlösung mit Ammoniumbisulfit oder umgekehrt oder ersetzt das Natriumsulfit durch Kochsalz und erhält so



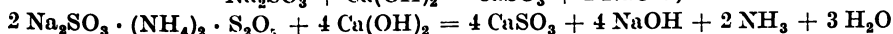
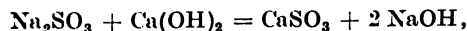
Kristalle eines Doppelsalzes



das, auf 110° erwärmt, Ammoniak, Schwefeldioxyd und Wasser abgibt, die wieder in Kochsalzlösung eingeleitet werden können, während neutrales Natriumsulfit zurückbleibt:

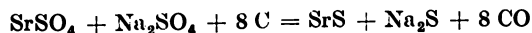


Will man Ätznatron herstellen, so zersetzt man jenes Doppelsalz durch Kochen mit Kalkhydrat und erhält so

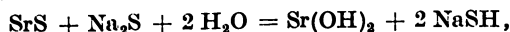


unlösliches Calciumsulfit als Nebenprodukt. (D. R. P. 43 921.)

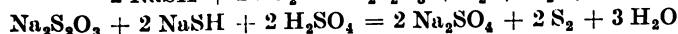
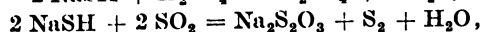
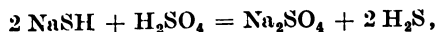
Zur Herstellung von Ätzkali oder Alkalicarbonat erhitzt man gleiche Moleküle Strontiumsulfat und Natriumsulfat mit ein Viertel des Gesamtgewichtes Steinkohlenpulvers auf starke Rotglut und erhält so



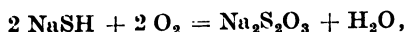
Strontiumsulfid, das mit dem gleichzeitig gebildeten Natriumsulfid beim Kochen mit Wasser zu Strontiumhydrat umgesetzt wird



das man durch Umkrystallisieren reinigt. Das Natriumsulfhydrat kann nun mit Schwefelsäure in Schwefelwasserstoff oder mit schwefliger Säure nach den Gleichungen:

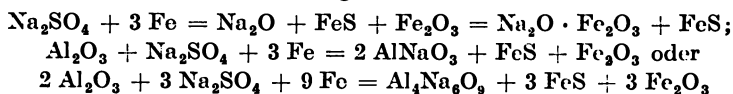


in Sulfat oder schließlich durch bloße Luftoxydation in Natriumthiosulfat übergeführt werden



letzteres allerdings nur in lang dauerndem Prozeß. Die Natriumsulfatlösung gibt beim Zersetzen mit dem erhaltenen Strontiumhydrat reine Natronlauge, die evtl. durch Oxydation mit Salpeter gereinigt wird und weiter auf Soda oder andere Produkte der Alkalien verarbeitet werden kann. (D. R. P. 63 164.)

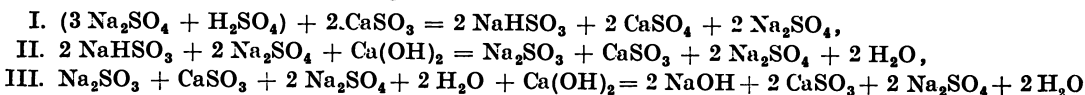
Zur Gewinnung von Ätzalkalien, alkalischen Erden oder deren Aluminaten erhitzt man die betreffenden schwefelsauren Salze evtl. unter Zusatz tonerdehaltiger Substanzen bei Luftabschluß mit Eisen und erhält so nach den Gleichungen



eine Schmelze, die mit Wasser ausgelaugt wird, worauf man die Lauge wie auch den Rückstand wie üblich weiter verarbeitet. (D. R. P. 112 173.)

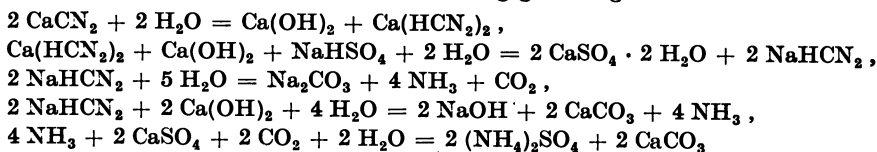
Ein Verfahren zur Gewinnung von Ätzalkali durch Umsetzung von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat im Kreislauf, wobei Dicalciumphosphat als Zwischenprodukt verwendet wird, ist in D. R. P. 173 901 beschrieben.

Über die Verwertung von Bisulfat und die Gewinnung von Ätznatron und reinem Natriumsulfat nach den Gleichungen



wobei die Reaktionen II und III in der Wärme unter erhöhtem Druck vor sich gehen, das Calciumsulfat entfernt und von neuem benutzt und die Ätznatronlösung zur Krystallisation des Sulfates eingedampft wird, siehe E. P. 12 832/1915.

In Zeitschr. f. angew. Chem. 1921, 517 erörtern E. Berl, R. Defries und W. v. Boltenstern Versuche zur Gewinnung von Ätznatron und Soda aus Bisulfat. Die Schwefelsäure des letzteren dient zunächst zur Bildung von Gips, der seinerseits das aus Kalkstickstoff erhaltene Ammoniak zu Ammonsulfat bindet. Die Umsetzungsgleichungen

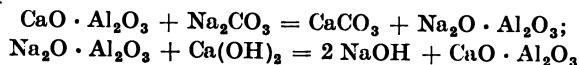


geben ein Bild der Reaktionen. Man erhält eine Stickstoffausbeute in Form von Ammoniak von 98% und eine Natriumausbeute als Ätznatron von 87%.

42. Ätzalkalien aus Aluminaten, Silicaten, Legierungen, Alkaliamid.

Die Darstellung von Ätzalkalien durch Umsetzung der von der Tonerde befreiten Aluminatlauge mit der Menge Erdalkali, die der in Lösung zurückgebliebenen Tonerde äquivalent ist, ist in D. R. P. 89 119 beschrieben.

Zur Darstellung von Ätzalkalien setzt man Calciumaluminat mit Soda oder Ätzkalk nach den Gleichungen



zu löslichem Alkali-aluminat um, das man nach Entfernung der Kalksalze mit Ätzkalk in Ätzlauge und unlösliches Calciumaluminat verwandelt, das von der zu konzentrierenden Alkalilauge befreit, wieder in den Prozeß zurückgeht. (Peniakoff, D. R. P. 108 835.)

Eine eigenartige Herstellung von Natriumhydroxyd beruht auf der Fähigkeit des Permutits (Bd. III [606]) unter Basenaustausch Ätznatronlösung zu erzeugen, die als solche direkt, z. B. bei der Kautschukregeneration, Verwendung finden kann oder wie üblich aufgearbeitet wird. Permutit gibt mit Kochsalz Natriumpermutit dadurch, daß das vorhandene Calcium durch Natrium ersetzt wird und der Natriumpermutit gibt mit Kalkmilch (alles in der Kälte und ohne Wärme- oder Kraftverbrauch) Natronlauge und Calciumpermutit. (A. Dubose, Zentr.-Bl. 1919, IV, 777.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Alkali aus Alkalimetallegeringen besteht darin, daß man die Legierungen in einen mit Wasserstoffgas gefüllten Behälter, in dem sich eine offene Schale mit Wasser befindet, zum Schmelzen erhitzt, wobei Wasserdämpfe allmählich mit der geschmolzenen Legierung in Reaktion treten und eine zunächst oberflächliche Alkalihydratschicht bilden. Ihr Hydratwasser setzt sich mit dem Alkalimetall um, wobei dieses auf Kosten des Sauerstoffs oxydiert wird, während der sich entwickelnde Wasserstoff schreitet und dadurch die hydratisierten oberen Alkaliteile lockert, so daß die Reaktion vorwärtsschreiten kann. Das unangegriffene Schwermetall der Legierung wird, da es meist noch etwas Alkalimetall enthält, von neuem zur Herstellung der Metallegierung verwendet. (D. R. P. 80 398.)

Zur Herstellung reiner und wasserfreier kaustischer Alkalien durch Zerlegung geschmolzenen Alkaliamids durch Wasserdampf in kaustisches Alkali und Ammoniak führt man aus einer evtl. elektrolytisch hergestellten Legierung von Blei mit Alkalimetall dieses durch Einwirkung von Ammoniak in Amid über, zerlegt dieses mit Wasserdampf in kaustisches Alkali und Ammoniak und verwendet letzteres zur weiteren Erzeugung von Amid. Das Ammoniak funktioniert demnach nur als Zwischenreagenz, und man gewinnt das ganze Amid, abgesehen von geringer Verlusten, wieder. In der Patentschrift ist der zugehörige Apparat beschrieben. (D. R. P. 268 826.)

43. Ätzalkalireinigung, -entwässerung, -verpackung.

Zur Reinigung der Ätzalkalien von anorganischen und organischen Salzen und Beimengungen läßt man die stark konzentrierten Laugen ohne oder mit Anwendung eines Diaphragmas in Wasser diffundieren. (D. R. P. 108 500.)

Zur Gewinnung von gereinigtem Kalihydrat dampft man eine etwa 0,55% Kaliumchlorid enthaltende 50proz. Kalihydratlösung ein, läßt sie bei 60° krystallisieren und trennt die ausgedehnten Kalihydratkrystalle bei einer Temperatur über 35° von der kaliumchloridhaltigen Mutterlauge. Das so erhaltene, mit wenig Wasser gedeckte Kalihydrat enthält dann nur noch 0,1% Kaliumchlorid. (D. R. P. 117 748.)

Nach A. P. 1 415 186 entfärbt man Ätzalkalilauge mittels des elektrischen Stromes, den man durch die Lauge hindurchleitet.

Über die Darstellung von krystallisiertem Natronhydrat aus einer konzentrierten, 8° warmen Natronlösung von 1,385 spez. Gewicht siehe O. Hermes, Journ. f. prakt. Chem. 90, 94. Die Krystalle sind groß, wasserklar, farblos, absorbieren aus der Atmosphäre Kohlensäure und enthalten 8 Mole Krystallwasser, von denen sie vier im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren.

Zur Gewinnung von höchstens 10% Wasser enthaltendem Ätzalkali dampft man 50proz. Ätzalkalilauge im Vakuum bei 180° (NaOH) bzw. 260° (KOH) ab, solange noch Wasser überdestilliert. Man vermeidet so die Beschädigung der Kesselwandungen, die beim Abdampfen der Lauge unter Normaldruck stets eintritt. (D. R. P. 182 201.)

Zur Herstellung von hochprozentigem, feinverteiltem Ätzkali, das zum Gebrauch nicht erst zerkleinert werden muß, unterwirft man sehr hochkonzentrierte Kalihydratlösungen einem besonderen Krystallisationsprozeß auf Grund der bestehenden eigentümlichen Krystallisationsverhältnisse, die in der Schrift näher beschrieben sind, und erhält je nach der Arbeitsweise wasserfreie und ein- oder zweifach gewässerte Kalihydrate direkt in reiner Form. (D. R. P. 189 835.)

Zur Gewinnung von wasserfreiem Ätznatron engt man gewöhnliche Natronlauge des Handels bis zur reichlichen Bildung von wasserfreiem Ätznatronkrystallen ein, läßt die Masse zu einem dicken Brei erstarren, verrührt ihn langsam mit niedrigprozentiger Ätznatronschmelze, in der die gebildeten Krystalle der wasserfreien Verbindungen schwer löslich sind, und schleudert den Brei bei einer Temperatur, bei der die zugegebene Schmelze noch flüssig ist, ab, was technisch keine Schwierigkeiten bereitet, während das Abschleudern bei der ursprünglichen hohen Schmelztemperatur technisch unmöglich ist. (D. R. P. 247 896.) Nach dem Zusatzpatent konzentriert man die Ätzkalilauge so hoch, daß beim Abkühlen unter Rühren Ausscheidung wasserfreier Ätzkalikrystalle eintritt, worauf man zu diesem Krystallbrei niedrigerprozentige Ätzkalischmelze zugibt und dann bei einer Temperatur schleudert, bei der die zugegebene Schmelze noch flüssig ist und noch keine Ausscheidung von wasserhaltigem Ätzkali stattfindet. (D. R. P. 254 062.)

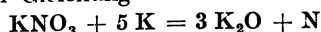
Vgl.: Verfahren zur Entwässerung von Alkalilaugen bis zu einem Prozentgehalt von 96 auf 99% in Eisenretorten unterhalb Rotglut und zur Gewinnung der festen Ätzalkalien durch weiteres Erhitzen in anderen Eisenretorten auf volle Rotglut. (D. R. P. Anm. H. 58 865, Kl. 12 I.)

Zum luftdichten Abschließen von in Behälter eingegossenen Ätzalkalien gießt man auf deren Oberfläche geschmolzenen Kalisalpeter oder ein anderes leicht wasserlösliches Salz aus, das im Erstarren die Oberfläche der Ätzalkalien dicht abschließt. (D. R. P. 77 237.)

Zur Verpackung und zum Transport von Ätzalkalien können statt der üblichen Blechfässer auch Holzgefäße dienen, auf deren Boden man Soda oder Alkalisilicat ausbreitet, worauf die Alkaliblöcke eingelegt werden. Die Zwischenräume zwischen diesen und den Holzwandungen werden ebenfalls mit entwässertem Soda ausgefüllt, doch ist betreffs der angewendeten Mengen zu bemerken, daß die Umhüllungssalze nicht mehr als 20—30% des Gesamtinhaltes ausmachen dürfen, wenn das Ätznatron zur Seifenfabrikation dienen soll. (D. R. P. 100 429.)

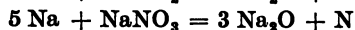
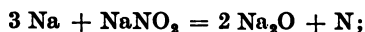
44. Alkalioxyd-, Alkaliamidgewinnung.

Zur Herstellung von Kaliumoxyd allein oder gemischt mit Natrium- bzw. Erdalkalioxyd erhitzt man Kaliumnitrat bzw. -nitrit und K-Metall im stöchiometrischen Verhältnis unter Luftabschluß. Man erhält so nach der Gleichung

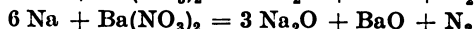
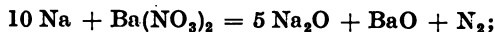


bei völligem Luftabschluß, da sich das Kaliumoxyd im Gegensatz zum Natriumoxyd beim Erwärmen an der Luft zu Kaliumsuperoxyd oxydiert, reines Kaliumoxyd, wobei man zweckmäßig einen kleinen Metallüberschuß anwendet, da das Arbeiten unter völligem Luftabschluß technisch nur schwer ausführbar ist. (D. R. P. 143 216.)

Zur Herstellung von Natriumoxyd trägt man entsprechend den Gleichungen



150 Tl. entwässertes Natriumnitrit oder -nitrat in 250—300° heißes, geschmolzenes Natrium ein, schließt nach jedesmaligem Eintragen der kleinen Portionen nach Ablauf der jeweilig einsetzenden lebhaften Reaktion zur Ausschaltung des Luftsauerstoffes die Gefäßöffnung und erhitzt das feingemahlene Produkt zur Entfernung unangegriffener Ausgangsmaterialien kurze Zeit im Tiegel bis zur Sinterung. (D. R. P. 142 467.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle von Natriumnitrat bzw. -nitrit dieselben Verbindungen der Erdalkalimetalle und erhält so nach den Gleichungen

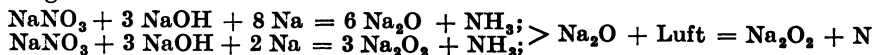


mit oder ohne Ätzalkali als Verdünnungsmittel ebenfalls Natriumoxyd, jedoch im Gemenge mit Erdalkalioxyd. (D. R. P. 144 243.)

Oder man erhitzt zur Herstellung von Natriumoxyd 5 kg Natrium mit 500 g trockenem Ätzalkali auf 400—500°, trägt unter Umrühren das aus 5 kg Natrium bereitete Superoxyd ein, läßt nach Beendigung der heftigen Reaktion und nach weiterem mehrstündigen Erhitzen auf etwa 700° erkalten und bewahrt die durch Eisenoxyd rötlichgelb gefärbte Masse trocken auf. (D. R. P. 148 784.)

Zur Herstellung von reinem Natriumoxyd entzündet man ein in einer Kugelmühle zu einem grauschwarzen Pulver vermahlene Gemenge von 29 Tl. Natriumsuperoxyd und 23 Tl. Natriummetall mit einem glühenden Draht, mahlt das unter starkem Erglühen zusammengeschrumpfte Produkt noch einmal und erhitzt es bis zur Sinterung noch etwa 15—30 Minuten. Zweckmäßig erfolgt der gesamte Prozeß unter Luftabschluß. (D. R. P. 147 933.)

Verfahren und Einrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Natriumoxyd im Sinne der Gleichungen



sind in A. P. 859 431 beschrieben. Ebenso finden sich Angaben zur Umwandlung des gebildeten Produktes in Natriumsuperoxyd. Vgl. [112].

Zur Herstellung von Alkali- und Erdalkaliamiden [142] leitet man, um die Amidbildung schon unterhalb 275° herbeizuführen und so Ammoniakverluste durch Spaltung in Stickstoff und Wasserstoff zu vermeiden, trockenes Ammoniakgas in die Lösung der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder Legierungen dieser Metalle in wasserfreien Ätzalkalien. (D. R. P. 323 656.)

Nach Norw. P. 34 430 führt man das Alkalimetall bei der Herstellung von Alkaliamid in fein verteiltem Zustande einem Ammoniakstrom entgegen.

Kalkdüngung.

45. Literatur, Allgemeines, Düngekalkarten.

Wieller, A., Pflanzenwachstum und Kalkmangel im Boden. Berlin 1912. — Orth, Kalk- und Mergeldüngung. — Schulze, Der Düngekalk.

Über das Calcium in chemischer und organischer Beziehung berichtet O. Loew in *Tonind.-Ztg.* 1922, 977 u. 989.

Zu den Kalkdüngern zählen das Kalksteinmehl, Mergel, Stück- und Körnerkalk, Gips und kalkhaltige Fabrikationsrückstände wie Scheideschlamm von Zuckerfabriken.

Das durch Mahlen von Kalkstein (CaCO_3) gewonnene Kalksteinmehl, reiner Kalkmergel und Wiesenkalk enthalten 95—98% kohlensaurer Kalk; viele Mergelablagerungen sind mit sandigen und tonigen Bestandteilen durchsetzt, so daß ihr Kalkgehalt bis unter 20% CaCO_3 sinken kann. Dolomitische Kalke und Mergel führen größere, bis 40% steigende Mengen kohlensaurer Magnesia. Die Düngewirkung des Kalksteinmehles ist um so höher, je feiner die Vermahlung getrieben wird. Zwar ist kohlensaurer Kalk in Wasser fast unlöslich, kohlensäurehaltiges Wasser bringt ihn jedoch unter Bildung von saurem, kohlensaurem Kalk, $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$, in Lösung, noch stärker lösende Kraft zeigen die Humus- und Pflanzenwurzelsäuren.

Stückkalk, gemahlener Stückkalk und der aus erbsengroßen Stücken bestehende Körnerkalk werden durch Brennen des Kalksteins in Ringöfen bei 700—800° hergestellt. Gebrannter Kalk von grauweißer Farbe nimmt unter starker Erwärmung Wasser auf; er reagiert alkalisch. Die Handelskalke enthalten 85—90% Ätzkalk (CaO) und je nach Reinheit des verwendeten Kalksteins Magnesia; sie sind gegen Feuchtigkeit und Zutritt von Luft geschützt zu lagern. Vgl. Bd. I [624].

Über den Dolomitkalk als Düngemittel und Kalk- und Magnesiadüngung siehe O. Storsberg bzw. D. Meyer, *Tonind.-Ztg.* 36, 1740 bzw. 1777.

Über die Anwendung von staubförmig gelöschtem Kalk als Düngemittel siehe A. Meier, *Tonind.-Ztg.* 38, 1646.

Die Wirkung des 32,5% CaO enthaltenden Gipsmehls ist gegenüber den anderen Kalkdüngern eine so mangelhafte, daß Gips als Düngemittel ganz von der Bildfläche verschwinden sollte.

Von industriellen Abfällen enthält der Scheideschlamm der Zuckerfabriken neben geringen Mengen Magnesia, Stickstoff, Phosphorsäure und Kali hauptsächlich 43% Wasser, 21,6% Kalk (CaO) und 15,3% organische Stoffe. Der Kalk ist zum größten Teil als Carbonat, zum kleineren als Oxyd im Scheideschlamm vorhanden. Vgl. Bd. I [624].

Die Rückstände der Pottaschefabrikation weisen neben nennenswertem Gipsgehalt (7,71%) Ätzkalkmengen von 26,2% CaO und Kalimengen von 4,20% K₂O auf. Aus Abfalllaugen der Solvay-Sodafabriken stammender, streubarer Düngekalk führt in der Trockensubstanz 10,73% Ca(OH)₂, 24,40% CaCO₃, 31,62% CaSiO₄, 8,61% MgCO₃, 5,71% CaSO₄, Tonerde, Eisen, Chloride, Sand und Kohle. Sein gesamter Kalk- und Magnesiumgehalt beträgt (ausschließlich Gips) 42,65% MgO + CaO. Auch Rückstände, die aus der Acetylen-gasbereitung anfallen, enthalten neben viel Wasser 40,69% Ca(OH)₂ und 7,33% CaCO₃; sie können ähnlich wie Ätzkalk, direkt zur Düngung verwendet werden.

Über die günstige Wirkung des Abfallkalkes von Sulfatcellulosefabriken als Bodenverbesserungsmittel für kalkarme Moorböden siehe H. v. Feilitzen, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1908, 729.

Der bei der Papierfabrikation in großen Mengen abfallende Kalk ist in der anfallenden Form als kohlenaurer Kalk dem Boden zuträglicher als gebrannter Kalk, so daß sich die Verwendung des Produktes als Düngemittel empfiehlt. (J. Hendrick, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 490.)

Zur Verwertung von Abfall- oder gebrauchtem Kalkschlamm setzt man ihm, um Calciumhydroxyd und Calciumcarbonat zu erzeugen, ungelöschten Kalk zu und leitet kohlen-säurehaltige Gase durch die Masse, so daß fein verteilter kohlen-saurer Kalk entsteht, der in der Landwirtschaft Verwendung finden soll. (E. P. 164 625.)

46. Düngekalkwirkung.

Die Wirkungen von Kalkdüngern sind teils direkte als Pflanzennährstoff, teils indirekte dadurch, daß sie den Boden verbessern. Den geringsten Kalkbedarf haben Getreidearten, in steigender Reihe folgen Kartoffel, Zuckerrübe, Erbse, Lupine, Raps, Luzerne.

Die Vorteile der Kartoffeldüngung mit Kalk, der den Boden auflockert, ein gutes Mittel gegen Krautfäule und Schorfkrankheit darstellt und auch die Güte der Kartoffeln bedingt, betont O. Klähr in Tonind.-Ztg. 40, 189.

Im allgemeinen sind unsere Kulturböden mit ausreichenden Kalkmengen versehen; nur Sand- und Hochmoorböden brauchen Kalkzufuhren, die naturgemäß bei kalkbedürftigen Pflanzen wie Klearten weit stärker sein muß wie z. B. bei den weniger kalkbedürftigen Getreidearten. Wenn, wie Th. Arnd, ebenso wie früher schon Tacke, bestätigen konnte, hohe Kalkgaben bei Hochmoorböden schädlich wirken, so ist dies hauptsächlich auf ungünstige, bakterielle Stickstoffumsetzungen zurückzuführen. (Ver. z. Förd. d. Moorkult. 1915, 272.)

Bei genügend feiner Vermahlung haben, mit Ausnahme von Gips, alle Kalkformen, ob Kalksteinmehle, kieselsäurereicher Düngekalk oder industrielle Abfälle gleiche Wirkung wie reiner kohlen-saurer Kalk.

Nach D. R. P. 328 220 wird kohlen-saurer Kalk leichter löslich und damit auch von der Pflanze leichter aufnehmbar, wenn man ihn zunächst brennt und sofort nach dem Brennen mit Wasser und Kohlensäure sättigt.

Ebenso wie gebrannter Kalk eignet sich auch kieselsäurehaltiger gebrannter Kalk zum Düngen, wenn er regelrecht gestreut wird, da nach H. Immendorf, Landwirtschaftl. Versuchsstation 1913, 891, die Bildung zementartiger Verhärtungen, wie sie durch die lösliche Kieselsäure verursacht werden können, im Ackerboden völlig ausgeschlossen ist und die hydratische Kieselsäure im Gegenteil durch Erhöhung der Adsorptionskräfte des Bodens eher einen günstigen Einfluß ausübt.

Als Resultat einer Umfrage ergab sich, daß Düngekalk möglichst wenig lösliche Kieselsäure enthalten darf, da diese wegen ihrer hydraulischen Eigenschaften den Kalk selbst nicht zur Wirkung gelangen läßt. (Tonind.-Ztg. 44, 666.)

Nach H. Mieth zersetzen die Pflanzen kieselsäuren Kalk in Calciumcarbonat und freie Kieselsäure. Letztere scheint für das Wachstum so nötig zu sein, daß die Pflanzen sie sogar bei vorhandenem Mangel aus den Glaswänden der Gefäße aufnehmen. Bei der Beurteilung des Bodenkalkgehaltes muß daher der assimilierbare kieselsäure Kalk neben dem kohlen-sauren ebenfalls in Rechnung gezogen werden. (Landwirtsch. Versuchsstation 1911, 81.)

Die durch Kalkdünger hervorgerufenen Veränderungen im Kulturboden bestehen in der Auflockerung toniger Teile des Bodens, wodurch schwere Böden wesentlich melioriert werden. Je besser das fein gemahlene Kalksteinmehl im Boden verteilt wird, desto wirksamer ist die Kalkdüngung. Ferner neutralisiert der Kalk die Humussäuren stark saurer Hochmoorböden, zersetzt schädliche Bodenbestandteile und erzeugt eine schwach alkalische, die Bodenfruchtbarkeit fördernde Reaktion.

Der Kalk hat die Fähigkeit unlösliche Phosphate im Boden durch Ersetzung des mit dem Phosphor verbundenen Eisens und Aluminiums löslich zu machen und weiter die Löslichkeit aller drei der genannten Stoffe in Salpetersäure zu erhöhen. Dasselbe geschieht mit den Boden-

silicaten, dagegen wirkt der Kalk auf die Kaliumverbindungen nicht in so hohem Maße Löslichkeitsvergrößernd, wohl aber verringert er die von auf solchem Boden gepflanztem Weizen aufgenommene Kalimenge erheblich. Der Zusatz von Kalk bewirkt demnach nicht, wie man sonst annahm, die Erhöhung der Mengen des verwertbaren Kalis. (E. Gaither, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 125.)

In bakteriologischer Hinsicht beschleunigt Kalk die Zersetzung der Humusstoffe, organischer Dünger wird rascher zu Ammoniak und Salpeter oxydiert. Bemerkenswert ist, daß eine sichere Wirkung der Ammonsulfatdüngung auf sauren Böden nur bei gleichzeitiger Zugabe entsprechender Mengen von Kalddünger zu erwarten ist.

In Tonind.-Ztg. 1922, 1104 empfiehlt Th. Henkels den schon im Krieg als Düngemittel bekannten Kohlenkalk, ein Gemisch feingemahlener Kohle und gebranntem Kalk, um dem Mangel an Stickstoffdünger abzuhelfen.

Über die Erhöhung der ammoniakbindenden Kraft des Bodens unter dem Einfluß von kohlen-saurem Kalk siehe O. Lemmermann und L. Fresenius, Fühlings landwirtsch. Ztg. 61, 240.

Nach E. P. 161 777 erhält man durch Mischen von Kalk mit Hausmüll oder seiner Asche ein wegen der Wasserabsorptionskraft des Mülls gut mahlbares Düngemittel.

47. Magnesia- und Gipsdüngung.

Stutzer, A., Ist Magnesia ein wichtiger Düngestoff? Berlin 1917.

Die Kalkdüngung bewirkt auch den Ausgleich des Überschusses an Magnesia im Boden, da diese für sich giftig auf die Pflanzen einwirkt, jedoch ihre Schädlichkeit verliert, wenn sie im Verhältnis von 4 Tl. auf 7 Tl. Kalk vorhanden ist. Es scheint als würden in solchen magnesia-reichen Bodenarten Doppelsalze von Art des Calcium-Magnesiumcarbonates entstehen, die den Pflanzenwuchs völlig anders beeinflussen als jedes der Carbonate für sich. (R. Steward, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 86.)

Kalk befördert jedenfalls die Umsetzung von organischem Stickstoff in Nitratstickstoff, so daß die künstliche Stickstoffzufuhr unter Umständen eingeschränkt werden kann, andererseits muß beachtet werden, daß Magnesiumsalze ebenso wie Kaliumchlorid und -sulfat entkalkend wirken, so daß der Boden sich allmählich mit Magnesia sättigt. (Tonind.-Ztg. 43, 112 u. 164.)

Nach W. H. Mac Intyre und L. G. Willis beruht der langanhaltende Einfluß des Kalkes im Boden auf seiner Umwandlung in Silicat, das ebenso wie das Carbonat den Kalk als Bicarbonat an den Boden abgibt. Auch das aus Magnesiumcarbonat gebildete Magnesiumsilicat zeigte in besonderer Größe der dem Boden einverleibten Partikel (100 Maschen-Sieb) günstige Resultate. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 421.)

Beim Anbau solcher Pflanzen, die große und zahlreiche Blätter entwickeln, empfiehlt es sich, das Verhältnis vom Calcium- zum Magnesiumoxyd wie 3 : 1 zu gestalten, während beim Hafer und anderen Getreidearten das Verhältnis 1 : 1 bestehen soll. (K. Aso, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1902, 734.)

Durch eine neue Zusammenstellung, enthaltend Kaliumchlorid und schwefelsaures Magnesium, wurden in einer Versuchsreihe die höchsten Kartoffel- und Stärkeerträge erzielt, so daß es nach A. Felber angezeigt erscheint, die Magnesiafrage wissenschaftlich zu prüfen und vor allem festzustellen, in welcher Richtung die zu verwerfende Lehre vom Kalkfaktor, das ist die Ansicht über die Notwendigkeit eines bestimmten Abhängigkeitsverhältnisses des Magnesium- und Calciumoxydgehaltes im Boden, zu ersetzen bzw. zu erweitern wäre. (Ernähr. d. Pflanze 1919, 73 u. 86.)

Über die Bedeutung der schwefelsauren Magnesia als wichtiges Düngemittel siehe A. Jacob in Chem.-Ztg. 1921, 445.

Zur Herstellung eines Kunstdüngers überrieselt man gebrannten Kalk zwecks Ablösung mit je nach dem gewünschten Mischungsverhältnis des Kalk-Magnesiadüngers mehr oder weniger konzentrierter Magnesiumsalzlösung. (Norw. P. 31 826.)

Über Gips als Düngemittelzusatz siehe ein Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1908, 362.

Der Düngegips, nicht zu verwechseln mit dem häufig, jedoch natürlich erfolglos zu Düngezwecken verwendeten Stuck- oder Estrichgips, wirkt ähnlich wie der Schwefel, den man in fester Form auf das Feld bringt [235], wegen seines Gehaltes bzw. der Bildung von Schwefelsäure, die in feinsten Verteilung als Heilmittel für die Pflanzen wirkt. Besonders in den Weinbergen hat der Düngegips günstige Wirkung, da er das Ammoniak, das aus dem Boden aufsteigend die Entwicklung der verheerenden Weinstockkrankheiten begünstigt, im Boden festhält und als schwefelsaures Ammon bindet. (Beetz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 555.)

Kalkdüngemittel werden nach D. R. P. 333 484 durch Zusatz geringer Mengen von Calciumsulfid oder ebenfalls im Boden wenig löslichem gebranntem Gips wesentlich verbessert.

Besonders wenn Superphosphat und Ammonsulfat fehlen, ist es angebracht den Gips in erhöhtem Maße als Dünger zu verwenden, da er infolge der im Boden vor sich gehenden hydrolytischen Spaltung in Säure und Base günstig auf alkalischen Böden wirkt, weil die Reaktion des Schwefelsäureions vorwiegt. Er wirkt darum auch besonders gut zusammen mit basischen Salzen und beeinflußt die Bodenstruktur durch Lockerung vorteilhaft, weil er die durch das Pflanzenwachstum entstandene basische Reaktion abschwächt. (O. Nolte, Journ. f. Landwirtschaft. 1917, 67.)

Der Düngegips muß jedenfalls, um sich mit dem Ammoniumcarbonat des Harnes leicht umsetzen zu können, sehr fein gemahlen sein. (O. Wildermann, *Tonind.-Ztg.* 44 1010.)

Gewinnbringender ist es nach H. Völker, das Gipsmehl, statt es auf die Felder zu bringen, im Stall als Stickstoffbinder zu verwerten. (*Tonind.-Ztg.* 39, 711.)

48. Kali-Kalkdüngung.

Zur Herstellung eines künstlichen Düngemittels calciniert man 20 Tl. Rohcarnallit und 3 Tl. Kalk mit einem Gehalt von 92—98% CaCO_3 , wodurch ein Teil des Magnesiumchlorids unwirksam gemacht und ein lockeres Produkt erhalten wird, das Ätzkalk, Calciumcarbonat und einen geringen Teil Calciumsulfat enthält. (D. R. P. 169 450.)

Zur Herstellung von Kunstdünger behandelt man das Feldspat- oder Phonolithpulver im innigen heißen Gemenge mit Ätzkalk mit gespanntem Wasserdampf zweckmäßig in den bei der Kalksandsteinfabrikation üblichen Vorrichtungen und kann so das Kali des Feldspates (10—16%), Glimmers (8—10%), Phonoliths oder Trachyts (7—8%), Granits (5—6%) und anderer Aluminiumsilicate nutzbar machen. (D. R. P. 195 133.)

Nach Norw. P. 20 090/08 wird ein kalihaltiges Düngemittel hergestellt durch Glühen von Briketts, die man durch bloßes Mischen, Anteigen und Pressen von 1 Tl. Kalifeldspat und 1—1½ Tl. Kalkstein erhält. Das feingemahlene Pulver enthält 10% Kali als K_2O berechnet und ist weder hygroscopisch noch ätzend.

Ein Düngemittel, das wirksamer ist als die Summe der Kalisalze oder des Kalkes in normalen Mischungen, erhält man aus 1 Tl. alkalihaltigem Gestein, 0,25—1 Tl. Gips und 3 Tl. Kalkstein bei 1000—1250°, jedenfalls bei einer Temperatur, bei der das Gemenge noch nicht schmilzt. (Norw. P. 30 974.)

Zur Nutzbarmachung der Endlaugen von Kaliwerken und zur gleichzeitigen Gewinnung eines Düngemittels löscht man 3 Tl. gebrannten Kalk mit 1 Tl. der Lauge, wobei nußgroße Stücke entstehen, die nach Angabe des Erfinders nur mechanisch zerkleinert zu werden brauchen, um sofort als Düngemittel dienen zu können. (D. R. P. 224 076.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man statt der Endlaugen, die nur 4% Kaliumchlorid enthalten, die Anfangs-laugen mit etwa 12—14% KCl , deren Gehalt an anderen Bestandteilen (Magnesiumchlorid, Schwefelsäure, Kochsalz) auch nicht wesentlich höher ist als jener der Endlaugen, und die doch bei der Verarbeitung mit gebranntem Kalk eine trockene, streubare, wesentlich kalireichere Masse darstellen, deren schädliche Bestandteile ebenfalls durch den Kalk gebunden sind. Dieses Verfahren der Düngemittelbereitung hat überdies die weitere günstige Einwirkung auf den Verlauf der Kalisalzfabrikation, daß Endlaugen überhaupt nicht entstehen. (D. R. P. 231 100.)

Dieses unter dem irreführenden Namen Kalikalk auf dem Düngemittelmarkt vorhandene Produkt aus Kaliendlaugen und gebranntem Kalk enthält nach E. Haselhoff und O. Schmidt nur 1,22% Kali neben 45—50% Kalk, 6% Magnesia und 9—10% Chlor, so daß sein Düngewert etwa zur Hälfte jenem von gut gebranntem Kalk entspricht. Auch H. Gumpert kommt zu dem Resultat, daß die Wirkung des Endlaugenkalkes noch schlechter ist als jene von Kalksteinmehl, wohl deshalb, weil er außer Ätzkalk und Carbonat noch Calciumchlorid enthält. (*Tonind.-Ztg.* 38, 1698.)

Nach v. Seelhorst enthält der Kalikalk mit einem Gehalt von 40,9% Ätzkalk und kohlen-saurem Kalk, 2,14% Magnesia und 4,12% Chlor neben etwas Schwefel, Phosphorsäure und Magnesia nur 1,92% wasserlösliches Kali und ist daher als Kalkdüngemittel aufzufassen, dessen Kaligehalt wenig in Betracht kommt. Ungünstig wirkt das Düngemittel auf den Pflanzenwuchs nicht ein, erholte jedoch nur dann Bedeutung, wenn es gelänge, seinen Kaligehalt zu vergrößern. (*Landwirtsch. Presse* 1912, 3.)

Es ist hervorzuheben, daß die Lupine, namentlich ihre Knöllchenbakterien, unter der Kalkdüngung leiden. Nach Creydt vermag man die ungünstigen Folgen zu vermeiden und Schäden zu mildern, wenn man die Kalkaufnahme durch Zufuhr von Kalisalzen einschränkt. (*Ernähr. d. Pflanze* 12, 3 u. 12.)

Phosphor und Schwefel.

Phosphor (-verbindungen), Phosphatdünger.

49. Allgemeines über Phosphor. Gewinnung.

Deutshl. Phosphor $\frac{1}{3}$ 1914 E.: 860; A.: 921 dz.

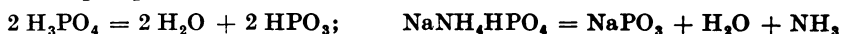
Der Phosphor bildet einen unentbehrlichen Bestandteil pflanzlicher und tierischer Organe. Er ist nicht nur der „Lichtbringer“ „Lucifer“ der Alchemisten, sondern auch Träger des Lebens, notwendiger Baustein der Nerven-, Samen- und Gehirns-substanz (ohne Phosphor kein Gedanke). In der Natur findet er sich nie im freien Zustande, sondern als höchstes Oxydationsprodukt in

Form von Phosphorsäure gebunden an Basen, vornehmlich an Kalk. Unter diesen Phosphaten ist der Apatit, das Doppelsalz von Calciumchlorid (-fluorid) und Phosphorsäure die wichtigste Quelle für den Phosphor und seine Verbindungen. Der Kreislauf dieses lebenswichtigen Elementes führt von der Pflanze, in deren Blüten und Samen es sich, wie z. B. im Weizenkorn, bis zu 1% anreichert, durch den tierischen Körper, in dessen Knochen das Calciumphosphat (66% des Skelettgewichtes) die festigende Substanz darstellt, wieder zurück in den Boden, aus dem die Pflanze den Phosphor in Form orthophosphorsaurer Salze aufnahm. Teils geschieht diese Rückerstattung schon während des tierischen Lebens durch Defäkation (Guanolager, Koprolithen, das sind die Exkremente vorweltlicher Tiere), teils bilden die Knochen der tierischen Kadaver große Ansammlungen phosphorreicher Verbindungen, die als solche abgebaut werden bzw. ihren Phosphorgehalt durch Auslaugung abgeben. Vgl. das Werk von *Stoklasa*, Biochemischer Kreislauf des Phosphations im Boden, Jena 1911.

Der Entdecker des Phosphors ist **Hennig Brand**, der das Element zum ersten Male zufällig erhielt, als er Harn destillierte; die schnelle Verbreitung der Kenntnis der Phosphordarstellung ist dem Philosophen **Leibniz** zu verdanken. Ein Wendepunkt in der Phosphorerzeugung ist durch **P. Gahn** und **Scheele** gegeben, da erst die billige Erzeugung des Phosphors aus Knochenasche seine allgemeine Verwendung ermöglichte. **J. Kunckel** hat jedenfalls keinen Anspruch darauf, der Entdeckung des Phosphors nahestehen. (**H. Peters**, *Prometheus* 30, 249 u. 259.)

Zur Darstellung des Phosphors verfährt man dem Prinzip nach heute noch in der von **Scheele** angegebenen Weise: Man löst Knochenasche (heute Mineralphosphate) in Salpetersäure, entfernt das Calcium als Gips mittels Schwefelsäure, dampft die schwefelsaure Lösung zum Sirup ein, mischt diesen mit Ruß und destilliert den Brei aus eisernen Retorten; der entweichende Phosphor wird unter Wasser aufgefangen.

Zur Gewinnung von Phosphor stellt man zunächst aus den natürlichen Phosphaten Phosphorsäure oder Alkaliphosphate her, führt diese durch Erwärmen in die Metaverbindungen über



und reduziert die erhaltenen Metaphosphate mit Aluminium- oder Zinkstaub bei schwacher Rotgluthitze. Der gebildete Phosphor entweicht in Dampfform und wird wie üblich kondensiert. Man vermeidet so den Verlust an Phosphorsäure, der beim Arbeiten nach der Methode von **Scheele** dadurch entsteht, daß sich die Säure beim Eindampfen der schwefelsauren Lösung mit den Wasserdämpfen zum Teil verflüchtigt. (**D. R. P. 71 259.**)

Studien über die Gewinnung des Phosphors nach dem **Pelletier**prozeß und nach dem Verfahren von **Wöhler** veröffentlicht **W. Hempel** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1905, 132. Vgl. **M. Neumann**, ebd. S. 289.

Über Herstellung von Phosphor siehe auch die Untersuchungen von **Readman**, über die auszugweise in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 369 u. 443 berichtet wird.

Auch bei diesem Prozeß von **Pelletier** (Knochenascheaufschluß mit H_2SO_4 , Entfernen des Gipses, Eintrocknen der Lauge, Destillieren des Rückstandes mit Kohle) entstehen noch Phosphorverluste dadurch, daß sich während des Vorganges Tricalciumphosphat zurückbildet. Nach einem Vorschlage **Wöhlers** setzt man daher der Masse noch Sand zu, dessen Kieselsäure das gebildete Triphosphat zersetzt. Durch Einführung der elektrischen Heizung, die vom Innern der Masse heraus erfolgt, wird der Nachteil des **Wöhler**prozesses vermieden, daß das heiße Calciumsilicat die Retortenwände angreift. Dieses erstarrt in dem modernen kontinuierlichen Prozeß an den Wänden und bildet so eine schützende Kruste. Man arbeitet bei Temperaturen bis zu 1450° und erzielt 92% Ausbeute, 8% des Phosphors bleiben in der Schlacke.

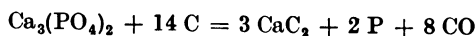
Angaben über die Herstellung des Phosphors aus Apatit (phosphorsaurer Kalk), Sand oder Feuersteinpulver und tierischer oder Holzkohle finden sich in **D. Gewerbeztg.** 1869, Nr. 43.

Über die Gewinnung des Phosphors aus Knochen durch deren Erhitzung im Salzsäurestrom auf lebhaftes Rotglut siehe **Journ. f. prakt. Chem.** 62, 238.

Zur Gewinnung von Phosphor erhitzt man aus Phosphorit, Kohle und Quarz geformte Ziegeln in abwechselnden Schichten mit Koks im Schachtofen und fängt die entweichenden Phosphordämpfe in Wasser auf. (**E. P. 49/1879.**)

Zur Phosphorgewinnung soll man auch den bei der Fabrikation unterphosphorigsaurer Salze entstehenden Phosphorwasserstoff in der Weise verwerten können, daß man ihn zwecks Zerlegung in kondensierbaren Phosphor und entweichenden Wasserstoff über stark erhitzte Bimssteinstücke leitet. (**E. P. 2252/1891.**)

Zur Herstellung von Phosphor kann man auch ähnlich wie bei der Carbidherstellung nach **D. R. P. 77 168** in der Weise verfahren, daß man im Sinne der Gleichung



Calciumphosphate oder phosphorsaure Tonerde



im elektrischen Flammenbogen erhitzt, wobei Carbid gebildet wird und Phosphordampf entweicht, den man auffängt und in Phosphorsäure oder deren Salze überführt. Der Prozeß

kann durch kontinuierliche Zufuhr von Rohstoffen zu einem stetigen gestaltet werden. (D. R. P. 92 838.)

Die Herstellung von Phosphor in einem Ofen, der ununterbrochenen Betrieb gestattet, ist in D. R. P. 106 498 ein elektrischer Ofen zur Herstellung von Phosphor in A. P. 1 202 837 beschrieben.

Zur Reinigung des destillierten rohen Phosphors entfernt man von dem unter Wasser aufgefangenen Produkt die entbehrliche Wassermenge, fügt nun etwa 4% des Phosphorgewichtes Kaliumbichromat hinzu und bewirkt durch allmähliches Zufließenlassen derselben Menge Schwefelsäure die Bildung der die niedrigen Phosphoroxyde oxydierenden Chromsäure, so daß ein fast farbloses Produkt erhalten wird. Diese Methode kann allein oder auch in Verbindung mit der gebräuchlicheren, der Destillation aus eisernen Retorten bei niedriger Temperatur Verwendung finden. (Readman.)

50. Eigenschaften des Phosphors. Phosphormodifikationen.

Der gewöhnliche weiße Phosphor ist ein gelblichweißer, wenn langsam erstarrt, völlig durchsichtiger Körper, der sich bei Zimmertemperatur wie Wachs schneiden läßt, in der Kälte hart und spröde wird. Er zeigt krystallinischen Bruch, läßt sich aus Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Jodmethylen in schönen Krystallen des tesseralen Systems erhalten. Besonders flächenreiche Formen entstehen bei der Reinigung des Phosphors durch Sublimation.

Über Krystallisation des Phosphors durch Sublimation siehe Blondlot, Journ. f. prakt. Chem. 100, 319. Man erhält nach dem ausführlich beschriebenen Verfahren diamantglänzende Würfel, Oktaeder, aber auch lange Nadeln von reinweißer Farbe, wenn man Lichtzutritt verhindert; im Sonnen- oder Tageslicht werden die Krystalle mit Beibehaltung der Formdurchsichtigkeit und des Glanzes rubinrot. Die Krystallform ist dabei so wenig verändert, daß sich z. B., wenn der Kolben wieder im Wasserbade erwärmt wird, wieder vollkommen weiße Krystalle über den roten bilden.

Der gelbe oder weiße Phosphor schmilzt unter Wasser bei 44° unter Volumvergrößerung um 3,5%; sein Siedepunkt liegt bei 290°, doch verflüchtigt sich das Element schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders leicht mit Wasserdämpfen (Geruch, Leuchten).

Zum Schutze des gelben Phosphors gegen Luftoxydation, um zu verhindern, daß er an der Luft raucht und nach Ozon riecht, taucht man ihn bis zur Bildung eines hellroten, dichten Kupferüberzuges in eine wässrige Kupfersulfatlösung. (W. Straub, Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 460.)

Die Versendung von Phosphor geschieht am besten in Holzkästen in stehenden, sehr gut verzinnnten Blechkannen mit Wasserfüllung, in das die Phosphorstangen eingelegt werden.

Phosphor ist wie Arsen und Antimon ein starkes Protoplasmagift; die im Zeitalter der Phosphorzündhölzer häufige Phosphornekrose zeigte sich vor allem in Veränderungen der Knochen. Auch Leber und Nieren werden angegriffen.

Die als „roter Phosphor“ bezeichnete chemisch mit dem gelben Phosphor identische Substanz entsteht aus diesem durch Erhitzen auf 310° im Schmelzfluß (Schrötter 1847; siehe die ersten Angaben in Journ. f. prakt. Chem. 52, 162. Der Entdecker des roten Phosphors ist Bergelius, vgl. Chem.-Ztg. 1923, 297) oder in Lösung auf 170—190° mit Verwendung von Phosphortribromid als Lösungsmittel. (Schenk.)

Über Herstellung von 100 proz. rotem Phosphor aus Quecksilber und Phosphortribromid bei mittlerer Temperatur siehe L. Wolf, Ber. 48, 1272.

In beiden Fällen wirkt Selen als Katalysator zugesetzt beschleunigend. Der rote Phosphor bildet sich aber auch aus den Dämpfen des gelben Elementes bei deren Überhitzung auf 900° und folgende schnelle Abkühlung. (Hittdorf, Stock.)

Die übliche Umwandlung des gelben Phosphors in die rote Abart durch Erhitzen auf 250 bis 300° verläuft, weil die Reaktion umkehrbar ist, langsam und führt zu einem Produkt, das stets noch gelben Phosphor enthält, der nur auf umständlichem Wege zu entfernen ist. Man vollzieht daher die Erhitzung in Gegenwart hochsiedender gesättigter Paraffinkohlenwasserstoffe, mineralischer Öle oder pflanzlicher oder tierischer, auch der aus dem Braunkohlenteer gewonnenen Fette und Öle, die sämtlich längere Zeit hohe Temperatur ertragen müssen, ohne sich zu zersetzen, und erhält so in gefahrloser Operation ein reines, von gelbem Phosphor freies Produkt. Man arbeitet beispielsweise in einem flachen Eisenkessel, der nur bis zu zwei Drittel seiner Höhe gefüllt sein soll, mit 20 Tl. gelbem Phosphor und 100 Tl. ihn völlig bedeckenden Vaselineöles von der Dichte von etwa 0,89 und dem Siedepunkt 360°, schließt nach Entfernung der Luft und Feuchtigkeit das Abzugrohr und erhitzt 30—40 Minuten auf 350°. Nach dem langsamen Erkalten sind Vaselineöl das Kesselwänden durchsetzt bzw. bedeckt mit Krystallen des roten Phosphors, die man filtriert, mit Benzin wäscht und so direkt rein erhält. Ähnlich gewinnt man das in der Zündholzfabrikation und Pyrotechnik viel verwendete Phosphoresquisulfid P_4S_3 aus 58 Tl. gelbem Phosphor, 44 Tl. Schwefel und Vaseline durch 10—15 Minuten dauerndes Erhitzen auf 350°. (D. R. P. 247 905.) — Vgl. [357].

Schließlich entsteht der rote Phosphor auch bei Belichtung des weißen Phosphors mit blauen und violetten Strahlen und durch seine Behandlung mit flüssigem Ammoniak. Die in letzterem

Fälle beobachtete Schwefelfärbung gehört nicht einer besonderen Modifikation an, sondern ist lediglich eine Nebenreaktion.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor beschreibt A. Stock in *Ber.* 1908, 1593.

Untersuchungen über den roten Phosphor im Vergleich zur gelben Modifikation veröffentlicht A. Siemsen in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1907, 233.

Der rote Phosphor unterscheidet sich vom gelben durch seine Reaktionsträgheit (leuchtet und oxydiert sich nur in Ozon), seine hohe Entzündungstemperatur (430°) und seine Unlöslichkeit in den Lösungsmitteln des gelben Phosphors. (Vgl. *Chem.-Ztg.* 1923, 297.) Roter Phosphor ist ebenso wie der hellrote völlig ungiftig. Letzterer ist wegen seiner feinen Verteilung sehr reaktionsfähig, löst sich in Alkalien und ist ein starkes Reduktionsmittel.

Zur Darstellung von fein verteiltem hellrotem Phosphor erhitzt man gleiche Teile gelben Phosphor und Naphthalin unter Zusatz von 0,25—0,5% Jod mehrere Stunden auf 220°, entfernt das Naphthalin und Reste des gelben Phosphors durch Waschen und erhält als Rückstand ein äußerst feines, hellrotes, in Wasser unlösliches Pulver von weitaus größerer Reaktionsfähigkeit wie der gewöhnliche rote Phosphor. (*D. R. P.* 171 364.)

Über diesen Schenkschen scharlachroten, ungiftigen, reaktionsstarken Phosphor, der gewöhnlicher, jedoch sehr fein verteilter roter Phosphor ist, seine Eigenschaften, besonders seine große Reaktionsfähigkeit siehe *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1905, 117.

Über den beim Erhitzen von weißem Phosphor auf 200° unter einem Druck von 12 000 kg entstehenden schwarzen Phosphor siehe P. W. Bridgman, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 29, 352.

Schließlich existiert noch eine letzte Modifikation des gelben, der sog. metallische oder Hittorfsche Phosphor, der durch längeres Erhitzen des gelben oder roten Elementes über 400°. Eintragen in geschmolzenes Blei oder Sublimation des roten Phosphors erhalten wird, den elektrischen Strom jedoch nicht leitet und als kristallinische Abart des amorphen roten Phosphors anzusprechen ist.

51. Phosphorverbindungen: Phosphorsäure (-anhydrid).

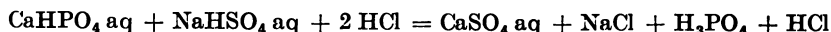
Unter den Phosphorverbindungen besitzen die Säuren und Sulfide auch manche Metallverbindungen technisches Interesse. Siehe auch den Abschnitt Zündholzindustrie im vorliegenden und Metalllegierungen im I. Bd.

Die Phosphorsäuren sind Hydrate des Phosphorpenoxydes $P_2O_5(P_4O_{10})$ des Hauptproduktes der Phosphorverbrennung an der Luft. Es entstehen bei Aufnahme von $6 H_2O \rightarrow 4 H_3PO_4$, Orthophosphorsäure, $4 H_2O \rightarrow 2 H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure, $2 H_2O \rightarrow 4 HPO_3$, Metaphosphorsäure.

Ebenso lassen sich vom Phosphortrioxyd die phosphorige, pyro- und metaphosphorige Säure und vom Tetroxyd (theoretisch!) die Unterphosphorsäure H_2PO_3 ableiten. Schließlich existiert noch die bei der Darstellung des Phosphorwasserstoffes aus Barytwasser und gelbem Phosphor entstehende unterphosphorige Säure H_3PO_2 .

Für die Düngemittelindustrie ist die wichtigste die Orthophosphorsäure, die drei Reihen von Salzen bildet, von denen sämtliche Alkalisalze in Wasser löslich, alle tertiären Salze unlöslich und die sekundären der Erdalkalimetalle unlöslich sind.

Zur Gewinnung chemisch reiner Phosphorsäure behandelt man die bei der Einwirkung von Natriumbisulfat oder Schwefelsäure auf Calciumphosphate erhältlichen Lösungen mit Salzsäure. Nach Entfernung des Gipses in der Wärme mit konzentrierter Salzsäure erhält man entsprechend der Gleichung



ein Gemenge von Phosphorsäure und Salzsäure, die durch Destillation voneinander getrennt werden. Die Salzsäure wirkt ähnlich wie der zu demselben Zweck früher verwendete Alkohol wasserentziehend, gibt jedoch keinen Anlaß zur Entstehung organischer Verunreinigungen. (*D. R. P. Anm. D.* 24 491, Kl. 12 i.)

Zur Herstellung fester nicht hygroskopischer Phosphorsäure verrührt man 1,55 l einer 84proz. auf 12 l verdünnten Phosphorsäure mit der Suspension von 10 kg Stärkemehl in 20 l Wasser und bringt die Masse unter Rühren und Kneten im Vakuum bei 30° zur Trockne. Man erhält ein lockeres weißes Pulver, das luftbeständig ist. (*D. R. P.* 335 474.)

Zur Herstellung von Phosphorsäure aus Phosphaten arbeitet man entweder mit so verdünnter Schwefelsäure, daß eine vollkommene Hydratisierung erreicht wird oder man schließt mit konzentrierter Schwefelsäure auf und behandelt die Masse mit zur Hydratisierung gerade genügenden Wassermengen. Hierauf nimmt man die Auslaugung vor und erhält so eine bis 30grädige Phosphorsäure; im festen Rückstande verbleiben nur einige Zehntel Prozent P_2O_5 . (*D. R. P.* 340 361.)

Zur Darstellung reiner Phosphorsäure kann man die rohe Säure in einem Wasserdampf- oder Salzsäurestrom fraktioniert destillieren. (*E. P.* 715/1886.)

Zur Reinigung technischer Phosphorsäure erhitzt man sie unter stetem Rühren in wasserverdünntem Zustande 2—4 Stunden mit Teer, Teerölen oder Teerderivaten in Gegenwart eines indifferenten Gases oder Dampfes, läßt dann absetzen, filtriert die abgezogene Phosphorsäure und wiederholt die Filtration, um ein wasserhelles Produkt zu erhalten, durch Knochenkohle. (*D. R. P.* 280 969.)

Zur Herstellung von Phosphorsäureanhydrid verbrennt man geschmolzenen Phosphor an einem mit warmem Wasser gekühltem Docht unter Luftzutritt in einer besonderen in der Schrift beschriebenen Lampe. Die Kühlung des Asbestdochtes erfolgt zur Vermeidung der Bildung roten Phosphors. (D. R. P. 110 174.)

Zur Herstellung von Phosphorsäureanhydrid erhitzt man im elektrischen Ofen Phosphorit in Gegenwart einer Metallfarbverbindung (Kobaltoxydul) und eines Alkalisalzes (wasserfreie Soda) mit soviel eines festen Oxydes (Kieselsäure oder Feldspat), daß das Phosphorsäureanhydrid völlig in Freiheit gesetzt wird und als Reaktionsrückstand eine Mineralschmelzfarbe, in vorliegendem Fall Sächsisch-Blau hinterbleibt. (D. R. P. 238 372.)

Zur Gewinnung von Phosphorsäure erhitzt man ein Gemisch von Phosphatgestein, Sand und Koks bis zur Abscheidung des Phosphorperoxydes. (A. P. 1 368 379.)

Nach Norw. P. 31 469 behandelt man Calciumphosphat zur Gewinnung von Phosphorsäure mit verdünnter Kieselfluorwasserstoffsäure.

52. Unterphosphorsäure, Phosphorsulfide und -metallverbindungen.

Zur Gewinnung von Unterphosphorsäure und ihren Salzen oxydiert man Metallphosphid-noden mit einer ebenfalls aus dem Phosphidmetall dargestellten Kathode elektrolytisch im schwach-sauren Bade mit einer Polspannung zwischen 3 und 10 Volt, wobei sich bis zu 60% des in Lösung gehenden Phosphors an Unterphosphorsäure bilden; bei höherer Spannung entsteht mehr gewöhnliche Phosphorsäure. Zum Ansäuern des Bades dient 1—10proz. Schwefel- oder Ameisensäure, als Anoden werden die Phosphide des Kupfers, Silbers, Kobalts, Nickels oder Zinns verwendet, als zweckmäßig zuzusetzender Katalysator dienen kleine Mengen Chromsäure. Nach Auflösung der Anode hebert man die Lösung der Unterphosphorsäure ab und verwendet sie direkt oder neutralisiert ihr halbes Volumen mit Soda, fügt die zweite Hälfte des Elektrolyten zu, engt ein und bringt so das schwerlösliche saure unterphosphorsaure Natrium $\text{NaHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zur Krystallisation. (D. R. P. 230 927.)

Zur Darstellung von Unterphosphorsäure legt man in eine photographische Entwickler-schale quer auf Glasstäbe Phosphorstangen mit parallel zwischengeschalteten Glasstäben, gießt soviel Wasser zu, daß die Phosphorstangen halb bedeckt sind, legt auf den Rand der Schale Watte-streifen und bedeckt das Ganze mit einer Glasplatte, die man im Notfalle durch Eisstücke kühlt. Durch Neutralisation der Säure mit Soda erhält man das Natriumsalz, das man zur Gewinnung der reinen freien Säure über das Bleisalz umsetzt. (L. Cavalier und E. Cornec, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 229.)

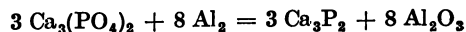
Zur Herstellung von Phosphoroxychlorid leitet man Chlor über ein Gemenge von Kohle und Calciummetaphosphat, wie es bei der Herstellung des Phosphors erhalten wird. (D. R. P. 138 392.)

Nach A. P. 1424 193 erhält man Phosphoroxychlorid durch Wechselwirkung von Phosgen und einem Metallphosphat bei hoher Temperatur.

Zur Erzeugung von Phosphorsulfiden (siehe auch [357]) verarbeitet man gelben Phosphor in einer schwer brennbaren, über 180° siedenden Lösungsflüssigkeit, z. B. α -Chlornaphthalin, das als Verdünnungsmittel wirkt und das Auskrystallisieren bzw. die Abscheidung z. B. des Phosphoresquisulfids frei von vorhandenen Unreinigkeiten bewirkt. (D. R. P. 309 618.)

Über die Herstellung des sog. Phosphorpentasulfides P_2S_5 (P_4S_{10}) aus rotem Phosphor und Schwefel im Verhältnis 2 : 5 mit etwa 1% Schwefelüberschuß, Destillation und Erhitzen des erkalteten und grobzerkleinerten Produktes während mehrerer Stunden unter Druck auf 700° siehe A. Stock, Ber. 1910, 1223.

Zur raschen Darstellung von zur Gewinnung von Phosphorwasserstoff dienendem Phosphorcalcium erhitzt man entsprechend der Gleichung



Tricalciumphosphat mit Aluminium auf Rotglut und bringt das Gemenge durch eine Zündkirsche zur Reaktion. Bei besonders inniger Mischung der Materialien kann das Anwärmen auch wegfallen. Das so gewonnene Material liefert Phosphorwasserstoff, der nur wenige Prozente Wasserstoff enthält. (C. Matignon und R. Trannoy, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1726.)

Zur Herstellung von Phosphorcalcium erhitzt man in einem feuerfesten geschlossenen Gefäß eine übereinandergeschichtete Masse von Kalkstückchen und rotem Phosphor (statt des bisher verwendeten gelben Phosphors) zur Rotglut. (D. R. P. 240 189.)

Die zur Bereitung von Phosphorwasserstoffgas dienende Phosphor-Aluminiumverbindung gewinnt man in kleinen, fettig glänzenden Krystallen durch vorsichtiges Vereinigen von trockenem, rotem Phosphor mit Aluminiumpulver, wobei man zur Verhütung von Explosionen nur geringe Mengen auf einmal zur Reaktion bringen darf. Das mit Wasser überschichtete, in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben befindliche Phosphoraluminium entwickelt dann durch Zutropfen von Schwefelsäure reichlich und regelmäßig völlig reines Phosphorwasserstoffgas. (C. Matignon, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 766.)

Zur Herstellung von in der Färberei, Galvanoplastik und Medizin verwendbaren Präparaten, die lösliche Phosphorsäure enthalten, schmilzt man z. B. 2 Mol. Zinkoxydul oder Kupferoxyd, Zinkoxyd, Antimon- oder Wismutoxyd mit 1 bzw. 2 Mol. Phosphorperoxyd und 3—7 Mol.

phosphorsaurem Natrium zusammen und erhält so Schmelzen, die je nach dem Metall farblos oder gefärbt in Wasser löslich sind und sich weder durch Säuren noch durch bloßes Kochen, wohl aber durch Natronlaugezusatz fällen lassen. (D. R. P. 78 324.)

53. Phosphatdüngung: Mineralphosphate.

Der Phosphorbedarf der bis zu 1% (vom Trockengewicht) des Elementes enthaltenden Pflanzen wird durch Zufuhr löslicher Phosphate gedeckt.

Bis zum Jahre 1862 standen als Phosphorquellen lediglich die Knochenphosphate, ferner die verkohlten oder veraschten Rückstände der Zucker- und Fleischextraktfabriken zur Verfügung. Diese Produkte enthalten ebenso wie die verschiedenen Guanosorten neben dem Phosphor auch größere oder kleinere Stickstoffmengen, zählen daher zu den Mischdüngern und bilden im vorliegenden Abschnitt den Übergang von den Stickstoffdüngern zu den Pflanzennährstoffen, die aus den landwirtschaftlichen Betrieben stammen (Stalldünger). [220.]

Ab 1862 kamen die mineralischen Phosphate auf den Markt, die in Form des Superphosphates und Thomasmehles seither die herrschenden Mineral-Phosphordünger bildeten. 1864 wurde Lahnphosphorit zum ersten Male verwendet, und 1872 begann die Doppelsuperphosphatfabrikation durch Aufschließen von Lahnphosphorit mit Phosphorsäure. 1879 war das Jahr, in dem die Thomasschlacke als bedeutendster Konkurrent der anderen Phosphordüngemittel zur Einführung gelangte.

Über Phosphate, besonders ihr Vorkommen und die Zusammensetzung der Naturprodukte nach ihren Fundstätten, berichtet L. Vorkucht in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1900, 489 u. 512.

Die mineralischen Phosphate, vor allem der Apatit von der Zusammensetzung $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2$ oder $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCl}_2$, entsprechend rund 41% P_2O_5 , 54% CaO und 3,7% bzw. 6,8% F bzw. Cl, dann aber auch die mit dem Sammelnamen Phosphorit bezeichneten phosphorsäuren Kalke, der Wawellit, ein fluorhaltiges Tonerdephosphat, und schließlich die Koprolythe, das sind petrifizierte Exkremente vorweltlicher Fische, aus Tricalciumphosphat bestehend (Fundorte an der Lahn), finden sich an verschiedenen Orten der Erde, jedoch stets nur in nicht sehr bedeutenden Lagern.

Die Entwicklung der Superphosphatgroßindustrie wurde erst durch Erschließung der gewaltigen amerikanischen und nordafrikanischen Phosphatlager ermöglicht (1888), deren Mineralien sich durch besonders hohen Phosphorgehalt auszeichnen. So hat z. B. ein Floridaphosphat die Zusammensetzung: 76—78% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 1—2% Fe_2O_3 , 1% Al_2O_3 , 2—5% F; Algierphosphate enthalten nur 62—68% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sind jedoch eisenfrei. In absteigender Produktion schlossen sich dann diesen Funden kleinere, aber dennoch für die örtlichen Verhältnisse mehr als hinreichenden belgischen, französischen, spanischen, australischen und japanischen Vorkommen an.

Über Apatitfunde in Chile mit einem Phosphorsäuregehalt von 25—35% und ihre bisher noch mangelhafte Ausbeutung siehe A. Hartwig, *Kali* 9, 102.)

Nach Berechnungen von W. H. Waggamen sind die Vorräte an Mineralphosphaten in den Vereinigten Staaten, selbst bei Annahme einer Steigerung des Verbrauches auf das Dreifache des jetzigen, noch für 1100 Jahre ausreichend, vorausgesetzt, daß auch die geringwertigeren Phosphate wie die hochwertigen nach besser als bisher geübten Abbaufahren gewonnen werden. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 141.)

Phosphate, die infolge ihrer Zusammensetzung nicht auf Superphosphat verarbeitet werden können, werden dadurch nutzbar gemacht, daß man aus ihnen die Phosphorsäure gewinnt und diese statt der Schwefelsäure zum Aufschließen reiner Phosphate verwendet. [56.] Weitere Verwendungsmöglichkeiten für die in ungeheuren Mengen zur Verfügung stehenden geringwertigen Phosphate durch ein elektrometallurgisches Schmelzverfahren, behufs Überführung des mineralischen Phosphors in lösliche Form ferner zur Herstellung eines Ammoniumphosphates bzw. eines Kali-Phosphordüngemittels, schließlich die direkte Verwendung des Mineralphosphors als Düngemittel erörtert J. A. Barr in *Metallurg. Chem. Eng.* 14, 202.

Es wurde auch vorgeschlagen, phosphatarne Mineralien oder Schlacken, die das Calcium als Carbonat enthalten, durch Röstung und folgende Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Abtrennung des ungelösten Calciumphosphates vom Calciumhydrosulfid, das zur Regenerierung des Schwefelwasserstoffes mit Kohlensäure behandelt wird, (siehe D. R. P. 58 925), aufzuarbeiten (D. R. P. 58 925) oder die Anreicherung des Phosphorgehaltes (Beseitigung des Calciumcarbonates) durch Brennen des Minerals im Schachtofen im Wasserdampfstrom und Extraktion des Ätzkalkes mittels verdünnter Säuren zu bewirken. (D. R. P. 6625.)

Zur Anreicherung phosphorsäurehaltiger Mineralien (Thomasschlacken) oder Mergel verwandelt man den in ihnen enthaltenen Kalk in Ätzkalk, löst ihn mit Chloralciumlösung als Calciumoxychlorid auf und scheidet aus dessen Lösung den Ätzkalk dann wieder durch Zuführung von Kohlensäure oder Rauch- oder Kalkofengasen ab. (D. R. P. 292 090.)

In einer Abhandlung in *Chem.-Ztg.* 1923, 121 befürwortet F. Kanhäuser den Ersatz des Superphosphates durch das sog. Neutralphosphat, das man durch Aufschluß der Phosphatrohstoffe mit nur soviel Schwefelsäure erhält, daß die Carbonate und Fluoride des Ausgangsmaterials zersetzt und die Phosphatverbindungen in Freiheit gesetzt werden. Neutralphosphat ist nicht sauer, daher zusammen mit Kalkstickstoff streubar; seine Phosphorsäure wird von der Pflanze leicht aufgenommen.

54. Wirkung der anorganischen Phosphate.

Über die Wahl des Phosphorsäuredüngers, besonders ob man Superphosphat oder Rohphosphatmehl, letzteres zusammen mit Schwefel, streuen soll, siehe das Referat in *Chem.-Ztg. Rep.* 1922, 269.

Die dem Boden zugeführten anorganischen Phosphate werden zunächst von der Pflanze in recht bedeutender Menge aufgenommen und im Laufe des Wachstums zu organischen Phosphorverbindungen umgesetzt, wie sie in den einfachsten Fällen in den Eiweißkörpern und Lecithinen der Gerste bzw. im Phytin des Hafers vorliegen. (L. Seidler, *Landwirtsch. Versuchsstat.* 79/80, 563.)

Über den Einfluß der Humussäuren auf die Assimilation der Phosphorsäure siehe K. Mack, *Chem.-Ztg.* 1922, 78.

Am phosphorbedürftigsten sind Rüben, Kleearten, Raps und Kohl. Für schwere Böden kommen leichtlösliche Phosphordünger, für leichtere die schwerer löslichen Knochenmehle in Frage.

Über das Verhalten des Hafers und der Lupine gegenüber der Phosphornahrung aus verschiedenen Phosphorsäurequellen siehe Th. Pfeiffer und E. Blanck, *Landwirtsch. Versuchsstat.* 84, 93.

Speziell bei Haferkulturen stellten E. H. Mitscherlich und Simmermacher fest, daß die Löslichkeit der Phosphorsäure, wenn man mit zwei- und dreibasisch phosphorsaurem Kalk düngt, durch Zusatz von 2—3% Ammonsulfat (siehe Abschnitt Mischdünger), wesentlich gesteigert werden kann. Bei der Düngung mit Superphosphat (einbasisch phosphorsaurer Kalk) oder Thomasmehl brachte die Beidüngung mit Ammonsulfat jedoch keine Ertragssteigerung. (*Landwirtsch. Versuchsstat.* 79/80, 71.)

Von größter Bedeutung ist für die Ernteerträge die Verbindungsform, in der man der Pflanze den Phosphor darreicht. So soll man z. B. bei Verwendung von Phosphorsäure selbst, z. B. im Gemenge mit Sägespänen oder Holzstoff als Düngemittel (*Österr. P. vom Jahre 1885*), gute Erfolge erzielt haben. Besonders bei gleichzeitiger Kalkdüngung oder auf kalkreichen Böden spielt die Art der Phosphorsäurebindung eine bedeutende Rolle. So unterscheiden sich z. B. Mono- und Dicalciumphosphat, auch die Phosphate der Thomasschlacke vom Phosphorit, Knochenphosphat und Tricalciumphosphat dadurch, daß erstere gegen kohlen sauren Kalk weniger empfindlich sind als letztere, deren Phosphorsäureassimilationsfähigkeit unter dem Einfluß des Kalkes stark zurückgeht. Die Kalkzugabe wirkt jedoch wenigstens unter den Bedingungen der Sandkultur in allen Fällen günstig, wenn nicht Nitrate, sondern Ammoniumsulfat als Stickstoffquelle dienen. Die bis auf geglühtes Eisenphosphat gut assimilierbaren Phosphate des Eisens und der Tonerde werden durch den kohlen sauren Kalk wenig beeinflusst. Im ganzen wirken Kalk- und Magnesiadüngung auf die Phosphatdüngung ungünstig, und zwar besonders bei Verwendung wasserlöslicher Phosphorsäure. (F. Westhauser und W. Zielstorff, *Landwirtsch. Versuchsstat.* 1907, 441; vgl. D. Prianschnikow, *ebd.* 1911, 356.)

Die Praxis der Phosphatdüngung ergab jedoch außer der Feststellung dieser und anderer Wechselwirkungen zwischen dem der Pflanze in löslicher, leicht assimilierbarer Form gebotenen Phosphat und anderen Düngestoffen Zweifel an der Notwendigkeit die Phosphate überhaupt aufzuschließen zu müssen, d. h. sie mit großem Aufwand an Säure und Kohlenenergie in lösliche Form überzuführen. Die Pflanzen enthalten nämlich selbst weder Mono- noch Dicalciumphosphat, sie absorbieren diese Phosphate auch nicht, Superphosphate verzögern sogar die Keimung, zerstören die Körner, mit denen sie in Berührung kommen, und beeinträchtigen die Entwicklung der Keimlinge. Da sämtlicher Phosphor der Pflanze Mineralphosphat ist, soll man ihnen auch nach N. A. Barbieri nur Mineralphosphor zukommen lassen.

Diese Erkenntnis, daß die Wirkung der löslichen Phosphate (Superphosphate) als Düngemittel überschätzt und andererseits jene der feinstgemahlene Rohphosphate und Thomasmehle unterschätzt wurde, kann zu einer Umwälzung auf dem ganzen Gebiete der Phosphatindustrie führen, denn die bisher als Hauptvorteil der Superphosphate angesehene Eigenschaft ihrer leichten Löslichkeit und dadurch besseren Verteilbarkeit im Boden hat an Bedeutung verloren und der höhere Preis der Superphosphate würde nicht mehr bezahlt werden. Man wird jedenfalls in Zukunft weit mehr als bisher möglichst feingepulverte Rohminerale direkt auf den Acker bringen können, wodurch natürlich außerordentlich große Mengen Schwefelsäure frei würden. (J. Hendrick, *Zentr.-Bl.* 1919, IV, 604; vgl. Dyes, *Chem.-Ztg.* 43, 518 und *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, 416.)

Über die Verwendbarkeit mineralischer Phosphate zur direkten Düngung schreibt H. Hilbert in *Chem.-Ztg.* 1923, 525.

Übrigens sind auch sehr viele Tone Verwitterungsprodukte phosphorsäurehaltiger Mineralien und können daher gut als Ersatz für Phosphatdünger dienen.

55. Superphosphat (Monocalciumphosphat).

Deutshl. Superphosphat u. a. $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 292 248; A.: 1 921 452 dz.

v. Gruber, *Die Superphosphatfabrikation.* Halle 1907. — Schucht, L., *Die Fabrikation des Superphosphates mit Berücksichtigung der anderen gebräuchlichen Düngemittel.* Ein Handbuch für die Düngerchemiker im Betriebe und im Laboratorium. Braunschweig 1909. —

Wagner, Anleitung zu einer rationellen Düngung mit Phosphorsäure, insbesondere mit Thomasmehl und Superphosphat. Darmstadt 1890.

Über direkte Verarbeitung eisenreicher Phosphate auf Superphosphat siehe die Arbeit von L. Schucht in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 667 und 1892, 356.

Eine Schilderung der Industrie der Phosphataufschliebung und der Doppelsuperphosphatgewinnung von Th. Meyer findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1905, 1382.

Die Entwicklung der chemischen Tätigkeit auf dem Gebiet der Superphosphatfabrikation stellte L. Schucht in einem Vortrag auf dem 7. Internationalen Kongreß zu London dar. Ein ausführliches Referat über den Vortrag findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1185.

Die kontinuierliche Fabrikation von Superphosphat und die mechanische Kammerentleerung beschreibt F. W. Bakema in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1910, 1399.

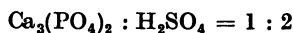
Die Aufschliebung von Phosphatgestein durch elektrisches Schmelzen ist in *Eng. Min. Journ.* 1918, 879 beschrieben.

Über Phosphorite und Superphosphate im Hinblick auf die Schwefelindustrie siehe L. Tirelli, *Zentr.-Bl.* 1919, IV, 317 u. 318.

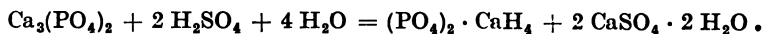
Eine historische Übersicht über die Entwicklung der Superphosphatindustrie von Kühn findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1906, 461.

Über die Verwendung der Superphosphatschlempe als Düngemittel siehe H. Stoltzenberg, *Chem.-Ztg.* 1914, 81.

In den Rohphosphaten ist die Phosphorsäure als wasserunlöslicher, dreibasisch phosphorsaurer Kalk enthalten. Durch Behandlung mit Schwefelsäure in ganz bestimmter, durch die Analyse festzustellender Menge, führt man die unlösliche Verbindung in einbasisch phosphorsaurer Kalk und Gips über (Liebig 1840), d. h. es erfolgt im Verhältnis der Rohstoffe:



die Umsetzung:



Nach wenigen Stunden erstarrt die aus Monocalciumphosphat und aus krystallisierendem Gips bestehende, durch Gase (CO_2 , SiF_4) aufgetriebene Masse. Um ein brauchbares Produkt zu erhalten ist Grundbedingung, soviel wie möglich Phosphorsäure löslich zu machen; die Menge der Schwefelsäure muß daher zur völligen Aufschliebung genügen, ein Überschuß setzt hingegen Phosphorsäure in Freiheit. Die Rohstoffe sollen nicht mehr als 3% Tonerde, Silicate und Eisenoxyd enthalten, da sonst in Schwefelsäure schwerlösliche Verbindungen, namentlich Eisenphosphate, entstehen.

Die Fabrikation des Superphosphates beginnt daher mit dem staubfeinen Mahlen des Rohgesteines, weiter in dem durch Schwefelsäure bestimmter Stärke vollzogenen Aufschliebungsvorgang und schließlich in dem Lagerungsvorgang der Masse, der sich während 12—24 Stunden in den sog. Kellern vollzieht. Häufig schließt sich dem Aufschliebungsvorgang noch die Eintrocknung der Masse (Darren bei 120°) oder Neutralisation der freien Säure an, sonst ist die Ware bei richtig gewählten Mengenverhältnissen direkt marktfähig. Das Produkt wird entweder in ein streufähiges Handelsmaterial übergeführt, oder man verarbeitet es durch Zumischen von Schwefelammonium, Chilesalpeter oder organischen Stickstoff- und Kaliumsalzen zu sog. Mischdüngern, vorzugsweise zu Ammoniaksuperphosphaten, das sind Gemenge von fertigem Superphosphat mit Ammonsulfat, mit 5—9% N und 9—12% Phosphorsäure. Der etwas höhere Preis dieser Mischdünger wird kompensiert durch geringere Ammoniakverluste bei der Düngung, da dasselbe durch saures Phosphat gebunden bleibt. Andere weniger beliebte Düngermischungen sind Superphosphat mit Salpeter [223] oder mit organischem Stickstoff, ferner das Ammoniumphosphatdüngesalz (ein Produkt der Gaswasserverarbeitung) und die Solvophosphate, die man aus Tonerdephosphaten durch Verschmelzen mit Kaliumsulfat und Kohle oder mit übersäuertem Ammoniumsulfat gewinnt.

Hochprozentiges Superphosphat soll höchstens 2% Wasser und anfänglich mindestens 17 bis 20% wasserlösliche Phosphorsäure (als P_2O_5 berechnet) enthalten: über den sog. Rückgang der Phosphorsäure siehe [57].

56. Doppelsuperphosphat. — Phosphat-Phosphorsäureaufschliebung.

Eine ausführliche Abhandlung über die Fabrikation des Doppelsuperphosphates und des phosphorsaurer Natriums von H. Voss findet sich in *Chem.-Ztg.* 1922, 581 ff.

Seit 1875 stellen einzelne Fabriken durch Aufschließen leicht verarbeitbarer Phosphorite mit 50grädiger sirupöser Phosphorsäure statt mit Schwefelsäure sog. Doppelsuperphosphate her, die etwa 40% lösliche, 5% in Wasser unlösliche Phosphorsäure und 3,5% Dicalciumphosphat enthalten. Die Masse wird zur Entfernung von unlöslichem Gips, Eisen- und Aluminiumoxyd durch Filterpressen geschickt und in streubare Form übergeführt [162]. Die Phosphorsäure gewinnt man aus minderwertigen Phosphaten durch Aufschließen mit verdünnter Schwefelsäure.

Nach **P. J. Fox** erhält man reine, kalkfreie Phosphorsäure bzw. konzentrierte Phosphate für Düngezwecke unter Mitverwendung von 50—95 proz. Spiritus in der Weise, daß man natürliche Phosphate mit der theoretischen Menge 50grädiger Schwefelsäure aufschließt und die Phosphorsäure mit Spiritus auslaugt. Der alkoholische Auszug gibt dann beim Abdampfen die reine Phosphorsäure; er kann auch direkt zur Herstellung der Düngemittel mit Ammonium- oder Kalisalzen zur Umsetzung gebracht werden, wobei im Falle der Anwendung von Kaliumchlorid unter Neutralisation der freiwerdenden Salzsäure mit Ammoniak auch Doppelsalze erzeugt werden können. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 296.)

Zur Gewinnung von hochprozentigem Doppelsuperphosphat rührt man Phosphatmehl, das auch carbonathaltig sein kann, in kochende verdünnte Phosphorsäure ein, erhitzt auf 110 bis 115° und erhält nach dem Erkalten eine pyrophosphatfreie, feste Masse, die weniger als 0,5% unlösliche und nur 3—4% freie Phosphorsäure enthält; Bedingung ist, daß das Phosphatmehl möglichst fein gemahlen ist und daß die Phosphorsäure bei Verwendung von carbonatreichem Algerphosphat bis auf mindestens 1,38 spez. Gewicht eingedampft wird. (**D. R. P. 104 364.**)

Zur Herstellung von Doppelsuperphosphaten kann man die natürlichen Phosphate auch mit Pyrophosphorsäure aufschließen. Das mörtelartige Produkt läßt sich leicht brechen und braucht vor seiner Verwendung als Düngemittel nicht künstlich getrocknet zu werden. (**D. R. P. 275 167.**)

Zur Herstellung von Superphosphat verrührt man ein Gemenge von trockenem Rohphosphat und trockenem Phosphorpentoxyd mit einem Teil des zur Umwandlung des letzteren in Phosphorsäure erforderlichen Wassers, wobei man sich zu diesem Anfeuchten frischer Mischungen noch feuchter Anteile schon aufgeschlossener Mischungen bedienen kann. Man setzt dann, wenn schon unterhalb 100° die Reaktion zwischen Pentoxyd und Phosphat unter Wärmeentwicklung eintritt, nach Ausnützung dieser Wärme den Rest der zur völligen Umwandlung des Pentoxyds in Phosphorsäure nötigen Wassermenge zu. (**D. R. P. 315 393.**)

Zur Aufschließung natürlicher Phosphate oder anderer komplexer Mineralien und Silicate dürfte sich besonders ein Natriumphosphat eignen, das von **J. H. Smith** durch Verschmelzen und Glühen von Ätznatron oder Soda mit überschüssiger Phosphorsäure als glasige, in heißem Wasser leichter als in kaltem lösliche, neutral reagierende Masse von der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{17} = 2 \text{Na}_2\text{O} + 3 \text{P}_2\text{O}_5$ erhalten wurde. Dieses Polyphosphat greift bei Schmelztemperatur Glas, Porzellan, Quarz, aber auch Platin und Nickel so stark an, daß es bis jetzt in reiner Form noch nicht erhalten werden konnte. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, 304.)

Zur Gewinnung von Erdalkali-Phosphorverbindungen zerstäubt man molekularen Phosphor auf die rotglühenden Erdalkalioxyde mittels eines indifferenten, evtl. erwärmten Gases und erzielt so, da z. B. bei Verwendung von Stickstoff keine eisernen Gefäße nötig sind und die zur Erzeugung von Phosphordampf nötige Überhitzung fortfällt, eine Ersparnis in der Apparatur. Man bringt den Kalk am besten in eine sich drehende Trommel und läßt den geschmolzenen Phosphor aus einem Gefäß in die Druckgasleitung, die vorteilhaft erwärmt wird, eintropfen. (**D. R. P. Anm. K. 54 121, Kl. 121.**)

57. Thomasmehl.

Deutschl. Thomasmehl $\frac{1}{3}$ 1914 E.: 2 340 813; A.: 3 071 064 dz.

Das Jahr 1879 brachte ein weiteres mineralisches Phosphat durch den Thomas - Gilchrist-prozeß der Verhüttung phosphorhaltiger Eisenerze. Das Verfahren bot zunächst die Möglichkeit, auch solche Erze, die stets minderwertiges, kaltbrüchiges Eisen ergaben, zu verarbeiten; in der Folge erkannte man aber auch den Wert des Nebenproduktes, der Thomasschlacke. Das im Hochofen verflüssigte Eisen wird nach dem Thomasprozeß in einem birnenförmigen kippbaren, basisch gefütterten Konverter von 15—20 t Inhalt mit Luft geblasen, wobei Verunreinigungen verbrennen und in die Schlacke kommen; diese, durch basische Zuschläge wie Kalk, stark alkalisch gemacht, bindet den zu Phosphorsäure verbrennenden Eisenphosphor als phosphorsauren Kalk. Die oben auf schwimmende Schlacke wird abgeschöpft und nach dem Erkalten gemahlen. Die Mahlung erfolgt wegen der außerordentlichen Härte der Schlacke, die auch Eisenstücke einschließt, in Stahlkugel-Kugelmöhlen.

Die nach dem basischen Verfahren erhaltenen Schlacken lassen sich dadurch, daß die reiche Schlacke zuletzt erstarrt, durch langsames Abkühlen in verschiedenhaltiges Material trennen. (**D. R. P. 33 220.**)

Nach einem anderen Vorschlag soll man die Entphosphorung zur Gewinnung einer an Phosphorsäure reichen Schlacke so leiten, daß die zuerst gebildete, viel Phosphorsäure enthaltende Schlacke während der Nachblasezeit abgegossen wird. (**D. R. P. 34 416.**)

Zur Erzeugung eines phosphorreichen Düngemittels gleichzeitig mit phosphorhaltigem Roh-eisen erhitzt man im Schachtofen ein Gemenge von 5 Tl. 0,2% Kohlenstoff enthaltendem Besse-merstahl mit 5 Tl. Apatit (oder 2,5 Tl. des phosphorhaltigen Materiales und 2,5 Tl. Calcium-carbonat) und 1,5—3 Tl. Holzkohle. Man erhält ein Eisen mit 11,58 bzw. 5,9% und eine Schlacke mit 13 bzw. 14,7% Phosphor. (**D. R. P. 115 787.**)

Zur Herstellung düngender Phosphate aus dreibasisch phosphorsaurem Kalk reduziert man einen Teil der Phosphorsäure mit Kohle als Reduktionsmittel und Eisenerzen als Zusatz,

so daß man neben vierbasisch phosphorsaurem Kalk Eisenphosphide als Nebenprodukt gewinnt. Mit demselben Resultat kann man auch eisenreiche Phosphate direkt der Reduktion unterwerfen. Das erhaltene Eisenphosphid wird dann mit oxydischen Eisenerzen verschmolzen, und man erhält so neben phosphorhaltigem, metallischem Eisen die Hauptmenge des Phosphors in Gestalt einer phosphorhaltigen Schlacke. (D. R. P. 262 727.)

Die Einrichtung zur Enteisenung von Thomasschlackenmehl mittels einer rotierenden Siebtrommel, innerhalb deren eine Zylindermühle angeordnet ist, ist in D. R. P. 268 500 beschrieben.

Der Phosphorsäuregehalt der Thomasschlacke schwankt zwischen 11,4—23% P_2O_5 ; sie enthält außerdem 38—59% CaO als Ätzkalk und stark basisches wasserlösliches Silicat, ferner 2—3% MgO, 12—16% FeO + Fe_2O_3 , 1—2% Al_2O_3 , 5—10% MnO, 0,6% S, 5—10% SiO_2 und 0,2% Vd_2O_5 . Die Phosphorsäure des Thomasmehles ist wahrscheinlich als Tetracalciumphosphat $4CaO \cdot P_2O_5$ vorhanden und nicht wasserlöslich, sie geht aber leicht durch Citronen-, Kohlen- und Weinsäure in Lösung. Für die Düngewirkung ist die durch 2proz. Citronensäure lösliche Phosphorsäure maßgebend, die bei den jetzigen Phosphaten zwischen 16—18% schwankt. Superphosphat und Thomasmehl unterscheiden sich demnach grundlegend durch die Bindung der Phosphorsäure und die dadurch bedingte verschiedene Löslichkeit der Mineralphosphate. Superphosphat besteht aus wasserlöslichem Monocalciumphosphat (neben unlöslichem Gips), die Thomasschlacke enthält die Phosphorsäure hingegen hauptsächlich in Form von in Citronensäure löslichem Calciumphosphat, so daß sie in feingemahlenem Zustande direkt als Düngemittel verwendet werden kann. Durch Zusatz von Sand zum Konverterprozeß kann man die Löslichkeit der Phosphorsäure erhöhen.

Zur Erhöhung der Citronensäurelöslichkeit phosphorsäurehaltiger Schlacke, die in einem Gesamtphosphorsäuregehalt von durchschnittlich 17,20% 88—89% citratlösliche Phosphorsäure enthält, so daß es erwünscht ist, die sog. Relation beider Werte im Betrage von 87% zu steigern, verrührt man die schmelzflüssige Schlacke vor dem Erstarren während 3—3½ Minuten maschinell mit Sand und erhält so eine voluminöse, von vielen Blasen durchsetzte Schmelze, die bis zu 99% citronensäurelöslich geworden ist. (D. R. P. 281 296.) Vgl. A. Jung, Stahl u. Eisen 84, 1593 u. [65].

Zur Erhöhung der Citronensäurelöslichkeit phosphorhaltiger Schlacken bis zu 98,5% bläst man 5% des Schlackengewichtes Sand mittels eines Gebläses unter Überdruck in den aus dem Konverter ausfließenden Thomasschlackenstrahl. (D. R. P. 286 125.)

Die Erhöhung der Citratlöslichkeit von Schlackenphosphorsäure von 58 auf 84% durch Vermischen der 2000° heißen Schlacke mit Sand wurde übrigens schon im Jahre 1895 auf dem Walzwerke in Peine versucht, und es findet sich schon in Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 112 der Hinweis auf die Tatsache, daß man auf diese Weise die Löslichkeit der Phosphorsäure auf 100% zu steigern vermag.

An citratlöslicher Phosphorsäure reiche Thomasschlacke erhält man, wenn man das Material in noch nicht erstarrtem Zustande mit hochprozentigen Phosphoriten mischt. Das erstarrte Schmelzprodukt wird nachträglich gemahlen. (D. R. P. 81 752.)

Ein Verfahren, um in phosphathaltigem Gut die Phosphorsäure citratlöslich zu machen, ist in A. P. 1 396 975 beschrieben.

58. Dicalciumphosphat (Präzipitat).

Superphosphate (Monocalciumphosphat) verlieren beim Lagern an Phosphorsäuregehalt, d. h. ein Teil der Säure setzt sich mit vorhandenem Eisen- und Aluminiumoxyd zu wasserunlöslichen Verbindungen um, die zwar in Citronensäure löslich bleiben aber für die wässrige Extraktion unzugänglich werden, so daß die Phosphorsäure scheinbar verschwindet. Dieselbe Reaktion geht mit dem Superphosphat vor sich, wenn es in den Boden gelangt. Dies ist insofern von Vorteil, als die Phosphorsäure dann weniger leicht ausgewaschen wird; überdies verliert das saure Phosphat durch die im Boden erfolgende Umsetzung zu unlöslichen Calcium-, Magnesium- und Eisenverbindungen seine saueren Eigenschaften. Da sich nun im Boden vorwiegend Calcium-Eisenphosphate bilden, die von den Pflanzensäften nur schwer zerlegbar sind, wodurch nur die Hälfte des Phosphorgehaltes verwertet wird, empfiehlt es sich, das primäre Calciumphosphat von vornherein durch das basische zu ersetzen. Dieses sog. basische Superphosphat (Dicalciumphosphat) von völliger Citratlöslichkeit erhält man z. B. nach D. R. P. 130 074 aus dem gewöhnlichen Superphosphat (Monocalciumphosphat) durch Zusatz von fein gepulvertem, gelöschtem Kalk bis zur alkalischen Reaktion. Vgl. W. F. Southerst, Zentr.-Bl. 73, II, 1839. — In ähnlicher Weise erhält man, und zwar mit wachsender Temperatur in steigender Ausbeute Tricalciumphosphat beim Vermischen von feingepulvertem, saurem Phosphat und Kalkstein unter starker Temperaturerhöhung und Kohlensäureentwicklung. (R. M. Brackett und B. Freeman, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 90.)

Ein Gemenge von Mono- u. Dicalciumphosphat erhält man nach E. P. 160 847 durch Erhitzen eines Gemisches von Bicalciumphosphat und Calciumcarbonat im Drehofen mit Luft, Dampf und Schwefeldioxyd auf 1000°. Bei Gegenwart von etwa 1% eines Chlorides (z. B. $CaCl_2$) entsteht neben Gips nur Mono- und Dicalciumphosphat das ein leicht assimilierbares Düngemittel darstellt.

Auch durch Salzsäureaufschluß gewinnt man aus Rohphosphaten (indirekt auch durch Einlegen von Knochen in 8proz. Salzsäure) beim folgenden Ausfällen mit Kalk bis zur schwachsauren Reaktion Dicalciumphosphat (Kalkpräzipitat) $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$, das auch als Nebenprodukt der Leimfabrikation anfällt, gereinigt arsen- und fluorfrei ist und 36—40% citronensäurelösliches Phosphat enthält.

Nach **D. R. P. 33 253** löst man die Phosphorschlacken oder Phosphorite in Salzsäure, reduziert die Eisenoxydsalze der Lauge mit Schwefelcalcium und setzt nun soviel Kalkhydrat hinzu, daß etwa 80% der vorhandenen Phosphorsäure als zweibasiches Calciumphosphat gefällt werden, preßt den Niederschlag ab und fällt im Filtrat den Rest der Phosphorsäure zusammen mit Eisenoxydulphosphat abermals mit Kalkhydrat aus. Dieser Niederschlag wird für sich als unreines Phosphat verwendet oder mit der salzsauren Calciumphosphatlösung behandelt, so daß zweibasiches Calciumphosphat entsteht und Eisenchlorür in Lösung geht.

Zur Gewinnung eines eisenoxydfreien, in ammoniakalischem Ammoncitrat fast völlig löslichen Dicalciumphosphates schließt man Phosphorite mit Schwefelsäure auf, filtriert vom Gips, wandelt die eine Hälfte der Lösung durch Zusatz von Calciumcarbonat und Kalkmilch in gelöstes Monocalciumphosphat um und fügt den das Eisen enthaltenden Niederschlag dem übrigen Teil der ursprünglichen Phosphorsäurelösung zu. Es fällt dadurch Gips aus, der durch Zusatz von Natriumphosphat noch vermehrt wird, und in Lösung bleibt Mononatriumphosphat, das man mittels Soda vom Eisen befreit und in Dinatriumphosphat verwandelt, das durch Behandlung mit Kalkmilch eine Lösung von Ätznatron und einen Niederschlag von Calciumphosphat liefert. Dieser gibt mit der zuerst erhaltenen Monocalciumphosphatlösung den gewünschten eisenfreien Phosphatniederschlag, während als Nebenprodukte Gips und Ätznatron entstehen. (**D. R. P. 51 739.**)

Zur Herstellung von Dicalciumphosphat kocht man eine Lösung von Tricalciumphosphat in wässriger schwefeliger Säure oder den durch Kochung dieser Lösung erhaltenen calciumsulfidhaltigen Niederschlag mit Monocalciumphosphat oder einer Mineralsäure so lange, bis die schweflige Säure ausgetrieben ist, da diese in der Kälte die Rückbildung von Monocalciumphosphat und Calciumbisulfid bewirken würde. (**D. R. P. 170 631.**)

Zur Umwandlung des im Apatit und Phosphorit vorhandenen Tricalciumphosphates in Dicalciumphosphat, das im sog. Präzipitat und in den citratlöslichen Teilen des Thomasmehles enthalten ist, nach der Methode von **Palmaer** löst man das Mineral in Chlorsäure- oder Überchlorsäurelösung und behandelt die Flüssigkeit dann mit Natronlauge. Das Verfahren hat den Vorteil, daß man, da keine Reagenzien verbraucht werden, aus einer im voraus berechneten Menge chlorsauren Natrons, das bei der Elektrolyse Chlorsäure und Ätznatron gibt, unbegrenzte Mengen Rohphosphat zerlegen und das sog. **Palmaerphosphat** gewinnen kann, das unabhängig vom Phosphorgehalt des Ausgangsmaterials stets 35% citratlöslicher Phosphorsäure enthält. (**Ebbinghaus, Chem.-Ztg. 1910, 586.**)

Über diese elektrolytische Methode zur Erzeugung des auf Böden aller Art, auch auf sandigem Lande als Düngemittel verwendbaren Dicalciumphosphates aus armem, für die Superphosphatfabrikation nicht geeignetem, grobgemahlenem Rohphosphat siehe **W. Palmaer**, Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1332.**

Zur Darstellung von Phosphatpräzipitat, das in Gegensatz zu Phosphat die Säcke nicht angreift, fällt man die phosphorsäurehaltige Lösung mit Thomasmehl, Scheiblerschem Patentphosphat oder ähnlichen Produkten, wobei zunächst gröbere und dann allmählich immer feinere Körner des Fällungsmittels zugesetzt werden. Man erhält so gegenüber den durch Kalkmilch gefällten Produkten ein Material, dessen Phosphorsäure nicht nur citronensäure-, sondern auch citratlöslich ist. (**D. R. P. 221 029.**)

59. Alkaliphosphate. Alkali- und Erdalkali- meta- und -pyrophosphate.

Zur Aufschließung von Phosphoriten oder Schlacken behandelt man das gepulverte Material in Gemenge mit Eisenfeilspänen unter Luftabschluß mit 10proz. Salzsäure in solchen Mengenverhältnissen, daß das gesamte Eisenchlorür bei der Ausfällung der ebenfalls gelösten Phosphorsäure als normales Eisenoxydphosphat noch überschüssiges Eisen in Lösung zurückläßt. Nach Beendigung der Gasentwicklung unter Erwärmung auf 80—90° wird dann filtriert, worauf man weiter zur Ausfällung der gesamten Phosphorsäure Eisenlösung und Kalkmilch zusetzt, Luft einleitet, das Eisenoxydphosphat filtriert und auswäscht. Man wiederholt nun die Kalkmilchfällung mit dem Filtrate bis zur Ausfällung des gesamten Mangans und setzt die erhaltenen Eisenphosphate mit Alkalisulfidlösung unter 5—6 Atm. Druck zu Schwefeleisen und Alkali phosphat um. (**D. R. P. 17 168.**)

Zur Herstellung von freier Phosphorsäure und Alkaliphosphaten aus Thomasschlacke behandelt man diese abwechselnd mit Oxalsäure und Ammoniak oder mit Ammoniumoxalat und erhält so Ammoniumphosphat, das dann durch Glühen in Ammoniak und freie Phosphorsäure zerlegt wird. Letztere liefert mit Kochsalz geschmolzen Alkaliphosphate und freie Salzsäure. Die Oxalate werden zwecks Wiedergewinnung der freien Oxalsäure und Wiederherstellung von Alkalioxalat durch Salz- bzw. Schwefelsäure zersetzt. (**D. R. P. 38 252.**)

Um bei Herstellung von Alkali phosphat aus Alkalisulfat und einer sauren Calciumphosphatlösung den Gips in leichtabscheidbarer Form zu erhalten, behandelt man die Sulfatlösung mit den

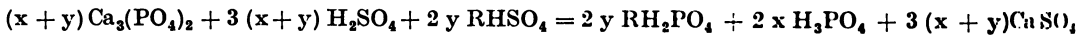
berechneten Mengen Phosphorsäure und reiner Kreide oder statt der letzteren mit Craie - grise, einem kreidehaltigen Phosphat Nordfrankreichs. (D. R. P. 69 491.)

Zur Bereitung von Alkaliphosphaten erhitzt man Tricalciumphosphat (nicht aber Thomasschlacke, die vierbasisch phosphorsauren Kalk enthält) unter Druck mit Schwefelalkalien in Lösung und erhält so bei etwa 150° eine Lösung von phosphorsaurem Alkali, die man durch Eindampfen und Auskrystallisieren aufarbeitet. (D. R. P. 82 460.)

Zur Gewinnung von Alkaliphosphaten schließt man Tricalciumphosphat gemäß der Gleichung



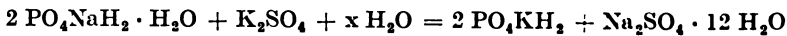
mit äquivalenten Mengen Schwefelsäure und Bisulfat auf und erhält so in Lösung das Monoalkaliphosphat. Hierbei ist wichtig, daß in solcher Verdünnung gearbeitet wird, daß eine wesentliche Erhitzung nicht eintreten kann; zum mindesten sollen auf ein Äquivalent des Kalkphosphates 15 Äquivalente Wasser vorhanden sein. Man mischt daher z. B. 1000 Tl. Wasser, 10 Tl. Schwefelsäure, 24 Tl. Bisulfat und 31 Tl. Kalkphosphat, zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft sie nach Zusatz der nötigen Alkalimenge zur Krystallisation ein. Leitet man den Prozeß nach der Gleichung



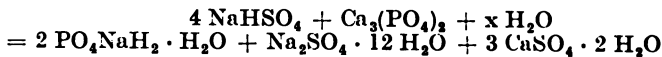
so spart man an Bisulfat, Alkalihydrat und Schwefelsäure. (D. R. P. 84 380.)

Ein mechanisches Aufbereitungsverfahren von Tricalciumphosphaten zu einem weicheren Produkt ist im Norw. P. 30 975 beschrieben.

Zur Herstellung von Kaliumphosphat setzt man nach der Gleichung



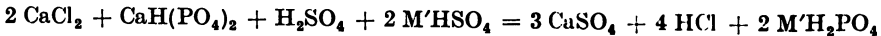
eine Lösung von Calciumphosphat mit Natriumsulfat um, filtriert vom Gips, versetzt die primäre Natriumphosphatlösung mit der theoretischen Menge Kaliumsulfat, kühlt auf +4° ab und filtriert vom Glaubersalz. In ähnlicher Weise, besser aber noch mit Alkalibisulfat, kann man auch Rohphosphate aufschließen und erhält dann nach der Gleichung



auf jedes Molekül primären Kaliumphosphates 1 Mol. Glaubersalz als Nebenprodukt. (D. R. P. 84 954.)

Zur Gewinnung von Alkaliphosphat behandelt man Calciummonophosphat mit dem Alkalisalz einer Säure, deren Calciumsalz unlöslich ist. (A. P. 1 357 120.)

Zur Gewinnung von Alkaliphosphaten aus den sauren Kalkphosphaten der Leimfabrikation behandelt man die Laugen, die eine Auflösung von Tricalciumphosphat darstellen, mit Alkalibisulfat und Schwefelsäure und erhält so nach der Gleichung



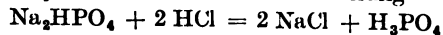
nach der Filtration vom Gips eine Lauge, die dem Calciumchlorid gegenüber ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Cl}$) die doppelte Menge Phosphorsäure enthält. Sie wird wiederholt als Extraktionsmittel für Knochen oder Hornschlächte angewendet, bis schließlich so hohe Verdünnung eintritt, daß die vorhandene Salzsäuremenge nur noch langsam wirken kann. Man digeriert die Laugen dann weiter mit Alkalibisulfat und Präzipitat so, daß schließlich alle Phosphorsäure als Alkalimonosulfat, aller Kalk als Gips und die Salzsäure als Kochsalz vorhanden ist, worauf man eindampft und das Salz auskrystallisieren läßt. (D. R. P. 107 511.)

Zur Gewinnung citratlöslicher Alkalicalciumphosphate verschmilzt man 1 Mol. dreibasisch phosphorsauren Kalk und 2 Mol. Alkalisulfat mit der zur Reduktion nötigen Kohlenmenge. (D. R. P. 109 963.)

Zur Gewinnung einbasisch phosphorsaurer Salze sättigt man die beim normalen Säureaufschluß des Rohphosphates gebildete Phosphorsäure ohne vorherige Filtration mit Alkali ab, filtriert die Salzlösung vom Gips und den unlöslichen Rückständen und arbeitet wie üblich z. B. auf primäres Ammoniumphosphat auf. (D. R. P. 313 964.)

Nach A. P. 1 369 763 kann man Ammoniummonophosphat auf Grund der Tatsache gewinnen, daß es bei einer Temperatur über 105° aus schwachsaurer Lösung rein auskrystallisiert.

Zur Darstellung von primärem Alkaliphosphat, das man bis dahin aus sekundärem Salz mit Phosphorsäure erhielt, dampft man ein nach der Gleichung



aus 1 Mol. sekundärem Alkaliphosphat und 2 Mol. Salzsäure erhaltenes Reaktionsgemisch auf das spez. Gewicht 1,45 ein, filtriert vom Kochsalz und dampft nun die erhaltene, noch etwas NaCl enthaltende Phosphorsäure unter Erhitzung auf 150° weiter ein, wobei sie mit den vorhandenen geringen Kochsalzmengen im umgekehrten Sinne obiger Gleichung unter Bildung von primärem Phosphat und Salzsäure reagiert, die entweicht. Trägt man nunmehr in die chlorfreie Lösung von primärem Salz mit Phosphorsäure die berechnete Menge sekundäres Salz ein, so erhält man nach der Gleichung



die gesamte Phosphorsäure in primäres Salz umgewandelt. (D. R. P. 330 342 und 330 343.)

Weiteres Aufschließungsverfahren von natürlichen Phosphaten und Gewinnungsmethoden von Alkali- bzw. Erdalkaliphosphat sind z. B. auch in **D. R. P. 12 501**, in **E. P. 998**, **1512** und **5374** von 1880 u. a. beschrieben.

Zur Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat läßt man eine Schmelze des z. B. mit Pottasche erhaltenen unlöslichen Metaphosphates in Pottasche- oder Sodabade so rasch erstarren, daß der krystallinische Zustand vermieden wird. Man erhält so die löslichen Kaliumsalze der Meta- und Pyrophosphorsäure, die durch Behandlung ihrer konzentriert wässrigeren Lösungen mit gespanntem Wasserdampf in Orthophosphate übergehen. (**D. R. P. 66 976.**)

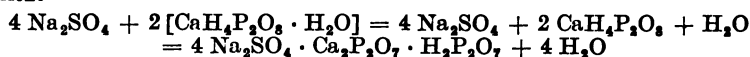
Zur Gewinnung eines pyrophosphathaltigen Düngemittels schließt man ein Gemenge von 1 Tl. Koproolithenmehl, enthaltend rund 50% neutralen phosphorsauren Kalk, 9% Calciumcarbonat, 15% Eisenoxyd, 1% Tonerde, 20% Kieselsäure und 5% andere Bestandteile mit einer Lösung von 1,5 Tl. Bisulfat in 6 Tl. Wasser auf, wobei das Eisenoxyd ungelöst bleibt und die Reaktion sonst nach der Gleichung



verläuft. Man filtriert, dampft im Vakuum ein und erhält das gelbliche Salz



das zusammen mit Gips, Holzmehl oder Torfmull direkt zur Düngung verwendet wird, oder zum Schmelzen erhitzt



ein Gemisch von 4 Tl. Natriumsulfat und je 1 Tl. Pyrophosphorsäure und deren Kalksalz liefert. (**D. R. P. 57 295.**) — Vgl. [60].

Zur Umwandlung der Salze der dreibasischen Phosphorsäure in Salze der Pyrophosphorsäure behandelt man die Phosphate bei hoher Temperatur in Gegenwart von Luft entsprechend der Gleichung



mit Schwefeldioxyd und erhält so bei 800° in besonders konstruiertem Ofen ein gut streubares, nicht sauer reagierendes Düngemittel von dem Wert des gewöhnlichen Superphosphates. (**D. R. P. 219 680.**)

Zur Gewinnung von Pyrophosphaten der Alkalimetalle erhitzt man das entsprechende Bisulfat mit Phosphorsäure auf 200—300°, jedenfalls nicht höher als der Schmelzpunkt des Produktes liegt, so daß sich dieses als fester Körper ausscheidet. (**E. P. 177 310.**)

Zur Erzeugung von saurem Natriumpyrophosphat fällt man eine konzentrierte Natriumpyrophosphatlösung mit Salzsäure und salzt das saure Salz mit Kochsalz aus. (**E. P. 161 273.**)

Nach **D. R. P. 302 672** u. **342 209** erhitzt man zur Herstellung von Alkalipyrophosphat das primäre Ammoniumphosphat mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten bzw. mit Chloriden, Acetaten oder Alkalisalzen anderer flüchtigen Säuren.

Um reines saures Natrium- oder Kaliumpyrophosphat zu erhalten, schmilzt man das Salz bei schwacher Rotglut, entfernt die Verunreinigungen und führt die gepulverte Schmelze durch Behandeln mit Wasser und Trocknen bei 210° C wieder in saures Pyrophosphat über. (**D. R. P. 342 414.**)

60. Phosphataufschließung. Einzelverfahren: Säuren, Sulfat, Bisulfat.

Über die Verwendung von Erdölabfallschwefelsäure in der Superphosphatfabrikation siehe **H. Mennicke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 1031.**

Zur Gewinnung von Düngemitteln unterwirft man Phosphaterzmehl mit Wasser, Ölsäure und Wasserglas dem Schaumswimmverfahren und behandelt das so von den Nebenbestandteilen getrennte Phosphat mit Schwefelsäure. (**E. P. 171 155.**)

Herstellung (dazu Vorrichtung) von getrocknetem, zerkleinertem Superphosphat durch Rühren der noch flüssigen Mischung von Rohphosphat und Säure mit Feuergasströmen sind in **D. R. P. 292 173** beschrieben.

Eine Aufschließvorrichtung für Phosphate ist z. B. in **D. R. P. 204 924**, Zusatz zu **D. R. P. 196 938** beschrieben.

Zum Aufschließen stark eisen- und tonerdehaltiger Phosphate behandelt man sie in Gegenwart von Phosphatgips oder einer anderen Gipsfällung mit überschüssiger Schwefelsäure (150% der Gipsmenge) und erhält so ein Superphosphat, das 85% der Gesamtphosphorsäure als wasserlösliche Säure enthält. (**D. R. P. 303 333.**)

Zur Gewinnung von hochwertigem Superphosphat krümelt man das wie üblich mit Schwefelsäure aufgeschlossene Phosphat und sibt die Masse von dem feinpulverigen wertlosen Gips ab. (**D. R. P. 326 190.**)

Eine desintegratorartige Vorrichtung zur Aufbereitung von gelagertem Superphosphat, eine Reaktionskammer und eine Vorrichtung zur Überführung von Mineral- und künstlichen

Phosphaten in für Düngezwecke geeignete citronensäurelösliche Produkte sind z. B. in **D. R. P. 257 191, 266 524, 267 907** und **266 935** beschrieben. Vgl. auch die Abhandlung von **W. Thomas** über mechanische Entleerungsapparate für Superphosphat in **Chem.-Ztg. 37, 139** u. die Spezialliteratur.

Schnell trocknendes Superphosphat erhält man durch Aufschließen eines gemahlenen gesiebten Gemenges von natürlichen Phosphaten mit 5% Flußspat mittels 45% 50grädiger Schwefelsäure. Das Produkt soll beim bloßen Liegen an der Luft schon nach 45 Stunden getrocknet sein. (**D. R. P. 55 926.**)

Siehe auch die Phosphatausschließungsverfahren des **D. R. P. 4685**: Vorröstung mit Schwefelpulver und folgendes Aufschließen mit Schwefelsäure.

Das Zurückgehen der Phosphorsäure kann in den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen eisenhaltigen Phosphaten dadurch verhindert werden, daß man ihnen vor oder nach der Behandlung mit Schwefelsäure die dem Eisengehalte entsprechende Menge Kochsalz zusetzt. (**D. R. P. 29 560.**)

Zur Überführung der Phosphorsäure in die citratlösliche Form erhitzt man 2 Mol. phosphorsaurer Kalk mit 1 Mol. Vitriol, also einem Sulfat, das mit 7 Mol. Wasser krystallisiert, z. B. 310 Tl. phosphorsaurer Kalk und 60 Tl. Magnesiumsulfat auf 250°. (**D. R. P. 92 759.**)

Zur Gewinnung von Natriumtriphosphat und neutralem Natriumphosphat neben Glaubersalz mischt man Natriumbisulfatlösung mit Phosphatsteinmehl, neutralisiert die entstehende Lösung von saurem Calciumphosphat und Glaubersalz mit Soda, filtriert und läßt krystallisieren. (**A. P. 1 379 735.**)

Über den Phosphataufschluß mit Bisulfat, das übrigens als Ersatz für Schwefelsäure nur dann in Betracht käme, wenn mit niedrigeren Säurekonzentrationen von etwa 30° Bé abwärts gearbeitet werden könnte, siehe **B. Neumann** und **K. Kleylein, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 74.**

Über die Verarbeitung eisenreicher Phosphate (Koprolithenmehl) mit Bisulfat siehe die Angaben von **O. Jaehne** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 231.** — Vgl. [59].

Die Aufschließung des Rohphosphates mit Natriumbisulfat schlug schon **Volney, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 308,** vor. Vgl. **E. Bauer, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 132.**

Zur Erzeugung phosphorsäurehaltiger, wasserlöslicher Pflanzennährstoffe wechselnder Zusammensetzung behandelt man das Rohphosphat während oder nach der Schwefelsäureaufschließung mit Bisulfat und der zur Lösung der Phosphorsäure und Phosphate nötigen Wassermenge, filtriert vom Gips, fällt im Filtrat mit Ammoniak Eisen und Aluminium aus, dampft die Lösung ein und vermischt den Rückstand mit Kalium- oder Ammoniumsulfat. (**D. R. P. 302 357.**)

Zur Herstellung von Mischdüngern mit Alkali-, Salpeter- und Phosphorsäuregehalt schließt man Phosphorite mit Mutterlaugen auf, die bei der Gewinnung von Salpeter durch Einwirkung von Salpetersäure auf gemischte Sulfate gemäß **D. R. P. 299 002** u. Zus. [127] gewonnen werden. Man gelangt so nach evtl. Abdestillieren eines Teiles der freien Salpetersäure zu Düngemitteln, deren Gehalt an den genannten Stoffen beliebig abgestuft werden kann. (**D. R. P. 300 697.**)

Zum Aufschließen von Phosphaten und zur gleichzeitigen Gewinnung von Stickstoffdüngemitteln schließt man das Phosphat mit Salpetersäure auf, fällt mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat Di- oder Tricalciumphosphat mit Calciumcarbonat vereint oder gesondert aus, entfernt die unlöslichen Kalksalze und dampft die Ammoniumnitratlösung ein. (**D. R. P. 332 115.**)

Zur Gewinnung von Phosphorsäure erhitzt man Calciumphosphat mit 80 proz. Salpetersäure, verdünnt den Brei mit Salpetersäure, filtriert oder schleudert ab und erhält ein Filtrat, das nach Abdestillierung der Salpetersäure 90 proz. Phosphorsäure als Rückstand hinterläßt. (**D. R. P. 337 154.**)

Nach **D. R. P. 34 010** löst man mittels stark kohlenensäurehaltigen Wassers unter Druck aus Phosphoriten bzw. entfetteten Knochen das Tricalciumphosphat bzw. Calciumphosphat heraus und fällt aus der Lösung das bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeschiedene Calciumcarbonat und durch Erwärmen auf 100° auch das phosphorsaure Calcium.

Zur Überführung der in den Rohphosphaten enthaltenen Phosphorsäuren in citronensäurelösliche Form erhitzt man das Ausgangsmaterial in verschlossenen Retorten auf hohe Temperaturen, verdrängt dann die Retortenluft durch Kohlensäure und erhitzt die Rohphosphate schließlich noch einige Zeit unter dem lastenden Kohlensäuredruck. (**D. R. P. 224 077.**) Nach dem Zusatzpatent erhitzt man die mit Kohlensäure erhitzten Phosphate statt unter Kohlensäuredruck unter Luftzutritt weiter und erhält auch aus dieser Schmelze bei gleichzeitiger Ersparnis an Kohlensäure aus Rohphosphaten citronensäurelösliche Phosphorsäure. (**D. R. P. 236 491.**) — Vgl. [223].

Nach **Norw. P. 31 469** behandelt man Calciumphosphat zur Gewinnung von Phosphorsäure mit verdünnter Kieselfluorwasserstoffsäure.

61. Schwefeldioxyd, Oxydationsmittel.

Zur Aufarbeitung von kohlensaurer oder ätzenden Kalk enthaltenden Rohphosphaten behandelt man diese bei 400—500° mit Schwefeldioxyd unter Luftzutritt oder bei Gegenwart von überhitztem Dampf und erhält beim folgenden Lösen der Masse den gesamten Kalk des Phosphates als unlöslichen Gips, von dem man die Phosphatlösung abfiltriert. (**D. R. P. 32 096.**)

Man kann auch das Phosphat zur Gewinnung von phosphorsaurem Kalk zunächst mit soviel Schwefelsäure versetzen, als zur Absättigung des Calciumcarbonates erforderlich ist, und dann das Calciumphosphat mit Schwefeldioxyd ausziehen. (**D. R. P. 87 209.**)

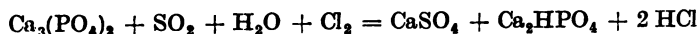
Vgl. auch die Aufarbeitung natürlicher Phosphate mit weniger als 25% Calciumphosphat unter Druck mit wässriger schwefliger Säure nach D. R. P. 2661 und E. P. 814/1879.

Zur vollständigen Ausnutzung basischer Phosphatschlacken behandelt man 100 Tl. des Materiales unter ständigem Rühren in geschlossenen Bleibehältern mit 2800 Tl. einer 3proz. wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd, dampft aus der abgezogenen Lösung die schweflige Säure durch Kochen ab und erhält so reinen phosphorsauren Kalk in citratlöslicher Form. Den verbleibenden Niederschlag erhitzt man noch feucht mit Schwefelsäure in äquimolekularer Menge, laugt den ungelösten Rückstand mit Wasser aus, brikettiert ihn und verwendet ihn zusammen mit gerösteten Pyriten bei der Erzeugung der schwefligen Säure. Nach dem Zusatzpatent unterwirft man die basischen Phosphatschlacken vor der Behandlung mit Schwefeldioxyd einer oxydierenden Röstung, um die Löslichkeit des in gewissen Schlackenarten enthaltenen Eisens und Mangans herabzusetzen. (D. R. P. 256 303 und 258 709.)

Über Herstellung eines Düngemittels durch Aufschließung von Schlacken und Mineralphosphaten mit schwefliger Säure und nachfolgend mit Ammoniak siehe A. P. 1 067 224.

Zur Darstellung angereicherter Phosphatdünger behandelt man Rohphosphate, die 3 Mol. CaO auf 1 Mol. P₂O₅ enthalten, unter vermindertem Druck mit gesättigten, wässrigen Lösungen von Schwefeldioxyd und erhält so reines Dicalciumphosphat und aus den kalkreichen Laugen durch weiteres Kochen bis zur Entfernung des Schwefeldioxydes komplexe Verbindungen, die aus Calciumsulfid und Dicalciumphosphat bestehen. Diese letzteren Verbindungen behandelt man zwecks Gewinnung von Monocalciumphosphat mit im Überschuß zur Verfügung stehendem Chlorgas bei Gegenwart von Wasser und hat so eine Methode zur Herstellung von Superphosphat ohne Anwendung von Schwefelsäure. (D. R. P. 281 012.)

Zur Gewinnung von Superphosphaten behandelt man gemahlenes Phosphat entsprechend der Gleichung



gleichzeitig mit Chlor und Schwefeldioxyd. Als Nebenprodukt gewinnt man so zugleich neben dem Superphosphat Chlorwasserstoffsäure. (Q. Sestini, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 859.)

Zur Gewinnung von citronensäurelöslichen Erdalkali- und Tonerdesalzen der Metaphosphorsäure erhitzt man Erdalkali- oder Tonerdesalze der Orthophosphorsäure im Luftstrom oder bei Gegenwart eines Oxydationsmittels auf mindestens 2000°. (D. R. P. 240 875.)

Zur Gewinnung citronensäurelöslicher Phosphate schmilzt man die Rohphosphate bei mindestens 2000° unter Zufuhr von Luft oder einem Oxydationsmittel um so länger, als das Rohprodukt ärmer an Tricalciumphosphat und reicher an Eisen, Tonerde, Kieselsäure und kohlenstoffsaurem Kalk ist, jedenfalls so lange, bis eine abgekühlte, gepulverte, mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelte Probe Eiweiß zur Gerinnung bringt, also die Metaphosphorsäurereaktion gibt. Hochprozentige Südseephosphate geben schon nach 20 Minuten ein Produkt von 98—100% Citratlöslichkeit. (D. R. P. 270 329.)

62. Salzsäure- und elektrolytische Aufschließprozesse.

Ein Verfahren der Gewinnung von Calciumphosphat und Tonerde und die Enteisung der natürlichen Phosphorite durch Behandlung mit verdünnter 10grädiger Salzsäure ist in D. R. P. 6127 beschrieben.

Zur Aufarbeitung phosphorsäurehaltiger Schlacken behandelt man sie mit Salzsäure, fällt die Lösung nach Entfernung der Kieselsäure mit Kalk und schmilzt den Niederschlag mit Sulfat und Kohle, um schließlich das gebildete phosphorsaure Natron mit Wasser auszulaugen. (D. R. P. 13 544.) Vgl. D. R. P. 10 720.

Nach E. P. 488/1883 behandelt man das basische Schlackenpulver unter evtl. Zusatz von Puddelschlacken (falls jene nicht genügend Eisenoxyd enthalten, um mit der vorhandenen Phosphorsäure Phosphat zu bilden) mit Salzsäure, fällt aus der Lösung durch Kalk Ferriphosphat, zersetzt dieses durch Schwefelsäure, verarbeitet das Ferrisulfat auf Oleum und die schwefelsaure Phosphatlösung auf Superphosphat.

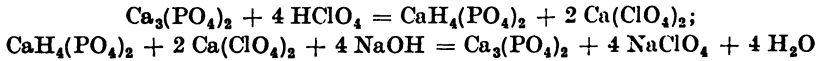
Zur Herstellung von Düngemitteln glüht man Tricalciumphosphat und Alkalialuminiumsilicat nach Zusatz von so viel Salzsäure, daß der vorhandene Kalk nicht völlig gelöst wird, oder nach Zusatz von so viel Schwefelsäure, daß der Kalk nicht völlig in Sulfat umgewandelt wird. Jedenfalls soll der Säurezusatz geringer sein als jener, der nötig wäre, die vorhandene Tonerde in Aluminiumchlorid überzuführen. (D. R. P. 291 495.)

Um minderwertige phosphorsäurehaltige mineralische Rohstoffe, z. B. eine 6,3% Phosphorsäure enthaltende Martinschlacke nutzbar zu machen, behandelt man sie z. B. in Säureabsorptionstürmen so lange mit verdünnter Salzsäure, bis etwas Phosphorsäure in Lösung zu gehen beginnt, und erhält so einen Rückstand, der nach wiederholter Laugung etwa 12,3% P₂O₅ enthält. Bei hohen Preisen der Phosphorsäure könnte dieses Verfahren besonders dann mit Erfolg ausgeführt werden, wenn man das Ausgangsmaterial vorher schlämmt, um grobkörnigere Anteile zu erhalten, die von vornherein phosphorsäurereicher sind. (Dafert und Miklauz, Österr. Landw. Versuchswes. 1918, 101.)

Ein Verfahren der gleichzeitigen Gewinnung von Chlor neben citratlöslichem Phosphat durch elektrolytische Zersetzung der Salzsäureaufschlußlaugung von Knochen oder Phosphatgestein ist in D. R. P. 178 024 beschrieben.

Zur Gewinnung von Phosphatdünger und Alkalicarbonaten elektrolysiert man Alkalichloridlösung, führt das entwickelte Chlor in Salzsäure über und verwendet diese zum Aufschließen von Phosphaten. Die erhaltene Lösung wird zur Ausfällung des künstlichen Düngemittels mit kohlen-saurem Kalk versetzt und die hierbei entstehende Kohlensäure zur Gewinnung von Alkalicarbonat in die durch die Elektrolyse erhaltene Alkalilauge eingeleitet. Der ganze Prozeß vollzieht sich ohne Verwendung von Brennmaterial in der Kälte. (D. R. P. 207 701.)

Zur Umwandlung von Apatit oder ähnlichen schwerlöslichen Mineralphosphaten, auch minderwertiger Naturprodukte, in leichtlösliches Phosphat elektrolysiert man das Material in einer wässrigen Lösung von Alkalichloraten oder -perchloraten mit oder ohne Diaphragma, wobei im Sinne der Gleichungen



an der Anode eine mit Kalk lösliche Verbindungen bildende Säure und an der Kathode ein basisches Hydrat gebildet wird. Das voluminös abgeschiedene Produkt enthält 45% Phosphorsäure und ist in 2proz. Citronensäure leicht löslich. (D. R. P. 146 060.) Eine Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Alkalichloratlösung mit Diaphragma elektrolysiert, das Mineralphosphat in einem besonderen Gefäß in der sauren Anodenlösung auflöst und nunmehr der sauren Lösung soviel der alkalischen Kathodenlösung zusetzt, als zur ausschließlichen Erzeugung von Bicalciumphosphat nötig ist. Das Filtrat des letzteren wird mit dem Rest der Kathodenlösung vereinigt; durch Einleiten von Kohlensäure wird der Elektrolyt dann regeneriert. (D. R. P. 157 150.)

63. Alkali- und Erdalkalichlorid-, Ton-, Kohleaufschließung.

In E. P. 12 718/1884 wurde vorgeschlagen, die mit Salzsäure vorbehandelten Phosphorimpulver mit so viel Calciumchloridlösung zu versetzen, daß auf jedes Äquivalent Phosphorsäure die dreifache Menge Calcium- oder Magnesiumchlorid entfallen, das Gemisch zu trocknen, zu glühen und die Salzsäure wiederzugewinnen.

Vgl. auch die Aufschließung von phosphor- und schwefelhaltigen Schlacken mit Verwendung von Magnesiumchlorid nach D. R. P. 27 106, ferner die Angaben von Frank in Chem. Ind. 1884, 247 und D. R. P. 25 020, 27 924, 25 258, 11 547 (Salzsäure und Kalirohsalz) usw.

Nach D. R. P. 35 533 glüht man die Phosphate mit Kalk oder kohlen-saurem Kalk unter evtl. Zusatz von Kaliendlaugen, aus denen dann beim Glühprozeß in Wechselwirkung mit dem Kalk kohlen-saure bzw. Alkalisalze gebildet werden.

Zur Überführung von Phosphaten in für Pflanzen leicht aufnehmbare Produkte unter gleichzeitiger Gewinnung von Chlor oder Salzsäure als Nebenprodukte erhitzt man das Gemenge von Phosphat mit Kiesel- oder Tonerde und Kochsalz im Luft- oder Wasserdampfstrom, die Chlor bzw. Salzsäure mit sich nehmen, und erhält im Rückstand lösliches Natriumphosphat, das durch Kaustifizieren mit Kalk in zweibasches Kalkphosphat übergeht, während gleichzeitig Ätznatron in Lösung bleibt. (D. R. P. 37 429.)

Zur Gewinnung von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid neben einem citronensäurelöslichen Phosphatdünger glüht man Tonerde-eisenphosphate im Gemisch mit Magnesium- und Calciumchlorid als solchen oder in Gestalt ihrer Verbindungen mit Alkalichloriden (Roh-carnallit), leitet die zunächst abgehenden Aluminiumchloriddämpfe in Kochsalzlösung, fängt die dann entwickelten Eisenchloriddämpfe getrennt auf und verarbeitet den Rückstand auf Dünger. (D. R. P. 192 591.) Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man die Tonerde-Eisenphosphate durch tonerde- und eisenhaltige Kaliumphosphate. (D. R. P. 198 587.)

Zur Umwandlung von citratunlöslichem Calciumphosphat in streubares, citratlösliches Phosphat, schließt man das Rohmaterial mit Calciumchlorid auf und führt das letztere durch Zusatz von Ätzkalk in reiner oder vermischter Form in Calciumoxychlorid über, wodurch der Nachteil der Anwesenheit von alkohollöslichem Chlor, wie es im Calciumchlorid vorhanden ist, vermieden wird. Gleichzeitig entsteht aus der klebrigen Phosphatmasse ein trockenes streubares Produkt. (D. R. P. 203 758.)

Zur Herstellung von assimilierbaren Kalkphosphaten führt man die kreidehaltigen, armen Phosphate mit geschmolzenem Calciumchlorid bei etwa 1000° unter Vermeidung chemischer Umsetzungen in eine amorphe Form über, die der Pflanze genehm ist, und extrahiert die erkalteten Massen zur Entfernung des Calciumchlorides mit Wasser. (D. R. P. 291 251.)

Zur Gewinnung citratlöslicher Thomasschlacke setzt man der Konvertermasse gleichzeitig mit dem Kalk 15% Kali und 25% Kieselsäure, ersteres in Form der Staßfurter Salze, letzteres als Sand zu. Es entsteht eine Verbindung von Phosphorsäure, Kieselsäure, Alkalien und alkalischen Erden, die im hohen Maße citratlöslich ist. Bei Gegenwart von viel Magnesia in der Schlacke, wie es bei dolomitischem Futter der Fall sein kann, empfiehlt es sich, die Sandmenge zu verringern. Bei genügend hoher Reaktionstemperatur geht die Aufschließung der Schlacke schon in etwa 15 Minuten vor sich. (D. R. P. 107 512 und 107 919.)

Zur Gewinnung von Phosphorsäure brikettiert man das mineralische Phosphat unter Zusatz von Kochsalz, Magnesium- oder Calciumchlorid mit Sand, Koks und Erdölrückständen und erhitzt die Formlinge in direkter Flamme auf 1300—1470°. Die fast vollständig entweichende

Phosphorsäure dient dann zur Herstellung von Phosphaten. Es lassen sich so auch eisenreiche, sonst nicht zur Superphosphatfabrikation geeignete Mineralien aufschließen. (W. Waggaman und Th. Turley, Zentr.-Bl. 1920, IV, 364.)

Zur Gewinnung von Phosphorsäure erhitzt man das phosphathaltige Material im Gemisch mit Ton und Koks im Luftgebläseofen, sammelt das übergehende Phosphorsäureanhydrid in Wasser und verarbeitet die Lösung auf konzentriertes Superphosphat oder Ammoniumphosphat. Statt Luft kann man auch Dampf in den Ofen blasen und erhält dann direkt Phosphorsäure. (F. P. 509 693.)

64. Alkalische und Kalkaufschließung.

Nach E. P. 747/1883¹ erhitzt man die Schlacken bis zur Bildung von Trinatriumphosphat zuerst offen und dann in geschlossenen Gefäßen mit Natronlauge oder Ammoniak, fällt aus der Lauge mit Luft und Kohlensäure, Kieselsäure, Tonerde, Eisen und Mangan aus und fällt im Filtrat die Phosphorsäure mit Kalkmilch.

Ein Verfahren der Aufschließung phosphorsäurehaltiger Schlacken und Mineralien nach evtl. Röstung der viel Kalk oder Kohlensäure enthaltenden Ausgangsstoffe mit starker Ätznatronlösung durch rasches Erhitzen in eisernen Pfannen ist in D. R. P. 28 739 beschrieben.

Zur Gewinnung von Alkaliphosphaten schließt man Mineralphosphate des Eisens und Mangans mit schmelzender Soda auf. (D. R. P. 330 840.)

Nach einem anderen Verfahren werden die rohen oder reduzierten Schlacken mit Ammoniak-salzen geglüht oder mit deren Lösung gekocht, worauf man im ersteren Fall die Schwermetalloxydul-Magnesium- und Calciumverbindungen durch Auslaugen entfernt, im letzteren Fall die Lösungen von den unlöslichen Phosphaten abgießt. (D. R. P. 32 956.) Ähnlich ist das Verfahren des D. R. P. 32 957, doch leitet man bei dieser Methode in die aus den Schlacken und Ammoniumsalzlösungen erhaltenen Laugen nach der Filtration das abdestillierte Ammoniak und zugleich Luft ein, um Tonerde, Eisenoxydul und Mangansuperoxyd, weiter Kohlensäure, um auch Kalk und Magnesia zu entfernen.

Beim Aufschließen von Phosphaten durch Ammoniumsalze bewirkt man einen Kreislauf des Prozesses in der Weise, daß man das freiwerdende Ammoniak mit den gleichfalls gebildeten Kalksalzen zum ursprünglichen Ammonsalz vereinigt. Man gewinnt daneben Calciumcarbonat, das man von der einzuengenden Ammonsalzlösung filtriert. (D. R. P. 228 549.)

Nach einem anderen Vorschlag soll man die Phosphate einfach mit Alkalien oder Alkalisulfat und Kohle glühen. (A. P. 345 625.)

Vgl. das Verfahren zur Herstellung eines citronensäurelöslichen Phosphat enthaltenden Düngemittels durch Schmelzen oder Erhitzen von unlöslichem Phosphat mit einer Alkalimetallverbindung nach A. P. 1 194 219.

Zur Aufarbeitung von Schlacken zwecks Gewinnung reinen Calciumphosphates verreibt man sie mit lauwarmer Alkalibicarbonatlösung, filtriert und versetzt das Filtrat für je 7 Tl. der in ihm enthaltenen Phosphorsäure mit 9 Tl. Kalk als Kalkbrei. Das gefällte Calciumphosphat wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Laugen können durch Behandlung mit Kohlensäure wieder auf Bicarbonat aufgearbeitet werden. Eisenhaltige Schlacken werden vorher mit einem Gemisch von Bicarbonat und Kohle geglüht. (D. R. P. 32 898.)

Zur Herstellung eines Düngemittels aus Phosphoriten oder Mineralphosphaten unterwirft man die in bekannter Weise evtl. unter Kalkzuschlag bis zur Tetrabasizität im Ofen niedergeschmolzenen Mineralphosphate im geschlossenen Dampfkessel während 2—4 Stunden unter einem Druck von 3—12 Atm. (je nach der Schlackenzusammensetzung) einem Dampfprozeß bis zum Zerfall des Minerals in ein trockenes Pulver. (D. R. P. 168 396.)

Das dem Superphosphat gleichwertige Tetraphosphat, das besonders in Italien fast ausschließlich fabriziert wird, gewinnt man in der Weise, daß man Phosphatgesteinpulver im Gemenge mit 6% Calcium-, Natrium- und Magnesiumcarbonat und etwas Natriumsulfat mehrere Stunden auf 600—800° erhitzt, das erhaltene Produkt hydratisiert und abkühlt. Es enthält dann 15—21% Phosphorsäure und besitzt dem Superphosphat gegenüber den Vorzug, frei von alkalischen und sauren Bestandteilen zu sein und die Verwendung von niedrigprozentigen Phosphaten zu ermöglichen. (Zentr.-Bl. 1919, II, 345.)

Zur Aufschließung mineralischer Phosphate glüht man sie mit 6% ihres Gewichtes Calciumcarbonat bei höchstens 600° und behandelt die geglühte Masse zur Gewinnung des direkt assimilierbaren Düngemittels mit Wasser. (D. R. P. 321 776.)

65. Kieselsäure-(Silicat-)aufschließung. Rhenania-, Wolterphosphat.

Über die ertragssteigernde Wirkung der Kieselsäure bei unzureichender Phosphorsäureernährung der Pflanzen berichten O. Lemmermann und H. Wiessmann in Zeitschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung A. 1922, 185—255. — Vgl. [57].

Zur Phosphataufschließung schmilzt man das Rohprodukt mit der zur Bindung vorhandener Basen hinreichenden Menge Kieselsäure oder Tonerde unter Zusatz eines Flußmittels und erhält so direkt assimilierbaren metaphosphorsäuren Kalk. Man kann diese Reaktion auch

mit der Zersetzung von Kochsalz vereinigen und erhält so Chlor bzw. Salzsäure und lösliches Alkaliphosphat, das mit Kalk in ausfallendes Kalkphosphat und gelöstes Ätzalkali übergeführt wird. (D. R. P. 37 429.)

Zum Aufschließen der Thomasschlacke mischt man sie nach D. R. P. 47 984 in flüssigem Zustande mit Kaliumsulfat oder besser noch, da das sich bildende Schwefelkalium flüchtig ist, mit Alkalicarbonat oder am besten mit 5—15% Wasserglas, dessen Wirksamkeit noch erhöht wird, wenn man ihm nach dem Zusatzpatent Stoffe wie Koks, Schwefelkies oder auch Schwefelnatrium zusetzt, die reduzierend auf das Eisenoxyd wirken, und deren Schwefelgehalt die Bildung einer flüssigen Schlacke mit dem Kalk bewirkt. Die während des Prozesses eintretende Verbrennungswärme befördert die Bildung der chemischen Verbindung. (D. R. P. 80 615 und 81 829.)

Zur Darstellung citratlöslicher Phosphate erhitzt man natürlichen Phosphorit oder Knochen mit 60% Erdalkali- und 30% Alkalisilicat auf Gelb- bis Weißglut, bzw. verschmilzt 250 Tl. (im großen Maßstab wesentlich mehr) Phosphorit mit 160 Tl. Glas und 275 Tl. Kreide. Das Alkalisilicat in Form von Glas befördert die Aufschließung des Mineralen mittels der Erdsilicate bei relativ niedriger Temperatur. (D. R. P. 101 205.)

Zur Herstellung leichtlöslicher Verbindungen der Phosphorsäure und Kieselsäure kühlt man ein geschmolzenes Gemenge von Phosphorit, künstlichen Silicatverbindungen und Kalk rasch, durch Einfließenlassen der Schmelze in kaltes Wasser, ab und erzielt so, da der Übergang der gebildeten leichtlöslichen Verbindungen in schwerlösliche verhindert wird, weitgehende Citratlöslichkeit der vorhandenen Phosphorsäure. (D. R. P. 170 353.)

Zur gleichzeitigen Herstellung von Kieselfluornatrium und einem Düngemittel setzt man den Rohmaterialien der Superphosphatfabrikation fluor- und siliciumhaltige Materialien zu (Kalifeldspat) und erhält beim Aufschließen das wertvolle Kaliumsuperphosphat und fluorsiliciumreiches Gas, das abgeleitet und in Kieselfluornatrium übergeführt wird. (D. R. P. 188 651.)

Zur Herstellung leicht löslicher Verbindungen von Phosphorsäure und Kieselsäure verschmilzt man 100 Tl. Rohphosphat (Lahn) mit 45 Tl. eines Silicates, das aus einem Äquivalent Alkalisilicat und 2 Äquivalenten Calciumsilicat besteht, und zerstäubt die feurig-flüssige Schmelze in einem Dampfstrom. Man erhält ein Produkt von fast 100% Citratlöslichkeit. Man kann nach diesem Verfahren auch in armen und unreinen Rohphosphaten den erforderlichen Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure erhalten, da die erforderlichen Silicatzusätze verringert werden können, wodurch wieder die Phosphorsäureverbindungen, nicht wie bei Anwendung der bekannten Wasser- oder Metallkühlung, nur bei größeren Silicatzusätzen, völlig citratlöslich werden. (D. R. P. 258 790.)

Ein alkalihaltiges Düngemittel wird nach A. P. 1 114 405 wie folgt hergestellt: Feldspat oder anderes kalihaltiges Gestein wird mit feingemahltem Phosphat (Apatit) ohne Zusatz eines Reduktionsmittels auf etwa 1000° erhitzt. Die gemahlene Schmelze wird sodann mit Wasser aufgeschlämmt und durch Einblasen von schwefliger Säure oder durch Zusatz anderer Säuren aufgelöst. Die löslichen Alkaliphosphate können durch Eindampfen gewonnen werden.

Über Herstellung von Phosphorsäure und Phosphorverbindungen durch besondere Schmelzart aus Phosphatgestein und kieseliger Masse siehe A. P. 1 359 211.

Derartige aus belgischen Phonolithen, Kreidephosphaten und Zement bei Weißglut erbrannte Produkte kommen als Mehl mit einem Gehalt von 12—13% Phosphorsäure, 3—4% Kali und 20—30% basischen Kalk als Rhenaniaphosphate in den Handel. Von der Phosphorsäure sollen mindestens 75% citratlöslich, 50% wasserlöslich sein. Im Gegensatz zu diesen Produkten konnten sich die durch Bisulfat-(Calciumcarbonat-, Sand-, Kohle-)aufschließung um das Ende des vorigen Jahrhunderts in den Handel gebrachten sog. Wolter-Phosphatmehle mit einem Gehalt von 6—17% citratlöslicher Phosphorsäure, 2—24% Kali und 50% Kalk (nach Chem. Ind. 1901, 213: 16,25% Gesamt-Phosphorsäureanhydrid, 15,8% citratlöslichem Phosphorsäureanhydrid, 25,77% Kalk und 28,36% Kieselsäure) trotz der gut ausgefallenen Vegetationsversuche nicht behaupten.

Zur Herstellung citratlöslicher Phosphate verschmilzt man tonerdefreie, phosphathaltige Rohmaterialien mit so viel Kalk und Kieselsäure, daß die Verbindung $5 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ entsteht. Nach Ausführungsformen des Verfahrens setzt man dem Phosphatgemisch zur Erniedrigung des Schmelzpunktes eine Kalk-Tonerde-Kieselsäureverbindung zu, in der die Tonerde völlig gesättigt ist, ferner, wenn tonerdehaltige Phosphate vorliegen, so viel Kieselsäure und Kalk, daß nach Absättigung der Tonerde für 1 Mol. P_2O_5 mindestens 5 Mol. CaO und 1 Mol. SiO_2 zur Verfügung stehen. Man läßt zur Unterstützung des Auskrystallisierens die Schmelze langsam abkühlen. (D. R. P. 282 461.)

Zur Gewinnung von Phosphorsäure aus natürlichem Phosphat schmilzt man 2 Tl. des Phosphatgesteines mit 1 Tl. Sand im elektrischen Ofen vom Bogenwiderstandtyp, sticht die Schlacke von unten ab, fängt die Phosphorsäuredämpfe in geeigneter Weise auf und bereitet so phosphorsauren Kalk oder phosphorsaure Alkalien. Der Sand kann auch durch Feldspat oder zum Teil durch Ton ersetzt werden, doch sind größere Sandmengen zu vermeiden, da dann erhebliche Mengen Kieselsäure mit verdampft würden. (A. P. 1 076 499.)

Oder: Man mischt feingemahltes Phosphat mit soviel feingemahlener Kieselsäure (Sand), als zur Bildung der Monosalze der Kieselsäure erforderlich sind, und erhitzt die Mischung in feinemehliger Zustände oder zu Briketts geformt auf 720—1100°. Das Produkt ist ein Düngemittel, dessen Phosphorsäure citratlöslich ist. (A. P. 1 120 917.)

Über die Aufarbeitung von Phosphatgut im Gemisch mit kieselsäurehaltigem Material im elektrischen Ofen zur Gewinnung des Phosphors siehe A. P. 1 373 471.

Zur Herstellung von Phosphorsäure verschmilzt man Rohphosphat, Koks, Sand und Eisen bis zur Bildung von Phosphoreisen, und einer abzuziehenden, den Sand und das Calcium enthaltenden Schlacke im elektrischen Ofen und fängt den nicht gebundenen, an der Luft oxydierten Phosphor in einer Niederschlagsvorrichtung auf. Die 90–95proz. Phosphorsäure kann durch Umkrystallisieren oder Behandeln mit Säuren sehr rein erhalten werden. (Ref. in Chem.-Ztg. Rep. 1922, 324.)

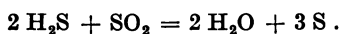
Schwefel(-verbindungen).

66. Allgemeines über Schwefel, seine Gewinnung und Reinigung.

Deutschl. Schwefel $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 297 720; A.: 26 533 dz.

Der Schwefel ist wie der Phosphor ein lebenswichtiges Element der Organismen, er bildet in der Menge von 0,3–2,4% einen integrierenden Bestandteil des Eiweißmoleküles. Seine katalytische oder Reizwirkung bei der Vermehrung des Pflanzenwachstums scheint erwiesen, ebenso wie die günstige Beeinflussung der Bodenbakterien durch Schwefelgaben. Pflanzennährstoffe sind der Schwefel und seine Verbindungen nicht, doch bestehen so viele Wechselbeziehungen zwischen ihm und den in den folgenden Abschnitten zu besprechenden anderen Elementen (Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) und den sie verarbeitenden Industrien (Cyanide, Rhodanide, Sprengstoffe usw.), daß er als Übergang zwischen Phosphor und den permanenten Gasen zuerst zur Abhandlung gelangen soll.

Der Schwefel, S, mit dem Atomgewicht 32,07 findet sich krystallinisch in vulkanischen Gegenden, namentlich auf Sicilien, Island, in Japan und Nordamerika, besonders in Texas als Oxydations- oder Umsetzungsprodukt des Schwefelwasserstoffes und des Luftsauerstoffes bzw. mit Schwefeldioxyd im Sinne der Gleichung



In gebundenem Zustande bildet er als Schwefelwasserstoff den Bestandteil heilkräftiger Quellen, als Sulfid die Kiese, Glanze und Blenden (Bd. I [12]), als Sulfat den Gips; große Mengen schwefelsaurer Salze sind auch im Meere enthalten. Man gewinnt den natürlich vorkommenden Schwefel in primitivster Weise durch Ausschmelzen aus dem Gestein mit Verwendung von Schwefel als Heizmaterial (Sicilien). Wo Kohlen zur Verfügung stehen, arbeitet man mit überhitztem Wasser (Luisiana).

Über die Gewinnung des Schwefels nach dem Verfahren von **Frasch** des Ausschmelzens der im Gestein ruhenden Schwefelmassen und des folgenden Hinaufdrückens des geschmolzenen Schwefels sprach **P. Askenasy** auf der **Vers. d. Ver. d. Chem., Hamburg 1922**.

Tour de Breull verwendete zum Ausschmelzen des Schwefels aus den Erzen 66proz. Calciumchloridlösung vom Siedepunkt etwa 120° und erhielt so ein sehr reines, kaum erdige Bestandteile enthaltendes Produkt, frei von schwefliger Säure, in einer Ausbeute von etwa 98%, bezogen auf den Gehalt der Erze. (**Jahr.-Ber. d. chem. Techn. 1881, 158.**)

Zur Gewinnung von Schwefel röstet man Schwefelerze mit zur Reduktion des Erzes zum Metall unzureichenden Koksmengen im Schachtofen und bläst von der Sohle aus Luft ein, so daß die Schwefeldämpfe oben abdestillieren. (**E. P. 152 887/1919.**)

Zur Schwefelabscheidung bringt man das natürlich gewonnene Gemisch von Gangart, Schwefel und Wasser in ein Bad von geschmolzenem Schwefel und behandelt unter Druck, so daß sich Gangart und Wasser abscheiden. (**A. P. 1 408 467.**)

Eine Schmelzvorrichtung für Schwefel und eine Anlage zur Bildung großer Schwefelmassen aus dem geschmolzenen Produkt ist in **A. P. 1 421 416** und **1 419 911** beschrieben.

Unter Ölzusatz gebohrten Schwefel erhitzt man nach **A. P. 1 374 897–898**, um das Öl zu verkohlen, auf 400–430° und kühlt die Schwefelmasse dann, ohne sie erstarren zu lassen, ab, so daß die Kohle sich absetzen kann.

Zur Verdichtung von Schwefeldämpfen bringt man flüssigen, mittels einer heißen Salzlösung konstant auf Schmelztemperatur erhaltenen Schwefel in Gegenwart der zu verdichtenden Schwefeldämpfe durch kräftiges Peitschen und Schlagen in feine Verteilung. (**D. R. P. 168 870.**)

Große Mengen reinen Schwefels werden, wie aus den folgenden Kapiteln zu ersehen ist, als Nebenprodukt von Industrien (Leuchtgas, Leblanc-Sodaprozeß) gewonnen. Eine Zusammenstellung in- und ausländischer Patente über die während des Krieges patentierten Neuerungen auf dem Gebiete der Schwefelfabrikation von **O. Kausch** findet sich in **Chem. Apparatur 1919, 33 u. 43.**

Zur Reinigung wird der Rohschwefel destilliert. Arbeitet man langsam, so kondensiert sich der Dampf in Form sehr kleiner Krystalle (Schwefelblumen oder -blüte), beim schnellen Destillieren schmilzt er und kommt dann gegossen meist in Stangenform in den Handel.

Die Bezeichnung Schwefelblüte sollte nur auf Handelsprodukte angewendet werden, die im Augenblick der Fabrikation mindestens 33% in CS₂ unlöslichen Schwefel enthalten, während subli-

mierter Schwefel allen anderen Sublimationsprodukten zukäme, mit Ausnahme jener, die nachträglich infolge der Wärme der Vorlagen wieder zusammengeschmolzen sind.

Zur Auskleidung von Schwefeldestillationsretorten verwendet man eine gegen siedenden Schwefel widerstandsfähige Eisen und Aluminium enthaltende Masse. (A. P. 1 398 960.)

Zur Entteerung rohen Schwefels behandelt man das teerhaltige Produkt mit schwachen wässrigen Alkalilösungen und wäscht mit Wasser nach. (D. R. P. 305 418.)

Zur Reinigung des Rohschwefels löst oder schmilzt man ihn und filtriert die Schmelze bzw. Lösung durch gesiebte und zur Vertreibung des Wassers und der Kohlensäure vorerhitzte Mineralien wie Bauxit oder Magnesit. Das durch Dampf oder ein Lösungsmittel vom Schwefel befreite erschöpfte Filtermaterial läßt sich durch Glühen leicht regenerieren. Arbeitet man mit gelöstem Schwefel (z. B. mit Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel), so kann man die Lösung vorher durch Behandlung mit Schwefelsäure und folgend mit geringen Wassermengen von beigemischten Teerstoffen befreien. Man verrührt die Lösung z. B. mit 1—2 Vol.-% Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,8, verdünnt dann mit 5—10 Vol.-% Wasser, zieht die wasserhaltige Schwefel-lösung durch Tonerde oder Bauxit und verdunstet den Schwefelkohlenstoff. (D. R. P. 331 038.)

Bis 1903 hatte Italien nahezu das Monopol auf Schwefelausfuhr, es exportierte 1900 95% der Welterzeugung (8 Mill. t jährlich) an Rohschwefel. Von da an traten die Vereinigten Staaten ebenfalls als Schwefelproduzenten auf, so daß Italiens Anteil 1909 nur noch etwa 50% der Welterzeugung betrug.

67. Kolloidaler und feinverteilter Schwefel (Selen).

Der Schwefel existiert in 6 verschiedenen Modifikationen, von denen nur der kolloidale Schwefel technisches Interesse besitzt.

Zur Gewinnung von Schwefel oder Selen in fester und haltbarer kolloidaler Form enthaltenen Präparaten löst man z. B. 1 Tl. Albumin in der Lösung von 10 Tl. Schwefelnatrium in 2000 Tl. Wasser, leitet bis zur völligen Zersetzung des Schwefelnatriums Schwefeldioxyd ein, löst den aus-
 verschiedenen filtrierten und gewaschenen Niederschlag in Wasser und etwas Alkali, dialysiert evtl., dunstet die Lösung ein und erhält ein weißgraues haltbares amorphes Produkt, das sich in Wasser milchig, im durchfallenden Licht mit bläulichem Schein löst. (D. R. P. 164 664.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Lösungen, die man feinverteilt in eine über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzte Flüssigkeit, in der weder der Schwefel noch das Lösungsmittel löslich ist, in dem Maße einbringt, daß eine Ansammlung größerer Mengen unverdampften Lösungsmittels in der Heizflüssigkeit nicht stattfindet, ist in D. R. P. 182 820 beschrieben.

Zur Herstellung von feinverteiltem Schwefel verschmilzt man gleiche Teile Naphthalin und Schwefel bei 85—90° und vertreibt aus diesem Naphthalinschwefel das Naphthalin durch Liegenlassen an der Luft oder mäßiges Erwärmen in einem Gasstrom oder entfernt es mit einem Lösungsmittel. Der so gewonnene Schwefel ist seiner Form wegen zu allen chemischen Prozessen besser geeignet als Schwefelblüte. (D. R. P. 192 815.)

Zur Herstellung von Schwefel in kolloidaler fester und haltbarer Form löst man ihn in Alkohol, Aceton, Methylalkohol oder in solchen Lösungsmitteln, die durch Zersetzung mit Säuren oder Wasser Schwefel liefern, und bringt ihn dann bei Gegenwart von Eiweißkörpern zur Abscheidung. (D. R. P. 201 371.)

Über Herstellung von kolloidalem Schwefel durch Eintragen von Gelatinestücken in eine Ammoniumpolysulfid- oder wässrige Schwefelwasserstofflösung berichtet A. Himmelbauer in Z. f. Kolloide 1909, 307.

Zur Herstellung haltbarer Aufschwemmungen bzw. kolloidaler Lösungen von Schwefel oder nach dem Zusatzpatent auch Selen (Bd. I [385]) versetzt man eine Lösung von Thiosulfat in Glycerin evtl. unter Beigabe von Verdickungsmitteln mit Säuren bzw. bringt Schwefel- oder Selenwasserstoff und schweflige bzw. selenige Säure auf einem anderen nassen Wege in Glycerinlösung zur Wechselwirkung. Die in ersterem Falle gleichzeitig entstehenden Salze oder die schweflige Säure können durch Dialyse beseitigt werden. (D. R. P. 216 824 und 216 825.)

Zur Darstellung von Schwefel in kolloidaler und beständiger Form enthaltenden Präparaten leitet man schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in die Lösung von Glutin ein, fällt sie mit Eiswasser, trocknet den erhaltenen Niederschlag und erhält so aus hochkonzentrierten, dickflüssigen Lösungen des durch Aufspaltung von Glutin mit organischen Säuren erhaltenen Schmelzkolloides in organisch-saurer Lösung, ohne dialysieren zu müssen und ohne jegliche Erwärmung, nach Unterbrechung der Reaktion, wenn die gewünschte Konzentration erreicht ist, in der Durchsicht gelbe, in der Aufsicht blaue, kolloidale Schwefellösungen, die in der Heilkunde, besonders in der Kosmetik, Verwendung finden sollen. Aus diesen Lösungen kann man den kolloidalen Schwefel auch in fester Form abscheiden. (D. R. P. 245 621.)

Zur Bereitung feinstverteilter Schwefellösungen fällt man Thiosulfat oder Alkalisulfidlösungen mit Bisulfat im Überschuß. Der Schwefel bleibt bei dieser Fällungsart länger in Suspension bzw. dispers als beim Fällen mit Salzsäure. (D. R. P. 302 039.)

68. Schwefelgewinnung und Schwefelwasserstoffabscheidung aus Gasen mit Eisen- und Kupferverbindungen.

Die Technologie des Leuchtgases konnte im vorliegenden Werke nicht aufgenommen werden (s. Vorwort Bd. I und die Spezialliteratur). Eine zusammenfassende Arbeit über das heutige Leuchtgas und seine Herstellung veröffentlicht W. Bertelsmann in *Chem.-Ztg.* 1921, 213. — S. a. [135], [191], [197] und die nunmehr folgenden Kapitel.

Das rohe Steinkohlenleuchtgas enthält zwischen 0,5 und 2 Vol.-% Schwefelwasserstoff, den man ihm nach den heute meist verwendeten Verfahren mit hydratisiertem Eisenoxyd entzieht, wobei als wichtige Voraussetzung gilt, daß das Gas möglichst frei von Teer und Öldämpfen in die Reinigungsmasse eintritt. Nach einem besonderen Verfahren wendet man das Eisenoxyd in wässriger Suspension an und erhält so auch das ausgefällte Eisensulfid schwebend, das dann durch Luft wieder oxydiert wird. Andere Methoden bedienen sich 25 proz. Pottaschelösungen, oder man reinigt das Gas unter Ausnutzung der Reaktion zwischen dem ebenfalls in Gase vorhandenen Ammoniak mit Schwefelwasserstoff bzw. unter Verwendung von Schwefeldioxyd oder auf anderem Wege. Die meisten der vorgeschlagenen Methoden, wie sie in den folgenden Kapiteln aufgeführt sind, haben kaum mehr als historisches oder theoretisches Interesse, sind jedoch reich an Anregungen und wurden darum recht ausführlich behandelt.

Über die Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff durch Überleiten des Gases über Eisenoxyd, das zur Verbesserung der Massenverteilung mit indifferenten Stoffen, wie Tonerde, Magnesia, Kalk, Barit, Schwermetalloxyd, gemischt wird, siehe D. R. P. 28 758.

Zur Schwefelgewinnung behandelt man Schwefelwasserstoff mit der saueren Lösung von Eisensulfat oder Eisensesquichlorid, filtriert den abgeschiedenen Schwefel und regeneriert das reduzierte Eisensalz durch Oxydation z. B. mit Salpetersäure. (E. P. 181 019.)

Über Entfernung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyan und deren Verbindungen aus Koksofen- oder ähnlichen Gasen mit einer entgegenströmenden Lösung von neutralem Ferrosulfat siehe D. R. P. 323 306.

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Gasen leitet man diese über eine natürliche oder künstliche Eisenoxydhydratmasse, die man erhält, wenn man Eisenoxydhydrat erhitzt, bis nach der gelben die letzte rote Eisenoxydhydratmodifikation entstanden ist. Diese Reinigungsmasse wird durch Behandlung mit Luft bis zur Bildung von Schwefeldioxyd bzw. Schwefeltrioxyd wieder aufgerichtet, wobei Sorge getragen werden muß, daß die bei dieser Regeneration eintretende Reaktionswärme nicht bis zum Totbrennen des Eisenoxydhydrates führt. Als Ausgangsstoff für die Eisenoxydmasse verwendet man Raseneisenerz, das zur Entfernung der in ihm enthaltenen torfartigen Masse geglüht wird, wobei man unten das Eisenoxydhydrat stetig abzieht und oben kontinuierlich Eisenerz zuführt. Während des Durchleitens der Gase wird die Masse im Zustande der Überhitzung gehalten, um das gebildete Wasser, das ihre chemische Natur verändern könnte, fortzuschaffen. (D. R. P. 235 870.) Das Zusatzpatent behandelt eine Abänderung, der zufolge man die Regenerationsluft zur Verminderung ihres Sauerstoffgehaltes und darum zur Verlangsamung der Oxydation des Schwefelwasserstoffes mit indifferenten Gasen verdünnt, um das Totbrennen der Masse zu verhindern. (D. R. P. 239 678.)

Um bei der Entfernung von Schwefel aus Gasen durch Waschen mit einer Metallverbindungs- lösung und bei der folgenden Wiederbelebung der Masse durch einen Luftstrom, den dann auf- tretenden Schwefelverlust zu vermeiden, bringt man den Sauerstoffgehalt des zirkulierenden Luftstromes durch Zusatz frischer Luft auf etwa 8%. (E. P. 162 554.)

Zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter Wiedergewinnung der Reinigungsmassen leitet man das Gas durch alkalische Lösungen oder Suspensionen von Eisenhydroxyden oder -carbonaten und oxydiert die Eisenverbindungen durch Einleiten von Luft direkt in die Lösung. Man läßt dann das schwefelwasserstoffhaltige Gas so lange einwirken, daß ein großer Teil der Eisenverbindung unreduziert bleibt. (D. R. P. 334 524—525.)

Zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen verwendet man Alkalilösungen, in denen Eisenhydroxyd aufgeschlämmt wird zu dem Zwecke, um während der Absorption das Alkali aus dem gebildeten Sulfide selbsttätig zu regenerieren. Nach dem Zusatzpatent erwärmt man diese Waschflüssigkeit (die Aufschlämmung von Eisenhydroxyd in Ammoniak) auf 40—50°, so daß entsprechend der Ammoniakdampfspannung stets soviel Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist, als der zu absorbierenden Menge Schwefelwasserstoff entspricht. (D. R. P. 262 979 und 263 593.)

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Leuchtgas wäscht man es mit alkalischer Eisenoxysalzlösung, die unter Zusatz von Weinsäure oder Zucker bereitet wird. Es findet dann Ausfällung von Eisensulfid statt, das sich unter Schwefelausscheidung an der Luft oxydiert, während Eisenoxydhydrat in der Waschflüssigkeit gelöst bleibt. (D. R. P. 170 134.)

Zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Leuchtgas leitet man dieses durch eine sauer reagierende Lösung von neutralen oder basischen milchsäuren Eisenoxysalzen und regeneriert diese Lösungen durch Behandlung mit Sauerstoff, insbesondere Luft, auch unter Druck, zweckmäßig unter Erwärmung. Es wird so der Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydiert, und die Reaktion verläuft rascher wie bei der Verwendung anorganischer Säuren. Die Milchsäure kann, wenn auch mit geringerem Erfolg, durch Citronen-, Wein- oder Oxalsäure ersetzt werden. (D. R. P. 181 063.)

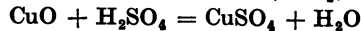
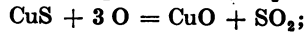
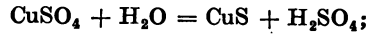
Zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen führt man diese zunächst in Aufschlammungen von Eisensauerstoffverbindungen in Wasser oder neutralen Salzlösungen und zur völligen Entschwefelung in Lösungen oder alkalische Aufschlammungen von Eisenoxyden. Die Wiederbelebung der ersten schwefelreichen Lauge kann durch Einleiten von Luft bewirkt werden. Man verwendet zweckmäßig nach einer Abänderung des Verfahrens Waschlaugen, die z. B. eine für die Auflösung des Eisens unzureichende Menge Oxalsäure oder Weinstein enthalten. (D. R. P. 302 555 und 303 292.)

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Gas bedient man sich nach D. R. P. 331 822 einer Waschlauge, die im Kubikmeter 200 kg Pottasche, 90 kg 40 proz. Eisenchloridlösung, 20 kg Weinstein und 10 kg Oxalsäure enthält. Die alkalische Eisenoxydlösung kann durch Luft oder Sauerstoff wieder regeneriert werden.

Nach D. R. P. 299 163 wäscht man das Gas zur Schwefelwasserstoffbeseitigung mit einer Waschlauge, die im Kubikmeter 300 kg Pottasche, 90 kg Oxalsäure und 135 kg 40 proz. Eisenchloridlösung enthält. Die Wiederbelebung der Waschlauge erfolgt durch Einleitung von Luft und zugleich von Kohlensäure dann, wenn kohlenstofffreie oder -arme Gase behandelt werden.

Zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen leitet man sie durch eine wässrige Lösung von Kupfersulfat, setzt der Lösung des erhaltenen Kupfersulfides eine Ferriverbindung zu und leitet Luft durch die Lauge bei einer Temperatur, bei der noch kein Schwefel ausgeschieden wird. In einer geeigneten Vorrichtung werden Absorption und Oxydation in ununterbrochenem Arbeitsgange vollzogen. (D. R. P. 286 374.)

Bei Abscheidung des Schwefels (getrennt vom Cyan) aus Leuchtgas mittels Kupfersalzlösungen löst man das durch scharfes Rösten des erhaltenen Schwefelkupfers neben schwefeliger Säure gewonnene Kupferoxyd in der verdünnten Säure, die als Filtrat von dem Schwefelkupfer erhalten wird, und erzeugt so wieder Kupfersulfatlösung, die in den nach den Umsetzungsgleichungen

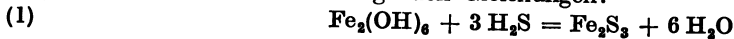


vor sich gehenden Kreisprozeß zurückgeführt wird. Zur Gewinnung des Schwefeldioxyds genügt daher einzig und allein der Luftsauerstoff. (D. R. P. 306 988.)

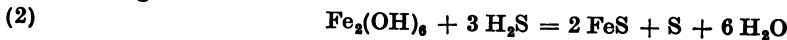
Nach D. R. P. 326 159 leitet man die schwefelwasserstoffhaltigen Gase zusammen mit Luft über eine feste Kontaktmasse, die mit einer Lösung von Ammoniak, Alkalien oder alkalischen Erden berieselt wird. Der Sauerstoffgehalt der Luft ist so zu bemessen, daß sich kein freier Schwefel abscheidet, sondern die Reaktion nur bis zur Bildung von Alkalipolysulfiden vorschreitet.

69. Gasreinigungsmasse (Gaswasserentschwefelung).

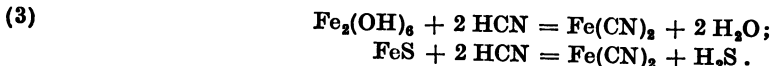
Die alte Lamingsche Masse wurde aus Sägemehl, Eisenvitriol und Kalkhydrat, aus denen an der Luft Eisenhydroxyd und Gips entstehen, bereitet. Ersteres hält Schwefelwasserstoff und Schwefelammon zurück, der Gips bindet Ammoniumcarbonat, das Kalkhydrat Kohlensäure und Cyanverbindungen. Die Masse kann wiederholt durch Behandlung mit Luft wiederbelebt werden, nach einiger Zeit sättigt sie sich jedoch derart mit Salzen, daß sie erneuert werden muß. Die verbrauchte Masse liefert bei der Aufarbeitung Schwefel-, Ammoniak-, Cyanverbindungen usw. Da bald erkannt wurde, daß einzig und allein das Eisenhydroxyd der wirksame Bestandteil der Masse ist, arbeitet man heute unter Fortlassung des Kalkes allein mit Eisenoxyd (Raseneisenerz) oder Bauzitrückständen, die ebenfalls 50—80% Eisenoxyd enthalten. Diese Gasreinigungsmassen reagieren dann im Sinne der folgenden Gleichungen:



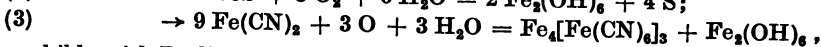
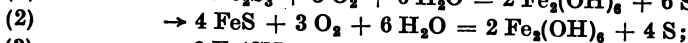
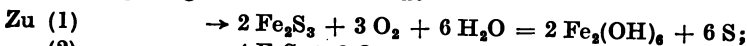
oder bei Gegenwart von Basen:



und wenn Cyanwasserstoff vorhanden ist:



Zur Wiederbelebung der schwarzen Masse breitet man sie an der Luft aus, wobei unter bedeutender Wärmesteigerung Schwefel frei wird:



d. h. es bildet sich Berlinerblau und zugleich um so mehr Rhodansalz, je mehr Luft das Gas enthielt.

Zur Herstellung einer Gasreinigungsmasse trinkt man Eisenoxydhydrat bis zu einem Gehalt von 2% Alkali mit einer Sodalösung und fällt die Masse durch Zusatz der äquivalenten Menge Magnesiumchlorid, so daß ein voluminöser Niederschlag von kohlenstoffsaurem Magnesium entsteht und die Masse nach dem Trocknen außerordentlich leichte, poröse Beschaffenheit zeigt. (D. R. P. 39 497.)

Zur Gewinnung haltbarer alkalischer Eisenoxydlösungen, die sich für Zwecke der Gasreinigung eignen, setzt man den Gemischen von alkalischer Eisenoxydlösung mit Zellpech oder Weinsäure oder Oxalsäure 0,2% Phenol, Kresol oder Rohöer als desinfizierendes Mittel zu, das die Bakterien vernichtet, die jene organischen Substanzen zerstören. (D. R. P. 333 755.)

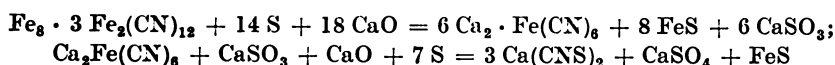
Nach E. P. 2662/1878 soll man die Lamingsche Masse auch durch Sägemehl ersetzen können, das mit konzentrierter Chlorzinklösung durchtränkt ist.

Eine Gasreinigungsmasse besteht ferner aus einer Mischung des bei der elektromagnetischen Aufbereitung als Nebenprodukt gewonnenen Magneteisens und Zinkoxyds mit dem beim Verzinken als Abfallprodukt entstehenden Eisenchlorür. (D. R. P. 78 898.)

Als teilweiser Ersatz der Gasreinigungsmasse eignet sich die aus Bauxit hergestellte sog. Luxsche Masse, die zu 25% dem Rasenerz zugesetzt, den Wegfall der Sägespäne ermöglicht und insofern die Eigenschaften des Rasenerzes ergänzt, als die Luxmasse anfangs sehr intensiv wirkt und mit der Zeit in der Aufnahmefähigkeit nachläßt, während sich die alte Rasenerzreinigungsmasse umgekehrt verhält. Es empfiehlt sich, das Gemisch zur Verhütung von lokalen Entzündungen mäßig zu befeuchten. (L. J. Ternyeden bzw. J. Becker, J. f. Gasbel. 1908, 490 u. 492.)

Weitere Angaben über die Vorteile der Luxschen Reinigungsmasse macht F. Lux in J. f. Gasbel. 1908, 858.

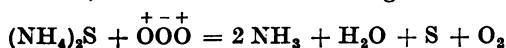
Nach D. R. P. 28 137 erhitzt man die gebrauchte Masse mit Kalk und Wasser auf 100° und erhält so aus dem in ihr enthaltenen Berlinerblau



in glatter Reaktion Rhodanverbindungen. Das Verfahren eignet sich jedoch nur für Fabriken, die die Masse auf Ferrocyanverbindungen verarbeiten, da nur sie das im Rückstand verbleibende unzersetzte Blau wieder anderweitig verwerten können. (V. Hölbling, Wiener technolog. Gew.-Mus. 1896, 245.)

Zur gleichzeitigen Verarbeitung gebrauchter Gasreinigungsmasse und des Gaswassers behandelt man erstere mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht Wasser und dem halben bis einfachen Gewicht Schwefelsäure, gießt die dunkelrote Flüssigkeit nach 1—2 Tagen ab, löst in ihr 10% des zur Reinigung des Gases dienenden Eisenockers und fällt mit dieser basischen Eisenoxydsalzlösung die 50—60fache Menge des Ammoniakwassers. Der Niederschlag wird von den in ihm enthaltenen 30% Schwefel z. B. durch Extraktion befreit und kann dann wieder dem zur Herstellung der Gasreinigungsmasse dienenden Eisenocker zugesetzt werden. Bei der Destillation des entschwefelten Ammoniakwassers erhält man den größten Teil des Ammoniumcarbonates, während der Rest bei wiederholter Benützung der Flüssigkeit in den Gaswäschern angereichert und dann auf Ammoniumsulfat und Rhodanammon aufgearbeitet wird. (Wolfrum, Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 127.)

Zur Entschwefelung des bei der Leuchtgasreinigung benutzten Ammoniakwassers behandelt man es mit ozonisierter Luft, wobei nach der Gleichung



Schwefelabscheidung stattfindet. Nach der Filtration geht das Ammoniakwasser in den Betrieb zurück. (D. R. P. 170 409.)

70. Schwefelgewinnung aus Gasreinigungsmasse.

Ein älteres Verfahren der Schwefelgewinnung aus gebrauchter Gasreinigungsmasse durch Erhitzen mit Sodarückständen und den sog. gelben Laugen des Mondschen Verfahrens ist in E. P. 497/1885 beschrieben.

Nach A. P. 1 404 199 entzieht man gebrauchter Gasreinigungsmasse den Schwefel durch Benzol.

Zur Entschwefelung der Leuchtgasreinigungsmasse wurde auch das technische Bichlorbenzol empfohlen, das bei Zimmertemperatur 3,5%, bei 100° jedoch bis zu 50% Schwefel löst. Die Reinigungsmasse verliert, wenn die Extraktionstemperatur von 100° nicht überschritten wird, nichts von ihrer Aufnahmefähigkeit für Blausäure und Rhodanwasserstoff und dementsprechend wird auch der Blaugehalt der Masse nicht verringert. (J. f. Gasbel. 1909, 197.)

Nach (D. R. P. 388 828) werden die gebrauchten Kontaktmassen mit Wasserdampf über 100°C unter der Destillationstemperatur des Schwefels behandelt. Hierauf extrahiert man mit Schwefelkohlenstoff und erhält Schwefel von großer Reinheit.

Über die Gewinnung von Schwefel aus verbrauchter Gasreinigungsmasse durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff oder Trichloräthylen siehe V. Schön, Z. Ver. Gas- u. Wasserfachm. 56, 214 u. 226.)

Zur Extraktion des Schwefels aus der Gasreinigungsmasse verwendet man Leichtöl vom Siedepunkt 150—190° in der Wärme und läßt den Schwefel aus dem erhaltenen Öl auskristallisieren. Der Rückstand der Extraktion wird wie üblich mit durchgeblasener Luft getrocknet und mit Kalk und Schwefel unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luft- oder Dampfstromes trocken destilliert, wobei man das Ammoniak in Säure auffängt, die organische Substanz in der

Masse verbrennt und diese selbst in ein regeneriertes Produkt von größerer Reinigungskraft verwandelt als sie die ursprüngliche Masse besaß. (F. P. 454 990.)

Zur Schwefelgewinnung aus teerigen Stoffen, besonders Gasreinigungsmasse, erhitzt man sie bei einer den Schmelzpunkt des Schwefels übersteigenden Temperatur, nachdem man zuerst mit kalter verdünnter Säure die Metalloxyde und anderen anorganischen Bestandteile entfernt hat, mit einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht nicht unter 59,5° B₆. Nach einiger Zeit der Behandlung, während der die Temperatur 160° nicht überschreiten soll, wird der erkalteten Masse mit einem Lösungsmittel der Schwefel entzogen, während man die Säure, wenn sie mit teerigen Stoffen gesättigt ist, verdünnen, von jenen filtrieren und wieder verwenden kann. Es empfiehlt sich, der Masse schon vorher einen Teil des Schwefels mit Schwefellösungsmitteln zu entziehen. (D. R. P. 263 389.)

Man kann auch die Gasreinigungsmasse zur Entfernung der teerigen Verunreinigungen bei 400° mit überhitztem Dampf behandeln und dann bei 500° den Schwefel abdestillieren. (E. P. 13 108/1885.)

Um Gasreinigungsmasse wieder verwenden zu können, oxydiert man sie bis zum Eisenoxydhydrat bzw. bis zum Schwefel, röstet sie dann ab und erhitzt weiter zur Entfernung der vorhandenen Eisensulfatverbindungen so weit, bis sämtliches Schwefelsäureanhydrid sich verflüchtigt hat. Die dann nur noch Eisenoxydhydrat und keine Salze oder sauren Bestandteile mehr enthaltende Masse absorbiert nach dem Anfeuchten den Schwefelwasserstoff mindestens so gut wie die frische Masse. (D. R. P. 249 001.)

Zur Gewinnung von Schwefel aus gebrauchter Gasreinigungsmasse, sulfidischen Erzen oder anderen schwefelhaltigen Produkten behandelt man die Masse mit Schwefelammonium, destilliert das erhaltene Filtrat und wandelt den Rückstand im ersten Falle mit Kalk und Kohlensäure wieder in brauchbare Gasreinigungsmasse um. (D. R. P. 245 870.)

Zur Gewinnung von Schwefel aus schwefelhaltigen Stoffen destilliert man sie, z. B. Gasreinigungsmasse, aus einem Ofen mittels sauerstoffreicher Generatorgase, die den Ofen heizen und in der zweiten Phase, in das Material eingeleitet, den Schwefeldampf mit sich führen, aus dem der Schwefel dann abgeschieden wird. (D. R. P. 294 912.)

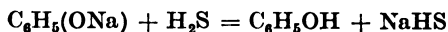
71. Schwefelgewinnung und Schwefelwasserstoffabscheidung aus Gasen (Gaswasser) ohne Eisen- und Kupferverbindungen.

Zur Gewinnung von Schwefel leitet man Schwefelwasserstoff durch eine glühende, mit Magnesiumsulfat oder Kaliendlaugen- oder Kalirohsalz gefüllte Röhre. Diese Stoffe wie Kieserit, Kainit, Schönit usw., werden, um sie am Abfließen zu verhindern, mit Ton, Kieselerde oder Magnesia gemischt. (D. R. P. 35 668.)

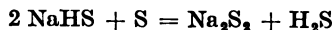
Zur Absorbierung von Schwefelwasserstoff leitet man ihn nach Zufügung von Ammoniak durch eine Lösung von Erdalkalihydrat oder -sulfid und gewinnt so nicht nur Erdalkalisulfhydrate, sondern hat damit auch eine Methode, den Schwefelwasserstoff auf einfache Weise unschädlich zu machen. (D. R. P. 213 585.)

Nach D. R. P. 322 938 scheidet man den Schwefelwasserstoff in Form von Ammoniakwasser mit hohem Schwefelwasserstoffgehalt ab und verarbeitet dieses auf Ammoniak, Ammoniumsulfat, Schwefelwasserstoff oder Schwefel oder man leitet die Dämpfe des Gemisches durch ein Filter von Raseneisenstein, in dem der Schwefel gebunden wird und dadurch zur Abscheidung gelangt.

Zur Gewinnung des Schwefels aus Schwel- und Destillationsgasen in Form natriumpolysulfidhaltiger Salze leitet man das Leuchtgas in Kreosotnatronlage, trennt das nach der Gleichung

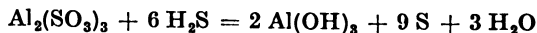


erhaltene Kreosot (Phenolkörper) von der wässerigen hauptsächlich Na-carbonat, -sulfhydrat und -polysulfid enthaltenden Lösung ab, dampft letztere ein und erhält so nach Abscheidung der Hauptmenge der Soda im Sinne der Gleichung



den Schwefel als Natriumsulfhydrat und Natriumpolysulfid völlig frei von Schwefelnatrium. (D. R. P. 132 265.)

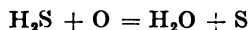
Zur Reinigung der Kohlendestillationsgase von Schwefelwasserstoff behandelt man das Gas mit einer neutralen Lösung von schwefligsaurer Tonerde, die entsprechend der Gleichung



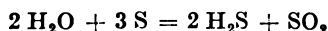
bei 40° unter Abscheidung von Tonerde und Schwefel zerlegt wird. Der Niederschlag gibt mit schwefliger Säure gesättigt nach der Filtration vom Schwefel wieder schwefligsaure Tonerde, wobei in keinem Stadium des Prozesses die neutrale Reaktion der Agentien gestört wird, so daß sie keinen zerstörenden Einfluß auf die Apparate ausüben können. (D. R. P. 250 243.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder schwefelhaltigen Gasgemischen durch Verbrennen des Gas-Luftgemenges ist durch die Verwendung von Bauzit als Kontaktmaterial gekennzeichnet. (D. R. P. 173 239.)

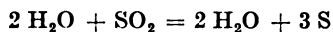
Zur Herstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff leitet man das Gas oder Gasmisch von oben nach unten durch eine etwa 30 cm hohe Bauxitschicht, unter der unmittelbar eine Bauxitschicht von solcher Höhe angeordnet ist, daß in ihr die Reaktionstemperatur bis zur Grenze der Ausnutzbarkeit, also auf etwa 200° abfällt. In der oberen Schicht verlaufen die Reaktionen



bei 330°, daneben

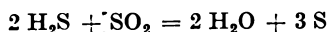


nebeneinander, während in der unteren höheren Schicht die Einwirkung des Wasserdampfes auf den Schwefel nur noch schwach ist und die Reaktion



stattfindet. (D. R. P. 298 844.)

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Leuchtgas oxydiert man ein Drittel des Schwefelwasserstoffgehaltes durch Überleiten des im Verhältnis 1 : 2 in zwei Ströme geteilten Gases über eine sauerstoffübertragende Masse unter Mitwirkung von Luft zu schwefliger Säure und vereinigt diese mit dem größeren Gasstrom, den man mit einer, schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit, die durch Waschung der Wiederauffrischungsluft erhalten wird, wäscht. Man kann auch den gesamten Gasstrom über die sauerstoffübertragende Substanz leiten und ihn dann die doppelte Zeit durch einen Wascher führen, der mit jener schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit berieselt wird. Man gewinnt so nach der bekannten Reaktion



Schwefel und spart gegenüber dem Gasreinigungsverfahren mit Laming'scher Masse an Raum. (D. R. P. 220 632.)

Zur Gewinnung von Schwefel oxydiert man Schwefelwasserstoff evtl. auch im Gemisch mit anderen Gasen im Luftstrom mittels hoch aktivierter Kohle, die man durch Tieftemperaturverkohlung aus Anthracit oder Nußschalen gewinnt bzw. behandelt ebenso Schwefelammonium in wässriger Lösung. Man entzieht dann der Kohle den Schwefel mittels eines Lösungsmittels. (E. P. 172 074.)

Nach D. R. P. 331 287 leitet man die schwefelwasserstoffhaltigen Generator- oder Koksogase mit Luft über nicht bis zur Gasentzündungstemperatur erwärmte Kohle und extrahiert diese zur Gewinnung des molekularen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff.

Zur Gewinnung von Schwefel leitet man das Schwefelwasserstoff enthaltende Gas mit der nötigen Luftmenge ohne äußere Wärmezufuhr über poröse Tier- oder Holzkohle. (D. R. P. 303 862.)

Zur Entfernung und Gewinnung von Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen (Lösungen) leitet man diese zusammen mit Sauerstoff in beliebiger Form über einen metallischen (Eisen, Mangan, Aluminium) Kontaktkörper, der mit Alkalilösung oder Ammoniak oder Kalkmilch berieselt wird. Die Sauerstoffmenge wird so bemessen, daß sich kein freier Schwefel, sondern nur Alkalipolysulfid bildet, das dann in Schwefel und wieder der Kontaktmasse zuzuführenden Schwefelwasserstoff zerlegt wird. (D. R. P. 326 159.)

Zur Schwefelabscheidung aus Leuchtgas benutzt man die Eigenschaft eines Alkali- oder Erdalkali-, z. B. des Bariumamalgams (auch die Amalgame der seltenen Erdmetalle sind verwendbar) gasförmige, schwefelhaltige Gase (auch Kohlenwasserstoffe), die man überleitet, unter Schwefel-(Kohle-)abscheidung zu zerlegen. Die Schwefel- bzw. Kohleabscheidung erfolgt bei dieser noch unerforschten Reaktion nach einiger Zeit (bei 100° sofort) erst in größerer Entfernung hinter der Berührungsstelle des Gases mit dem Amalgam und vollzieht sich auf kaltem, trockenem Wege ohne Erhitzung, so daß es scheinen könnte, als wäre jenes Amalgam an der Reaktion gar nicht beteiligt. Das Verfahren ermöglicht es, aus den betreffenden Stoffen Körper von größter Reinheit oder in fester zusammenhängender Form entsprechend der Form jenes Körpers zu erhalten, auf dem man den Niederschlag erzeugt. (D. R. P. 233 640.)

Zur Reinigung schwefelhaltiger Gase leitet man sie über ein Metalloxyd bei einer Temperatur, die zur Bildung von Metallsulfat genügt, und erhitzt dieses dann bis zur Abscheidung von Schwefeldioxyd und -trioxyd in einer Atmosphäre schwefelhaltiger Gase. (A. P. 1 412 452.)

Nach E. P. 178 510 leitet man das von Naphthalin und Schwefel zu befreiende Leuchtgas durch so bemessene Mengen chemisch entwässert, besonders präparierter Anthracitkohle, daß Äthylen und ähnliche Kohlenwasserstoffe nicht absorbiert werden.

Zur Gewinnung von Schwefel befreit man Ammoniak enthaltendes Steinkohlengas, das in 1 cbm etwa 12 g Schwefelwasserstoff enthält, vom Teer und vermischt es mit der zur Schwefelbildung nötigen Luftmenge, worauf man das Gas in einen mit 2 cbm Holzkohle gefüllten Kessel leitet. Nach dem Durchleiten von 40 000–50 000 cbm Gas ist die Holzkohle vollkommen mit Schwefel gesättigt, den man entweder mit Schwefelkohlenstoff extrahiert oder durch andere organische Lösungsmittel entfernt. Das Kohlenfilter kann nach dem Ausblasen mit Wasserdampf wieder zur Entschwefelung benutzt werden. Enthalten die Gase keine basischen Stoffe, so setzt man solche in geringer Menge zu. (D. R. P. 338 829.)

Nach einer Anregung von G. M. Gill soll man zur Entschwefelung des Leuchtgases die Eigenschaften der Alkalisulfide benutzen, mit Schwefelkohlenstoff Alkalisulfocarbonate zu geben und daher zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes und Schwefelkohlenstoffes aus dem Leuchtgas

heißes Gaswasser verwenden. Die Vorversuche ergaben günstige Resultate. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 2218.)

Zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasen wäscht man sie zwischen 30° und 45° mit Gaswasser, Frischwasser oder verdünntem Ammoniak. Die Temperatur muß genau innegehalten werden, da oberhalb 45° wenig Schwefelwasserstoff und keine Kohlensäure, unterhalb 30° vorwiegend die letztere aufgenommen wird. (D. R. P. 322 938.)

Ein mechanisches Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen ist ferner in D. R. P. 325 966 beschrieben.

Zur Vernichtung der bei der Destillation von Ammoniakwasser entstehenden überriechenden Gase und Dämpfe verbrennt man sie mit schwefliger Säure, die sich beim Arbeiten in einem Rieselturm mit dem Schwefelwasserstoff des Gaswassers umsetzt, so daß man Schwefel als Endprodukt gewinnt. (D. R. P. 278 776.) Nach dem Zusatzpatent verbrennt man, wenn das Teufelwasser anderweitig verwendet werden soll, den Schwefelwasserstoff in einem Teil der Abgase zu schwefliger Säure und bringt diese mit dem anderen Teil der Abgase zur Abscheidung des festen Schwefels in einem Reaktionsturm zur Wechselwirkung. Durch Ausbildung des oberen Turmteiles zu einer Kühlanlage vermag man den Schwefel auf diese Weise so zu verdichten, daß er, ohne die Rohrleitungen und die übrige Apparatur zu verstopfen, ausgewaschen und gewonnen werden kann. (D. R. P. 282 373.)

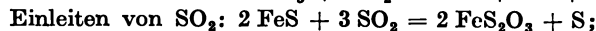
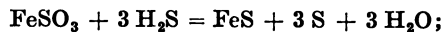
72. Schwefelwasserstoff- und Basenentfernung aus Gasen.

Zur Herstellung von Ammoniak und Sulfiden, Regenerierung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und Reinigung schwefelwasserstoffhaltiger Gase und Flüssigkeiten benützt man die Eigenschaft des Nitrits, 5 Mol. Schwefelwasserstoff aufnehmen zu können, wobei im Sinne der Gleichung



freies Ammoniak und Schwefel entstehen, der bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff Sulfhydrate bildet. Zur Beschleunigung der Absorption setzt man anfänglich etwas Sulfid oder Alkali hinzu und erhält so eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich der Schwefel abscheidet. Die löslichen Schwefelmetalle kann man im übrigen auch auf Carbonate dadurch verarbeiten, daß man sie unter Regenerierung des Schwefelwasserstoffes mit Kohlensäure behandelt. Das Ammoniak wird in freiem Zustande oder in Form von Schwefelammonium weiter verwertet. (D. R. P. 87 135.)

Nach dem Hemingway-Prozeß, der Schwefelwasserstoffabscheidung bei der Ammonsulfatfabrikation und der Gewinnung von Schwefel, sättigt man Ammoniak mit Schwefeldioxydgas, das man durch Rösten von Pyrit oder gebrauchter Gasreinigungsmasse erhält, führt mit dieser Ammoniumsulfatlösung Eisensulfat in Sulfid über und führt durch dieses in zwei Skrubbern aufgeschichtete Salz die Abgase. Es bildet sich so nach den Gleichungen



in einem Reiniger Thiosulfat, während im anderen das Eisenhyposulfid zu Schwefeleisen reduziert wird. Schaltet man dann den Gasstrom um, so geht der umgekehrte Prozeß vorstatten, und man erhält als Endprodukte arsenfreien Schwefel, Eisensulfid und etwas Ammoniumsulfat. (*Angew. Chem.* 17, 1026.)

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus Leuchtgas unter Wiedergewinnung des Waschmittels bringt man es mit Suspensionen oder Lösungen der basischen Verbindungen solcher Metalle in Berührung, die, wie z. B. Manganverbindungen, unlösliche Schwefelverbindungen geben, und deren Oxyde und sonstigen Verbindungen beim Kochen mit Ammoniumsalzen Ammoniak allein oder mit Kohlensäure zusammen Schwefelwasserstoff auszutreiben vermögen. Man erhitzt dann die ausgefällten Schwefelverbindungen des Metalles mit Ammoniumsalzverbindungen, treibt so Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus und gewinnt die Metallverbindung wieder. Einzelheiten des Verfahrens sind in der Schrift angegeben. (D. R. P. 192 533.)

Nach einem anderen Vorschlage entzieht man dem Gaswasser das Schwefelammonium mittels eines durchgeleiteten kräftigen Luftstromes, der das Salz in Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerlegt, von denen dieser durch fein verteiltes Eisenoxydhydrat, suspendiert in verdünnter Kalkmilch, absorbiert wird. Der zugehörige Apparat ist in der Schrift D. R. P. 26 422 beschrieben.

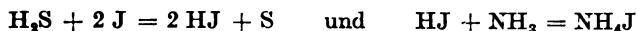
Zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffes und Cyanwasserstoffes aus Leuchtgas wäscht man es mit Wasser, führt die erhaltene Lösung dem Abwasser von der Destillation, das überschüssigen Kalk enthält, zu und ermöglicht so die Entfernung der überriechenden Stoffe durch einfache, dem kontinuierlichen Betrieb entnommene Materialien. (D. R. P. 196 015.)

Auch durch Verwendung einer Natronlauge, die mindestens 130 g Ätznatron im Liter enthält, vermag man dem Leuchtgas Cyan, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu entziehen. Die Konzentration der Lauge ist insofern von Bedeutung, als die Schwefelaufnahme mit steigendem Ätznatrongehalt in kleinem Flüssigkeitsvolum steigt. (D. R. P. 280 502.)

Nach D. R. P. 223 468 leitet man das rohe Leuchtgas durch gekühltes Schwachwasser (Gaswasser aus der Kondensation, das noch nicht zum Waschen des Rohgases gedient hat) und ab-

sorbiert in ihm das Ammoniak, während H_2S und CO_2 , die in diesem gekühlten Wasser wenig löslich sind, im oberen Teil des Apparates abströmen, wenn man es nach der Sättigung erhitzt.

Zur Abscheidung des Schwefelwasserstoffes und des Ammoniaks aus Gasen elektrolysiert man eine Jodkali umlösung 1 : 10 und wäscht das Rohgas mit der so an der Anode erhaltenen Jodlösung, wobei nach den Gleichungen



Schwefelwasserstoff zersetzt und Ammoniak gebunden wird. Nach Erwärmung des Absorptionsgemisches und Abtreibung des Ammoniaks erhält man wieder Jodkaliumlösung, die man von der suspendierten Schwefelmilch filtriert und wieder in den Kreislauf eintreten läßt. (D. R. P. 263 905.)

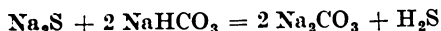
Zur Herstellung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff, zugleich auch zur Reinigung des Leuchtgases vom Schwefelwasserstoff mit gleichzeitiger Gewinnung des Ammoniaks leitet man das Gas durch Kupfersulfatlösung und sorgt dafür, daß die Lösung zwecks völliger Bindung des Ammoniaks beständig sauer reagiert. Man regeneriert das Kupfersulfid in Gegenwart von überschüssigem Kupferoxyd (Unterschied von E. P. 956/1863) unter Einwirkung der Luft, laugt dann das Kupfersulfat mit Wasser aus und wiederholt die Oxydation unter Mischung des zurückgebliebenen Oxydes mit frischem Kupfersulfid. (D. R. P. 295 709.)

Siehe auch die Verfahren von Feld und Burghaiser im Abschnitt Stickstoff-Wasserstoffverbindungen [194].

73. Schwefelwasserstofferzeugung und -aufbewahrung.

Zur Darstellung von Natriumcarbonat und Schwefelwasserstoff zersetzt man das nach D. R. P. 33 255 und 35 122 beim Ammoniak-Sodaprozeß gebildete Chlorammonium mittels schwefelcalciumhaltiger Stoffe in der Hitze, absorbiert die sich entwickelnden Schwefelammoniumdämpfe im geschlossenen Gefäße durch Wasser und behandelt die Lösung, wenn sie etwa 8—10% Ammoniak enthält, mit Kohlensäure, bis H_2S entweicht und Ammoniumbicarbonat auskristallisiert. Der Schwefelwasserstoff wird z. B. im Gasometer aufgefangen, die Krystalle werden mittels Kochsalzlösung in Bicarbonat verwandelt, das man dann wie üblich auf Soda aufarbeitet. (D. R. P. 39 667.)

Zur Umsetzung von Schwefelnatrium und Natriumbicarbonat zu wasserfreiem Natriumcarbonat und nahezu unverdünntem Schwefelwasserstoff erhitzt man gemäß der Gleichung



trockenes pulverförmiges Schwefelnatrium im Gemenge mit der nahezu äquivalenten Menge Natriumbicarbonat durch Überleitung von Wasserdampf und erhält neben den reinen Endprodukten den aus dem Schwefelnatrium stammenden Überschuß an Kohle beim Lösen der Soda in verwendbarem Zustande wieder zurück. (D. R. P. 194 994.)

Zur Herstellung von reinem Schwefelwasserstoff z. B. für Laboratoriumszwecke erwärmt man in einem in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 33 beschriebenen Apparat einen dünnen wässrigen Brei von 1 Tl. Calciumsulfid und 2 Tl. krystallisiertem Magnesiumchlorid mit sehr kleiner Flamme, deren Regulierung die Geschwindigkeit der Gasentwicklung regelt.

Zur Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Alkali- oder Erdalkalisulfiden behandelt man schwefelhaltige Rückstände nach Mischung mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten, allein oder zusammen, mit reduzierend wirkenden organischen Substanzen, wobei der an sich wertlose Zuckerkalkschlamm als alkalisches und gleichzeitig reduzierendes Mittel verwendet wird. Nach diesem Verfahren wird wegen der Anwesenheit von Alkalien die Sublimation des freien Schwefels ausgeschaltet, und es entsteht ein Gasgemisch, das neben Schwefelwasserstoff nur noch Kohlensäure enthält und sich daher besonders gut zur Fabrikation von Sulphydraten eignet. (D. R. P. 286 947.)

Zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff reduziert man Sulfate mit Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur zwischen 840 und 1050°. Unterhalb dieser Temperatur enthalten die Gase unverbrauchte Reduktionsmittel, oberhalb bildet sich vorwiegend Schwefeldioxyd. Als Reduktionsgas eignet sich besonders Naturgas. (D. R. P. 304 231.) Nach dem Zusatzpatent reduziert man statt mit Kohlenwasserstoffen mit Kohlenoxyd, Wasserstoff oder anderen reduzierenden Gasen, evtl. in Mischung mit Kohlenwasserstoff. (D. R. P. 306 352.)

Nach einem anderen Verfahren setzt man zur Schwefelwasserstoffgewinnung Gips mit Bariumhydroxyd zu Calciumsulphydrat um, das direkt zur Erzeugung des Gases dienen kann, während das abgetrennte Bariumsulfat über Schwefelbarium wieder in das Hydrosulfid übergeführt wird. (D. R. P. 305 103.)

Zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff neben technisch reinem Magnesiumhydroxyd setzt man Sulfide und Hydrosulfide der Erdalkalimetalle und Magnesiumsulfat zunächst bei gewöhnlicher Temperatur um und zersetzt dann erst nach Abscheidung des gefällten Erdalkalimetallsulfates das gelöste gebliebene Magnesiumsulfid oder -hydrosulfid. Das so erhaltene Magnesiumhydroxyd ist technisch rein und kann direkt zur Fabrikation von Magnesia zementen, Kunststeinen oder Fußböden Verwendung finden. (D. R. P. 307 041.)

Zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff neben Magnesiumhydroxyd setzt man Erdalkalisulfid mit Magnesiumsulfat derart um, daß das daneben entstehende Erdalkalichlorid mit

dem vorhandenen Magnesiumsulfat Erdalkalisulfat und Magnesiumchlorid ergibt, von denen das letztere unmittelbar und das erstere nach Reduktion mit Kohle zu Schwefelerdalkali wieder in den Betrieb zurückgeht. (D. R. P. 307 042.)

Nach einer Beobachtung von **Lepage** läßt sich Schwefelwasserstoffwasser länger als 1 Jahr unzersetzt aufbewahren, wenn man ihm dasselbe Volumen Glycerin zusetzt. Allerdings ist zu bemerken, daß das verdünnte Glycerin im Verhältnis von 66 zu 100 weniger Gas absorbiert als destilliertes Wasser. (Dingl. Journ. 185, 84.)

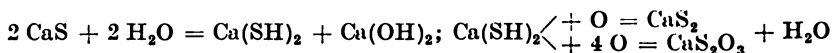
74. Entschwefelung schwefelhaltiger (Soda-)Rückstände.

Die Sodarückstände des Leblancprozesses



die neben Kreideschlamm Calciumsulfid enthalten, bildeten wegen der großen anfallenden Mengen (pro 100 kg fertiger Soda mehr als 100 kg Rückstände!) ein großes Hindernis für die Fortentwicklung der Industrie. Als es dann 1835 **Chance** und **Claus** gelungen war, die Frage befriedigend zu lösen, trat der einfachere und billigere Ammoniak-Soda-Prozeß auf, und mit der Zurückdrängung des Leblancverfahrens verlor auch jene Methode der Sodarückständeraufarbeitung an Interesse.

Ursprünglich oxydierte man nach **Schaffner-Mond** die Rückstände mittels Preßluft und erhielt so



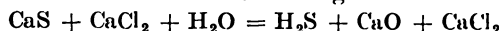
Polysulfid und Thiosulfat, die mit Säure zersetzt SO_2 und H_2S ergaben, aus denen sich bei richtigen Mengenverhältnissen quantitativ Schwefel in molekularer Form abscheidet [78]. Dieses Verfahren genügte ebensowenig wie jenes der Zersetzung der Rückstände mit Magnesiumchlorid, und erst der **Chance** Prozeß der Zerlegung des Calciumsulfides mit Wasser und Kohlensäure mit nachfolgender Verbrennung des über Eisenoxydkontaktstoffe geleiteten Schwefelwasserstoffes zu Schwefel brachte den Erfolg.

Über die Aufarbeitung der Sodarückstände mit Salzsäure zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff, der dann mit Schwefeldioxyd zu Schwefel umgesetzt wurde, siehe **Favre**, Dingl. Journ. 139, 424.

Ältere Vorschläge zur Schwefelgewinnung aus Rohsodalauge und Sodarückständen und zu deren Aufarbeitung finden sich z. B. in D. R. P. 35 232, E. P. 1937/1885, 3933/1885, D. R. P. 35 122, 34 825 und E. P. 5920, 259, 800, 3473 von 1885 und 8666/1887.

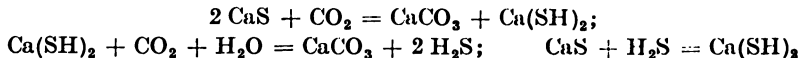
Das Schwefelgewinnungsverfahren aus Sodarückständen mit Magnesiumchloridlösung nach dem Prozeß von **Schaffner** und **Helbig** bespricht **A. Chance** in Dingl. Journ. 249, 33.

Zur Zersetzung geschwefelter alkalischer Erden zwecks Gewinnung des Schwefels bedient man sich nach D. R. P. 10 486 an Stelle des vorgeschlagenen teuren Magnesiumchlorides des Calciumchlorides und erhält so nach der Gleichung



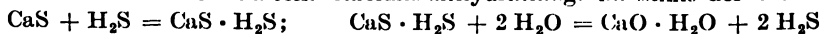
im Kreisprozeß unter fortschreitender Zufuhr neuer Mengen Sodarückstände direkt weiterverarbeitbaren Schwefelwasserstoff.

Die Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen mittels der Kohlensäure aus Kalkofengasen



ist in Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 246 beschrieben.

Zur Aufarbeitung der Sodarückstände wurde auch vorgeschlagen, sie in Wasser suspendiert mit Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff zu behandeln oder mit Wasser unter einem Druck von 5 Atm. zu erhitzen und die erhaltene Calciumsulphydratlauge im Sinne der Gleichungen



in Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff zu zerlegen, der dann weiter auf Schwefeldioxyd oder Schwefel verarbeitet werden sollte. (D. R. P. 28 067.)

Zur Gewinnung von für die Fabrikation von Schwefel verwendbaren schwefelhaltigen Gasen neben einem für Gewinnung von Magnesia geeignetem Magnesienschlamm verwendet man zu der bekannten Umsetzung von Magnesiumchloridlauge mit Schwefelcalcium das calciumsulfidhaltige Sulfidgemisch, das durch Brennen eines Gemisches von Gips mit Kalk oder Dolomit unter Einwirkung reduzierender Feuergase und Wasserdampf erhalten wird. Wenn die Herstellung von Sintermagnesit angestrebt wird, kann dem Gemisch zur besseren Regelung der Reduktion etwas oxydisches Eisen zugesetzt werden. (D. R. P. 306 441.) Nach dem Zusatzpatent setzt man zur Förderung der Oxydation des Gipses dem zur Gewinnung des calciumsulfidhaltigen Oxydationsgemisches dienenden Brenngut noch Magnesiumsulfat zu, das gleichzeitig die Bildung einer größeren Menge Schwefeldioxydgases und eines besseren Magnesienschlammes bewirkt. (D. R. P. 307 081.) Vgl. [73] u. [81].

Zur Schwefelgewinnung aus Sulfitablauge leitet man bei gewöhnlicher, zur Beschleunigung der Reaktion auch bei erhöhter Temperatur die der vorhandenen Schwefeldioxydmenge entsprechende Menge Schwefelwasserstoff in die Lauge ein und erhält sämtlichen Schwefel zum Teil in kolloidaler Form ausgeschieden. (D. R. P. 262 468.) — Vgl. Bd. II [102].

Zum Entschwefeln der bei der Destillation schwefelhaltigen Erdöles erhaltenen Gase bringt man sie mit Wasserstoff und Stickstoffoxydul in Berührung und erhält so aus dem mit ersterem gebildeten Schwefelwasserstoff durch Oxydation Schwefelsäure, die sich mit einem Teil des in den Gasen vorhandenen Ammoniaks verbindet. (D. R. P. 266 663.) — Vgl. Bd. III [239].

Zur Entschwefelung schwefelhaltiger Stoffe unter Vermeidung der Abscheidung von freiem Schwefel erwärmt man die Lösung mit Phenolen beliebiger Art oder ihren Abkömmlingen, evtl. in Gegenwart von Alkali. Man erhält so mit einer Phenolmenge, die sich nach der Zersetzbarkeit des schwefelhaltigen Materials richtet, in neutraler oder alkalischer Reaktion, einen gleichmäßigen Strom von Schwefelwasserstoffgas, das dann aufgefangen und weiterer Verwendung zugeführt wird. Außer Phenol, Resorcin, Pikrinsäure, Aminophenolen, Salicylsäure usw. sind auch Gallussäure, Gerbsäuren oder Tannin und schließlich auch Gerbextrakte verwendbar. (D. R. P. 276 605.)

Zur Gewinnung von Natriumsulfat und Schwefel aus Natriumthiosulfat, z. B. aus Schwefelfarbstoffabfallaugen, erwärmt man sie mit Schwefelsäure oder Bisulfat, wobei quantitative Umsetzung des Thiosulfates unter Schwefelabscheidung erfolgt. (D. R. P. 295 859.)

75. Schwefelkohlenstoff.

Der von **Lampadius** 1796 entdeckte Schwefelkohlenstoff entsteht und wird technisch dargestellt aus Schwefeldampf und glühenden Kohlen, findet sich daher auch im Leuchtgas. Zur Reinigung des Rohproduktes behandelt man es mit Brom und Pottasche oder Kalkmilch oder mit Salpetersäure, schließlich destilliert man über frischem Pflanzenfett. Der Schwefelkohlenstoff ist ein wertvolles Lösungsmittel für die Fett- und Harzindustrie, er dient ferner zur Vulkanisation des Kautschuks und zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, namentlich der Reblaus. Seiner allgemeinen Verwendung steht die hohe Feuergefährlichkeit (er entzündet sich schon an heißen Körpern) im Wege.

Eine eingehende Beschreibung der Fabrikation und Raffination des Schwefelkohlenstoffes in Ungarn nach den Methoden der 90er Jahre bringt **J. Farbaky** in *Zeitshr. f. angew. Chem.* 1894, 225.

Zur Gewinnung von Schwefelkohlenstoff erhitzt man 516 Tl. Gips oder eines anderen Sulfates oder Gasfabrikationsrückstand mit 270 Tl. Kieselerde, 350 Tl. Koks auf Rotglut, leitet 219 Tl. Salzsäuregas in die Masse und erhält so 100 Tl. des Kohlenstoffdisulfides. (D. R. P. 36 711.)

Zur Erzeugung von Schwefelkohlenstoff bringt man Buchenholzkohle bei etwa 1000° mit Schwefel in Schamotterretorten zur Einwirkung, und leitet den etwa 6—10° Schwefel, ferner Schwefelwasserstoff und geringe Mengen senfölarartiger Körper enthaltenden Dampf in eiserne, verzinkte Wassertauchglocken. Zur Herstellung von Reblausbekämpfungsmitteln ist der Schwefelkohlenstoff in dieser Form genügend rein, für Zwecke der Gummiindustrie muß er mit Kalkmilch oder Chlorkalklösung, zur Verwendung als Riechstoffextraktionsmittel auf umständlichem Wege mit Hilfe von Metallsalzen gereinigt werden. Außer den genannten Zwecken dient der Schwefelkohlenstoff auch zur Extraktion von Ölsaat, besonders Palmkernen und Erdnüssen, weiter zur Entfettung von Wolle, Knochen und Putzwolle, dann zur Extraktion des Schwefels aus der Gasreinigungsmasse und schließlich in geringeren Mengen als Desinfektions- und Konservierungsmittel. Siehe die betreffenden Abschnitte und **Scheuer**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1901, 152.

Nach **E. P. 180 175** schützt man die bei der Schwefelkohlenstoffgewinnung mit 400° heißen Schwefeldämpfen in Berührung kommenden Eisenretorten durch Aufbringung einer Aluminiumschuttschicht, die man in der Retorte in der Weise erzeugt, daß man sie mit einem Gemisch von 93% Aluminiumkörnern, 5% Tonerde und 2% Salmiak unter Eigendrehung mehrere Stunden auf 800° erhitzt, während der Retorteneinhalt unter Vakuum steht. Nach 3 Stunden entfernt man die nichtverbrauchte Masse und erhitzt die Retorte zur Festigung der Aluminiumschicht noch weitere 6 Stunden.

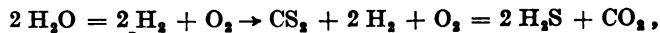
Verfahren und Apparat zur kontinuierlichen Darstellung von Schwefelkohlenstoff in einem elektrischen Ofen mit Kohlenelektroden und aufgestreutem Kohlenstaub, der kleine Lichtbögen erzeugt, wobei der Schwefel, durch seitliche Kanäle eingebracht, schmilzt und der sich bildende Dampf mit der glühenden Kohle sofort in Reaktion tritt, beschreibt **E. R. Taylor** in **J. Franklin Inst.** 1908, 141.

Zur Gewinnung von Schwefelkohlenstoff aus schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen leitet man diese in eine Retorte über glühenden Kohlenstoff und verwendet den nach der Umsetzung $2 \text{H}_2\text{S} + \text{C} = \text{CS}_2 + 2 \text{H}_2$ gleichzeitig in Freiheit gesetzten Wasserstoff zur Beheizung der Retorte. (D. R. P. 306 220.)

Über die Reinigung von Schwefelkohlenstoff mit Kaliumpermanganat, Bichromat, Ätzkalk, Chlorkalk, Quecksilberchlorid, Quecksilbersulfat oder rauchender Salpetersäure siehe die Abhandlung von **E. Obach**, *Journ. f. prakt. Chem.* 26, 281.

76. Schwefelkohlenstoffentfernung aus Leuchtgas.

Das beste Mittel zur Verhütung der Schwefelwasserstoffbildung im gereinigten Leuchtgas ist die Entfernung des Schwefelkohlenstoffes aus dem Gase, da er, vermutlich im Sinne der Gleichungen



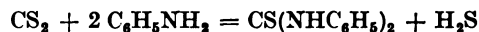
die einzige Ursache zur Bildung des Schwefelwasserstoffes auch nach der Reinigung darstellt. Über die diesbezüglichen Versuche bringen **J. G. Taplay** bzw. **M. Gullet** theoretische Erläuterungen in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1913, 99.

Über die verschiedenen Arten der Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Leuchtgas mit Alkalien, Ammoniak oder Anilin, besonders aber nach dem aussichtsreichen Prozeß seiner Zersetzung durch Erhitzen mit oder ohne Katalysatoren, siehe **E. V. Evans**, *J. Soc. Chem. Ind.* 34, 9.

Ein Verfahren zur Ausscheidung des Schwefelkohlenstoffes und des Thiophens aus Teerödestillaten durch Behandlung des Öles mit Ammoniak mit oder ohne Anwendung von Druck unter vorherigem oder nachherigem Zusatz von Wasser ist in **D. R. P. 133 761** beschrieben.

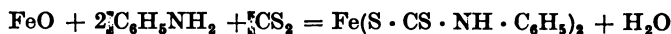
Zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Leuchtgas wäscht man dieses mit dem durch Destillation der Melasseschlempe zu gewinnenden Öl, das zugleich ein vorzügliches Lösungsmittel für Naphthalin ist und dieses daher ebenfalls entfernt. (**D. R. P. 157 563.**)

Das Schwefelabsorptionsverfahren von **Pippig** und **Trachmann** mit Anthracenöl, Schwerbenzol und hochsiedenden Teerbasen mit einem Gehalt von 5% Anilin und 0,2% Schwefel, der bei der Sulfo-carbanilidbildung nach der Gleichung

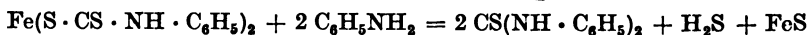


als Kontaksubstanz wirkt nach **D. R. P. 119 884**, **120 155** und **121 064**, beschreibt **F. Frank** in *J. f. Gasbel.* 46, 488. Man leitet das stark abgekühlte Gas z. B. in scharf (über Ätzkalk) getrocknetem Zustande durch eine alkoholische Anilinlösung, der man nach dem ersten Zusatzpatent in beliebigem Lösungsmittel gelösten freien Schwefel zusetzt. Der beim Passieren des Gasstromes durch diese heiße Lösung frei werdende Schwefelwasserstoff wird wie üblich absorbiert, worauf man das Gas noch zur Entfernung der Ammonsalze eine Alkalinitritlösung durchstreichen läßt. Das Verfahren bewirkt bei raschem Gasdurchgang einen Reinigungseffekt von 25,5, bei langsamem Gang von 37,2%, bezogen auf den CS_2 -Gehalt des Gases.

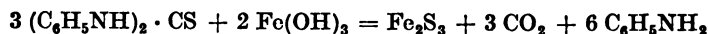
Zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff leitet man das Leuchtgas durch eine Aufschlemmung von Metalloxyden in Aminen unter Ausschluß ionisierender oder lösender Verdünnungsmittel und erhält so nach der Gleichung



alkyldithiocarbaminsaures Salz, das sich nach der Gleichung



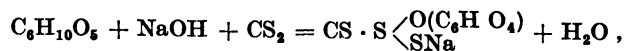
umsetzt, worauf man die verbrauchte Masse zur Rückgewinnung der Amine entsprechend der Gleichung



durch Behandlung der verbrauchten Masse mit Eisenoxydhydrat behandelt. (**D. R. P. 216 463.**) Man vermag je nach Wahl des Metalloxydes (von Quecksilber, Blei, Kupfer oder Bleisuperoxyd, Mennige, Braunstein, Raseneisenerz) den Vorgang der Schwefelkohlenstoffabsorption derart zu beschleunigen, daß 94,2 bzw. 91,6% des Schwefels entfernt werden. Weitere Einzelheiten über die Verfahren des **D. R. P. 216 463** und **119 884** mit Zusätzen bringen **N. Mayer** und **A. Fehmann** in *J. f. Gasbel.* 1910, 523, 553 und 577.

Zur Entfernung auch geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff aus Gasen leitet man das Leuchtgas durch eine poröse, aus Alkalicellulose allein oder mit Kalk bereitete Masse. Es bildet sich so unter völliger Absorbierung des Schwefelkohlenstoffes ein festes Rückstandprodukt, und man erhält ein zur Füllung von Ballons geeignetes, sehr leicht- und heizkräftiges Gas. (**D. R. P. 250 909.**)

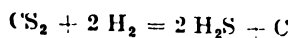
Über die Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus vorher von der Kohlensäure befreitem Leuchtgas durch seine chemische Bindung mittels Alkalicellulose nach der Gleichung



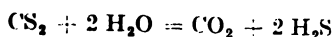
(Bildung von Cellulosexanthogenat, vgl. **Bd. II [211]**), wobei 1000 kg der lockeren, aus Sulfitzellstoff und Natronlauge hergestelltem Athionmasse zur Reinigung von 180 000 cbm Leuchtgas genügen (Athionverfahren), siehe **E. P. Knoevenagel** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, III, 542 und **F. Kuckuk**, *J. f. Gasbel.* 56, 788.

Über die Reinigung des Gases von Schwefelkohlenstoff auf katalytischem Wege durch Überleiten des Gases über mit Platin- oder Unedelmetallkatalysatoren behandelte Asbest- oder Kalkträger siehe **D. R. P. 3785** und die näheren Angaben in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1879, 1217.

Zur Schwefelkohlenstoffentfernung aus Leuchtgas leitet man es in 400° heißem Zustande durch Röhren, die mit einem Nickelsalz imprägnierte Tonkugeln enthalten, und vernag so aus dem vorher von H₂S befreiten Gase nach der Reaktion



80% des Schwefels zu entfernen. Auch die Reaktion



die sich beim Durchleiten des 700—900° heißen Gases durch mit Ziegelstücken beschickte Erhitzer vollzieht, wird der CS₂ im Großbetriebe entfernt, worauf die Beseitigung des entstehenden H₂S mittels Eisenoxydes erfolgt. (W. Odell und A. Dunkley, Zentr.-Bl. 1920, II, 463.)

Nach G. S. Cooper entfernt man die letzten Reste der Schwefelverbindungen aus Leuchtgas mit Ton, der bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Schwefelkohlenstoff katalytisch wirkt, so daß Schwefelwasserstoff entsteht, der dann leicht aus dem Gas entfernt werden kann. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1787.)

Zur Überführung des Schwefels im Leuchtgase in lösliche Schwefelverbindungen und damit zur Reinigung des Gases erhitzt man es nach Entziehung des in ihm schon enthaltenen Schwefelwasserstoffes auf 400—900° und führt es dann durch einen zweiten Reiniger. (D. R. P. 233 155.)

Zur Entfernung von Schwefel aus Leuchtgas unterwirft man die vom Schwefelwasserstoff befreiten Gase nach Beimengung einer geringen Luftmenge elektrischen hochgespannten Entladungen und erzeugt so durch Oxydation Ozon, das die Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff umsetzt, der dann entfernt wird. (D. R. P. 304 898.)

77. Schwefeldioxydgewinnung, -anreicherung, -reinigung.

Reine schweflige Säure erhält man am einfachsten durch Umsetzung von Schwefel mit konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis 16 : 98. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ; die Gasentwicklung geht sehr regelmäßig vor sich, und am Boden des Gefäßes scheidet sich kein fester Bodensatz aus, wie bei den anderen Methoden. (Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 78.)

Zur stetigen Entwicklung von Schwefeldioxydgas eignet sich nach A. P. 1 356 030 ein trockenes Gemisch von festem Pyrosulfat und Bisulfit oder Metabisulfit.

Über die Behandlung schwefeldioxydhaltiger Abgase, ihre Filtration durch Wollsäcke und die Gewinnung des filtrierten Staubes, der bisher seines geringen Wertes wegen nicht verarbeitet werden konnte, siehe A. H. Martin, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 321.

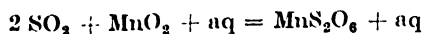
Zur Gewinnung des Schwefeldioxydes aus schwefeldioxydarmen Gasen leitet man sie bei gewöhnlicher Temperatur über Holzkohle, die die schweflige Säure absorbiert und beim folgenden Erhitzen auf 130—180° in angereicherter Form (bis 99proz.) wieder abgibt. (J. B. Garner, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 139.)

Zur Anreicherung geringprozentiger schweflig-saurer Gase leitet man sie über zerkleinerte poröse Kohle (Gegenstromprinzip), deren Sauerstoff- und Feuchtigkeitsgehalt ihre eigene Absorptionskraft im übrigen nicht behindert, und treibt sodann die von der Kohle absorbierte schweflige Säure durch vorsichtiges Erhitzen der Kohle ebenfalls in Gegenstrom wieder aus, so daß man, wenn durch geeignete Temperaturführung und Bewegung des Materials die Bildung von Kohlenoxysulfid durch Überhitzung verhindert wurde, aus einem Abgas mit 0,3% Schwefeldioxyd ein dieses Gas in der Menge von 70% enthaltendes Gemisch erhält. (D. R. P. 304 262.)

Die Befreiung der Röst- und sonstigen industriellen schwefeldioxydhaltigen Gase von der schwefligen Säure ist nicht nur wegen der Regenerierung des Schwefels geboten, sondern auch aus dem Grunde, weil das Schwefeldioxyd die schwersten Flurschäden hervorruft. Auch in diesem Falle bedient man sich am vorteilhaftesten der den Raugasen vorgelagerten Holzkohle als wirksamstes Adsorbens. 1 cbm Holzkohle absorbiert 165 cbm oder 474 kg Schwefeldioxyd, das nach Sättigung der Kohle in reiner Form gewonnen werden kann. (Chem.-Ztg. 1921, 96.)

Zur Isolierung von schwefliger Säure aus Gasgemischen verwendet man als Absorptionsmittel bei Gegenwart von Wasser Dicalciumphosphat, das das SO₂ aufnimmt und beim Erhitzen auf 100° wieder abgibt, so daß es sofort wieder verwendet werden kann. (D. R. P. 160 940.)

Zur Befreiung der Generatorgase von schwefliger Säure leitet man jene bei Gegenwart von Wasser über Mangandioxydstücke, wobei nach der Gleichung



die Bildung des Mangansalzes der Dithionsäure stattfindet. (D. R. P. 172 041.)

Ein Verfahren zur Herstellung reiner schwefliger Säure aus schwefeldioxydarmen Gasen beruht auf der Eigenschaft von Aluminiumsulfitlösungen beim Erhitzen Schwefeldioxyd abzugeben und im kalten oder lauwarmen Zustande wieder schweflige Säure aufzunehmen. Um beim Erhitzen der Lösungen die Ausscheidung von basisch schwefelsaurer Tonerde zu verhindern, setzt man ihnen bei einem Tonerdegehalt von z. B. 2—2,5% Natrium- oder Ammoniumsulfat in Form der 20—25proz. technischen Lösungen zu. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man eine Lösung des basischen Natronalums mit Schwefeldioxyd sättigt, und erhält in beiden Fällen Lösungen, die sich nicht nur zur Herstellung wasserfreier,

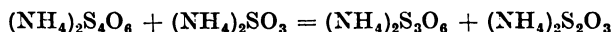
reiner schwefliger Säure aus Schwefeldioxydarmen Gasen sondern auch direkt für Färbereizwecke eignen. (D. R. P. Anm. 34 102, Kl. 12 I.)

Zur Reinigung des Schwefeldioxydgases von beigemengtem Schwefeltrioxyd leitet man es einem abwärts fließenden Lösungsmittel für das letztere entgegen und scheidet etwas ebenfalls absorbiertes Schwefeldioxyd nachträglich aus. (A. P. 1 410 535.)

Zur Gewinnung von reiner schwefliger und Kohlensäure neben Ammoniumsalsen mischt man Ammoniak vorerst in Gegenwart von Wasserdampf mit Heizgasen, treibt dann das Schwefeldioxyd bzw. die Kohlensäure aus dem Gemisch ab und bringt das Gasgemenge zur Bildung des Ammoniumsulfates mit Schwefelsäure zur Reaktion, während die reine Kohlensäure entweicht. (D. R. P. 226 107.)

Nach A. P. 1 417 067 leitet man die schweflige Säure enthaltenden Abgase zusammen mit Wasserdampf einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure entgegen, die als Absorptionsmittel für jene der Gase dient.

Ein Verfahren zur Verbesserung der Schwefeldioxydauswaschung aus Gasen oder Dämpfen durch Thionatlauge und die Umwandlung des beim Durchgehen der Gase durch Ammoniak gebildeten Bisulfits (bzw. Sulfits) mit Tetrathionat in Thiosulfat



ist in D. R. P. 314 627 beschrieben.

Die Umwandlung einer solchen sulfit- und bisulfithaltigen Thionatlösung in Thiosulfatlösung durch Eintragen von Schwefel bei höherer, über seinem Schmelzpunkt liegender Temperatur ist in D. R. P. 314 628 geschützt.

Zur Gewinnung flüssiger schwefliger Säure aus verdünnten Schwefeldioxydgasen bringt man die Abgase der Kies- und Blendeöfen vor der Verdichtung mit Steinkohlenteeröl von der Dichte 1 in Berührung, das bei gewöhnlicher Temperatur unter Atmosphärendruck ein Viertel seines Gewichtes Schwefeldioxyd aufnimmt und es bei der folgenden Erwärmung im Unterdruck rein wieder abgibt, so daß es direkt verdichtet werden kann. (D. R. P. 325 473.)

Über die Gewinnung von schwefliger Säure aus Hochofenschlacke, durch deren Verblasung mit Luft die evtl. Oxydationsmittel, z. B. Gips mitführt, siehe E. P. 139 172.

Die Nutzbarmachung der beim Einblasen von Luft in Hochofenschlacke entstehenden schwefligen Säure zur Gewinnung von Schwefelsäure und die Verarbeitung der völlig oder teilweise entschwefelten Schlacke auf Schlackenwolle (Bd. II [540]) u. dgl. ist in D. R. P. 299 151 beschrieben.

78. Schwefelgewinnung aus Schwefeldioxyd. — Schwefelwasserstoff.

Die Schwefelgewinnung aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bei Gegenwart von Calcium- oder Magnesiumchloridlösung oder anderen Salzlösungen zwecks Verhinderung der Bildung komplizierter Schwefelsäuren ist in D. R. P. 4610 und 6895 beschrieben.

Man leitet bei der Schwefelgewinnung aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure das Gasgemisch zweckmäßig durch einen Turm, dessen Körper mit verdünnter Schwefelsäure berieselt werden. Nach Abscheidung des Schwefels dampft man dann die saure Flüssigkeit ein und gewinnt so auch die gebildeten Thiosäuren in Form von Schwefelsäure. (E. P. 14 364/1885.)

Zur Gewinnung von Schwefel sättigt man sorgfältig getrocknete Röstgase mit Schwefeldioxyd und bringt das Gemenge mit ebenfalls getrocknetem Schwefelwasserstoff bei etwa 100° zur Wechselwirkung, wobei unter dem Einfluß von zugeleitetem Wasserdampf flüssiger bzw. fester Schwefel zur Abscheidung gelangt. (D. R. P. 77 335.)

Zur vollständigen Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffhaltigen Gasen leitet man diese durch eine Schwefelsäure enthaltende Schwefeldioxydlösung, in der sich der Schwefel absetzt. (D. R. P. 209 960.)

Über Entfernung von Schwefeldioxyd aus Röstgasen durch zugeführten Schwefelwasserstoff, der mit der schwefligen Säure unter Abscheidung von Schwefel reagiert, wobei letzterer dampfförmig fortgeführt und in den Staubkammern abgeschieden wird, siehe das Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 29, 177.

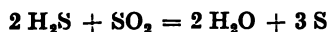
Zur Unschädlichmachung von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelsäure leitet man z. B. die Abgase beim Chance-Prozeß [74] (1,5% H₂S und 1,5% SO₂) mit Luft gemischt durch einen Apparat, der im vorderen Teil Ziegelbrocken, im hinteren Teil Platin- oder andere Kontaktsubstanzen enthält, und gewinnt so bei etwa 540° 95% Schwefelsäureanhydrid. (D. R. P. 157 589.)

Zur Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff leitet man die Gase in Teerdestillationsschweröl, das die im Teer enthaltenen Stickstoffbasen enthält, deren Menge man evtl. zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit künstlich erhöht, setzt weiter zur Bindung der in der schwefligen Säure enthaltenen Schwefelsäure Soda zu und sorgt durch einen Überschuß an schwefligem Gas dafür, daß kein Schwefelwasserstoff entweicht. Wenn nach längerem Einleiten das auf etwa 40° erwärmte Öl etwa 50—60 Tl. Schwefel enthält, läßt man erkalten und behandelt den abgeschiedenen Schwefel zur Entfernung des Öles und zur Gewinnung der vorhandenen Salze (Sulfit und Sulfat) mit Wasserdampf. (D. R. P. 202 349.)

Zur Gewinnung von Schwefel läßt man Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, evtl. mit anderen Gasen oder Dämpfen gemischt oder in Flüssigkeiten gelöst, gleichzeitig oder nacheinander auf die Lösung eines oder mehrerer Thiosulfate solcher Metalle, deren Sulfide in Wasser löslich sind, gegebenenfalls in Gegenwart anderer Salze einwirken. Das Verfahren ist im Zusammenhang mit jenem der Anmeldung F. 81 742, Kl. 12 I in sieben Ausführungsformen in der Schrift einzusehen. (D. R. P. 272 474.)

Zur Abscheidung des Schwefels in körniger Form läßt man Schwefeldioxyd (aus der Schwefelsäurefabrikation) von oben und Schwefelwasserstoff, gewonnen aus dem Calciumsulfid der Leblanc-Sodarückstände, von unten gleichzeitig in einen Turm einströmen, in dessen Mitte an der Berührungsfläche der zusammentretenden Gase fein verteiltes dampf- oder nebel förmiges Wasser eintritt. (D. R. P. 808 238.)

Zur Herstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff leitet man das Gas von oben nach unten durch eine Kontaktschicht aus Bauxit oder dgl. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes wird zunächst der Schwefelwasserstoff zu Schwefel und in den unteren Kontaktschichten dieser zu Schwefeldioxyd oxydiert, das dann mit Schwefelwasserstoff nach der bekannten Gleichung



unter Bildung von Schwefel reagiert. Die erste Reaktion verläuft bis etwa 200°, die Hauptreaktion am besten bei 330°. (D. R. P. 298 844.)

Das Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus schwefliger Säure durch Verbrennen des Gases mit besonders zugeführtem Kohlenoxydgas ist in D. R. P. 196 604 beschrieben.

Zur Gewinnung von Schwefel bringt man Schwefeldioxyd enthaltende Dämpfe auf Kohlenstoff (Kohlenwasserstoff, Petroleum) in der Hitze in Gegenwart eines basischen, ein sehr schwer schmelzbares Sulfid bildenden, das Schwefeldioxyd neutralisierenden Stoffes (Kalk, Kalkstein oder Schwefelcalcium) zur Einwirkung. Gegebenenfalls wird dem basischen Material, das auch erst im Verfahren selbst durch Reduktion von Calciumsulfid oder Calciumsulfat mittels des kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittels erzeugt werden kann, noch ein Katalysator (Eisen-, Kupfer- oder Manganoxyd oder -salz) zugefügt. Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne: Ein Teil des Schwefeldioxyds bildet mit dem Kalk Calciumsulfid, das durch den Kohlenstoff zu Sulfid reduziert wird. Dieses reagiert mit weiterem Schwefeldioxyd wieder unter Rückbildung von Calciumsulfid, während gleichzeitig Schwefel frei wird. Das basische Material verliert als Träger der Reaktion nichts an Wirkung, solange die richtigen Mengenverhältnisse von Schwefeldioxyd und Kohlenstoff bestehen bleiben, und der Prozeß gestaltet sich dann zu einem kontinuierenden Kreisvorgang. (D. R. P. 271 002.)

Siehe auch die Angaben über diesen Thiogenprozeß zur Gewinnung von Schwefel aus Hüttenrauch, beruhend auf der Reduktion des Schwefeldioxyds durch kohlenstoff- oder kohlenwasserstoffhaltige Materialien, in Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 25 u. Chem. Ztg. 1922, 154.

Zur Abscheidung von Schwefel aus Schwefeldioxyd leitet man dieses mit Wasserdampf und einem reduzierend wirkenden Gase durch eine erhitzte, mit einem Katalysator gefüllte Kammer. (A. P. 1 350 114.)

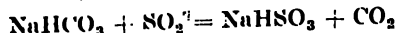
Zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff bzw. Schwefel leitet man schweflige Säure, z. B. aus Pyritöfen, im Gemisch mit Luft und evtl. Wasserdampf durch unverbrennbare kohlenstoffhaltige Massen. (E. P. 158 288.)

79. Sulfite, Schwefelgewinnung aus Sulfiten.

Schütz, E., Die Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten. Halle 1911.

Zur Gewinnung von Ammoniumsulfid und -bisulfid, die als Düngemittel besser wirken sollen als Sulfat, aber auch in wasserfreiem Zustande durch Oxydation an der Luft in Sulfat übergeführt werden können, leitet man schweflige Säure in durch Behandlung mit Eisenoxyd vom geführten Schwefel befreites Ammoniakwasser, so daß die Salze auskrystallisieren, ohne daß eine Konzentration der sich allmählich sättigenden Lösung durch Eindampfen nötig wäre. (E. P. 17 050/1887.)

Zur Gewinnung von Natriumbisulfid behandelt man nach D. R. P. 80 390 Natriumbicarbonat mit trockener schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur in zylindrischen Apparaten:



Die Gewinnung von Bisulfiten und Metabisulfiten durch Überleiten von schwefliger Säure über die Bicarbonate bei 15° bzw. bei 100–125°, wobei gleichzeitig Kohlensäure entwickelt wird, ist auch in E. P. 18 775/1888 beschrieben.

Ein Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in Ätzalkali und Alkalicarbonate geeigneten Alkalisulfiten ist dadurch gekennzeichnet, daß man Zinksulfid in Gegenwart von Wasser mit einem Alkalisalz, dessen entsprechendes Zinksalz leicht löslich ist, und evtl. auch noch mit schwefliger Säure behandelt. Sieben weitere Ausführungsformen des Verfahrens in der Schrift. (D. R. P. 138 028.)

Zur Darstellung von Natriumsulfid und Salmiak erhitzt man eine gesättigte Ammoniumsulfidlösung mit Kochsalz, scheidet den Natriumsulfidniederschlag ab, entfernt aus der abgekühlten Mutterlauge den Salmiak, erhitzt sie nach Zugabe von Ammoniumsulfid und Kochsalz abermals und verfährt weiter in beschriebener Weise. (D. R. P. 210 804.) Vgl. D. R. P. 48 921 und 80 185.

Zur Gewinnung von Natriumsulfit und Chlorammonium leitet man in eine Kochsalz-lösung und -suspension gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander molekulare Mengen schweflige Säure und Ammoniakgas derart ein, daß die zur Abscheidung des wasserfreien Sulfits erforderliche Erhitzung durch die Reaktionswärme geliefert wird. Aus der abgekühlten Lauge krystallisiert der Salmiak aus und wird abgeschleudert, während die mit Kochsalz versetzte Mutterlauge wieder in den Kreislauf eintritt. Zur Erhöhung der Ausbeute aus einer Charge arbeitet man zweckmäßig mit Suspensionen von Kochsalz. (D. R. P. 228 538.) Nach dem Zusatzpatent leitet man in die Lösung oder Suspension von Kochsalz schweflige Säure und Ammoniak so ein, daß die Reaktionswärme genügt, um die Abscheidung des Natriumsulfits in wasserfreiem Zustande und die Verdampfung des Wassers zu bewirken. (D. R. P. 263 244.) Nach dem weiteren Zusatzpatent behandelt man statt des Kochsalzes die Chloride der Erdalkalien, des Magnesiums oder Zinks mit Schwefligsäuregas und Ammoniak in molekularen Mengen und erhält beim Einleiten der Gase in die Chloridlösungen unter dem Einfluß der Reaktionswärme die wasserfreien Sulfit. (D. R. P. 277 005.)

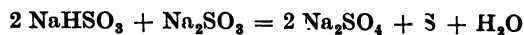
Zur Gewinnung fester neutraler Sulfito aus Bisulfitlösungen setzt man diese mit festen, in Mutterlauge angeschlammten Oxyden oder Carbonaten (Magnesia oder Soda) um, saugt das feinkörnig abgeschiedene Sulfit ab und verwendet die der Menge nach unverändert bleibende, mit schwefliger Säure zur Bisulfitbildung wieder gesättigte Mutterlauge im stetigen Betriebe weiter. (D. R. P. 304 867.)

Über die Herstellung von Natriumbisulfit aus sauerstofffreiem Schwefeldioxyd und Soda bzw. aus dem zuerst gebildeten Bicarbonat siehe E. P. 10 556/1915.

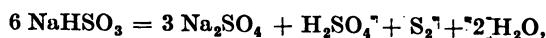
Über Hydrosulfite, ihre Herstellung und Verwendung siehe Bd. II [264].

Zur Gewinnung von Schwefel und Sulfaten aus Schwefelsauerstoffverbindungen kocht man eine Lauge, die 140 Tl. Natriumsulfit, 77 Tl. Natriumbisulfit und 100 Tl. Natriumtetrathionat enthält, so lange, bis plötzlich starke Schwefelausscheidung beginnt, die dann rasch beendet ist, während die Lauge nunmehr nur noch Sulfat enthält. Auch in dem Falle, als eine Lösung z. B. 416 Tl. Natriumbisulfit, 210 Tl. Kaliumsulfid und 210 Tl. Natriumthiosulfat enthält, kann man durch halbstündiges Kochen mit 100 Tl. Kaliumtetrathionat oder 90 Tl. Kaliumtrithionat den Schwefel völlig zur Abscheidung bringen. Auch dann enthält die Lauge nur noch Sulfat. (D. R. P. 264 920.)

Ebenso vermag man durch mehrstündige Umsetzung von 150 Tl. Ammoniumbisulfit und 90 Tl. Ammoniumsulfid in 200 Tl. Wasser unter Druck bei etwa 150° sämtlichen vorhandenen Schwefel abzuschneiden bzw. in Sulfat zu verwandeln. Nach der Gleichung



tritt völlige Umsetzung der schwefligen Säure in Sulfat und Schwefel ein, ohne daß freie Schwefelsäure entsteht oder störende Drucksteigerungen auftreten. Im Gegensatz zu der oft explosionsartig verlaufenden Reaktion



von Barbaglia und Gucci (Ber. 13, 2325), ist diese Reaktion technisch glatt ausführbar. (D. R. P. 265 167.)

Nach einem anderen Verfahren erhitzt man Erdalkalisulfite mit rohem, technischem Magnesiumchlorid oder Bittersalz, die noch ihr Krystallwasser enthalten, auf Rotglut und erhält so sämtliche schweflige Säure der Sulfito in verwertbarer Form. (D. R. P. 307 121.)

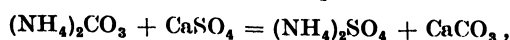
80. Schwefelgewinnung durch Sulfat-(Gips- usw.)zersetzung, ältere Verfahren.

Martin, L., Die Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure aus Gips. Berlin 1920.

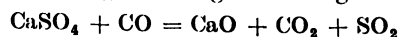
Über die Schwefelversorgung Deutschlands vor dem Kriege und während des Krieges, besonders was die Gewinnung aus Gips betrifft, siehe O. F. Kaselitz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, 49.

Über Gewinnung von Schwefel aus Erdalkalisulfaten siehe Riesenfeld, Journ. f. prakt. Chem. 1919/1920, Nr. 20—24.

In Tonind.-Ztg. 44, 915 ff. beschreibt L. Martin die verschiedenen Methoden, die zur Zerlegung des Gipses angewandt wurden. Nähere Angaben finden sich über die neuzeitlichen Bestrebungen, besonders die Gewinnung des Schwefels aus Gips nach dem Schachtofenbetrieb, ferner durch Erzeugung von Calciumsulfid im Drehofen, Umwandlung des Sulfides in Schwefelwasserstoff mit Magnesiumchloridlauge, ferner die Gewinnung von Ammoniumsulfat nach der Gleichung



das Gips-Schwefelsäureverfahren unter gleichzeitiger Zementgewinnung und das nach der Formel



verlaufende Schwefeldioxydgewinnungsverfahren.

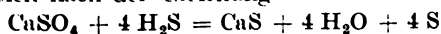
Die bisher gewonnenen Resultate bei der Reduktion von Gips und Magnesiumsulfat zur Gewinnung von schwefliger Säure wurde von Dieckmann in Chem.-Ztg. 1920, 390 zusammengestellt.

Schon in Dingl. Journ. 80, 464 findet sich von Praisser eine Zusammenstellung der Verfahren, auf verschiedene Weise Schwefel für technische Zwecke in großem Maßstabe darzustellen, wobei auch schon die Darstellung von Schwefel aus den Sodarückständen erwähnt wird. Es findet sich ferner eine Angabe von Pelouze, nach welcher Gips, mit Kohle gemischt, in eisernen Retorten geglüht wird, um auf diese Weise den Gips in Schwefelcalcium umzuwandeln; dieses sollte dann mit feuchter Kohlensäure zu kohlensaurem Kalk und Schwefelwasserstoff umgesetzt werden. Man erhielt damals bei Versuchen im kleinen 34, statt der im Calciumsulfid enthaltenen 44% Schwefel in reiner Form. Seckendorff erhielt am 7. September 1855 für Hannover ein Patent zur Gewinnung von Schwefelsäure aus Gips, den man mit schwefelsaurem Blei und Salzsäure umsetzte. Die erhaltene verdünnte Schwefelsäure wurde durch Eindampfen konzentriert, das Chlorblei aber durch Gips wieder in schwefelsaures Blei übergeführt; es wurde demnach die Schwefelsäure auf indirektem Wege aus dem Gips erhalten, direkt aber aus dem schwefelsauren Bleioxyd. O. Köhnel ließ sich am 29. November 1855 folgendes Verfahren für Hannover patentieren: Gips wird mit Kohlenstaub in Zylindern geglüht, das gebildete Schwefelcalcium in Wasser gelöst und in verschlossenen Kesseln durch die bei einer neuen Glühoperation entwickelte Kohlensäure zersetzt. Das hierbei entweichende Schwefelwasserstoffgas wird verbrannt und die so erhaltene schweflige Säure in Bleikammern auf Schwefelsäure verarbeitet. O. Siemens versuchte, ein Gemisch von Gips und Kochsalz durch Wasserdampf und Kohlensäure zu zerlegen; schweflige Säure und Salzsäure entwichen. O. Schott schlug vor, eine Glasschmelze aus Gips, Sulfat, Kieselsäure und Kohle anzusetzen und die entwickelte schweflige Säure in Bleikammern aufzuarbeiten. Über die quantitativen Ergebnisse von Versuchsaufschlüssen des Gipses mit Sand oder Kieselsäure zur Gewinnung von Schwefelsäure berichtet H. Trey in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2375. Schließlich findet sich in Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1339 der Hinweis auf die Möglichkeit der Schwefeldioxydgewinnung aus Gips, der im Gemenge mit Sand geglüht werden sollte. Vgl. Dingl. Journ. 221, 14.

Zur Gewinnung von Schwefel wurde in E. P. 2730/1882 vorgeschlagen, Gips oder Gaskalk mit Teer oder Koks gemischt zu glühen, die geglühte Masse im Wasser zu löschen, das gebildete Schwefelcalcium durch Kohlensäure zu zersetzen und den Schwefelwasserstoff wie üblich aufzuarbeiten.

Nach E. P. 7355/1886 sollte man durch Glühen eines brikkettierten Gemenges von Gips mit 30% Ton Schwefelsäure abdestillieren und zugleich in dem zurückbleibenden Calciumsilicat einen wertvollen Zement gewinnen können. Siehe auch die Angaben über ältere Literatur in Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 57.

Zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff läßt man das Gas durch erhitzte Alkali- oder Erdalkalisulfate streichen, so daß Schwefelmetall entsteht und freier Schwefel abfließt. Ersteres wird durch Einblasen von Luft in der Hitze wieder zu Sulfat oxydiert. Man arbeitet vorzugsweise mit Gips, der sich nach der Gleichung



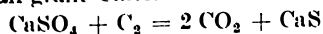
umsetzt. (D. R. P. 30 746.)

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Schwefel aus Gemengen von Sulfat, Kieselsäure und Koks im Schachtofen sind in D. R. P. 38 014 beschrieben.

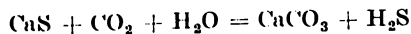
Zur Verwertung des Gipsschwefels durch Zersetzen des Sulfats mit Kieselsäure vermischt man den Gips außer mit der nötigen Kieselsäuremenge (vorteilhaft als Quarzsand) noch mit mindestens soviel Schwefelkies, daß die bei der Verbrennung des Sulfitschwefels freiwerdende Wärme für die Zersetzung des Sulfates ausreicht, wenn man durch das entzündete Gemisch Luft durchleitet. Das Verfahren eignet sich besonders für Schwefelsäurefabriken, die Schwefelsäure mit Kalk fällen und so Gipschlamm als Abfallprodukt erhalten. (D. R. P. 232 784.)

Die Gewinnung von Schwefel bzw. Schwefelverbindungen und Erdalkalihydroxyden unter gleichzeitiger Gewinnung von Carbiden durch Erhitzen von Erdalkalisulfaten, -sulfiden, -poly-sulfiden im Gemisch mit Kohle durch den elektrischen Lichtbogen gemäß D. R. P. 77 168 ist in D. R. P. 89 959 beschrieben.

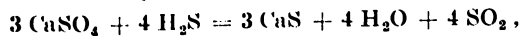
Die während des Krieges aufgenommene Schwefelgewinnung aus Gips wurde schon in D. R. P. 104 188 wie folgt beschrieben: Man glüht Calciumsulfat mit Kohle, leitet die nach der Gleichung



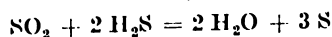
entstehenden Gase bei Gegenwart von Wasser in mit Calciumsulfid gefüllte Retorten und erhält so nach der Gleichung



Schwefelwasserstoff, der durch glühenden wasserfreien Gips, geleitet nach der Gleichung



in schweflige Säure und Sulfid umgesetzt wird. Man würde so mit der theoretischen Schwefelwasserstoffmenge stets Schwefeldioxyd erhalten, das jedoch, wenn man einen Überschuß an Schwefelwasserstoff anwendet, nach der Gleichung



freien Schwefel liefert.

81. Neuere Verfahren der Sulfatzersetzung.

Das Verfahren zur Schwerspatreduktion (D. R. P. 227 175 s. Bd. I [706]) läßt sich auch zur Gewinnung von Schwefel aus Gips versuchen. Man verbläst die feinpulvrige Mischung von Schwerspat (oder Gips) und Brennstoff in stückiger Form und nicht in Pulverform mit Luft oder man verschmilzt, um Körner zu erhalten, den Gips zuerst mit Kieselsäure Eisenoxyd, Tonerde oder anderen Fluß- und Reaktionsmitteln und mischt diese Körner dann, mit dem Brennstoff. (D. R. P. 307 101.)

Zur Herstellung von Schwefelsäure zersetzt man Sulfate, z. B. Gips oder Anhydrit, über das Ammonsulfat, das man aus jenem mit Kohlensäure und Ammoniak gewinnt, mittels Phosphorsäure, gewinnt aus dem Ammonphosphat Ammoniak und Phosphorsäure wieder zurück und erhält so reine arsenfreie Schwefelsäure, da im Gips, zum Unterschied von den Pyriten, die zur Fabrikation der Groversäure dienen, kein Arsen vorhanden ist. (D. R. P. 295 906.)

Zur Gewinnung von Schwefelsäure aus Gips setzt man diesen zunächst zu Ammoniumsulfat um, das mit entwässertem Natriumsulfat bei 400° Ammoniak abgespalten und Natriumpyrosulfat zurückläßt, das dann bei dunkler Rotglut in SO_3 und Sulfat gespalten wird. (D. R. P. 298 491.)

Zur Herstellung von Schwefelsäure aus Gips oder Anhydrit erhitzt man das aus diesen Sulfaten gewonnene Ammoniumsulfat mit Eisenoxyd, am besten in Form von Limonit oder weniger gut mit anderen Metalloxyden allmählich auf 250° bis zur Vertreibung des Ammoniaks und glüht dann scharf zur Abtreibung des Schwefelsäureanhydrids. Vor Wiederbenutzung des durch Glühen erhaltenen Eisenoxydes feuchtet man es mit Wasser an. (D. R. P. 301 791.)

Ein Schwefelsäuregewinnungsverfahren beruht auf der Umsetzung von technischem Natriumbisulfat und Calciumsulfat in wässriger Lösung, wobei das Doppelsalz $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Glauberit) gebildet wird. Bei Wahl der richtigen Mengenverhältnisse entsteht ein in der Hauptsache aus Glauberit und etwas überschüssigem Gips bestehender Niederschlag, den man entfernt, worauf man abkühlt, vom ausgeschiedenen Bisulfat filtriert, die Lösung bis zu einem Gehalt von 70—75° Schwefelsäure eindampft, abermals abkühlt, das abgeschiedene Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ filtriert und eine Lösung gewinnt, die 75—80% Schwefelsäure und weniger als 1% Natriumsulfat enthält. Die abgeschiedenen Salze werden wieder mit Gips und Bisulfat umgesetzt. Als passende Mengenverhältnisse werden angegeben: 689 Tl. Bisulfat, 313 Tl. Gips und 180 Tl. Wasser. (E. P. 117 649.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefeldioxyd, Kohle und Gips ist dadurch gekennzeichnet, daß die zur Durchführung der Reaktion erforderliche Temperatur innerhalb des Reaktionsraumes am besten durch Verbrennung eines Teiles der Kohle mit Sauerstoff erzeugt wird. Man leitet die noch heißen Gase zur Bindung von Kohlenstoffoxydsulfid und Schwefelwasserstoff über Gips, den man evtl. auch der Kohle im Schachtofen zusetzen kann. Man führt ferner noch Stoffe zu, die leichtflüssige Schlacke bilden und wie Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Ton oder Gesteinmehle die Ausbringung des Schwefels erleichtern. (D. R. P. 300 715.)

Nach D. R. P. 297 922 und 299 033 erhitzt man ein vermahlenes Gemenge von 40 Tl. Gips, 14 Tl. Kaolin, 10 Tl. Sand und 9 Tl. Kohle in einem für den Zweck besonders hergerichteten Schachtofen (siehe Zusatzpatent) bis zur Sinterung und erhält so Schwefeldioxyd (neben Kohlensäure), das auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann und nach dem Mahlen des Rückstandes diesen als direkt verwendbares hydraulisches Bindemittel. Nach einer Zusatzanmeldung führt man Gips mit Magnesiumcarbonat bzw. Magnesia und Kohlensäure in Magnesiumsulfat über und erhitzt dieses dann für sich oder mit Zuschlägen (Kohle) evtl. im Drehrohrofen, wobei das erhaltene Magnesiumoxyd unmittelbar wieder zur Umsetzung des Calciumsulfates dienen kann. Damit ist der Weg gewiesen, um die unerschöpflichen Gipslager entsprechend auszuwerten. (D. R. P. Anm. B. 79 367, Kl. 121.) Nach einem weiteren Zusatzpatent setzt man dem brennenden Gute neben oder statt Magnesiumcarbonat Magnesia schlamme zu, wodurch die Reduktionstemperatur des Gipses erniedrigt wird. (D. R. P. 307 082.)

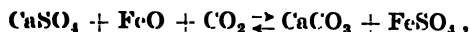
Auch durch bloßes Verblasen eines Gemenges von Gips und Koks mit so viel Luft, daß die entweichenden Gase frei von Kohlenoxyd und Sauerstoff sind, kann man im Schachtofen Schwefel gewinnen, wobei die Schichthöhe des Gemisches so hoch gewählt wird, daß das Schwefeldioxyd der aufsteigenden Gase schon während dieses Aufstieges reduziert wird. Durch Zusatz geeigneter Stoffe bewirkt man die Bildung einer leichtflüssigen Schlacke, die dann durch ihren Gehalt an Kieselsäure und Tonerde als Zement verwertbar ist. Man entzieht den Gasen den Schwefel durch einfaches Waschen mit Wasser. (D. R. P. 302 433.)

Zur Gewinnung von Schwefel aus Gips verbläst man Gipsstücke von etwa 25% Korngröße im Gemisch mit Koksstücken in einer im Innern rotglühenden Schicht von 80—100 cm Höhe mit nur so viel Luft, daß der Gasstrom bei dunkler Oberfläche der Beschickung nur Schwefeldampf mit höchstens 0,5% Schwefeldioxyd mitnimmt. Ersterer wird filtriert oder durch elektrische Gasreinigung in Staubform niedergeschlagen. (D. R. P. 334 247.)

Oder man leitet die durch Zersetzung des Gipses gewonnenen schwefeldioxydhaltigen Gase zusammen mit Kohlenoxyd über glühenden Koks bzw. verwendet statt des Kohlenoxyds Luft in derartiger Überschuß, daß die Gase nach dem Verlassen der Brennzone und beim Eintritt in den Reduktionsschacht noch eine beträchtliche Sauerstoffmenge enthalten, so daß im Schacht selbst Kohlenoxyd entsteht und zugleich die etwa fehlende Wärmemenge durch Verbrennung

der Kohle zugeführt wird. Nach einer weiteren Abänderung wird der Gips vor der Behandlung entwässert, wie man auch zweckmäßig Brennmaterial und Luft möglichst trocken anwendet, um so die Schwefelausbeute durchschnittlich auf das Doppelte zu steigern. (D. R. P. 301 682, 302 471 und 306 312.)

Zur Gewinnung von Schwefelsäure oder Salzsäure aus Gips bewirkt man durch Eintragen von Gipspulver in eine reduziertes Eisenoxydul aufgeschlämmt enthaltende Eisenvitriol-lösung unter Einwirkung von Kohlensäure die Umsetzung



bläst durch einen Teil der abfiltrierten Lauge Luft und spaltet aus dem gebildeten Eisenoxydsulfat durch Calcination Schwefelsäureanhydrid ab. Eisenoxyd bleibt zurück, das dann im Generatorgasstrom wieder zu Oxydul reduziert wird. Will man Salzsäure gewinnen, so trägt man Magnesiumchlorid in eine Lösung von Tonerdehydrat in Aluminiumchlorid ein. Nach der Gleichung



erfolgt dann mit Kohlensäure die Umsetzung. (D. R. P. 303 922.)

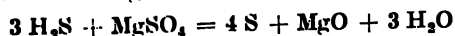
Siehe auch das in D. R. P. 305 123 beschriebene Schwefelgewinnungsverfahren, bei dem man Gips an der Luft mit Brennstoffen erhitzt und nach Entfernung des elementaren Schwefels die noch Schwefelverbindungen enthaltenden Abgase zur Überführung jener in schweflige Säure zusammen mit Luft über mit Eisensalzlösungen getränkte feuerfeste Katalysatormassen leitet.

Vgl. ferner das Verfahren der Schwefeldioxydgewinnung aus Gips, den man fein verteilt im Gemenge mit Brennmaterial in vorgewürter Luft zweckmäßig unter Zusatz von Kieselsäure oder anderen die Zerlegung erleichternden Zuschlägen der Wirkung langer oxydierender Flammen aussetzt, nach D. R. P. 306 313.

Zur Gewinnung von schwefliger Säure erhitzt man ein Gemenge von 87,8% Gips und 12,2% Schwefelcalcium oder 85% Anhydrit und 15% Schwefelcalcium auf 1050—1150°, bis die anfänglich heftige Schwefeldioxydentwicklung nach Verbrauch des vorhandenen Schwefels nachläßt. Als Rückstand gewinnt man fast reinen Kalk. (D. R. P. 307 772.)

Zur Nutzbarmachung des Schwefelgehaltes von kieserithaltigen Kalisulfaten behandelt man diese in geschmolzenem Zustand gleichzeitig oder nacheinander mit Koks und Holz- oder Steinkohle und erhält so elementaren Schwefel, während mit Koks allein viel Schwefeldioxyd, mit Holzkohle allein sehr viel Schwefelwasserstoff entsteht. (D. R. P. 310 072.) H. Precht beschreibt in **Kall 9, 295** diese Aufarbeitung des Kieserits durch einfaches Glühen mit wenig Kohle auf schweflige Säure und ferner die Überführung von Gips durch reduzierendes Glühen in Schwefelcalcium aus dem man den Schwefel entweder durch Umsetzung mit Magnesiumchlorid oder mit Kohlensäure als Schwefelwasserstoff gewinnen kann. (**Kall 9, 295.**)

Die Gewinnung von Sauerstoffverbindungen des Schwefels durch Erhitzen von Magnesiumsulfat (1 Mol.) mit Kohlenstoff (1 Atom), wodurch schon bei 600—700° eine völlige Spaltung in Magnesiumoxyd und Schwefeldioxyd bewirkt und die Bildung von Magnesiumsulfid verhindert wird, ist in D. R. P. 300 763 beschrieben. Nach einem anderen Verfahren vollzieht man die Spaltung des Magnesiumsulfats in einer Atmosphäre von unterschwelligem Schwefelwasserstoff, so daß man bei Rotglut bei steter Anwesenheit von unverbrauchtem Magnesiumsulfat schwefelwasserstoffreies Schwefeldioxyd erhält. (D. R. P. 300 716.) Nach dem Zusatzpatent wird die Wirkung der Holzkohle oder der sie ersetzenden Teeröle, Steinölrückstände usw. durch Einblasen von Wasserdampf unterstützt. Man reduziert zweckmäßig den Kieserit nur bis zur Bildung von Schwefelwasserstoff unter Vermeidung der Schwefeldioxydbildung und bringt das gebildete Gas dann in einem anderen Reaktionsraum mit erhitztem Kieserit in Wechselwirkung. Dieser Raum wird völlig mit Holzkohle gefüllt und man führt ununterbrochen Teeröle oder Rohnaphtalin zu, so daß man im Sinne der Gleichung



eine gegen sonst um 25% erhöhte Ausbeute an Schwefel gewinnt. (D. R. P. 333 963.)

Bei der Reduktion von Magnesiumsulfat mit Kohle im Schmelzfluß erhält man neben wenig Schwefel schweflige Säure, wenn man Koks verwendet, hingegen sehr viel Schwefelwasserstoff neben Schwefel, wenn man mit Holzkohle reduziert. Das gewonnene Gemisch aus Kohlensäure und schwefliger Säure ist wesentlich konzentrierter als andere Röstgase und darum zur Gewinnung von Schwefelprodukten besonders geeignet. (D. R. P. 312 775.)

Über die Gewinnung von schwefliger Säure aus Magnesiumsulfat und seinen Doppelsalzen durch Reduktion mit glühender Kohle und folgende oxydierende oder chlorierende Erhitzung unter Zusatz von Magnesiumchlorid siehe D. R. P. 336 283.

Zur quantitativen Überführung des Sulfat- oder Sulfidschwefels (Gips, Schwerspat, Abraumsalze, Abbrände, sulfidische Erze) in Schwefelsäure erhitzt man das mit Quarz oder einem anderen das Zusammenbacken verhindernden Zuschlag gemischte Material bei Glüh-temperatur in einem Kohlensäure-Tetrachlorkohlenstoffgasstrom und gewinnt so den Schwefel in Form von leicht weiter verarbeitbaren Schwefelchloriden neben Hexachloräthan als Nebenprodukt. (D. R. P. 318 221.)

Nach D. R. P. 326 216 erhitzt man zur Herstellung von Zement oder hydraulischem Kalk Gips mit überschüssigem Ton, vermischt dieses Zwischenprodukt nach völliger Entfernung der

Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen in Mehlform mit gelöschtem Kalk und erhält so einen den Schlacken-zement an Reinheit übertreffenden Zement. Vgl. Bd. I [687].

Nach D. R. P. 339 611 erhitzt man ein Gemisch von 96% Gips und 4% Koks oder von 95% Anhydrit und 5% Koks auf 1050—1150° und erhält so neben wenig elementarem Schwefel fast quantitativ den gesamten Gips-schwefel als Schwefeldioxyd. Der Rückstand besteht aus mit wenig Koksasche durchsetztem Kalk.

Zur Gewinnung von Schwefeldioxyd zersetzt man Gips, Strontium- oder Bariumsulfat, die sich bei 750 bzw. 850 bzw. 950° spalten lassen, durch Erhitzen des betreffenden Sulfates mit 8 bis 16 Tl. Eisen in metallischer oder oxydischer Form. (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1922, 307.)

82. Alkalisulfat, -bi- und -pyrosulfat.

Deutshl. Sulfat u. Bisulfat $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 45 132; A.: 404 641 dz.

Über die Glaubersalzgewinnung in der sibirischen Steppe im Jahre 1920 berichtet H. Polz in Chem.-Ztg. 1923, 34.

Einige Angaben über die Fabrikation von Glaubersalz finden sich in einer Notiz in Chem.-Ztg. 1921, 126.

Die moderne Fabrikation des Glaubersalzes beschreibt W. Hüttner in Chem.-Ztg. 1921, 313.

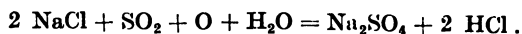
Die Fabrikation des Sulfates aus Kochsalz und Schwefelsäure in Handmuffelöfen mit Eisenpfannen bzw. Bleipfannen mit offenem Calcinerherd und in mechanischen Sulfatöfen, ferner aus Kochsalz, schwefliger Säure, Luft- und Wasserdampf und schließlich aus Kochsalz und Magnesiumsulfat beschreibt H. Ost in Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 9.

Die Gewinnung der Schwefelsäure, deren Besprechung in vorliegendem Werke nicht aufgenommen werden konnte, und die technische Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation behandelt z. B. H. Petersen nach einem eigenen Vortrag in Metall und Erz 13, 397.

Das für die Fabrikation von Glas, Schwefelnatrium, Ultramarin, Leblanc-oda, Sulfatcellulose und für viele andere Industrien unentbehrliche Natriumsulfat, kurz Sulfat, wasserfrei Glaubersalz genannt, gewinnt man im ersten Teil des Leblanc-Sodaprozesses aus Kochsalz und Schwefelsäure



oder aus dem bei der früheren Salpetersäurerzeugung als Nebenprodukt anfallenden Bisulfat, das auch im Leblancprozeß als Zwischenprodukt auftritt, oder schließlich nach Hargreaves durch Umsetzung von Kochsalz mit dem Schwefeldioxyd der Röstgase zu Sulfit, das mit dem Luftsauerstoff bei 500° rasch zu Sulfat oxydiert werden kann:



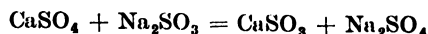
Einige Abänderungen dieser Grundverfahren der anorganischen Großindustrie sind in dem vorliegenden Kapitel zusammengestellt.

Zur Herstellung von Sulfaten, Aluminaten und Carbonaten des Kaliums und Natriums und zur Gewinnung von Salzsäure und Schwefel mischt man Alkalichlorid mit Tonerdehydrat oder Bauxit in der Menge von 30—100%, brikettiert die Masse und setzt die Formlinge bei einer Temperatur, bei der das Tonerdehydrat-Hydratwasser ausgetrieben, die Bildung von Tonerdesulfat jedoch verhindert wird und nur Alkalisulfat entsteht, der Anwendung eines heißen Gemisches von Luft, Wasserdampf und Schwefeldioxyd aus. Das Tonerdehydrat verhindert das Schmelzen der geformten Massen. Die ausführliche Beschreibung des Verfahrens und die zugehörige komplizierte Apparatur sind in der Schrift D. R. P. 72 642 einzusehen.

Die Herstellung von Alkalisulfaten durch Umsetzung von Alkalichloriden mit Erdalkali- oder Magnesiumsulfat in der Schmelzhitze ist in D. R. P. 289 746 beschrieben. Nach dem Zusatzpatent bläst man durch die überhitzte Schmelze Wasserdampf durch, läßt den Schmelzfluß sich absetzen und zieht das fertige reine Alkalisulfat von dem aus Erdalkalioxyd oder Magnesiumoxyd bestehenden Bodensatz ab. Es entweicht Salzsäure und man erhält eine klare Schmelze von Alkalisulfat. (D. R. P. 299 775.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Natriumsulfat sind in D. R. P. 279 997 beschrieben.

Die Gewinnung von Alkalisulfaten und Calciumsulfit aus den Alkalisulfit enthaltenden Fabrikationslaugen der Naphthole mittels Calciumsulfates im Sinne der Gleichung



ist in D. R. P. 48 269 beschrieben.

Zur Gewinnung des Natriumbisulfates der Salpetersäurefabrikation in unmittelbar calcinierbarer Form verrührt man das heiß abgeblasene Bisulfat mit etwa 2—10% Sägemehl od. dgl. und läßt das Gemenge im Kühlschiff erkalten. Die erhaltene schwarze schwammige Masse ergibt beim Calcinieren ohne zu schmelzen ein weißes, neutrales Sulfat von normaler Zusammensetzung. (D. R. P. 263 120.)

Die Herstellung von freier Schwefelsäure und neutralem Natriumsulfat durch Erhitzen (nicht Schmelzen) von Natriumbisulfat und feinem Sand oder Kieselsäure oder anderen durch das Bisulfat nicht angreifbaren Stoffen (Alkali- oder Calciumsulfat) ist in **D. R. P. 204 353** beschrieben. Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Bisulfat nur einmal Natriumsulfat zu, wonach das aus dem Bisulfat frisch gebildete neutrale Sulfat stets die Zersetzung weiter zugesetzten Bisulfates bewirkt und die Schmelzung des Gemisches verhindert. (**D. R. P. 204 703.**) Vgl. **I. Moscicki** und **W. Dominik**, *Zentr.-Bl.* 1920, IV, 430.

Die Herstellung von neutralem, calciniertem Sulfat und Schwefelsäure aus Bisulfat, das man der Einwirkung überhitzter Gase (Luft, Röstgase oder Wasserdampf) aussetzt, ist in **D. R. P. 226 110** beschrieben.

Die Heißzersetzung des Bisulfates zu Schwefelsäureanhydrid und normalem Sulfat von lockerer, poröser Beschaffenheit erfolgt nach der Gleichung:



da Eisen und Schamotte als Gefäßmaterial nicht genügend widerstandsfähig sind, am besten in den Drehrohröfen der Zementindustrie, deren Auskleidung durch die Reaktionswirkung kaum angegriffen wird. (**D. R. P. 297 231.**)

Um Natriumsulfat vom Eisen zu befreien, löst man das Rohprodukt in Wasser, oxydiert das Eisen durch Chlorkalk und fällt es mittels Alkalis. Das Filtrat wird dann wie üblich konzentriert und in Form eines körnigen Krystallpulvers gewonnen. (**E. P. 13 983/1887.**)

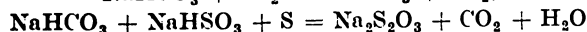
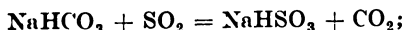
Über die Herstellung von Natriumpyrosulfat aus Bisulfat oder neutralem Sulfat und Schwefelsäure im Vacuum bei schließlich 320° siehe **D. R. P. 40 696.**

Über Kaliumsulfat s. [14].

83. Thiosulfate.

Die Darstellung des unterschwefligsauren Natrons (Thiosulfat, Antichlor) im Nebenbetrieb der Leblanc-Sodafabriken beschreibt **E. Schütz** in *Zeltschr. f. angew. Chem.* 24, 721.

Die Gewinnung von Alkalithiosulfat im Sinne der Gleichungen



aus trockenem Natriumbicarbonat und schwefliger Säure bzw. dem so erhaltenen Bisulfit mit Natriumbicarbonat und Schwefelblumen im Kohlensäurestrom ist in **D. R. P. 81 347** beschrieben.

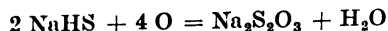
Zur Gewinnung von Alkalithiosulfat auf trockenem Wege trägt man in geschmolzenen Schwefel trockenes Natriumsulfit ein und extrahiert aus der Schmelze



das Thiosulfat mit der nötigen Wassermenge unter einem Druck von 2 Atm., worauf man die wässrige Lösung und den geschmolzenen Schwefel getrennt abfließen läßt. (**D. R. P. 84 240.**)

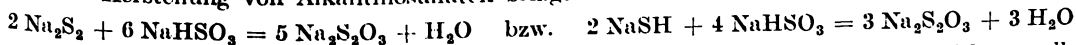
Zur Gewinnung von Alkalithiosulfat sättigt man Salzsole in einem Kolonnenapparat mit Ammoniak, bringt die Lauge dann mit Kohlensäure in Berührung und erhält so schwerlösliches Bicarbonat und Salmiaklösung, aus der das Ammoniak wiedergewonnen wird. Das Bicarbonat wird mit der äquivalenten Menge Schwefel versetzt und einem Strom von schwefliger Säure und Wasserdampf zugeführt, so daß unter Freiwerden von Kohlensäure Natriumsulfit und aus diesem und dem beigegebenen Schwefel das Thiosulfat entsteht. Ist die Lösung des letzteren nur noch schwach alkalisch, so stellt man den Schwefeldioxydstrom ab und bringt das Salz zur Abscheidung. In der Schrift ist die nötige Apparatur beschrieben. (**D. R. P. 88 594.**)

Zur Gewinnung von wasserfreiem Natriumthiosulfat leitet man entsprechend der Gleichung

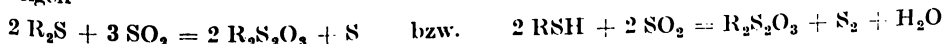


Luft oder Sauerstoff über Natriumhydrosulfidpulver, das zuerst auf 100° und schließlich auf 150° erhitzt wird. Dieses krystallwasserfreie Produkt stellt sich in der Fracht billig und kann an Ort und Stelle durch Umlösen und Filtrieren von geringen Kohlebeimengungen in das normale Salz übergeführt werden. (**D. R. P. 194 881.**)

Zur Herstellung von Alkalithiosulfaten bringt man nach der Gleichung:



Bisulfit und Bisulfid oder statt des letzteren Sulphydrat zur Wechselwirkung und erzielt so vollständige Umsetzung, während bei Verwendung von schwefliger Säure statt Bisulfit nach den Gleichungen

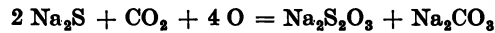


Schwefel entsteht. (**D. R. P. 208 633.**)

Zur Abscheidung des Thiosulfates aus freies Alkali enthaltenden Thiosulfatlaugen, was bisher ohne teilweise Zerstörung der in den Laugen enthaltenen Produkte mittels der gewöhnlichen Operationen des Abdampfens, Fällens oder Krystallisierens nicht möglich war, schüttelt man die Lauge längere Zeit mit geschmolzenem Neutralfett und erhält so eine in der Kälte leicht abhebbare, kernige Seifenmasse, die man nach völliger Abtrennung der Lauge mit frischem Wasser er-

wärmt, so daß sich die Seife glatt von der Unterlauge abheben läßt, worauf man jene nach Ablassen der Lauge zu einem Seifenkuchen verrührt. Schneller noch erfolgt die Seifenbildung in der Wärme mit Palmöl oder mit Harzen oder Gemischen beider, und man erhält in jedem Falle neben der Seife eine reine Thiosulfatlösung, die man zur Gewinnung des Salzes krystallisieren läßt. (D. R. P. 211 882.)

Zur Herstellung von Alkalithiosulfat neben Carbonat leitet man im Sinne der Gleichung



Alkalisulfidlösung über ausgeglühte poröse Holzkohle, führt gleichzeitig Luft und Kohlensäure zu und entfernt aus der Lösung das Carbonat in bekannter Weise. Bei Anwendung von Kaliumsulfidlösung arbeitet man zur Abscheidung der Pottasche vom gebildeten Thiosulfat besser mit Bicarbonat. (D. R. P. 305 194.) Nach dem Zusatzpatent eignen sich auch Erdalkalisulfide im Gemisch mit Alkalisulfiden zur Gewinnung von Alkalithiosulfat unter der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und Luft. Man reduziert das Sulfatgemisch mit Kohle in einem geeigneten Ofen, rührt die Schmelze mit Wasser an und bringt den dünnen Schlamm, der durch poröse Kohlenkörper eine große Oberfläche erhält, mit dem Gasgemisch zusammen. Man erhält so kohlen-sauren Kalk und die reine Thiosulfatlösung, auch wenn man von Gips oder Schwespat ausgeht. (D. R. P. 307 131.)

Zur Gewinnung von hochprozentigem Ammoniumthiosulfat setzt man konzentrierte Lösungen von Ammoniumchlorid und Natriumthiosulfat bei ungefähr 100° um, zieht die konzentrierte Lösung, die neben 17% Natriumthiosulfat etwa 42% Ammoniumthiosulfat enthält, von dem gebildeten Kochsalz ab und kann sie in dieser Form zum Fixieren der Photographien verwenden. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man den Salmiak durch andere Ammonsalze. (D. R. P. 202 502 und 202 503.)

84. Schwefelgewinnung aus sulfidischen Erzen, Sulfiden, Schlacken, Bisulfat.

Durch Erhitzen von Schwefelkies mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man für die Fabrikation von Bisulfit geeignetes Schwefeldioxydgas. (E. P. 13 950/1885.)

Zur Herstellung von schwefliger Säure und Metallsulfaten glüht man Schwefelkiesabbrände mit Schwefelsäure oder Bisulfat bis zur Zersetzung des Kieses oder schwefelsauren Eisens, jedoch nicht so hoch, daß Zink- und Kupfervitriol zerlegt werden, so daß beim folgenden Auslaugen diese Salze in Lösung gehen und relativ reines Eisenoxyd zurückbleibt. Beim Arbeiten mit Bisulfat setzt man Kochsalz zu und erhält so Zinkchlorid und Natriumsulfat, die man durch Ausfrieren des Sulfates trennen kann. (D. R. P. 298 552.) — Vgl. auch Bd. I [18].

Zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelkies destilliert man ersteren bei etwa 700° ab und verarbeitet den Rückstand durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach D. R. P. 73 222 auf schwefelsaures Eisenoxydul. (D. R. P. 79 706.)

Zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen zerlegt man die in einem aus den geschmolzenen Schwermetallchloriden bestehenden Bad bei Luftabschluß erhitzten Schwefelverbindungen durch Elektrolyse in Schwefel und Metall. Als zerlegendes Agens wirkt das aus dem Metallchlorid freiwerdende Chlor, das nach Entfernung des Schwefels mit den Metallen wieder Chloride bildet. (D. R. P. 134 734.)

Zur Entschwefelung von Schwefelerzen röstet man sie unter Zusatz von Einfachschwefelalkalien zugleich mit überschüssiger Kohle bei etwa 400—500°, wodurch die Bildung von Polysulfiden verhindert und das Eisen in Eisenoxyd übergeführt wird. (D. R. P. 139 715.)

Zur Gewinnung von Schwefel erhitzt man Schwefelerze mit Wasser im Autoklaven und schmilzt so unter Druck den Schwefel durch den entstehenden Dampf aus. (A. P. 1 365 922.)

Zur Gewinnung von Alkalisulfiden oder Sulfosilicaten verschmilzt man natürliche Alkalisilicate nach Norw. P. 30 947 mit Pyrit bzw. seinem Gemisch mit Silicium.

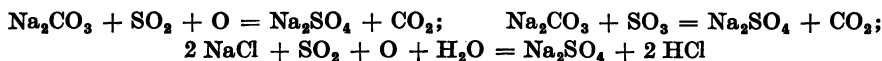
Ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure beim Verblasen von Kupferstein ist in D. R. P. 310 621 beschrieben.

Zur Gewinnung des Schwefels aus sulfidischen Erzen behandelt man diese in geschmolzenem Zustande mit einem gegen Schwefel indifferenten Gas bei so hoher Temperatur, daß Schwefel flüchtig wird und ein Metallstein zurückbleibt. Man kann so in einem einzigen Verfahren quarzreichen Kies in Schlacke und Stein trennen, entschwefeln und z. B. das Kupfer konzentrieren. (D. R. P. 313 122.)

Ein Verfahren zum Entschwefeln von schwefelhaltigen Erzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Rohstoffpulver gleichzeitig mit Dampf und einer reduzierenden Flamme auf 700 bis 920°, also auf Temperaturen erhitzt, die zwischen der Destillations- und der Schmelztemperatur des ständig zu rührenden Erzpulvers liegt. Nach einem zweiten Verfahren arbeitet man mit einem Gas, das im Mischungsverhältnis von 45% Wasserstoff, 30—40% Kohlenoxyd und 15—25% eines Gemisches von Methan und Äthylen im Verhältnis von 2 Vol.-Tl. mit 1 Vol.-Tl. Verbrennungsluft gemengt wird. (D. R. P. 326 556—587.) S. a. Bd. I [18].

Zur Nutzbarmachung des Schwefelgehaltes der Braunkohle wandelt man den in ihr enthaltenen Schwefelkies durch den Einfluß der Atmosphäre beim Lagern in schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaure Tonerde um und extrahiert diese Salze. Um den Schwefel als Natrium-

sulfat zu gewinnen, schwelt man die zur Veraschung bestimmte Braunkohle zuvor, wobei nach den Gleichungen:



auch bei der Verbrennung noch Natriumsulfat entsteht, das die Menge des durch die Schwelung entstandenen Salzes vermehrt und mit ihm durch Auslaugen der Asche gewonnen werden kann. (D. R. P. 209 909.)

Zur getrennten Gewinnung von Arsen und Schwefel z. B. aus arsenhaltiger Blende oder Arsenkies erhitzt man die Erze schnell kurze Zeit bei Luftzutritt auf hohe Temperatur, wodurch das Arsen abgetrieben wird und keine nennenswerten Mengen des Schwefels verbrennen. (D. R. P. 331 068.)

Nach A. P. 1 406 905 extrahiert man den Schwefel aus Erzen durch ein Bad von geschmolzenem Schwefel, auf dessen Oberfläche die festen Erdteilchen schwimmen, während der Schwefel sich löst. Vgl. [66].

Über die Gewinnung von Schwefel aus durch Hitze zersetzbaren mehrfachen Schwefelmetallen wie Doppelschwefeleisen siehe D. R. P. 205 017.

Zur Verarbeitung von Erdalkalimetallsulfiden auf Chloride und Schwefel bzw. Chlorschwefel behandelt man z. B. Bariumsulfid trocken in der Wärme so lange mit Chlor, bis das im Destillat in Form von Chlorschwefel enthaltene Chlor zur vollständigen Chlorierung des gebildeten Polysulfids ausreicht, worauf man dieses nach den Gleichungen



in wässriger Lösung mit dem erhaltenen Chlorschwefel zu Bariumchlorid und Schwefel umsetzt. Man erhält so 95,11% des Gesamtschwefels in festen, gelben Brocken, während 1,36% als Bariumsulfat und 3,48% als flüchtige Schwefelverbindungen verloren gehen. (D. R. P. 162 913.)

Zur Gewinnung von Schwefel oder schwefliger Säure leitet man Wasserdampf in großem Überschuß über 1200° heißes Calciumsulfid. Mit unterschüssigem Wasserdampf resultiert Schwefeldampf. Arbeitet man mit einem Gips - Kohlegemenge, so erhält man mit Wasserdampf von 1200° ebenfalls Schwefeldampf. Dem Wasserdampf kann Erd- oder Wasserstoff- oder ein anderes reduzierendes Gas im Überschuß beigemischt sein. (D. R. P. 339 610.)

Zur Gewinnung des Schwefels aus Braunkohlensasche brennt man diese in brikkettierter Form unter Einblasen von Luft, so daß der Schwefel elementar oder an Wasser- oder Sauerstoff gebunden entweicht und dann entsprechend abgeschieden werden kann. Die Gase besitzen noch einen Heizwert, die flüssige Schlacke dient zur Herstellung von Zement oder Schlackensteinen. (D. R. P. 339 491.)

Zur Nutzbarmachung des in feurigflüssiger Hochofenschlacke enthaltenen Schwefels oxydiert man diesen unter gleichzeitigem Einblasen erhitzter Luft zur Unterstützung der Oxydation und zur Entfernung der Gase aus der Schmelze mit zur vollständigen Oxydation der Sulfide nicht genügenden Gipsmengen. (D. R. P. 301 613.)

Zur Darstellung von Schwefel aus Bisulfat bringt man die beim Erhitzen des letzteren mit Kohle entweichenden Gase mit dem durch Sulfatreduktion gebildeten Sulfid zusammen und fällt die Thiosulfat und Sulfid enthaltenden Laugen mit Bisulfatlösung. Man calciniert also z. B. das nach D. R. P. 263 120 erhaltene schwarze Bisulfat, erzeugt aus dem so gewonnenen Neutral-sulfat Schwefelnatrium und leitet in dessen Lösung die Schwefeldioxyd enthaltenden Gase derart ein, daß, wenn sich überhaupt Schwefelwasserstoff bildet, dieser gleich zu Schwefel umgesetzt wird. (D. R. P. 300 762.)

Ein Verfahren zur Wiedergewinnung des beim Rösten und Auslaugen von Schwefelerzen angewendeten Natriumbisulfates mit Hilfe des in den Erzen enthaltenen Schwefels ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Schwefelwasserstoff des Röstprozesses in Schwefelsäure überführt und diese mit dem neutralen Natriumsulfat nach Entfernung der löslichen Metallsulfate in Wechselwirkung bringt. (D. R. P. 142 032.)

85. Sulfide aus Sulfaten und Bisulfat.

Die Herstellung von Schwefelnatrium beschreibt Esop in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 284.

Bei der Reduktion von Natriumsulfat mit 50% Kohle zwecks Herstellung von Schwefelnatrium kann man die zerstörenden Wirkungen der Schmelze auf das Mauerwerk der Ofen dadurch verhindern, daß man ihr, auf Sulfat bezogen, etwa 31% Kochsalz zusetzt. Man erhält dann nach 2—3stündigem Schmelzen ein Rohprodukt, das neben 32% unlöslichem Rückstand, 19% Kochsalz, 10% Soda, 3% Sulfat und Hyposulfid 35% Na₂S enthält. Man laugt die Masse aus, dampft sie auf ein spez. Gewicht von 1,32 ein und läßt sie krystallisieren. Die Verarbeitung des Rohproduktes auf Natriumbicarbonat oder auf Soda erfolgt nach D. R. P. 41 985. (D. R. P. 47 607.)

Die Herstellung von Alkalisulfiden durch bloßes Erhitzen des feingepulverten Gemenges von Alkalisulfat und Kohle in bestimmter kleiner Schichthöhe (höchstens 10 cm), ohne Schmelzprozeß bei völligem Abschluß von Luft ist in D. R. P. 80 929 beschrieben. Das erhaltene Sulfid, bei dessen Gewinnung man auch von den Doppelsalzen der Alkalisulfate mit Magnesiumsulfat,

also von sulfatisierten Kaliohsalzen ausgehen kann, ist frei von Polysulfiden und Hyposulfiden und gibt bei weiterer Behandlung mit Kohlensäure reine Soda bzw. Pottasche.

Zur Darstellung der Schwefelalkalien aus Alkalisulfaten leitet man zwischen Kohlenelektroden Strom durch die in einem Schachtofen befindlichen Koksstücke und schüttet nun bei der geeigneten Temperatur von oben Sulfate auf, die leichtflüssig schmelzen und unter völliger Reduktion zu Boden sinken, wo man 90proz. neutrales Sulfid abziehen kann. Der Ofen muß von Zeit zu Zeit mit Koks nachgefüllt werden, und das Verfahren arbeitet dann gleichmäßig, ohne daß die Elektroden, die mit den Sulfiden kaum in Berührung kommen, leiden. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 782.)

Zur Gewinnung hochprozentiger Schwefelalkali- oder Erdalkaliverbindungen führt man dem Schachtofen mit dem Sulfat so viel Kohle zu, daß die abfließende Schmelze einen geringen Überschuß an Kohle aufweist. Dieser Kohlenüberschuß wirkt reduzierend auf das in dem erhaltenen Produkt noch befindliche unveränderte Sulfat, und das entstandene Kohlenoxyd und die Kohlensäure machen die Schmelze überdies porös. (D. R. P. 255 029.)

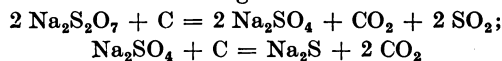
Zur Herstellung von Schwefelalkalien durch Reduktion von Alkalisulfaten mittels Kohle führt man das Sulfat mit dem Reduktionsmittel und Natriumcarbonat ständig in eine Heizkammer ein, die so hoch erhitzt wird, daß Reduktion des Sulfates zu Sulfid eintritt, das dann seinerseits, mit dem Carbonat verschmolzen, in besonderer Einrichtung des Apparates geschmolzen abgeführt wird. (D. R. P. 279 010.)

Natriumsulfid erhält man nach A. P. 1 397 497 durch Behandlung von Natriumsulfat im Drehrohrofen mit Kohlenoxydgas.

Zur Herstellung von Alkali- oder Erdalkalisulfidlaugen verbläst man Alkali- oder Erdalkalisulfate oder -bisulfate in einem Schachtofen mit Koks oder Kohle und läßt die erhaltenen Schmelze direkt aus dem Ofen in Wasser oder schwache Sulfidlösung laufen, worauf nach dem Filtrieren die Lauge unter Luftabschluß zur Krystallisation kaltgerührt wird. (D. R. P. 273 878.)

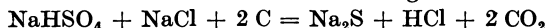
Nach A. P. 1 374 209 erhitzt man zur Gewinnung von Alkalisulfiden Alkalichlorid mit mindestens 5% Kohlenstoff enthaltendem Säureschlamm und reduziert so das entstandene Sulfat zum Sulfid.

Zur Verwertung des bei der Salpetersäurefabrikation erhaltenen Bisulfates führt man es in besonderen Öfen im Sinne der Gleichungen



durch Erhitzen mit Kokspulver in Schwefelnatrium über, das dann durch Zersetzung mittels natürlicher Kohlensäure in Soda und Schwefelwasserstoff übergeführt wird, der seinerseits mit schwefeliger Säure behandelt, zur Schwefelgewinnung dient. (D. R. P. 63 189.)

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Schwefelnatrium und Salzsäure erhitzt man Bisulfat mit Kochsalz und Kohle und erhält so nach der Gleichung



statt wie bisher 35–40%, 80–85% Ausbeute an Sulfid dadurch, daß man die beiden an sich bekannten Prozesse des Erhitzens von Bisulfat mit Kochsalz und von neutralem Sulfat mit Kohle vereinigt. (D. R. P. 126 601.)

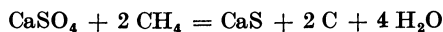
Zur Verwertung des Bisulfates kann man es auch zusammen mit bituminöser Kohle, die den Ofen mit einer reduzierenden Atmosphäre erfüllt, bei höchstens 650°, also bei einer Temperatur, bei der die Sulfidschmelze das Eisen des Röhrenofens noch nicht angreift, reduzieren. Das auch während der Abkühlung vor Luftzutritt zu schützende Gut wird dann durch Auslaugen von der Kohle getrennt. (H. P. Bassett, *Zentr.-Bl.* 1919, II, 743.)

Zur Herstellung von Sulfiden (Kalium- und Natriumsulfid) schmilzt man alkalihaltige Gesteine im Gemisch mit einem Gemenge von 88% Pyrit und 38% Ferrosilicium im Schachtofen bei 1250° und erhält so als oberste Schicht die Sulfide neben Aluminiumsilikat eine mittlere Schwefeleisenschicht und unten Ferrosilicium. Die Schichten können durch getrennte Abstichlöcher gewonnen werden. (D. R. P. 324 263.)

Zur Herstellung von Calciumsulfid aus Gips oder Anhydrit und Erdgas bringt man beide bei Temperaturen zwischen 800 und 1300° derart und in so eingestellter Reaktionszeit zur Einwirkung, daß die Reduktion



möglichst schnell, jedoch ohne Kohlenabscheidung, stattfindet, wobei jedenfalls die oberhalb 1300° stattfindende Reaktion



verhindert werden muß. (D. R. P. 319 651.)

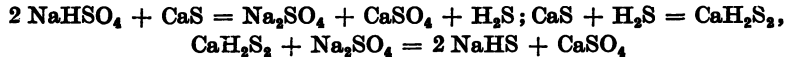
86. Kaliumsulfid, Poly-, Hydro-, Persulfide.

Zur Herstellung von Kaliumsulfidlösungen trägt man ein fein vermahlenes Gemenge von Bariumsulfid und Kaliumsulfat in kleinen Mengen in siedendes Wasser ein, kocht bis zur Beendigung der Reaktion und erhält so ohne Bildung von Kuchen und Klumpen, die sonst stets eintrat, ein reines Ausgangsmaterial zur Pottascheherstellung. (D. R. P. 205 538.)

Zur Gewinnung von Lösungen der Alkalisulfide bzw. Polysulfide leitet man bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als 15proz. Alkalicarbonat- oder Bicarbonatlösungen oder bei höherer Temperatur in solche von wenigstens 20% Schwefelwasserstoff ein, wählt jedenfalls die Konzentrationen so, daß die Laugen möglichst viel absorbieren und zur Vermeidung großer Flüssigkeitsmengen doch genügend konzentriert sind. In der Praxis (Verwendung des Verfahrens zur Gasreinigung) wird man bei gewöhnlicher Temperatur mit 6–9proz., bei 30° mit 7–11proz. Lösungen am besten arbeiten. (D. R. P. 258 249.)

Über die Bildung von Calciumpolysulfiden oder Oxydsulfiden und Calciumthiosulfat durch Wechselwirkung von Kalk und Schwefel bei Gegenwart von Wasser und unter Ausschluß von Luft siehe S. J. M. Auld, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 582.

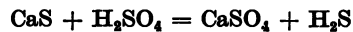
Zur Gewinnung von Natriumhydrosulfid oder von Natriumsulfat und Schwefelwasserstoff aus Sodarückständen setzt man Mononatriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichungen



mit Calciumsulfid um. Man kann auf diese Weise die beiden lästigen Nebenprodukte Schwefelcalcium und Bisulfat nutzbringend verwerten, wobei es allerdings nötig ist, dann, wenn man den ganzen Schwefel des Calciumsulfids gewinnen will, die zuerst angewendete Menge des Bisulfates zu verdoppeln. Es entsteht dann nach der Gleichung



wertvolles Sulfat in relativ einfacher Apparatur. Wenn das Bisulfat überschüssige Schwefelsäure enthält, so entsteht nach der Gleichung



Schwefelwasserstoff, der jedoch in der Natriumhydrosulfidlösung gelöst bleibt und aus ihr durch Erhitzen abgetrieben werden kann. (D. R. P. 88 227.)

Zur Herstellung von wasserfreiem, pulverigem Natriumhydrosulfid leitet man sauerstoffreies Schwefelwasserstoffgas über 300° heißes Schwefelnatriumpulver. Wenn der Schwefelwasserstoff Kohlensäure enthält, mischt man dem Natriumsulfid die zu ihrer Bindung nötige Kalkmenge zu. (D. R. P. 194 882.)

Zur Gewinnung von Schwefelwasserstoffgas bzw. Magnesiumhydrosulfid vermischt man 3 Tl. Magnesiumchlorid mit 1 Tl. des durch Glühen von Gips und Kohle herstellbaren Schwefelcalciums und 3 Tl. Wasser. In ähnlicher Weise kann man Alkalihydrosulfide aus Ätzalkalien mit Schwefelwasserstoff und Bittersalz umsetzen. (F. Gerhard, Ber. 1884, 2897.)

Zur Herstellung von Calciumsulfhydrat erhitzt man 100 Tl. des nach Zersetzung von gebrauchter Calciumsulfhydrat-Denitrationslauge mit Schwefelsäure erhaltenen brikkettierten Gemisches von Calciumsulfat, Schwefel und organischen Stoffen unter Zusatz von Holzkohlepulver, in einem Retortenofen auf Dunkelrotglut und leitet gleichzeitig Generatorgas über, bis die Bildung des Sulfides beendet ist. Die erhaltenen Gase werden zuerst in eine Suspension von 120 Tl. Calciumsulfid in 800 Tl. Wasser und nachher in Kalkmilch geleitet, worauf man die erhaltene gesättigte Calciumsulfhydratlauge vom Kalk filtriert. (D. R. P. 267 870.)

Die Gewinnung reiner einheitlicher Polysulfide des Wasserstoffes (Hydrodi- und -trisulfid) aus Wasserstoffpersulfid durch Destillation im Vakuum ist in D. R. P. 209 860 beschrieben.

Über Herstellung von Wasserstoffpersulfid aus einer unter Luftabschluß mit Schwefelwasserstoff gesättigten, mit 112 Tl. Kaliumhydroxyd und 150 Tl. Schwefel unter Erwärmen versetzten Lösung von 112 Tl. Kaliumhydroxyd in 2000 Tl. Wasser durch Eingießen der schnell filtrierten gekühlten Flüssigkeit in 2000 Tl. reine konzentrierte Salzsäure siehe R. Schenk und V. Falcke, Ber. 1908, 2600.

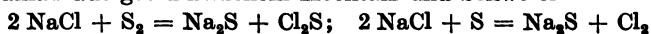
Zur Herstellung von rohem Wasserstoffpersulfid läßt man Polysulfidlösungen in einer Wasserstoffatmosphäre in durch Eis-Kochsalzmischung gekühlte Salzsäure (1 Tl. Eis und 1 Tl. HCl) fließen. Bei Vermeidung jeder Alkalität bleibt das erhaltene gelblich gefärbte Öl in mit Salzsäuregas ausgespülten Glasgefäßen beständig und läßt sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum in die zwei Sulfide H_2S_2 und H_2S_3 trennen. (I. Block und F. Höhn, Ber. 1908, 1961.)

87. Schwefel-Halogenverbindungen.

Über die Verbindungen des Schwefels mit Chlor siehe E. Beckmann, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 644.

Von den technisch wichtigen Schwefel-Chlorverbindungen ist Schwefelchlorür S_2Cl_2 , erhaltbar aus trockenem Chlor und geschmolzenem Schwefel, eine ölige an der Luft etwas rauchende Flüssigkeit; Schwefeldichlorid wahrscheinlich ein Gemenge von S_2Cl_2 und Schwefeltetrachlorid SCl_4 , das man durch Sättigen von S_2Cl_2 mit Chlor gewinnt. Thionylchlorid SOCl_2 aus SO_2 und PCl_5 , eine farblose erstickend riechende Flüssigkeit und das ähnliche Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 , auch die Chlorsulfonsäure $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ haben für die technische Chemie geringere Bedeutung als für die organische Synthese.

Über Gewinnung von Chlorschwefel und Schwefelalkali, bzw. bei niedrigerer Temperatur Chlor und Schwefelalkali aus geschmolzenem Kochsalz und Schwefel



in besonderen Öfen siehe **D. R. P. 49 628**.

Zur Gewinnung von Schwefeldichlorid, das seinerseits zur Chlorierung organischer und anorganischer Stoffe dient, bringt man Schwefel und Chlor in Gegenwart von Katalysatoren (Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Aluminiumpulver oder Braunstein, wasserfreies Chlorcalcium oder Eisenchlorid) in berechneten Mengen bei gewöhnlicher Temperatur zur Reaktion. (**D. R. P. Anm. V. 11 004, Kl. 12 i.**)

Zur Herstellung von Schwefelchlorür leitet man Chlorgas auf Brockenschwefel, wobei der Schwefel, der in dem das Reaktionsgefäß verlassenen Schwefelchlorür etwa noch vorhanden ist, durch das frisch ankommende Chlor zuerst in Schwefelchlorür übergeführt wird, ehe das Chlor auf den Brockenschwefel zur Einwirkung gelangt. Die während des Prozesses erhaltenen Endgase werden zwecks Nutzbarmachung des in ihnen noch vorhandenen Schwefelchlorürs durch zur Factisbereitung geeignete Öle geleitet. (**D. R. P. 298 581.**)

Zur Gewinnung von Sulfurylchlorid erhitzt man Chlorsulfonsäure mit 2% Quecksilber oder 3% Quecksilbersulfat oder anderen metallischen Katalysatoren und deren Salzen unter Rückfluß bei einer Kühlertemperatur von etwa 70° während 1½–3 Stunden zum Kochen und erhält so quantitative Ausbeuten, während das Präparat ohne Katalysator, auch bei eintätigem Erhitzen, auf 200° unter Druck nur in 40% Ausbeute entsteht. (**D. R. P. 129 862.**)

Ein Verfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid besteht darin, daß man Schwefeldioxyd und Chlor, beide in flüssigem Zustande, in Gegenwart von Campher, Eisessig, Ameisensäure und anderen die Vereinigung der beiden Gase unterstützenden Körpern zur Wechselwirkung bringt. (**D. R. P. 138 531.**)

Zur Herstellung von Sulfurylchlorid leitet man die berechneten Mengen Schwefeldioxyd und Chlor in Essigsäureanhydrid und trennt das Produkt von dem unveränderten Lösungsmittel. (**D. R. P. 226 218.**)

Über die Herstellung von Chlor oder Sulfurylchlorid und Sulfaten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Luft oder Sauerstoff auf Chloride bei einer Reaktionstemperatur oberhalb 500°, jedoch stets unterhalb der Schmelztemperatur des jeweils vorhandenen Chlorid-Sulfatgemisches, siehe **D. R. P. 299 034**.

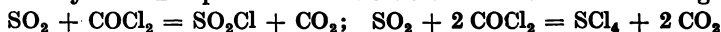
Auf bequeme und billige Weise erhält man Thionylchlorid, wenn man nach der Gleichung



Schwefelsäureanhydrid und Einfach-Chlorschwefel bei 75–80° zur Wechselwirkung bringt und dafür sorgt, daß der gebildete Schwefel sofort durch gleichzeitig einwirkendes Chlor wieder in Einfach-Chlorschwefel verwandelt wird. (**D. R. P. 139 445.**)

Oder man bringt Schwefeltrioxyd und Schwefeldichlorid unter Druck oder bei einer unter dem Siedepunkt des Schwefeldioxydes liegenden Temperatur, also mindestens bei –10° zur Einwirkung und erhält das Thionylchlorid so in nahezu theoretischer Ausbeute. (**D. R. P. 136 870.**)

Ein Verfahren zur Herstellung von Thionylchlorid, bzw. Schwefeltetrachlorid aus Phosgen und Schwefeldioxyd bei Temperaturen von etwa 200° nach der Gleichung



ist in **D. R. P. 284 935** beschrieben.

Zur Darstellung von Thionylchlorid leitet man in einem eisernen Kessel durch 320 Tl. Schwefel 400 Tl. Chlor und erhält so ein Gemisch von 85% Monochlorschwefel und 15% Dichlorschwefel. In die so erhaltene Mischung leitet man wiederum bei 60° C 1000 Tl. Chlorsulfonsäure und 310 Tl. Chlor in langsamem Strome ein und destilliert das Ganze, um die überflüssigen Chlorschwefelverbindungen zurückzuhalten. Das Destillationsprodukt wird unter Zusatz von 1–2% Schwefel durch Rektifikation in 98proz. Thionylchlorid übergeführt. In die gesammelten Rückstände läßt man Chlorsulfonsäure einlaufen (1 : 1) und leitet in das erhaltene Gemisch 38 Tl. Chlor bei 60° C ein. (**D. R. P. 338 851.**)

Stickstoff(-verbindungen), Stickstoffkünstdünger.

Stickstoffhaltige Dünger.

88. Stickstoffdüngung. Natron- und Kalisalpeter.

Jurisch, K. W., Stickstoffdüngung. Leipzig 1908. — Großmann, H., Die Stickstofffrage und ihre Bedeutung für die deutsche Volkswirtschaft. Berlin 1911. — Honcamp, F., Die Stickstoffdünger, ihre wirtschaftliche Bedeutung, Gewinnung und Zusammensetzung sowie ihre Anwendung in der Landwirtschaft. Berlin 1921. — Schuchard, G., Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammoniak und Ammoniumverbindungen. 1919. — W. Eucken. Die Stickstoffversorgung der Welt. Eine volkswirtschaftliche Untersuchung von Stuttgart 1921.

Über die Erfahrungen, die in den Jahren 1914 und 1915 mit der Stickstoffdüngung gemacht wurden, berichtet mit ausführlichen zahlenmäßigen Angaben Gerlach in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1915, III, 684.

Über die während des Krieges so wichtige Stickstofffrage unterrichtet eine Arbeit von E. H. Riesenfeld in *Umschau* 19, 241 u. 268. Vgl. A. Sander, *Zeitschr. f. kompr. Gase* 17, 1.

Der Stickstoff bildet einen unentbehrlichen tierischen und pflanzlichen Nährstoff, der von den Pflanzen in der Regel aus Nitraten und Ammoniaksalzen, ausnahmsweise als atmosphärischer freier Stickstoff (Leguminosen) aufgenommen wird. Dem ältesten Stickstoffdünger, dem Chilesalpeter NaNO_3 , schließt sich das bei der Steinkohlendestillation gewonnene schwefelsaure Ammoniak $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als fertig gebildete Stickstoffverbindung an. Neuerdings werden durch Umwandlung des atmosphärischen Stickstoffs in eine von der Pflanze assimilierbare Form wie Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) CaCN_2 , Kalksalpeter (Norgesalpeter) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und andere Verbindungen (synthetisch) große Mengen Stickstoff zu Düngezzwecken gebunden. Daneben verlieren organische Stickstoffdünger wie Guano, Knochen-, Horn-, Blutmehle mehr und mehr an Bedeutung.

Der bis vor wenigen Jahren wichtigste, von der Natur fertig gebildete Stickstoffdünger ist der im Jahre 1825 entdeckte Chilesalpeter NaNO_3 . Dieser in seiner chilenischen Heimat „Caliche“ benannte Rohsalpeter ist mit erdigen Bestandteilen und Salzen verschiedener Art verunreinigt. Neben Kochsalz, das den Salpetergehalt der Menge nach um das Doppelte übertreffen kann, finden sich Kalium-, Kalk- und Magnesiumnitrat, Glaubersalz, Alkali- und Erdalkalisulfide und -sulfate, Jod- und Tonerdeverbindungen usw. Die Entstehung der gewaltigen, die ganze regenlose Zone Chiles passierenden Lager ist unbekannt; man vermutet, daß organische Reste, Algen, Tange oder auch Guano zur Bildung der Ablagerungen beigetragen haben.

Die Förderung des Salpeters geschieht durch Sprengung, Brechen und Zerkleinern des Rohsalpeters, dem Lösung in heißem Wasser mit nachfolgendem Auskrystallisieren des Natriumnitrats in schmiedeisernen Kühlpfannen folgt. Die abfallende Mutterlauge wird wieder zum Auslaugen des Rohsalpeters verwendet, wobei sie sich an wertvollen Jodsalzen anreichert. Die dem auskrystallisierten Salpeter anhaftende Mutterlauge läßt man abtropfen und etwa innerhalb 14 Tage an der Sonne eintrocknen. Das Handelsprodukt hat eine durchschnittliche Zusammensetzung von 95–96% Salpeter = 15,5% Stickstoff, 2,5% NaCl, 0,5% NaSO_4 , 2,0 Verunreinigungen.

Erwähnt sei der Kalisalpeter KNO_3 , der als Auswitterung an Stallungen und Aborten („Mauersalpeter“) auftritt. Er entsteht als Endprodukt der Oxydation stickstoffhaltiger organischer Reste bei Gegenwart von Basen unter Mitwirkung von nitrifizierenden Spaltpilzen. Durch Auslaugen salpeterhaltiger Erde gewinnt man in Ostindien jährlich etwa 20 000 t KNO_3 . In europäischen Ländern wurde Kalisalpeter in sog. Salpeterplantagen durch Mischung von Erde mit Kalk und stickstoffhaltigen Küchenabfällen, Harn, Jauche, Blut und nach Monaten oder Jahren erfolgtem Auslaugen der entstandenen Nitrate gewonnen. Die hauptsächlich Calciumnitrat enthaltende Rohlauge wurde in der „Salpeterhütte“ mit Pottasche umgesetzt und auf kochsalzhaltigen Kalisalpeter versotten. Wirtschaftlichen Wert schien diese Fabrikation nicht mehr zu haben, in neuerer Zeit wird jedoch der Vorschlag von Münz und Lainé in Erwägung gezogen, auf diesem Wege aus Torf und organischen Abfällen Salpeter zu erzeugen.

Der leicht wasserlösliche Natronsalpeter liefert der Pflanze während der Sommergevegetation die größten Stickstoffmengen und versorgt sie am raschesten mit Stickstoff. Die Pflanzen verwerten ihn aber weniger häuslicher als beispielsweise den Stickstoff von Ammonsulfat oder Kalkstickstoff. Unter Umständen gibt schwefelsaures Ammoniak höhere Ernteerträge als Chilesalpeter. Die „treibende“ Wirkung des Chilesalpeters macht ihn besonders zur Kraut- und Zuckerrübedüngung geeignet.

Die Rübe liefert mit Chilesalpeter ein Zuckermehrertragnis von 13,1%, während dieses Plus bei der Düngung mit Ammoniumsulfat nur 8,6% und mit Norgesalpeter nur 5,7% beträgt. (O. Fal-lada und K. Greisenegger, *Österr. Zucker-Ind.* 1916, 457.)

Dreiviertel des importierten Chilesalpeters werden von der Landwirtschaft absorbiert, der Rest wird auf Salpetersäure, Kalisalpeter und andere chemische Produkte verarbeitet.

89. Chilesalpeter. Literatur, Allgemeines, Wirkung, Entgiftung.

Deutschl. Chilesalpeter $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 5 898 586; A.: 233 235 dz.

Deutschl. Kalisalpeter $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 2759; A.: 75518 dz.

Jurisch, K. W., Salpeter und sein Ersatz. Leipzig 1908. — Plagemann, A., Der Chilesalpeter. Berlin 1905. — Weitz, M., Der Chilesalpeter als Düngemittel. Berlin 1912. — Besonders das letztgenannte Werk ist wegen der gründlichen auf zahlreiche Abbildungen und Zahlenangaben gestützten Durcharbeitung eine Monographie von seltener Bedeutung und zugleich ein Beweis für die Rührigkeit der europäischen Salpeterdelegationen, deren Direktoren, nach dem genannten verstorbenen Verfasser vor allem Dr. Paul Bertram-Berlin, durch Propagierung der Chilesalpeterdüngung zum Nutzen der deutschen Landwirtschaft unermüdlich tätig sind.

Über Salpetergewinnung in Chile siehe J. Oesterreicher, *Prometheus* 26, 273 und J. G. Beck, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 364.

Über Vorkommen, Gewinnung und Verbrauch von Chilesalpeter unterrichtet eine Arbeit von M. Weltz in *Ernähr. der Pflanze* 1910, 13. In den Jahren 1904—1908 stieg der Verbrauch Deutschlands an Chilesalpeter von 606 650 t auf 755 663 t und erreichte damit fast die Hälfte des Weltkonsums von 1 761 277 t im Jahre 1908.

Die Gesamterzeugung von Chilesalpeter im Jahr 1916 betrug 63, 1915 38 und 1914 53 Mill. Zentner, von denen 64 gegen 44 bzw. 40 Mill. Zentner verschifft wurden. Die Ausfuhr stieg von 813 t im Jahre 1830, dem Jahre der Einführung des Chilesalpeters in Europa, auf rund 2,5 Mill. t im Jahre 1912.

Der Chilesalpeter erfährt entgegen der gebräuchlichen Anschauung auch in vor Auswaschung geschütztem Boden unter bestimmten Verhältnissen, besonders in stark gekalkten Moorböden, eine rasche und weitgehende Zersetzung, bei der sich verschiedene Stickstoffoxyde, wahrscheinlich auch Stickstoff und Ammoniak bilden. An dieser Reaktion, die besonders bei Verteilung in sehr flachen Bodenschichten bei einem bestimmten Wassergehalt eintritt, sind Mikroorganismen nicht beteiligt, sondern sie ist rein chemisch, vom Humusgehalt des Bodens vermutlich unabhängig und äußert sich darin, daß der Boden trocken aussieht, pulverige Beschaffenheit annimmt und nach dem Aufschwämmen mit Wasser langsam absetzt. Es entstehen so nicht nur Stickstoffverluste, sondern die freiwerdende salpetrige Säure schädigt zugleich in hohem Maße das Pflanzenwachstum. Es ist anzunehmen, daß sich die nebenbei entstehenden Nitro- oder Nitrosoverbindungen an dieser Schädigung der Pflanze ebenfalls beteiligen. (A. Densch, *Landw. Jahrbücher* 44, 331.) Vgl. Vogel, *Landw. Vers. Stat.* 78, 265.

Durch Zugabe von gebranntem Kalk läßt sich die Salpeterwirkung im Boden wesentlich steigern, jedenfalls wegen der Bildung unlöslichen Kalksalpeters der nicht so leicht auswaschbar ist wie die Alkalinitrate. Ein weiteres Mittel zur Verhinderung der Salpeterauswaschung ist durch die Tätigkeit der den Luftstickstoff bindenden Bodenbakterien gegeben, wie man andererseits die Gefahr der Salpeterzersetzung durch andere Bakterien dadurch verhüten kann, daß man für Wasserreichtum und dadurch Luftabschluß und weiter während des ganzen Jahres für reichliches Wachstum der Pflanzen sorgt.

Zur Reinigung des Kalisalpers von Kaliumperchlorat krystallisiert man den Rohsalpeter aus Wasser um und schmilzt den durch Eindampfen und Krystallisieren gewonnenen Reinsalpeter in einem gußeisernen Kessel bis die Schmelze genügend frei von Chloriden ist, worauf durch abermaliges Umkrystallisieren direkt raffinierter Salpeter bzw. Feinlauge gewonnen wird. (D. R. P. 81 102.)

Zur Befreiung des Chilesalpeters von dem in der Menge von etwa 1% in ihm enthaltenen Kaliumperchlorat kühlt man die zum Umkrystallisieren des Salpeters dienende Mutterlauge, die bei 20° mit Perchlorat gesättigt ist, auf 0° ab, und erhält so aus dem Kubikmeter eine Ausscheidung von 150 kg Natriumnitrat und 10 kg Perchlorat. Aus der so gewonnenen Lauge löst man den Chilesalpeter heiß, läßt auskrystallisieren, kühlt abermals auf 20° ab und so fort, bis die Mutterlauge mit Kochsalz gesättigt zum Eindampfen reif ist, und durch neue Mutterlauge ersetzt werden muß. Aus dem abgeschiedenen Salzgemenge gewinnt man durch Decken mit Wasser das zu 66% unlösliche Perchlorat und in Lösung Natriumnitrat, während die Lauge Natriumnitrat, Perchlorat und nur wenig Kochsalz enthält und an Stelle kochsalzgesättigter Lauge wieder verwendbar ist, nachdem man sie entsprechend dem Perchloratgehalt des Rohsalpeters in der nötigen Kubikmeterzahl auf 0° abgekühlt hat. (D. R. P. 125 206.)

Zur Gewinnung von perchloratfreiem Natronsalpeter verrührt man den rohen Salpeter mit wenig 10—15° warmem Wasser, und setzt allmählich so viel kaltes Wasser zu, daß auf 100 Tl. des angewendeten Chilesalpeters (100—3a) Tl. Wasser kommen, wobei a die Prozentzahl von Kaliumnitrat plus Kaliumperchlorat ausdrückt. Man erhält so bei anfänglichem Sinken der Temperatur auf unter 0° eine gesättigte Natronsalpeterlösung, in der weder Kalisalpers noch Perchlorat in Lösung gehen. (D. R. P. 165 310.)

Um dem Chilesalpeter die als Pflanzengifte gefährlichen Perchlorate zugleich mit den weniger schädlichen Chloriden und Jodiden zu entziehen, erhitzt man das feste Nitrat mit einer dem Halogengehalt mindestens entsprechenden Menge irgendeiner Säure (Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Phosphorsäure) in beliebiger Konzentration oder der entsprechenden Menge Bisulfat oder Polysulfat, die ebenfalls die Halogenverbindungen zu zersetzen vermögen. Der so gereinigte Chilesalpeter eignet sich besonders gut zur Herstellung von Mischdüngern mit Superphosphat. (D. R. P. 261 874.)

Der sog. synthetische Salpeter mit 16% Stickstoff wird aus dem Haberschen synthetischen Ammoniak [182] gewonnen. Er zeichnet sich vor dem Chilesalpeter durch völlige Abwesenheit des die Pflanze schädigenden Perchlorates aus.

Unter Salpeterabfall versteht man das Verdampfungsprodukt des Schottenwassers von Salpeterschiffen. Die recht minderwertige Handelsware besteht im wesentlichen aus Kochsalz, etwas Kali und 3—4% Stickstoff, entsprechend 18,2—24,3% Chilesalpeter. (Aumann, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1904, 852.)

90. Wirkung anderer Stickstoffdünger.

Das 1839 zur Einführung gelangte Ammoniumsulfat unterscheidet sich von anderen Düngemitteln dadurch, daß es der Pflanze nur Stickstoff und keine weiteren Nährstoffe zuführt. Auf dem Boden aufgestreut verteilt sich das leichtlösliche Salz und erfährt nunmehr im Boden eine Umsetzung mit Kalk unter gleichzeitiger Oxydation zu Calciumnitrat, dessen Bildung einige Tage nach der Düngung bei warmer Lufttemperatur beendet ist. Bei Frost ist diese nitrifizierende Wirkung des Bodens praktisch ausgeschaltet. Das Ammonsulfat hat gegenüber dem Chilesalpeter den großen Vorteil, nicht so rasch auswaschbar zu sein, doch enthält es ebenso wie jener das für die Pflanzen giftige Kaliumperchlorat, zuweilen auch Sulfoeyanide, die heftige Pflanzengifte sind, von deren Abwesenheit man sich durch Prüfung mit Eisenchlorid überzeugen muß. Ammonsulfat hat überdies gegenüber dem Chilesalpeter den Nachteil, langsamer zu wirken. (Almea, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 49.)

Nach O. Dieffenbach ist es unzweckmäßig, schwefelsaures Ammon als Düngemittel zu verwenden, da die Schwefelsäure nur als Ballast dient und selbst keine Düngewirkung besitzt. Es wäre darum viel entsprechender, wenn man das dem Chilesalpeter (15–16% Stickstoff) und dem Ammonsulfat (20% Stickstoff) bedeutend überlegene Ammonnitrat mit 35% Stickstoff verwenden würde. (Das Ammonnitrat erhält man durch Sättigung von Ammoniak mit Luftsalpetersäure oder nach dem Ostwaldprozeß [128]). Jedenfalls ist es am vorteilhaftesten, dieses Salz für Düngezwecke ausschließlich zu wählen und eine Zusammenarbeit von Kalkstickstoffabriken, die Ammoniak, und Luftstickstoffabriken, die Salpetersäure erzeugen, anzubahnen. (Chem. Industr. 37, 265.)

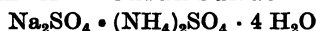
Diese Anregung Dieffenbachs wurde schon 1910 durch Frenzel und 1913 durch Dafeet ausgesprochen und wird in Norwegen tatsächlich praktisch ausgeführt. Nach E. Donath wäre es am zweckmäßigsten, auf Kokereien nach dem Häuserschen Verfahren Explosionsluftsalpetersäure zu fabrizieren und zur Gewinnung des Kokereisalpeters das Ammoniak der Koksofengase statt mit Schwefelsäure mit Salpetersäure zu neutralisieren. (Chem. Industr. 37, 513.)

In jedem Falle ist die Schwefelsäure, ob man sie zur Bindung des Ammoniaks oder zum Aufschließen der Rohphosphate verwendet, ebenso wertlos für die Pflanze wie der Gips des Superphosphates. Statt nun das gefährliche Ammoniumnitrat [128] zu erzeugen, empfiehlt es sich nach J. Baumann die Bindung des Ammoniaks etwa nach Ö. P. Anm. 6004/1917, mittels Kohlensäure zu vollziehen, um so zu einem verlustfrei aufbewahrbaren Ammoniumbicarbonat zu gelangen. Ebenso sollen auch die Rohphosphate mit anderen Mitteln aufgeschlossen werden. (Chem.-Ztg. 44, 346.)

Der als neues Düngemittel in den Handel kommende Ammonsulfatsalpeter ist kein einfaches Gemisch aus Ammonsulfat und Ammoniumnitrat, sondern eine chemische Verbindung, die etwa 8% rasch wirkenden Salpeterstickstoff und 19% langsam aber stetig wirkenden Ammoniakstickstoff enthält. (D. Zuck.-Ind. 45, 432.)

Über den Ammonsulfatsalpeter siehe die Angaben von H. Ulex, Chem.-Ztg. 1920, 876.

Auch das Doppelsalz Natrium-Ammoniumsulfat



stellt, wenn es auch weniger Stickstoff enthält als Ammoniumsulfat, ein wertvolles Düngemittel dar, da es sich erwies, daß das vorhandene Natriumsulfat bei Gegenwart von Superphosphat besonders günstige Wirkungen ausübt. Man gewinnt das Doppelsalz durch Bindung von Ammoniak mit Salpeterkuchen. Das analog zusammengesetzte Kali-Ammonsulfat enthält 15–16% Stickstoff und 23–25% K_2O .

Zur Zerlegung von Natriumammoniumsulfat zwecks Gewinnung eines Gemisches von Ammoniumsulfat mit 10% Natriumsulfat entwässert man das Doppelsalz, erhitzt es mit einer Lösung von Ammoniumsulfat und läßt die Lösung krystallisieren. (A. P. 1 364 822.)

Bei der Überführung des Schwefelwasserstoffgases im Leuchtgas in schweflige Säure und bei deren Absorption in Ammoniak entsteht das schwach alkalisch reagierende, weiße Burkheiser-Salz, das aus einem Gemisch von 2 Tl. Ammoniumsulfat und 1 Tl. Ammoniumsulfid besteht und in dieser Form direkt zur Pflanzendüngung verwendet werden kann. Zur Feststellung, ob das Sulfid keine schädliche Wirkung ausübt, müssen nach A. Wieler weitere Versuche abgewartet werden. (D. Landw. Pres. 39, 847.)

Während das Ammoniumsulfid in 0,4proz. Lösung auf den Keimungsprozeß hemmend und im Gegensatz zu Ammoniumsulfat in 1proz. Lösung zerstörend wirkt und sich darum für Wasserkulturen schon bei sehr geringen Gaben als schädlich erweist, wirkt es im Sand- oder Torfboden günstig und kann im Lehmboden dem Ammoniumsulfat bezüglich seiner düngenden Wirkung als völlig gleichwertig betrachtet werden. Das Sulfid oxydiert sich an der Luft oder in wässriger Lösung, am schnellsten dem Boden beigemischt, zu Sulfat. Ähnlich wie das Natriumsalz verhält sich auch Calciumsulfid. (W. Thalau, Landw. Vers. Stat. 82, 161.)

Die im Kriege aufgenommenen neuen Stickstoffdünger: Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat und Ammoniumnatriumsulfat verhalten sich im allgemeinen ähnlich wie Ammoniumsulfat. So bestätigen z. B. C. v. Seelhorst und H. Voigt, daß in dem während des Krieges an Stelle des Ammoniumsulfates für Düngemittel eingeführten Salmiak ein sehr brauchbares, dem Chilesalpeter in vielen Fällen fast gleichwertiges Düngemittel vorliegt. (Journ. f. Landw. 64, 23.) Vgl. Ernähr. d. Pfl. 12, 22.

Über die günstige Wirkung des 17,15% Stickstoff enthaltenden, beständigen, fast geruchlosen Ammoniumcarbonates, namentlich im Gemenge mit Superphosphat, auf Moor- und Sandboden siehe **Br. Tacke, Moorkulturver. 1921, 227.**

Das weitaus günstigst wirkende Stickstoffdüngemittel ist unbestreitbar das Ammoniumnitrat, das nur deshalb die Mischung von Ammoniumphosphat und löslichen Phosphaten nicht zu verdrängen vermag, weil es ebenso wie Calciumnitrat sehr hygroskopisch und völlig lagerunbeständig ist.

Neuerdings kommt auch, besonders als Kopfdünger für Zuckerrüben empfohlen, Kali- (bzw. Natron)ammonsalpeter, gewonnen aus KCl und NH_4NO_3 , in den Handel, der wesentlich lagerfähiger, weniger hygroskopisch und weniger explosiv ist als reines Ammoniumnitrat und außer 13% Stickstoff 25% Kali enthält. Wegen des vorhandenen Chlors (27–30%) muß man bei chloempfindlichen Pflanzen mit den Gaben dieser Mischsalze zurückhalten. (**M. Hoffmann, D. Zuckerind. 1918, 149.**)

Besonders im Rübenbau haben sich die neuen Stickstoffdünger, vor allem der Kali ammon-salpeter, gut bewährt. Vgl. hierzu **Ulrich, Bl. f. Rübenbau 1921, 46.**

Zur Verbesserung des Sandbodens, namentlich des Dünensandes, wird empfohlen, Ammoniumfluorid aufzustreuen und einzueggen und diese Behandlung so lange fortzusetzen, bis die Sandkörner genügend aufgeraut sind und dementsprechend größere Aufsaugefähigkeit erlangt haben. Die Beseitigung des Fluors erfolgt durch Berieselung, langes Lagern oder chemische Bodenbehandlung. (**D. R. P. 319 634.**)

Über die Verwendung des Harnstoffes und seines Nitrates als dem Chilesalpeter und den anderen hochwertigen stickstoffhaltigen Düngemitteln völlig gleichwertiges Pflanzennährmittel siehe die Angaben von **A. Mitscherlich** und Mitarbeitern in **Journ. f. Landw. 1918, 187.**

Kurz zusammengefaßt dienen also als Stickstoffdünger außer dem Chilesalpeter: Ammoniumsulfat, erhaltbar durch Absorption von Ammoniak in Schwefelsäure oder durch Behandlung von Gips mit Ammoniak und Kohlensäure oder schließlich über das aus Ammoniak und Schwefeldioxyd erhaltene Ammoniumbisulfid durch dessen Erhitzung in Gegenwart von Kontaktstoffen, wobei Abscheidung von Schwefel und Umlagerung zum Sulfat erfolgt. Weiter wird durch direkte Absorption des Ammoniaks durch Superphosphat ein neuzeitliches Düngemittel erhalten, und ferner stellt man nach einem abgeänderten Solveyverfahren Salmiak und durch katalytische Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure Natriumnitrat her. Ammoniumnitrat zählt ebenfalls zu den wichtigen Düngemitteln, seit es gelungen ist, ihm seine hygroskopischen und explosiven Eigenschaften zu nehmen. Schließlich stellt man aus Ammoniak und Kohlensäure, also durch Umlagerung von Ammoniumcarbonat bzw. -carbaminat Harnstoff her, der in der Menge von 4 Mol. mit dem hygroskopischen Calciumnitrat vereinigt, ein wertvolles Düngemittel liefert. (**C. Bosch, Zeitschr. f. Elektrochem. 1918, 361.**)

91. Vergleich der Wirkungswerte von Düngemitteln.

Für den intensiven Betrieb auf besserem Boden genügt die Düngung mit Kali und Phosphorsäure nicht in dem Maße, wie bei Moor-, Heide- und Sandböden, sondern es muß zur Erzielung hoher Erträge noch künstlicher Stickstoffdünger hinzutreten. Von diesen ist der wichtigste der Chilesalpeter, der von der Pflanze direkt als Nährstoff verwendet werden kann, allerdings aber so leicht löslich ist, daß er bei starken Niederschlägen leicht ausgewaschen wird und auch sonst den Nachteil hat, schwere Böden stark zu verkrusten. Schwefelsaures Ammon ist um 25% stärker als Chilesalpeter, so daß man mit geringeren Mengen auskommt, die allerdings dann auch schwieriger verteilbar sind. Es wird von den Kulturpflanzen nicht unmittelbar aufgenommen, sondern erst durch Umsetzung im Boden in Nitrat verwandelt, so daß sich das Ammonsulfat für schwere, nitrobakterienreiche Böden ausschließlich, für Moor- und kalkarme Böden jedoch gar nicht eignet. Ammoniumsulfat kann ebenso wie Chilesalpeter bei der Aussaat verstreut und als Kopfdünger für Wintersaaten verwendet werden. Noch weniger wird der Kalkstickstoff von der Pflanze direkt verwertet, sondern muß im Boden über das Ammonsulfat zu Nitrat umgesetzt werden. Auch eignet er sich nicht als Kopfdünger und nur für höher kultivierte, nicht aber magere Böden, abgesehen davon, daß gewisse Zersetzungsprodukte des Kalkstickstoffs auf die Pflanze giftig wirken und seine ursprüngliche Form das Streuen zu einer lästigen Arbeit gestaltet. Nach **P. Kulisch** ist den Stickstoffdüngern, nicht aber den teureren Mischdüngern (Kali-Ammoniak-Superphosphate) bei entsprechendem Preisrückgang ein gesteigerter Verbrauch sicher. (**Journ. f. Gasbel. 57, 151 u. 172.**)

Ausgedehnte Versuche über den Düngewert der verschiedensten neuen Stickstoffdünger ergaben mit Sicherheit nur, daß Ammoniumsulfat und Chilesalpeter sich in der Wirkung gleichkommen und daß diese Wirkung vom Kalksalpeter bzw. Schlösingsalpeter (Kalksalpeter mit etwas freiem Ätzkalk) manchmal noch übertroffen wird. **Burkheiser Salz** (schwefelsaures Ammonium und Ammoniumsulfid) verhält sich ähnlich wie Ammoniumsulfat. (**E. Haselhoff, Landw. Vers. Stat. 84, 1.**)

Speziell bei der Zuckerrübe lauten die Vergleichszahlen, wenn man Chilesalpeter gleich 100 setzt, nach **Krüger** und **Wimmer**: für Ammoniumsulfat 97, Norgesalpeter 115, Stickstoffkalk 85, Jauche 115, Ledermehl 30, Blut- und Hornmehl 70, Fisch-, Ricinus- und Fleischmehl 60, Poudrette und Knochenmehl 55, Krottnauers und Blankenburger Dünger 45, Wollstaub 25,

konzentrierter Stalldünger 20; doch tritt auch der Einfluß der Bodenbeschaffenheit und die Form, in der die Stickstoffverbindung dem Boden einverleibt wird, bei der Wirkung und Ausnutzung des Stickstoffdüngers sehr in Geltung. (Z. Ver. D. Zuckerind. 1912, 681.) Vgl. M. Popp, Landw. Vers. Stat. 1908, 253.

Nach Gerlach geben, wenn man Chilesalpeter gleich 100, setzt der Wirkung nach: Ammoniumsulfat 89, Kalkstickstoff (Stickstoffkalk) 76, Kalksalpeter 99 und Jauche 64 Einheiten. Bei allen Stickstoffsorten gehen im Boden 40% im Durchschnitt verloren, und es erscheint zweifelhaft, ob von diesem Verlust eine Nachwirkung für die nächstjährige Ernte zu erwarten ist. Jedenfalls ist die verschiedene Stickstoffdüngung auf die Qualität der Ernte von unerheblichem Einfluß. (Fühling, Landw. Ztg. 64, 1.)

Über umfassende Versuche: Gerstendüngung mit den Grunddüngungsmitteln berichtet O. Lemmermann in Wochenschr. f. Brauerei 36, 355. Hervorhebenswert ist, daß bei einer Geldwertaufwendung von 20 M. für Natronammonsalpeter, Harnstoff, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid und von 22 M. für Salpeter und 17 M. für Kalkstickstoff in derselben Reihenfolge der Mehrertragniswert 80, 67, 52, 43 bzw. 82 M. und schließlich für Kalkstickstoff 34 M. betrug. Es ergibt sich demnach bei all diesen Stickstoffdüngern ein Gewinn, der jedoch beim Salpeter und Natronammonsalpeter 60 und beim Kalkstickstoff nur 17 M. beträgt.

Nach E. J. Russell verhalten sich Ammoniumnitrat, Calciumnitrat und -cyanamid hinsichtlich der Preiswürdigkeit, Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit ihrer Verwendung, gleichen Stickstoffgehalt vorausgesetzt, wie 100 : 97 : 90. (Zentr.-Bl. 1920, IV, 38.)

Chilesalpeter, gleich 100 gesetzt, beträgt die relative Stickstoffausnutzung beim Kalkstickstoff für Sandboden 54, für Hochmoorboden 67, doch gilt dabei als Voraussetzung, daß Stickstoffkalk und Kalkstickstoff, die auf Sandboden gleichwertig, auf Hochmoorboden etwa wie 100 : 81 wirken, nie gleichzeitig mit der Saat in den Boden gebracht werden dürfen, namentlich bei Hafer. Am zweckmäßigsten ist es, den Kalkstickstoff einige Zeit vor der Bestellung in den Boden zu bringen. Versuche bei Kopfdüngung von Hafer und Kartoffeln fielen dann besser aus als bei Roggen. (B. Tacke und F. Brüne, Landw. Ver. Stat. 83, 1.)

Im Gegensatz hierzu betonen Oswald und Weber die Unmöglichkeit, verschiedene Stickstoffdünger in ihrem Wirkungswert zahlenmäßig zu vergleichen, da z. B. beim Chilesalpeter die Gesamtleistung mit der erstjährigen Wirkung zusammenfällt, während Blutmehl, Ammoniumsulfat oder Kalkstickstoff nachwirken und dadurch dem Chilesalpeter gleichwertig werden. (Landw. Jahrb. 47, 79; vgl. Haselhoff, Landw. Vers. Stat. 84, 51.)

Die beiden Düngemittel Kalium- und Natriumammoniumsulfat von der Zusammensetzung: $\text{Na}_2(\text{K}_2)\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, enthaltend 25% K_2O , 7% $\text{NH}_3\text{-N}$, 7–8% $\text{NO}_3\text{-N}$ bzw. 19% N, je zur Hälfte $\text{NH}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$, gleichen in der Wirkung dem Chilesalpeter, während Salmiak, Harnstoff und Harnstoffnitrat ihn nicht ganz erreichen, der Harnstoff als Kopfdünger sogar schlechter wirkt als alle anderen Stickstoffformen. Kalkstickstoff soll nie zu Kopfdünger verwendet werden, und gekörnter Kalkstickstoff hat sich überhaupt nicht bewährt, da er pflanzenschädliches Dicyandiamid enthält. (W. Schneidewind, Zentralbl. f. Agr.-Chem. 48, 182.)

Im allgemeinen kann man zusammenfassend annehmen: Die Düngewirkung des Ammonsalpeters wird erreicht vom Chlorammon, Harnstoff und salpetersauren Harnstoff, annähernd auch von Natriumammoniumsulfat, während Ammonbicarbonat allgemein schwächer wirkt. Norge- und Chilesalpeter sind gleichwertige Düngesalze; Kalisalpeter besitzt letzterem gegenüber keinerlei Vorzüge.

92. Allgemeines über Bodenbakterien.

Kramer, E., Die Bakteriologie in ihren Beziehungen zur Landwirtschaft und den landwirtschaftlich-technischen Gewerben. Wien 1890. — Gutzeit, E., Die Bakterien im Haushalt der Natur und des Menschen. Leipzig und Berlin 1918.

Eine kurze Besprechung der chemischen Leistungen von Mikroorganismen in der Industrie der alkoholischen, Essig-, Milchsäure-, Buttersäure-, Citronensäure-, Oxalsäuregärung, der Zuckerbildung aus Stärke, zur Gewinnung von Arrak aus Reis, der Ammoniakbildung aus Harnstoff, der Nitrifikation des Ackerbodens, der Rotungsprozesse von Flachs, Hanf usw., der Tabaksfermentation, der Brotbereitung usw. von C. Wöhmer findet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 788.

Die Mikroorganismen in ihrer Anwendung und Mitwirkung bei chemischen Umsetzungen von Art der Essigsäurebildung, der Ackerbodenveränderung, Käsebereitung, Bier- und Wein-fabrikation und überhaupt bei allen Vorgängen des organischen Lebens bespricht ferner Delbrück in Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 693. — Vgl. auch die betreffenden Kapitel im Abschnitt „Lebensmittel“.

Im Haushalte der Natur sind zwei große Gruppen von Kleinlebewesen von allergrößter Bedeutung: 1. Die nitrifizierenden Bakterien, 2. die Wurzelknöllchenbakterien der Leguminosen. Erstere, deren Tätigkeit zweifellos die Bildung der Chilesalpeterlager aus Guano usw. zuzuschreiben ist, haben die Eigenschaft, Ammoniakverbindungen, wie sie aus Abfallstoffen durch Fäulnis entstehen oder als Düngesalz auf die Felder gebracht werden, zu salpetersauren Salzen zu oxydieren. Die Isolierung dieser Mikroorganismen gelang nach vielen Fehlschlägen erst Winogradsky (1889), als er die bis dahin verwendeten organischen durch anorganische Nährböden, z. B. Kieselsäure-

gallerte, ersetzte und nachwies, daß organische Nahrung das Wachstum der nitrifizierenden Bakterien in dem Maße hemmt, als jene Nährwert für andere gleichzeitig anwesende Mikroben besitzt.

Die Nitrifikation, die nach den Untersuchungen Winogradskys in allen Böden der Welt nur durch einen einzigen Nitrit- und einen Nitratbacillus (ersterer tritt in verschiedenen Spezies auf) bewirkt wird, verläuft in zwei bestimmten Phasen: in der einen wird Ammoniak durch den Nitritorganismus zu Nitrit oxydiert, in der zweiten erfolgt mit Hilfe des Nitratorganismus die Weiteroxydation zum Nitrat, das dann als solches von der Pflanze aufgenommen wird. Diese Zwischenprodukte, die Nitrite, sind nach E. Perclabosco und V. Rosso in konzentrierten Lösungen schädlich und führen zur Minderung der Ernte, während sie in verdünntem Zustande sogar nützlich wirken können und beispielsweise von der Maispflanze ohne vorhergegangene Nitrifikation absorbiert werden. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 712.) Vgl. O. Baudisch ebd. 26, I, 612. Die beiden Organismen entnehmen ihren Kohlenstoffbedarf aus der Luftkohlenensäure und zeigen verschiedene Empfindlichkeit gegen gewisse organische Substanzen, die ihr Wachstum zu verzögern oder ganz aufzuheben vermögen. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 370.)

Phosphorsäure ebenso wie Ferrisulfat erhöhen die Wirksamkeit der Stickstoffbakterien, während Ätzkalk, Kaliumsulfat und besonders auch Kaliumchlorid sowie Schwefelkohlenstoff die Stickstoffbindung vermindern. (A. Koch und Mitarbeiter, Journ. f. Landw. 1907, 355.)

Über die günstige Beeinflussung der stickstoffsammelnden Bodenbakterien durch Gaben von 2% Zucker und ihre Schädigung durch größere Zuckermengen siehe A. Koch, Zentrabl. f. Agrik.-Chem. 1907, 676.

Über den Salpeterpilz als Urheber der Nitratbildung im Boden siehe A. Stutzer und R. Hartleb, Zeitschr. f. Bakteriolog. 1897, 6.

Diesem Nitratkreislauf der Umwandlung von tierischen und pflanzlichen zersetzten Abfällen in Salpeter und dessen Wiederaufnahme durch die Pflanze steht der Ammoniakkreislauf gegenüber, der vorzugsweise durch Vermittlung der zweiten Bakteriengruppe vor sich geht. Die an den Wurzeln der Leguminosen (aber auch anderer Pflanzen) gedeihenden Mikroben haben die Eigenschaft, den Stickstoff der Luft, der als eines der trügsten Elemente der chemischen Bindung den größten Widerstand entgegengesetzt, als Nahrung direkt aufzunehmen; sie sind die Ursache, warum man die Leguminosen im Gegensatz zu den Stickstoff verbrauchenden Getreidearten von alters her als Stickstoffmehrer bezeichnen konnte. Insofern ist die Bepflanzung des Bodens mit Leguminosen, aber auch die Brache eine Art Stickstoffdüngung in dem Sinne, als der Stickstoffvorrat des Feldbodens durch Bakterien in dem Maße ergänzt wird, als es der Vorrat an geeignetem organischem Energiematerial gestattet.

Durch diese Art der Bindung des atmosphärischen Stickstoffes ist das natürliche Vorbild für die Vermehrung der Weltstickstoffvorräte gegeben: in neuerer Zeit gelang es, diese unerschöpfliche Quelle auszubeuten und so die notwendig immer mehr zu steigenden Ernteerträge zu sichern.

Vgl. auch die Mitteilungen von Th. Remy über Stickstoffsammlung durch Bakterienvermittlung in Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 767.

Schließlich wäre noch die Gruppe der Denitrifikationsbakterien zu erwähnen, die besonders im Stalldünger wirksam sind und in sog. mikrobischer Salpetergärung Nitrate bis zum Stickstoff abbauen, der in elementarer Form an die Atmosphäre abgegeben wird. Über diese schädlichen Mikroorganismen, deren Wachstum in Nährlösungen mit 0,17% Schwefelsäure verhindert wird, siehe die Angaben von O. Künemann, Landw. Vers. Stat. 50, 65.

In F. P. 525 967 wird vorgeschlagen, die Entwicklung schädlicher Bodenpilze, Insekten oder Unkräuter in der Weise zu verhindern, daß man im Boden auf biologischem Wege Schwefelsäure erzeugt. Dies geschieht mit Hilfe der Schwefelbakterien, deren Kultur man durch achtwöchiges Stehenlassen eines halb mit Wasser gesättigten, 20—32° warmen Gemenges von 45 Tl. Schwefel, 720 Tl. Ackerboden, 135 Tl. Mineralphosphat und je 0,18 Tl. Eisen- und Aluminiumsulfat erhält. Die mit gemahlenem Schwefel vermischte getrocknete Kultur bewirkt in feuchtem Boden die Bildung von Schwefelsäure. Vgl. [235] und Bd. III [643].

93. Bakterienpräparate.

Die wichtigsten Stickstoffbakterienpräparate des Handels sind Nitragin - Hiltner und Azotogen - Simon. Ersteres ist eine flüssige Leguminosenbakterienkultur, die mit Magermilch verdünnt, zur Befeuchtung der Samen dient; das Azotogen ist eine Bakterienerdkultur, die man mit Wasser verrührt dem Saatgut beimischt oder mit Erde zusammen auf den Acker ausstreut. Die Impfung empfiehlt sich besonders dann, wenn eine Hülsenfrucht erstmalig angebaut wird, ferner wenn in der Gegend seltener gebaute Leguminosen zur Anwendung gelangen, wenn Gründüngung beabsichtigt ist, und schließlich in dem Falle, als sich wegen Bodenmüdigkeit Pflanzenkrankheiten oder tierische Parasiten einstellen. Besonders Azotogen bringt dann eine Vermehrung der Grünernte um mehr als 100%. (F. Morgenstern, Ill. Landw. Ztg. 1911, 355.)

Die erfolgreiche Impfung von Hülsenfrüchten und Kleearten mit Azotogen und Nitragin beschreibt B. Helnze in D. landwirtsch. Presse 1921, 221.

Über die Vorteile und Nachteile der Bodenimpfung mit Nitragin vgl. die entgegengesetzten Anschauungen von Frank bzw. F. Nobbe und H. Hiltner in Landw. Vers. Stat. 51, 441 u. 447.

Der Azotobakter läßt sich besonders leicht aus gekalkten Bodenstreifen ziehen und verhält sich in dieser Vorliebe für Kalk ähnlich wie phanerogame Kalkpflanzen und wie die Knöllchenbakterien der Hülsenfrüchte, die dasselbe Kalkbedürfnis zeigen. (H. Fischer, Journ. f. Landw., 1905, 61.)

Über Alinit, ein mit der Kultur des *Bacillus megatherium* de Bary geimpftes Präparat, das die Umwandlung unlöslicher, stickstoffhaltiger Substanzen in eine Form bewirken soll, die von der Pflanze leicht resorbiert werden, siehe J. Stoklasa, Zentralbl. f. Bakteriolog. 1898, 535.

Zur Herstellung von Massenkulturen anaerober, den Ernteertrag von Körnerfrüchten vermehrender Bodenbakterien verwendet man als Nährboden z. B. für den *Bacillus Ellenbachensis* alpha (D. R. P. 97 970) Kartoffelkrümel, die man durch Sieben gekochter Kartoffeln gewinnt, oder andere Substanzen, die bei geringer Masse eine große Oberfläche besitzen. Man erhält so im Vergleich zu den Impferträgen auf Kartoffelkeilen und Kartoffelbrei Bacillennengen von 800 zu 30 bzw. zu 17. (D. R. P. 105 205.)

Statt der Doerrschen Trockennährböden und des ebenfalls nicht leicht richtig herstellbaren Agarpräparate wurden namentlich im Felde mit gutem Ergebnis Nährböden verwendet, die man aus durch Kochen vom Alkohol befreitem Pilsner Bier mit der gleichen Menge Brunnenwasser unter Zusatz von Agar, Milhzucker und Kongorot bzw. Lackmus bereitete. (D. med. Wochenschr. 1915, Bd. 41, 1573.)

Zur Herstellung des Bakterientorfes der 15,19% lösliche Humate, 2,69% löslichen und 4,31% Gesamtstickstoff enthält, tränkt man ein inniges Gemenge von 1 Tl. Knochenmehl oder der entsprechenden Menge Rohphosphat und 4 Tl. Torf mit einer wässrigen Gelatine- oder in Fäulnis übergegangenen Fleischextraktlösung, lagert die Masse bis zur Auflösung des phosphorhaltigen Bestandteiles 1–2 Wochen bei 30°, sterilisiert sie dann in strömendem Wasserdampf und verwendet sie entweder direkt oder als Nährboden für Knöllchenbakterien und Azotobakter. (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1917, 377.)

Nach E. P. 17 487/1912 behandelt man Torf, um die Humusstoffe in wasserlösliche Verbindung überzuführen und so ein Düngemittel zu erhalten, mit ammoniakbildenden Mikroorganismen, die man durch Behandlung von Ackerboden mit einer Bouillon aus Wasser, Dextrin, Kaliumbisulfat, Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat erhält. Vorteilhaft setzt man dem geimpften Torf noch Stärke, Zucker oder Albumin zu. Er kann dann entweder direkt als Düngemittel verwendet werden oder man verarbeitet zu demselben Zweck seinen wässrigen Extrakt.

Zur Gewinnung eines bakterienreichen Humusproduktes wird die Humusschicht in rotierenden Trommeln zerkleinert und bis zu einem Gehalt von 18–25% Wasser getrocknet, worauf man die Masse zur Entwicklung der Mikroben lagern läßt. Das in dieser Form besonders von Gärtnern verwendete Material kann dadurch noch verbessert werden, daß man den an der Sonne getrockneten Humus mit verschiedenen das Bakterienwachstum fördernden Chemikalien impft, Kulturen ammonifizierender Bakterien zusetzt, die den Humus löslicher machen und die Masse mit den die Knöllchenbildung an den Leguminosenwurzeln erzeugenden Reinzuchten von Azotobakter und *Radicicola* impft. Die Masse wird dann ein Jahr gelagert, worauf man noch Reinkulturen anderer, sich gegenseitig nicht beeinflussender Leguminosenbakterien zusetzt, so daß ein Erzeugnis erhalten wird, das sich zur Aufzucht von Leguminosenarten eignet. (E. Hendrick, Zentr.-Bl. 1919, III, 625.)

Zur Herstellung einer das Wachstum von Nichtleguminosen befördernden Nährlösung impft man eine Nährflüssigkeit, die Maltose, Mannit, einbasisches Kaliumphosphat und Magnesiumsulfat enthält, mit den aus den Wurzelknötchen von Leguminosen erzeugten Organismen zugleich mit aerobischem, atmosphärischen Stickstoff bindenden Organismen. Zum Transport läßt man diese Flüssigkeit von sterilisiertem Torf oder Erdboden aufsaugen. (D. R. P. 228 592.)

Nach dem Verfahren des D. R. P. 266 228 zur Impfung der Samen mit Wurzelbakterien (Reinkulturen der angepaßten Rassen von *Bacillus Fluoreszens liquefaciens*, *ardio*bakter und *azobakter*) zieht man zwecks Anpassung der Bakterien an bestimmte Pflanzenarten diese wiederholt nacheinander in demselben Boden, gewinnt die Bakterien von den Wurzeln und trennt sie sorgfältig von den ebenfalls vorhandenen schädlich wirkenden Arten.

Zur Herstellung von Trockenkulturen, von Bakterien oder Pilzen vermischt man die Reinkulturen mit möglichst reiner, sterilisierter amorpher Kieselsäure als Ersatz für Stärke, Milhzucker, Gips oder Kreide, die bisher als Aufsaugematerial dienten. Diese Trockenkulturen sind ihrer chemischen Unveränderlichkeit wegen lange haltbar und eignen sich besonders zur Verwendung im Molkereigewerbe. (D. R. P. 288 882.)

Zur Gewinnung eines Düngemittels setzt man sterilisierter Bakteriennahrung Trümmergestein zu, um dessen Phosphate, Kalium- und Kalkverbindungen in lösliche Form überzuführen und verarbeitet dieses Produkt in dem durch Zufuhr einer genügenden Ätzkalkmenge alkalisch gemachten Boden. Man kann diesen auch mit sterilisiertem Knochenmehl verdrillen, das man vorher mit Bakterien von *Proteus vulgaris*, Keimen der Azotobakter-, *Radicicola*- und *Coli*-gruppe geimpft hat. (D. R. P. 260 747.)

Stickstoff. — Sauerstoff(-verbindungen).

94. Elementarer Stickstoff, Luftverflüssigung.

Vier Fünftel des uns umgebenden Luftmeeres sind reiner ungebundener Stickstoff, das Gas steht daher in unerschöpflichen Mengen zur Verfügung. In elementarer Form wird er jedoch von der Pflanze nicht aufgenommen, sondern nur in Form der salpetersauren Salze, die von den Bodenbakterien gebildet werden [92] oder auch bei elektrischen Entladungen in der Luft entstehen und dann im Regenwasser in den Acker gelangen. Erst in neuerer Zeit und besonders unter der Not des Krieges ist es gelungen, die Vereinigung des reaktionsträgen Stickstoffes mit anderen Elementen auf künstlichem Wege zu erzwingen und Salpetersäure und Ammoniak, die beiden Grundstoffe der Kunstdünger, zu synthetisieren, d. h. aus ihren Bestandteilen aufzubauen. Die Lösung des Stickstoffproblems wurde auf folgende Weise erreicht: Lichtbogenprozeß (nach Pauling, Hessberger und Birkeland in Öfen verschiedener Bauart), direkte Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff (Haberprozeß), Absorption von Stickstoff durch Carbide (Roths Cyanamidprozeß), durch Metalle zu Nitriden (Serpekprozeß), durch Bildung von Cyaniden und schließlich durch Oxydation des Ammoniaks nach Wl. Ostwald.

Die folgenden Abschnitte leiten daher vom elementaren Stickstoff der Luft über die Kapitel der Luftverflüssigung, zum Sauerstoff und zu dessen Verbindungen und weiter über die Metall- und Kohlenstoffabkömmlinge des Stickstoffes zum Wasserstoff und seinen Verbindungen mit Stickstoff.

Kolbe, L., Flüssige Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff. Leipzig 1921. — S. a. Lit. in [278].

Die Methoden der Trennung der Luft in Sauerstoff und Stickstoff beschreibt F. E. Norton in Chem. Met. Eng. 1920, 511.

Für die technische Gewinnung des atmosphärischen Stickstoffs in freier Form kommt heute im wesentlichen die physikalische Methode der Luftverflüssigung und Rektifikation der verflüssigten Luft in Frage. Der Reinheitsgrad des dabei gewonnenen Stickstoffs ist 99,6 bis 99,9%. Die Verflüssigung der atmosphärischen Luft und die Trennung ihrer beiden Hauptbestandteile, Sauerstoff und Stickstoff, durch fraktionierende Destillation gelang im Großbetrieb erst mit der modernen, durch die Namen Siemens, Pietet und Linde gekennzeichneten Entwicklung der Kältetechnik.

Das Siemenssche Luftverflüssigungsverfahren (1857) erzeugt durch plötzliche Entspannung von Druckluft Kälte, die wieder neue auf 200 Atm. gepreßte Druckluft vorkühlt. Diese vorgekühlte Druckluft wird wieder expandiert, wodurch neuerlich eine tiefere Temperatur resultiert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Luftverflüssigung bei der nötigen Tieftemperatur von -180°C erreicht ist.

Dieses sog. Regenerativprinzip ermöglichte erst die Luftverflüssigung im Großbetrieb. Nach demselben Prinzip arbeitete eine andere Luftverflüssigungsmaschine von Newes-Claude der 1902 die praktische Durchführbarkeit seines Verfahrens durch Erzeugung von 23 l flüssiger Luft in einer Stunde erbrachte. Der Franzose Pietet hatte 1877 bei seinen Versuchen zunächst, auf 300 Atm. komprimierten Sauerstoff mit flüssiger Kohlensäure (-140° , auch flüssiger schwefeliger Säure, Äthylen) vorgekühlt und dann entlastet; bei seinen neueren Luftverflüssigungsapparaten behielt er die stufenförmige Vorkühlung bei, um Kohlensäure und Wasserdampf zu kondensieren.

Der von den Versuchen von Joule und Thomson ausgehende Ingenieur Linde nahm wieder das Prinzip der Gegenstromkühlung auf, indem er konstruktiv die abkühlende Wirkung vieler Ausströmungen so vereinigte, daß jede vorhergehende zur Vorkühlung der nächstfolgenden diente. In Deutschland hat damit Linde die erste gangbare, industriell auch im großen verwendbare Luftverflüssigungsmaschine auf den Markt gebracht. Andere Konstruktionen der Engländer Tripler (1893) und Hampson (1895), der Deutschen Mix (1896) und Hildebrandt weichen nur unwesentlich in konstruktiven Einzelheiten von der Linde-Maschine ab.

Einen Apparat zur Herstellung flüssiger Luft beschreibt zum Beispiel das Verfahren des A. P. 1 420 625.

Ein mechanisches Fraktionierungsverfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von reinem Stickstoff und Sauerstoff aus flüssiger Luft ist z. B. in D. R. P. 336 719 beschrieben.

Flüssige Luft ist eine leichtbewegliche himmelblaue Flüssigkeit; sie enthält 60–70% O, bei längerem Stehen reichert sie sich an Sauerstoff an. Siedepunkt des O $-182,5^{\circ}\text{C}$ ($\text{N} - 195,5^{\circ}$). Ihr spezifisches Gewicht schwankt je nach dem Sauerstoffgehalt von 0,995–1,112. Lagerung und Versand flüssiger Luft erfolgt in doppelwandigen, möglichst vollständig luftleeren Mantelgefäßen (Dewar-Flaschen), deren Innengefäß außenseitig zur Abwehr von Wärmeeinstrahlung mit Silberspiegel versehen ist. 1 l Luft verdampft in diesen Flaschen in 14 Tagen.

In D. R. P. 342 415 wird vorgeschlagen, zur Vermeidung des Stahlflaschentransportes auch bei der Verwendung flüssiger Gase große Dewarsche Isoliergefäße zu verwenden und die flüssigen Gase dann erst am Bestimmungsorte in Druckgas zu verwandeln. Als Isolationsmaterial für die Dewargefäße dient Schlackenwolle.

Verwendung findet flüssige Luft als solche fast nur in wissenschaftlichen Laboratorien, für Vortragszwecke, im Gemenge mit Kohlenstaub und anderen pulverigen, leicht brennbaren Stoffen dagegen in immer steigendem Maße als Sprengmaterial von für gewisse Zwecke bestrittener Brauchbarkeit (Oxliquit) (vgl. Sprengstoffe [279]). In einer auf Luftverflüssigung basierenden Sauerstoffgewinnungsanlage wird durch Anwendung fraktionierender Verdampfung und eines Gegenstromapparates die verflüssigte Luft so an Sauerstoff angereichert, daß schließlich fast reiner O resultiert. Konstruktive Einzelheiten dieser Apparatur weist die Fachliteratur auf. 6,6 cbm verflüssigter Luft geben 1 cbm reinen Sauerstoff; als Grenzwert der Leistung einer Sauerstoffanlage ist 1 cbm pro 1 PS anzusehen, bei einer stündlichen Erzeugung von 100 cbm O erreicht man die praktische Ausbeute von 0,5 cbm O auf 1 PS. Daneben resultieren je nach Größe der Anlage pro Stunde 300—700 cbm reiner Stickstoff.

1909 wurden ca. 3 000 000 cbm O = 90—95% der Weltproduktion nach dem Linde-Verfahren hergestellt, gegenüber nur 350 000 cbm Elektrolytsauerstoff (vgl. unten).

Der erzeugte Stickstoff wird, da nennenswerter Bedarf für das freie Gas nicht vorhanden ist in Form von Ammoniak-, Salpeter- und Harnstoffverbindungen einerseits zur Düngung, andererseits in Form von Cyanverbindungen für zahlreiche industrielle Zwecke nutzbar gemacht.

95. Andere Methoden der Stickstoffgewinnung und -abscheidung.

Schuchardt, G., Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammoniak und schwefelsaurem Ammonium nebst Übersicht der deutschen Patente. Stuttgart 1919. — Kaiser, K., Der Luftstickstoff und seine Verwertung. Leipzig 1910.

Über die Bedeutung der Stickstoffindustrie im Kriege s. die Angaben von A. Sander in Zeitschr. f. kompr. flüss. Gase 17, 1.

Neben dem Hauptverfahren der Stickstoffgewinnung durch fraktionierte Destillation der verflüssigten Luft treten andere Methoden an Bedeutung zurück. Meist handelt es sich bei diesen um Differenzverfahren: Verbrennung oder Bindung des reaktionsfähigen Sauerstoffes und Absorption der Kohlensäure. So leitet man z. B. Generatorgas in besonderen Öfen über Kupfer, am besten in Drahtnetzform, wobei das Kupfer den Sauerstoff bindet. Nach anderen Patenten werden Verbrennungsgase über Gemische von Metall und Metalloxyden geleitet mit nachfolgender Absorption des gebildeten Kohlendioxyds. Oder man führt Verbrennungsgase bei Rotglut über ein Gemenge von Braunstein und Ätznatron, wobei Manganat entsteht, aus dem durch Überleiten überhitzten Wasserdampf der Sauerstoff wieder freigemacht werden kann.

Zur Gewinnung von Stickstoff in ununterbrochenem Gasstrom erhitzt man ein Gemenge von 10 Tl. Ammoniumnitrat und 20 Tl. mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetztem Glycerin auf 165° und reinigt das Gas durch Alkali und folgend durch Schwefelsäure, die die in geringer Menge entstehenden Pyridinbase aufnimmt. (J. Mai, Ber. 64, 3805.)

Oder man löst 53,5 g Salmiak und 69 g salpetrigsäures Natron in der erforderlichen Menge Wasser auf, und erwärmt das Gemisch in einer mit Gasleitungsrohre versehenen Retorte bis zur gleichmäßigen Stickstoffentwicklung. (Polyt. Notizbl. 1875, 222.)

Zur Herstellung von Düngemitteln mit Hilfe von Luftstickstoff leitet man Luft durch feste poröse Wände in eine aus Ton, Eisen, Sand, Kalk und Magnesia bestehende feuchte Mischung, der während des Betriebes Eisensulfat oder Schwefelsäure oder andere Ammoniak bindende Mittel zugesetzt werden. Da bei dem Verfahren der Stickstoff schneller durch die Wände diffundiert als der Sauerstoff, sollen erhebliche Mengen Ammoniak entstehen, die in der in der Schrift beschriebenen Vorrichtung gebunden werden. (D. R. P. 191 914.)

Vgl. zu diesem Patent die Stellungnahme von R. Riecke in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1144.

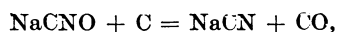
Zur Herstellung von reinem Stickstoff leitet man Verbrennungsgase über das Gemisch eines Metalloxydes und des entsprechenden freien Metalles, das durch Sauerstoff oxydiert und dessen Oxyd durch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe reduziert wird, und reguliert den Gasstrom derart, daß zur völligen Umwandlung des der Verbrennung dienenden Kohlenstoffes und Luft-sauerstoffes in Kohlensäure stets ein Gemisch von Metall und Oxyd vorhanden ist, worauf man das Kohlensäure-Stickstoffgemisch zur Absorption der ersteren durch Ätzkalk leitet. (D. R. P. 204 882.)

Zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft leitet man diese durch eine mit feinverteiltem Kupfer beschickte aus ineinandergesteckten Rohren bestehende Doppelretorte, deren Anwendung die Fortführung des Prozesses nach einmaliger Anheizung ohne äußere Wärmezufuhr gestattet, indem man abwechselnd durch beide Rohre Luft und reduzierendes Gas bläst und so das äußere und das innere Rohr abwechselnd als Reduktions- und Oxydationsrohr verwendet. (D. R. P. 218 671.)

Zur Abscheidung des Luftstickstoffes bindet man den Sauerstoff durch Kupfer. Man verfährt in der Weise, daß man poröse feuerfeste Körper mit Kupferlösungen imprägniert, dann glüht, das erhaltene Kupferoxyd im reduzierenden Gasstrom in Kupfer verwandelt und dann die Luft über den glühenden Träger leitet. Man arbeitet z. B. mit Asbestgewebeplatten, deren Fäden ganz oder teilweise galvanisch verkupfert wurden. (D. R. P. 249 856.)

Zur Gewinnung von Luftstickstoff bringt man trockene kohlenstofffreie Luft bei 500° in einem besonderen Apparat mit geschmolzenem Natrium- oder Kaliumcyanid in Reaktion,

wobei teilweise Umwandlung in Alkalicyanat erfolgt, das, mit Kohle reduziert, entsprechend der Gleichung



wieder in Alkalicyanid und Kohlenoxyd zerfällt, so daß das Verfahren ein kontinuierliches ist. (D. R. P. 258 295.) — Vgl. [149].

Über die Reindarstellung des Stickstoffs durch vorsichtiges Erhitzen von Natriumazid auf 330° oder Calciumazid auf 110°, im hohen Vakuum, siehe E. Thiede, Ber. 49, 1742.

Zur Gewinnung von chemisch reinem Stickstoff erhitzt man Stickstoffverbindungen der Alkalimetalle mit Tantalpulver, das etwa vorhandene Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf aufnimmt, auf hohe Temperatur. (D. R. P. 286 514.)

Zur Gewinnung von Stickstoff aus Luft leitet man sie im Gegenstrom bis zur völligen Entfernung des Sauerstoffs durch eine 75° warme Lösung von Ammoniumsulfid. Das hierbei, besonders bei höheren Temperaturen, mitgenommene Ammoniak wird durch Schwefelsäure oder Wasser oder mittels schwefeliger Säure aufgenommen und wieder nutzbar gemacht. (D. R. P. 302 671.)

Zur Gewinnung von Stickstoff leitet man Luft durch im Vakuum entgaste Haufkohle, das ist die durch die bergmännische Gewinnung losgelöste, zur Förderung bestimmte Kohle, die in frischem Zustande sehr große Mengen Kohlenwasserstoffgase enthält. Nach deren Entfernung gewinnt die Kohle hohe Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff und kann so zur Luftentmischung dienen. (D. R. P. 312 286.)

Zur Absorption von Stickstoff sollen nach Norw. P. 35 301 zu spärlichen Körnern gestaltete Reaktionsgemische dienen, die, gemessen nach der Mohsschen Härteskala, die Mindesthärte zwei haben.

Zur Gewinnung von für die Ammoniakkatalyse geeignetem Stickstoff verbrennt man Braunkohlegeneratorgas mit soviel Luft, daß diese nach Passieren der Verbrennungszone noch 1–2% freien Sauerstoff enthält, und führt dem Gase dann zur Entfernung des Sauerstoffes ebenfalls im glühenden Zustande Wasserstoffgas zu. Das bis zu 1% Kohlenoxyd enthaltende Gas wird nun gekühlt, vom Schwefelwasserstoff und von der Kohlensäure befreit und schließlich durch ammoniakalische Kupferoxydullösung geleitet. (D. R. P. 306 302.)

96. Sauerstoff. Physikalische Gewinnungsmethoden, Verwendung.

Jörgensen, S. M., Die Entdeckung des Sauerstoffes. Aus dem Dänischen von D. Ortwed und M. Speter. Stuttgart 1909.

Zu den physikalischen Methoden der Sauerstoffgewinnung gehört außer jener der fraktionierten Destillation verflüssigter Luft [94] (siehe auch z. B. D. R. P. 272 675) noch die Elektrolyse einer (schwefel-) sauren oder alkalischen (z. B. 10% Pottasche) Salzlösung in destilliertem Wasser. Sie liefert einen mit 2–3% H und CO verunreinigten, deshalb explosionsgefährlichen Sauerstoff. Die begleitenden Gase können durch Überleiten über Platinasbest bei 100° C und Einleiten in Kalkmilch bis auf 0,2% entfernt werden. Der so gereinigte Medizinal-Sauerstoff enthält 99,8% O, 0,1% CO₂, 0,1% N.

Zur Reinigung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas von beigemengtem Sauerstoff bzw. Wasserstoff leitet man die Gase über auf Trägern niedergeschlagenes Kupfer und Silber oder deren Verbindungen oder Gemische mit Silicium, Cer und Zirkon. (D. R. P. 329 177.)

Ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff und Halogen ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine metallische, den Wasserstoff bindende Kathode verwendet, und diese in mit Wasserstoff gesättigtem Zustande als stromerzeugende Platte in eine Primär- oder Sekundärbatterie, z. B. in ein Daniellsches Element, einbaut. (D. R. P. 75 930.)

Ein Versuchsverfahren zur elektrolytischen Darstellung des Sauerstoffes unter Anwendung gewöhnlicher Platinelektroden und einer sauren Permanganatlösung als Zersetzungsfüssigkeit beschreibt Habermann in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 325.

Die technische Überlegenheit des Lindeverfahrens erhellt daraus, daß zur Erzeugung von 1 cbm Verflüssigungssauerstoff 1,5 PS-Stunde, für 1 cbm Elektrolytsauerstoff (Jahresproduktion etwa 350 000 cbm) 15 PS stündlich nötig sind.

In A. P. 307 041 wurde vorgeschlagen, zur Sauerstoffgewinnung aus Luft diese durch dünne Kautschukhäutchen zu leiten, durch die der Sauerstoff schneller diffundiert als der Stickstoff. Warren empfiehlt in Chem. News 59, 99 zu demselben Zweck mit Kautschuklösung getränkte Holzkohleplatten. — S. a. [95].

Auch in D. R. P. 17 981 ist ein Verfahren der Sauerstoffgewinnung aus atmosphärischer Luft durch Dialyse mittels einer Kautschukmembrane beschrieben.

Auch beim Passieren der Luft durch Goldschlägerhäutchen soll es nach einem alten französischen Patent gelingen, den Sauerstoff in angereicherter Form zu gewinnen. (Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1879, 351.)

Setzt man Wasserstoff gleich 1, so beträgt die Durchlässigkeit von Kautschukmembranen für Stickstoff 0,16, für Luft 0,22, für Argon 0,26, für Sauerstoff 0,45, für Kohlensäure 2,9, für Am-

moniak 6,0, für Methylchlorid 18,5, für Äthylchlorid 200 und für Wasserdampf 56. (J. D. Edwards und S. F. Pickering, Zentr.-Bl. 1920, IV, 647.)

Eine wenig bekannte Methode, Sauerstoff für gewerbliche Zwecke aus atmosphärischer Luft darzustellen, ist in D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 22 beschrieben: Nach Versuchen von Montmagnan und Delaire absorbieren 100 l frischgeglühter Holzkohle aus der atmosphärischen Luft 925 l Sauerstoff und 705 l Stickstoff; die Kohle wird nun mit Wasser gesättigt, wodurch 650 l Stickstoff und 350 l Sauerstoff ausgetrieben werden, während 575 l Sauerstoff und nur 55 l Stickstoff in den Poren zurückbleiben. Diese Gasmischung liefert einen für die Technik hinreichend reinen Sauerstoff, der dadurch gewonnen wird, daß man die Kohlen auspumpt, wobei sie gleichzeitig getrocknet werden, nun von neuem Sauerstoff und Stickstoff aufsaugen läßt usw., bis sie schließlich ausgeglüht werden müssen.

Auch im E. P. 781/1881 ist ein Verfahren der Sauerstoffgewinnung beschrieben, demzufolge man Luft über Kohle und mit Erdöl getränkte Faserstoffe leitet, die den Stickstoff zurückhalten sollen. Nach einer anderen Angabe in Eng. Min. Journ. 1881, 432 absorbiert Kohle 9,25 Vol. Sauerstoff und nur 6,5 Vol. Stickstoff aus der Luft, so daß man mittels einer einfachen Handpumpe aus derart mit Luft behandelter Kohle ein 60% Sauerstoff enthaltendes Gas gewinnen kann.

Nach E. P. 2080/1881 preßt man die atmosphärische Luft in eine Lösung von 20 Tl. Glycerin in 100 Tl. Wasser, läßt die an Stickstoff reiche Luft entweichen und preßt die mit Sauerstoff angereicherte Luft in einen zweiten Behälter, aus dem man dann schon ein Gemisch von 75 Tl. Sauerstoff und 25 Tl. Stickstoff erhält. Ähnlich wie Glycerin sollen auch Alkohol oder Natriumphosphat die Löslichkeit des Sauerstoffes im Wasser erhöhen.

Über die Zukunft dieser Arten der Sauerstoffanreicherung der Luft in metallurgischen Betrieben, wie im Hochofenprozeß, beim Flammofenfrischen und im Konverterverfahren siehe das Referat in Zentr.-Bl. 1920, IV, 604.

Der in Stahlylindern auf 125–200 Atm. komprimierte Sauerstoff findet Verwendung: Zusammen mit Acetylen oder Wasserstoff zur autogenen Schweißung, beim Schneiden und Bohren von Metallplatten, zum Löten, Schweißen und Schmelzen hochschmelzender Metalle, wie Platin, Wolfram, von Quarz und Quarzgeräten, zur Beleuchtung (Kalklicht), für Zwecke der Projektion (Kinematograph). Auch die sog. Luftverbrennung d. i. die Vereinigung des Stickstoffes und Sauerstoffes der Luft im elektrischen Flambogen z. B. nach dem Paulingschen Verfahren wird in Zukunft große Mengen sauerstoffreicher Luft verbrauchen. Medizinisch wird er bei Lungenschwindsucht, zur Wiederbelebung nach Narkosen, bei Rettungsaktionen usw. benützt. — S. a. [122] u. [278].

In Z. Ver. d. Ing. 1922, 1106 weist Arendt darauf hin, daß komprimierter Sauerstoff beim Zusammentreffen mit Öl zu Explosionen neigt, so daß Anschlußgewinde für die Sauerstoffflaschen nicht gefettet werden dürfen.

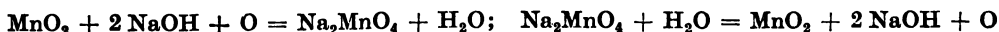
97. Manganat- und Permanganatmethoden.

Das älteste Manganat-Sauerstoffgewinnungsverfahren von Tessie du Motay (beschrieben in Dingl. Journ. 184, 522) beruht auf der teilweisen Austreibung des Sauerstoffes aus Permanganat mittels eines Wasserdampfstromes und der folgenden Regenerierung der Manganverbindung in völlig von Kohlensäure befreiter Luft. Parkinson arbeitete in Anlehnung auch an das Bariumsuperoxydverfahren der Brin-Oxygen-Co. in der Weise, daß er das Permanganat im luftverdünnten Raum ohne Dampfzufuhr reduzierte und den erforderlichen Sauerstoff durch Einpressen von Luft unter Druck wieder zuführte. Das Permanganat wird zur Erzielung möglichst poröser Form mit Ton (15%) zu walnußgroßen Stücken brikettiert, erst langsam getrocknet und dann bis zur Entwicklung von Sauerstoff erhitzt. Die Vorrichtung zur Herstellung dieser Formstücke ist in D. R. P. 62 271 beschrieben. Vgl. auch das Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 346, und die Beschreibung der zugehörigen Apparatur in D. R. P. 62 538.

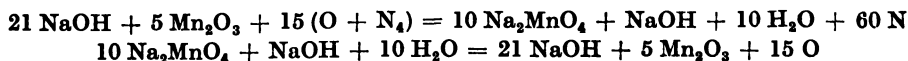
Zur Sauerstoffgewinnung setzt man zunächst Braunstein im Gemenge mit Natriumhydrat durch Erhitzen auf 450° im Luftstrom in mangansaures Natrium um, zerlegt dieses dann im Wasserdampfstrom wieder in Braunstein, Natriumhydrat und Sauerstoff und erhält so einen Kreisprozeß. Bei der Bereitung der wirksamen Masse aus 2 Tl. Ätznatron und 1 Tl. Manganoxyd setzt man um die Vereinigung der gebildeten plastischen Körner zu verhindern, etwas Kupferoxydpulver zu. Die Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens ist in der Schrift beschrieben. (D. R. P. 59 554.)

Vgl. auch die Böttgersche Permanganatmethode nach D. Ind.-Ztg. 1876, Nr. 13. Die Methode von Winkler, beruhend auf der Umsetzung von Braunstein mit Salzsäure oder Bisulfat nach Fleitmann und Stolba, ist in Dingl. Journ. 182, 111 beschrieben.

Dem Verfahren von Tessie du Motay:



ähnelt auch der Fanta-Prozeß, der jedoch nach den Gleichungen:



vor sich gehen soll. Es ist nach diesem Verfahren nicht nötig, das Manganat mit Ton zu mischen, sondern es genügt, das Material nach vorgängiger Zerkleinerung mit 5–10 proz. Natronlauge zu einem Brei anzurühren, zu trocknen und das poröse körnige und unschmelzbare Produkt allmählich auf Weißglut zu erhitzen. Zur Ausschaltung des Einflusses, den das in der zu verarbeitenden Luft stets vorhandene Wasser ausüben könnte, wird nach einer Reihe von Reduktions- und Oxydationsoperationen in besonderer Apparatur eine verlängerte Oxydationsperiode eingeschaltet. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 431.)

Um zur Sauerstoffherstellung geeignete nicht zusammensinkende Massen aus den Bestandteilen zu erhalten, dampft man ein Gemenge von je 450 g Braunstein und mangansaurem Natron mit einer Lösung von 450 g Ätznatron in 1000 g Wasser zur Trockne, erhitzt die Masse dann über starke Rotglut hinaus, also bis weit über jene Temperatur, die zur eigentlichen Sauerstoffgewinnung nötig ist, zerstößt das Glühprodukt in Stücke von etwa Walnußgröße und rollt sie zur Beseitigung ihrer Klebrigkeit in gepulvertem Braunstein. (D. R. P. 69 161.)

Zur Herstellung von Manganatmasse zur Sauerstoffgewinnung rührt man Natriummanganat mit 5–8 proz. wässriger Natronlauge zu einem Brei, den man in einer Retorte mit Siebboden zwecks Verdampfung der Feuchtigkeit allmählich anwärmt, wobei der entweichende Wasserdampf mittels einer Pumpe abgesaugt wird. Die gleichzeitig mitangesaugte Luft bewirkt Porenbildung in der Masse, so daß diese bei der nunmehr erfolgenden stärkeren Erhitzung auf Rotglut gleichmäßig und ohne zu schmelzen Sauerstoff entwickelt. (D. R. P. 74 087.)

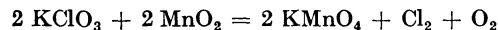
Zur Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft erhitzt man ein Gemenge von Ätznatron und Mangansuperoxyd im Luftstrom und zerlegt das gebildete Natriummanganat mit erhitztem Wasserdampf. Nach der Oxydationsperiode saugt man das im Gefäß befindliche Gasgemisch ab und leitet, um stickstofffreien Sauerstoff zu erhalten, dann erst den desoxydierenden Dampf in das Gefäß. (D. R. P. 92 008.)

Zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft preßt man diese durch eine Suspension von gepulvertem Manganoxyd in flüssigem Ätznatron und verarbeitet das gebildete Manganat wie oben beschrieben wurde. (D. R. P. 71 288.)

Eine mit Wasser Sauerstoff gebende Mischung besteht aus dem Monohydrat des Natriumborates mit 1% Permanganat oder Braunstein. (E. P. 174 418.)

98. Chloratverfahren.

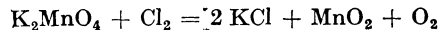
Beim Erwärmen von Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd entstehen zunächst Chlor und Sauerstoff



wobei nicht nur das gebildete Permanganat bei höherer Temperatur unter Sauerstoffentwicklung zerfällt



sondern auch das freiwerdende Chlor mit dem gebildeten Manganat in dem Sinne der Gleichung



Sauerstoff geben. Bei niederer Temperatur bildet sich auch Manganchlorid, das aber dann bei höherer Temperatur durch Chlorat in Mangansuperoxyd und Chlor übergeführt wird. Bei der Sauerstoffherstellung für Laboratoriumszwecke empfiehlt es sich, nicht sehr feingemahlene, sondern etwas gröberen Braunstein zu verwenden, da die Zersetzung der kantigen Aggregate mit dem Chlorat leichter erfolgt.

Zur Herstellung von Sauerstoff entzündet man ein in Stangenform gepreßtes Gemenge von 70–90% Kaliumchlorat, 0,9–8,5% Kohle und 9,1–21,5% Infusorienerde, wobei letztere als Verdünnungsmittel dient; die Mischung muß so gewählt sein, daß kein explosives Gemenge entsteht. (D. R. P. 184 268.)

Zur Gewinnung von Sauerstoff entzündet man ein Gemenge von Chlorat oder Perchlorat und gebrannter Infusorienerde, das sich in Asbestsäckchen befindet, mittels einer Zündpille und bewirkt so die gleichmäßige Verbrennung des Gemisches unter Sauerstoffentwicklung bis zum völligen Verbrauch der Mischung. (D. R. P. 194 327.)

Über die Darstellung von Sauerstoff aus Alkalichlorat mit Mangandioxyd, Sand, Kochsalz oder anderen, die Zersetzungstemperatur herabdrückenden und die Entwicklung des Gases gleichmäßig gestaltenden Beimengungen siehe A. S. Neumark in *Metallurg. Chem. Eng.* 9, 641.

Auch aus chlorsaurem Kali und Weinstein kann man Sauerstoff erzeugen, doch enthält dieser dann nach O. Brunck stets bis zu 1% Ozon.

Um zu verhindern, daß die aus Perchlorat oder Nitrat gefertigten, beim Entzünden Sauerstoff abgebenden Briketts auseinanderfallen, verknetet man die wirksamen Salze unter Zusatz von etwas Kohle und evtl. einem inerten Stoff mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel und trocknet sodann nach der Formung. (D. R. P. 223 246.)

Zur Entwicklung von Sauerstoff durch Verbrennung brennbarer Körper und Chlorat-, Perchlorat- oder Nitratpulver bringt man das Gemenge, z. B. von Kohle und Chlorat in eine Blech- oder Kupferbüchse, die sonst zwar im Sauerstoff verbrennt, jedoch dann erhalten bleibt,

wenn man zwischen Behälter und Mischung keinen Zwischenraum läßt, so daß vermöge der durch die Behälterwand erzeugten Kühlung eine dünne Mantelschicht des Pulvers unverbrannt zurückbleibt, die die Verbrennung der Blechhülse verhindert. (D. R. P. 248 867.)

Zur Entwicklung von Sauerstoff z. B. für den Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen der Untersee- und Torpedoboote schmilzt man Alkaliperchlorat und Alkalisuperoxyd bei einem unterhalb der Gasentwicklungstemperatur liegenden Hitzeegrad und verwendet dieses Schmelzprodukt an der Verbrauchungsstelle zur Sauerstofferzeugung in der Art, daß man ihm Wasser in Form einer hochsiedenden Alkalihydratlösung zuführt, die immer wieder durch Zusatz von Wasser zu dem neugebildeten Alkalihydrat ergänzt wird. Das schon bei 214–223° verflüssigbare Gemenge der Salze zersetzt sich unter Sauerstoffabspaltung erst oberhalb 280°, die Entwicklung ist bei etwa 310° beendet, und die Masse wird dann wieder fest. (D. R. P. 218 686.) — Vgl. [121] [122].

Zur Sauerstofferzeugung mischt man das wie üblich zur Sauerstoffgewinnung dienende Chlorat oder Perchlorat mit 1% einer Bariumverbindung (Oxyd, Superoxyd, Hydrat oder Carbonat) und erhält so ein Gas, das nicht wie sonst 0,2, sondern nur noch 0,01% Chlor enthält. (D. R. P. 259 575.)

Zur Erniedrigung der Zersetzungstemperatur von zur Sauerstoffentwicklung dienenden Chloratgemengen setzt man ihnen eine kleine Menge von Oxalaten des Eisens, Nickels oder Zinks, ferner gewisse Carbonate, z. B. die des Nickels, Kupfers und Eisens zu. Diese Stoffe zersetzen sich bei der Erwärmung, ehe die Schmelztemperatur des Hauptbestandteiles erreicht ist, und liefern Gase, die kräftig katalytisch auf das Chlorat oder Perchlorat einwirken, so daß die durch lokale Erhitzung des Gemenges eingeleitete Zersetzung des Sauerstoffträgers sich selbständig fortpflanzt (D. R. P. Ann. Z. 6380, Kl. 12 c.)

Zur Entwicklung von chlorfreiem oder fast chlorfreiem Sauerstoff aus Chloraten oder Perchloraten in der Schmelzhitze unter Verwendung von Kobalt oder Nickel setzt man von diesen Metallen oder deren Verbindungen nur so geringe Mengen zu, daß dauernd die Anfangsauerstoffentwicklungsperiode, nach der bekanntlich ein Stillstand in der Gasentwicklung eintritt, festgehalten wird. Es ist dann nicht nötig das geschmolzene Chlorat zur Einleitung der zweiten Periode, bei der wieder Sauerstoffentwicklung stattfindet, höher zu erhitzen. Durch diese Herabminderung des Metallzusatzes wird überdies, wie beobachtet wurde, die neben dem Sauerstoff in Freiheit gesetzte Chlormenge außerordentlich gering, jedenfalls aus dem Grunde, weil jene geringen Metallmengen die regelmäßige Sauerstoffbindung schon bei Temperaturen ermöglichen, bei der eine Chlorabspannung noch nicht eintritt. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens setzt man den Chloraten geringe Mengen Cerdioxyd zu und leitet die bei niedriger Temperatur entwickelten chlorhaltigen Gase zwecks Reinigung durch ein Filter fester chlorabsorbierender Stoffe wie Magnesia oder Schlämmeerde. (D. R. P. 299 505.)

99. Andere Oxydationsverfahren.

Zur Sauerstoffgaserzeugung für Leuchtzwecke (Beimischung zu Leuchtgas) erhitze man nach einer eigenartigen Methode Gips und Sand auf Rotglut, entfernte die aus dem abgespaltenen Schwefelsäurerest gebildete schweflige Säure durch Komprimierung und Verflüssigung des Sauerstoff-Schwefeldioxydgemisches und führte den Sauerstoff zur Entfernung der Reste des schwefligen Gases durch Kalkmilch. (Dingl. Journ. 178, 42.)

De Clomadeuc und Monet leiteten Schwefelsäuredämpfe durch eine oder mehrere, mit Bimssteinstücken gefüllte glühende Retorten. Die Schwefelsäure zersetzt sich dabei in schweflige Säure und Sauerstoffgas; erstere läßt man von Wasser absorbieren, letzteres wird in einen Gasometer geleitet. (Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1465.)

Über das Verfahren der Sauerstofferzeugung aus konzentrierter Chlorkalklösung und Kobaltsalz als Katalysator siehe Fleitmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, 64. — Vgl. Stolba, Dingl. Journ. 180, 588: Ersatz des Kobaltsalzes durch Kupfersalz.

Zur Herstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk läßt man gleichzeitig ein Eisen- oder Manganoxydsulfat und ein Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsalz in der Kälte auf Chlorkalkbrei einwirken. Die lebhaftere Sauerstoffentwicklung vollzieht sich während etwa einer Stunde am besten unter Anwendung einer Lösung von 12 Tl. Ferrosulfat und 3 Tl. Kupfersulfat in 50 Tl. Wasser mit 60 Tl. trockenem Chlorkalk und 350 Tl. Wasser. (D. R. P. 157 171.)

Zur leichten Darstellung von Sauerstoff in einer der Acetylenentwicklungsapparaten ähnlichen Generatoranlage zersetzt man ein Gemenge von 220 Tl. Chlorkalk mit 33 Tl. Eisensulfat und 11 Tl. Kupfersulfat durch Wasser. Auch Kobaltoxyd eignet sich als Katalysator bei der wässrigen Zersetzung des Chlorkalkes. S. o. und A. Neumark, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2379.

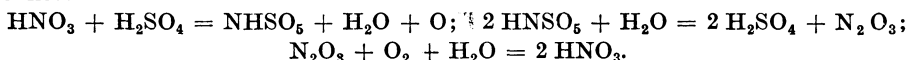
Zur Herstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk verwendet man Kontaktkörper, die aus porösen basenaustauschenden Silikaten durch Einwirkung von Kobalt- und Nickelsalzlösungen hergestellt werden. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens filtriert man die Chlorkalkmischung durch den Kontaktkörper hindurch, wobei das rosafarbene Kobaltoxydsulfat sich unter Bildung einer Kobaltoxydverbindung schwarz färbt und ein Kobaltoxydsilikat entsteht, das in äußerst feiner Verteilung die zur Durchführung des Prozesses nötige Wirksamkeit besitzt. Diese Kontaktkörper werden nicht verbraucht und brauchen daher auch nicht regeneriert zu werden. (D. R. P. 295 422.)

Über Darstellung von Sauerstoffgas aus Bichromat-Schwefelsäurekugeln (nach Brunner), siehe Journ. f. prakt. Chem. 103, 316.

Die Herstellung von Sauerstoff aus 3 Tl. Bisulfat und 1 Tl. Braunstein beschreibt Winkler in Dingl. Journ. 182, 111; aus Kupferoxychlorid Mallet, ebd. 184, 442.

Das Sauerstoffherstellungsverfahren aus Ferricyankalium und 25proz. Bariumoxyd, die bei Gegenwart von Wasser, in der Menge von 6,58 : 2,25 Tl. in Berührung gebracht, ohne Erwärmung und ohne Zusatz von Alkali reinen Sauerstoff entwickeln, beschreibt G. Kaßner in Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 448.

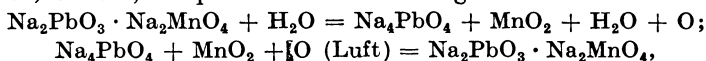
Das Verfahren des D. R. P. 276 131 zur Abscheidung des Luftsauerstoffes ist durch Bindung desselben an ein niederes Stickoxyd und Regeneration des letzteren durch Behandlung der gebildeten Salpetersäure mit heißer Schwefelsäure unter Abscheidung des Sauerstoffes und Zersetzung der resultierenden Nitrosylschwefelsäure mit Wasser nach folgenden Gleichungen gekennzeichnet:



100. Plumbboxanverfahren.

Das Plumbboxanverfahren zur Sauerstoffherstellung beruht auf der Eigenschaft einer Mischung von Natriummanganat und Natriummetaplumbat, bei 4–500° aus trockener Luft quantitativ den Sauerstoff aufzunehmen und ihn beim Überleiten von Wasserdampf bei derselben Temperatur wieder fast völlig abzugeben. Dieser Prozeß, bei dem der Wasserdampf eine katalytische Rolle spielt, war vor der allgemeinen Einführung der Luftverflüssigungsverfahren entsprechend den zahlenmäßig beigebrachten Belegen die technisch aussichtsreichste chemische Methode zur Gewinnung von Sauerstoff. In weiteren Veröffentlichungen (Chem.-Ztg. 37, 1101; Arch. f. Pharm. 251, 596) berichtet der Erfinder, G. Kaßner, über die Theorie des Plumbboxanverfahrens, die Rolle des Natriummetaplumbats als Katalysator bei dem Vorgang der glatten Trennung von Luft in reinen Sauerstoff und reinen Stickstoff, ferner über die Anwendung des Verfahrens dort, wo Naturgas oder Hochofengas in großen Mengen zur Verfügung steht.

Diese Methode, bei der, entsprechend den Gleichungen:



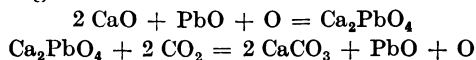
zwei aufeinanderfolgende umkehrbare Reaktionen miteinander verknüpft sind, so daß die Wärmebindung der einen und die Wärmeentwicklung der anderen zusammen keinen nennenswerten Wärmeverlust bedingen, hat bei Verwendung eines molekularen Gemenges von Natriummanganat und Alkalimetaplumbat folgende Grundlage: In der Phase der Sauerstoffabscheidung wird durch Wasserdampf Alkalihydrat gebildet und das Gas durch das Plumbat unter Bildung von Alkaliorthoplumbat gebunden; dieses steht dann in der zweiten Phase der Regenerierung mittels Luft zwecks Bildung neuer Bildung von Alkalimanganat den Manganoxyden wieder zur Verfügung. (Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2013.)

In Zeitschr. d. kompr. u. flüss. Gase 16, 155 sind die zur Erprobung des Verfahrens in größerem Maßstabe benutzten Apparate (im wesentlichen ein nach D. R. P. 234 849 konstruierter mit Plumbboxan gefüllter Entwickler), ebenso wie die Arbeitsweise kurz beschrieben. Mit 1 kg Plumbboxan vermag man in 5 Minuten mehr als 3 l Sauerstoff zu erzeugen. Vgl. Dingl. Journ. 274, 226. Ferner die Beschreibung des ursprünglichen Apparates zur Sauerstoffgewinnung nach dem Plumbatverfahren (siehe unten) in D. R. P. 85 020.

Zur getrennten Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft läßt man diese abwechselnd mit Wasserdampf auf ein Gemisch eines Alkalihydroxydes mit einem Manganoxyd unter Zusatz von Alkaliplumbat in der Hitze einwirken und erhält so ein Gemenge von Manganat bzw. Permanganat und Plumbat, das sich auch bei höherer Temperatur nicht entmischt, da die Schutzwirkung des zugesetzten Alkaliplumbates sich um so mehr äußert, je höher die für den Prozeß aufgewendete Temperatur ist. Bei höheren Temperaturen (von 350° an steigend) soll die Masse auf je 1 Atom Mangan 1 Atom Blei enthalten. (D. R. P. 233 383.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Alkalimetaplumbat ganz oder teilweise durch die Oxyde von Zinn, Zirkon, Antimon oder Titan oder deren Alkaliverbindungen. (D. R. P. 237 292.)

Zur getrennten Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft auf chemischem Wege bindet man den Luftsauerstoff bei höherer Temperatur vorübergehend an poröse Substanzen, die in Röhren, Retorten oder Muffeln, in Metall-, Öl-, Paraffin- oder Schwefelbädern erhitzt werden. Zweckmäßig ist es, dem Heizröhrensystem des Bades eine Richtung quer gegen jene, der z. B. mit Calciumplumbat oder Alkalimanganat gefüllten Röhren zugeben und ferner den geschmolzenen Inhalt der Heizbäder durch eine Rührvorrichtung in Bewegung zu erhalten. (D. R. P. 234 849.)

Ein Vorläufer des Plumbatverfahrens ist in der Methode von Peltz gegeben, nach der man ein Gemisch von Bleioxyd und Kalk durch Glühen im Luftstrom Sauerstoff aufnehmen läßt, der beim folgenden Erhitzen des gebildeten Plumbates im Kohlensäurestrom wieder abgegeben wird



Man trennt die beiden Gase durch Absorbierung der Kohlensäure oder unterbricht die Sauerstoffentwicklung, wenn Kohlensäure aufzutreten beginnt. (D. R. P. 55 604.)

Die Vorrichtung zur Herstellung von Sauerstoff aus Calciumplumbat bzw. einem zu Kugeln geformten Gemisch von Bleioxyd und Calciumcarbonat ist in D. R. P. 71 307 (vgl. D. R. P. 55 604) beschrieben.

101. Ozon. Allgemeines über Erzeugung und Verwendung.

Fonrobert, E., Das Ozon. Stuttgart 1916. — Moeller, M., Das Ozon. Braunschweig 1921.

C. F. Schönbeins grundlegende Arbeiten über das Ozon finden sich in Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 266.

Über die Gewinnung des Ozons und seine technische Verwertung siehe Jakobi, Chem.-techn. Ind. 1, Nr. 15/16, 5.

Unter gewissen Bedingungen verwandelt sich Sauerstoff in eine aktive, stark reaktionsfähige Modifikation, das Ozon O_3 , das im reinen Zustande ein gelbgrünes Gas darstellt. Gewöhnliche Luft enthält im Kubikmeter 1 mg und mehr Ozon. Es bildet sich durch hohe, 2000° und mehr erreichende Erhitzung von Sauerstoff und rasche zerfallhindernde Abkühlung des gebildeten Ozons, ferner durch elektrolytische Zersetzung von Schwefelsäure (mit 27–30% Ausbeute), durch ultraviolette Strahlung (Ozonbildung in den oberen Schichten der Erdatmosphäre) und schließlich, nach dem einzigen technischen Verfahren, durch stille elektrische Funkenentladung. Die mit elektrischer Glimmerladung arbeitenden Apparate, z. B. von Siemens & Halske, Harries, Tindall, Otto u. a. liefern bei 8000 Volt Spannung pro Kilowattstunde etwa 40 g O_3 , das im Kubikmeter Luft in der Menge von 2–3 g enthalten ist.

Durch Behandlung mit Ultralicht und Wärme, besonders aber unter dem Einfluß hoher Stromspannungen von 10–40 000 Volt, gelingt jedoch die Anreicherung völlig trockener Luft von niedriger Temperatur bis zu einem Ozongehalt von 30 und mehr Gramm in 1 cbm Luft entsprechend 2 Vol.-%, und man erhält dann mit einer Ausbeute von 105–250 g Ozon pro Kilowattstunde das industrielle Luft-Ozongemenge, das zur Konservierung von Nahrungsmitteln, zur Reinigung von Luft und Wasser, als Desinfektions- oder Bleichmittel bei der Cyanidextraktion, zur Herstellung von Eisencyaniden usw. Verwendung findet. Vgl. die betreffenden Kapitel und O. Linder, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2190.

Ozon ist wie erwähnt ein blaugrünes verflüssigbares Gas, die tiefblaue Flüssigkeit siedet bei –119°. Ein Liter Ozon wiegt bei Normalbedingungen 2,140 g. Es zerfällt beim Erhitzen auf 250–300° in Sauerstoff; infolge seines größeren Energiegehalts wirkt Ozon stark bleichend. Bemerkenswert ist seine Löslichkeit in Terpentinöl.

Zum Fixieren von Ozon leitet man das Gas oder die mit ihm beladene Luft in Paraldehyd, der ein größeres Absorptionsvermögen für das Ozon besitzt und es fester hält als der ebenfalls zur Ozonanreicherung verwendete Acetaldehyd. (D. R. P. 216 093.)

Ozon wird wegen seiner außerordentlich starken keimtötenden Oxydationswirkung vor allem zur Sterilisation von Trinkwasser (Bd. III [621]) benützt. Derartige Anlagen arbeiten mit bestem Erfolge z. B. in Wiesbaden, Paderborn, Paris, Nizza, Petersburg. Pro 1 cbm Trinkwasser rechnet man je nach Konzentration 0,5–10 g O_3 ; das Ozon wird dem Wasser in Rieseltürmen mit Zerstäubern zugeführt; 1000 Tl. Wasser nehmen 5–10 Tl. O_3 auf. Auch wird ozonisierte Luft in Hospitälern, Schulen, Theater, Fleisch- und Fischhallen, in der Industrie zu Oxydationsprozessen, zum Desodorieren von Fetten und Ölen, zur Herstellung von Vanillin aus Isoeugenol und der wissenschaftlich wichtigen explosiven öligen Ozonide (Harries, Bd. III [5]) gebraucht.

Ozon ist als Desinfektionsmittel vor allem darum so wertvoll, weil es, ohne zerstört zu werden, Temperaturen bis zu 300° aushält und dann besonders hohe Wirksamkeit entfaltet. (O. Brunck, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 222.)

Über die Verwendung des Ozons in Lüftungs- und Kälteanlagen siehe die Abhandlungen von E. Goldbacher, Zeitschr. d. österr. Gas- u. Wasserfachmänn. 53, 376, L. A. v. Kupffer, Gesundh. Ing. 36, 605 und Czaplewski ebd. S. 565.

Der Nachweis von Ozon erfolgt außer durch den Geruch besonders zur Unterscheidung von Stickoxyden mittels eines mit alkoholischer Lösung von Tetramethyldi-p-diamido-diphenylmethan getränkten Papiers (Tetramethylbasenpapier), das angefeuchtet von Ozon violett, von Stickoxyden strohgelb gefärbt wird.

102. Verfahren und Vorrichtungen zur Ozondarstellung. — Argon, Helium.

Zur Ozonisierung von Luft oder Sauerstoff bewegt man diese mit mehr als 1 m Sekundengeschwindigkeit gegen glühende nichtmetallische Körper, z. B. gegen einen Stift der brennenden Nernstlampe und sorgt dafür, daß das gebildete Ozon möglichst schnell aus der heißen Umgebung entfernt wird. (D. R. P. 195 985.)

Zur Aktivierung elektrolytisch gewonnenen Sauerstoffes setzt man dem Anodenelektrolyten neben der zu oxydierenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure ein Mangansalz zu, das den erzeugten Sauerstoff unter Bildung von Mangan- und Übermangansäure bindet und

ihn in chemisch reaktionsfähigem Zustande sofort wieder an den zu oxydierenden im Anodenraum befindlichen Körper abgibt, während das rückgebildete Mangansalz wieder Sauerstoff aufzunehmen vermag. (D. R. P. 117 129.)

Zur elektrolytischen Ozondarstellung eignet sich als Elektrodenmaterial für schwefelsauren oder phosphorsauren Elektrolyten am besten das am wenigsten dem zerstörenden Ozoneinfluß ausgesetzte Bleisuperoxyd; bei Verwendung von Chromsäure sind Platinspitzenelektroden geeigneter. (R. Kremann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 403.)

Zur Erzeugung von Ozon oder Wasserstoffsperoxyd mit Hilfe elektrischer Entladung bläst man trockene bzw. feuchte Luft auf eine schon mit gewöhnlicher Lichtleitungsspannung erhaltbare Funken- oder Lichtbogenentladung, die automatisch eingeleitet und nach Art einer Abreißzündung intermittierend, aber dauernd brennend erhalten wird, wobei man Kohlenstoff-, Platin- oder Eisenelektroden verwenden kann. (D. R. P. 228 425.)

Nach E. P. 140 477/1920 läßt sich die Ausbeute von Ozon bei der Sauerstoffbehandlung mit stillen elektrischen Entladungen wesentlich erhöhen, wenn man unter einem Druck von 400 bis 500 mm Quecksilber und bei -10° arbeitet.

Ein Verfahren zur Vorbehandlung von zur Ozonisierung bestimmter Luft ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Luft vor Eintritt in den Ozonapparat durch Expansion abkühlt und von ihrer Feuchtigkeit befreit. (D. R. P. 253 373.)

Ein Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen ist z. B. in D. R. P. 99 684 beschrieben.

Über Ozonisatoren und die Entwicklung der hauptsächlichsten Bauarten dieser Apparate siehe auch A. Vosmaer, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 617.

Verfahren und Anlagen (Ozonisatoren) zur Herstellung von Ozon, z. B. durch Elektrolyse wässriger Lösungen mit röhrenförmigen Platinanoden, die blank mit Innenkühlung 3%, abgedeckt ohne Innenkühlung 7% und gekühlt und teilweise abgedeckt 23–30% Ozon liefern, sind in D. R. P. 187 493 und 185 662 (siehe auch 194 285) beschrieben.

Vgl. auch die Einrichtung zur Erzeugung von Ozon in einem Apparat mit besonders eingerichteter Kühlvorrichtung nach D. R. P. 225 923.

Über mit Wasser gekühlte Ozonapparate siehe auch das Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 30, 72.

Erwähnt seien noch die folgenden Vorrichtungen:

Ozonerzeuger mit Flüssigkeitskühlung sämtlicher aus plattenförmigem, ganz oder teilweise elektrisch nicht leitendem Material hergestellter hohler Elektroden. (D. R. P. 286 989.)

Einrichtung zur je nach ihrem Verbrauch selbsttätigen Regelung der Erzeugung von Ozonluft in den von einer Zentralstelle aus versorgten Einzelräumen. (D. R. P. Anm. H. 49 917, Kl. 36 d.)

Vorrichtung zur Erzeugung von Ozon mittels Hochspannungsentladungen, bei der eine Pol der Elektrizitätsquelle an den drehbaren Teil eines Ventilators oder Gebläses angeschlossen ist. (D. R. P. 251 125.)

Ozonerzeuger mit plattenförmigen, einseitig belegten Elektroden. (D. R. P. 289 942.)

Apparat zur Erzeugung von Ozon mittels dunkler elektrischer Entladungen. (D. R. P. 259 434.) — S. a. D. R. P. 224 861.

Ozonerzeuger mit im Innern eines dielektrischen Mantels in konzentrischen Reihen angeordneten, parallelen Elektroden und einer den Mantel umgebenden, an Erde geschalteten Außenelektrode. (D. R. P. 277 436.)

Ozonerzeuger mit aus einem Gitter gekreuzter Leiter bestehenden Elektroden, wobei dem Luftstrom, der den Ozonerzeuger durchstreicht, ein möglichst kleiner Widerstand entgegensteht, während der Abstand der Elektroden so gering gewählt werden kann, daß man mit einer verhältnismäßig niedrigen Spannung auskommt. Bei dieser Anordnung ist auch die Isolation bedeutend leichter auszuführen. (D. R. P. Anm. B. 75 127, Kl. 12 i.)

Für Ozonerzeuger verwendet man Elektroden aus einem Metalldrahtgewebe, das plüschartig mit Metalldrahtspitzen versehen ist und so einen besonders hohen Wirkungsgrad zeigt. (D. R. P. Anm. H. 63 967, Kl. 12 i.)

Die Einrichtung eines U-förmigen Ozonerzeugers ist dadurch gekennzeichnet, daß beide Schenkel als Ozonisationsrohre ausgebildet sind. (D. R. P. 312 642.)

Bei Herstellung oder Armierung ozonbeständiger Apparate verwendet man die gegen Ozon und Stickoxyde außerordentlich widerstandsfähigen, kohlenstofffreien oder -armen Chromeisenlegierungen mit mehr als 25% Chrom. (D. R. P. 274 872.)

Ein Verfahren zur Abscheidung von Argon aus argonhaltigen Gasgemischen, besonders mit Sauerstoff, den man mit Wasserstoff oder anderen Brennstoffen in geschlossenen Räumen mit oder ohne Anwendung von Kontaktkörpern verbrennt, ist in D. R. P. 295 572 beschrieben.

Nach D. R. P. 340 987 werden die Restgase der katalytischen Ammoniakherstellung, die ungefähr 23,5% Stickstoff, 70,6% Wasserstoff und 5,9% Argon enthalten, nach bekannten chemischen und physikalischen Methoden auf Argon verarbeitet.

Über die industrielle Gewinnung von Helium aus amerikanischen Naturgasquellen siehe Zeitschr. f. komp. Gase 1919/20, 87.

Über die Darstellung der Edelgase schreibt A. v. Antropoff in Chem.-Ztg. 1921, 956.

103. Wasserstoffsuperoxyd. Allgemeines; ältere Herstellungsverfahren.

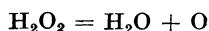
Deutschl. Wasserstoffsuperoxyd $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 1052; A. (mit BaO₂, Chlorkalk, Hypochloriten): 154 068 dz.

Girsewald, C. v., Anorganische Peroxyde und Persalze. Braunschweig 1914.

Über Herstellung und Anwendung des Wasserstoffsuperoxydes und Natriumsuperoxydes siehe die auch heute noch wertvollen Angaben von A. Retter in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 126. Vgl. auch die Auszüge aus der älteren und neueren Patentliteratur in *Techn. Rundsch.* 1911, 81.

Das Wasserstoffsuperoxyd H₂O₂ entsteht allgemein bei den verschiedenartigsten Oxydationsvorgängen, ist jedoch wenig haltbar, so daß es in der Atmosphäre nur in Spuren nachweisbar ist. Ein Liter Regenwasser enthält etwa 0,05–1 mg. Nach Engler und Bach ist das Wasserstoffsuperoxyd bei allen Umsetzungen, die sich bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse des Sauerstoffes vollziehen, das primäre Produkt, so bei der langsamen Oxydation des Phosphors, beim Schütteln verdünnter Schwefelsäure (an der Kathode) usw.

Im wasserfreien Zustande bildet das Wasserstoffsuperoxyd eine sirupöse Flüssigkeit (Dichte 1,458) vom Schmelzpunkt – 2° und mit dem Siedepunkt von 80° bei 47 mm Quecksilbersäule. Seine wichtigste chemische Eigenschaft ist die nach der Gleichung



sehr leicht erfolgende Sauerstoffabspaltung, so daß es als wichtiges Oxydationsmittel vielfach verwandt wird. Es wirkt aber auch bei Gegenwart kräftiger Oxydationsmittel in der Weise, daß es reduzierende Eigenschaften entfaltet, wie z. B. bei seiner Einwirkung auf Permanganat in saurer Lösung (Bildung von Mangansalz und Sauerstoff) oder auf Braunstein oder Bleisuperoxyd, die ebenfalls reduziert werden.

Die hauptsächlichste Verwendung findet das Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel (auch der menschlichen Haare), zur Desinfektion der Mundhöhle, als Zusatz zu Spül- und Waschwässern usw. Außer in der Therapie dient es auch mit Erfolg als Antisepticum und zur Milchkonservierung. Als Perhydrol wird es zur Schnellreifung des Branntweines, in der Färberei als Detachiermittel, ferner in der chemischen Analyse und in der mikroskopischen Technik verwendet. Das größte Hindernis der vielseitigeren Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd in seiner gewöhnlichen Form ist sein geringer Gehalt (3%) an wirksamer Substanz, wodurch der Transport des Produktes außerordentlich verteuert wird, während andererseits die 20–30proz. Präparate des Handels noch zu teuer sind.

Fabriksmäßig wurde das Wasserstoffsuperoxyd erstmalig 1881 gewonnen und auf den Markt gebracht. Schon vorher (1878) will es A. Bourgougnon aus Bariumsuperoxydhydrat über das Fluorid im Großen gewonnen haben. Über seine Methode siehe das Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 272.

Über die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Bariumsuperoxydhydrat siehe Thomsen, *Ber.* 1874, Nr. 1.

F. Duprey erhielt reines Wasserstoffsuperoxyd durch Einleiten reiner Kohlensäure in Wasser, dem allmählich Bariumsuperoxydpulver zugesetzt wurde, und folgende Konzentration der abgezogenen klaren Flüssigkeit im Vakuum. (*Journ. f. prakt. Chem.* 88, 440.)

Nach einem älteren Vorschlag schüttelt man Zinkamalgam mit Luft und alkoholischer Schwefelsäurelösung, die man aus 96 Tl. absolutem Alkohol und 4 Tl. 33proz. Schwefelsäure erhält, während etwa 30 Minuten, fügt dann pro Liter Flüssigkeit von neuem je 40 Tl. der verdünnten Schwefelsäure zu, läßt das im Alkohol unlösliche Sulfat absetzen und erhält in der abgegossenen Flüssigkeit eine etwa 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung, die im Vakuum vom Alkohol befreit und konzentriert wird. (*D. R. P.* 40 690.)

Die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus Zinkamalgam, Kalkmilch und Luft und folgende Zerlegung des erhaltenen Niederschlages von Zinkoxydkalk und Calciumsuperoxyd mittels Säuren



ist in *D. R. P.* 48 542 beschrieben. Das Amalgam darf höchstens 0,1% Zink oder Cadmium enthalten und kann in der Wirkung auch durch ein geschütteltes Gemenge von Quecksilber mit dem Metall ersetzt werden.

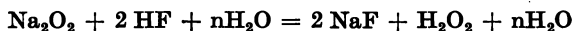
104. Herstellung aus Superoxyden.

Zur Herstellung einer säure- und erdalkalifreien Wasserstoffsuperoxydlösung trägt man Erdalkalisuperoxyd in die verdünnte Lösung einer mit dem Erdalkali ein lösliches Salz bildenden Säure ein und scheidet dann das Erdalkali in unlöslicher Form ab. Man vermischt z. B. bei höchstens 25° 200 ccm destilliertes Wasser und 58 g 20–22grädiger Salzsäure innerhalb 3 Minuten mit einer Mischung von 40 g Bariumsuperoxyd und 80 g krystallisiertem Natriumsulfat, das, indem es sich löst, Wärme aufnimmt und die Temperatur der Reaktionsmischung annähernd konstant hält, ohne daß man besonders kühlen müßte. (*D. R. P.* 165 097.)

Zur Herstellung von Wasserstoffsperoxyd in hochprozentiger Form und guter Ausbeute bringt man Bariumsperoxyd oder sein Hydrat in Gegenwart von Wasser derart mit Kohlensäure zur Reaktion, daß die Lösung zuerst möglichst lange alkalisch reagiert, so daß sich primär Bariumpercarbonat bildet, das dann weiter unter Zwischenbildung von wasserlöslichem Bariumbicarbonat in Bariumcarbonat und Wasserstoffsperoxyd gespalten wird. (D. R. P. 179 771.)

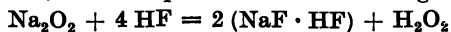
Zur Selbstherstellung reinen Wasserstoffsperoxydes für medizinische Zwecke wäscht man das Bariumsperoxyd des Handels, führt es in Superoxydchlorid über, reinigt dieses, fällt aus seiner neutralen Lösung mit carbonatfreier Natronlauge Bariumsperoxydhydrat und trägt dieses unter guter Kühlung in 12proz. reine Schwefelsäure ein. Über die am einfachsten ausführbaren Konzentrationsverfahren berichtet O. Schmattola in Pharm. Ztg. 55, 888.

Zur Herstellung wässriger Wasserstoffsperoxydlösung löst man Natriumsperoxyd in einer wässrigen Lösung von Flußsäure und scheidet das nach der Gleichung

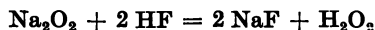


gebildete Fluornatrium mit Fluoraluminium, das durch Zusatz von Aluminiumhydroxyd in der Lösung selbst erzeugt wird, aus. Man kann das Superoxyd auch in eine Lösung von Fluoraluminiumfluorwasserstoffsäure eintragen oder diese durch die äquivalenten Mengen von Flußsäure und Fluoraluminium ersetzen bzw. das in Lösung verbliebene Fluornatrium durch ein lösliches Aluminiumsalz beseitigen. Schließlich setzt man zur Entfernung der überschüssigen Reagenzien Barit oder Kalkwasser zu. (D. R. P. 132 090.)

Zur gleichzeitigen Gewinnung von hochprozentigem Wasserstoffsperoxyd und festem, saurem Fluornatrium läßt man unter Aufrechterhaltung einer Säurekonzentration von 20–80 g Fluorwasserstoffsäure im Liter Natriumsperoxyd und Flußsäure in derartigem Gewichtsverhältnisse aufeinander einwirken, daß entsprechend der Gleichung



das gesamte Alkali in schwerlösliches saures Fluornatrium übergeführt wird. Entgegengesetzt zu dem Verfahren des D. R. P. 132 090



erhält man hier mit der doppelten Flußsäuremenge keine alkalische Reaktion, wenn man Sorge trägt, daß lokale Überhitzungen, die mit Sauerstoffverlust verbunden sind, durch Eintragen des Superoxydes in nicht zu konzentrierte Flußsäure vermieden werden. Durch die Gewinnung des sauren Natriumfluorides, das beim Erwärmen wasserfreie Flußsäure liefert, werden die Kosten der zu seiner Herstellung nötigen Flußsäure gedeckt. (D. R. P. 253 284.)

Zur Herstellung von hochprozentigem, chemisch reinem Wasserstoffsperoxyd setzt man entsprechend den Gleichungen



Natriumsperoxyd mit Phosphorsäure oder NaH_2PO_4 unter Kühlung der Masse um, destilliert die erhaltene abfiltrierte Lösung und verwandelt das ausgeschiedene rückständige Na_2HPO_4 mittels Schwefelsäure (Abfiltrieren vom Glaubersalz) in NaH_2PO_4 zurück. Man erhält so 10 bis 20proz. rohes Wasserstoffsperoxyd, das nach dem Ansäuern mit Phosphor- oder Schwefelsäure, wie erwähnt, durch Destillation gereinigt werden kann. (D. R. P. Anm. F. 32 880, Kl. 12 i.)

Zur Herstellung von konzentriertem, haltbarem Wasserstoffsperoxyd behandelt man trocknes oder hydratisiertes Bariumsperoxyd mit einer zu seiner völligen Zersetzung ausreichenden Menge konzentrierter Phosphorsäure, die man teilweise durch eine andere Säure ersetzen kann, die mit Barium unlösliche Verbindungen liefert. Man arbeitet in der Weise, daß man so viel Superoxyd in Phosphorsäure einträgt, bis diese ganz oder nahezu verbraucht ist, worauf man eine mit der Base des Superoxyds eine schwerlösliche oder unlösliche Verbindung bildende, das ausgefallene Phosphat zersetzende Säure einträgt und in dem Maße, als sich freie Phosphorsäure bildet, weiteres Superoxyd zusetzt. Man erhält so bei guter Kühlung neben dem unlöslich ausfallenden, die Verunreinigungen mitreißenden kristallinen Bariumsulfat eine 10–30proz. Wasserstoffsperoxydlösung, die durch vorsichtigen Zusatz von Bariumsperoxyd völlig von der Phosphorsäure befreit werden kann. Diese vom kristallinen Niederschlag durch Dekantation oder Filtration getrennte Lösung ist so rein, daß man sie fast ohne Zersetzung im Vakuum weiter eindampfen kann. (D. R. P. 294 874.)

Oder man zerlegt Erdalkaliperoxyde mit so viel konzentrierter Phosphorsäure, daß völlige Lösung eintritt, fällt das Erdalkali mit Schwefelsäure und destilliert das Wasserstoffsperoxyd ab. Statt der Phosphorsäure kann auch Arsensäure verwendet werden. (D. R. P. 298 320.)

Zur Herstellung von Wasserstoffsperoxyd von beliebiger Stärke, das allerdings etwas Bariumchlorid enthält, trägt man wiederholt Bariumsperoxyd in schwache Salzsäure ein und fügt stets die äquivalente Menge Salpetersäure zu. (A. P. 1 364 558.)

105. Herstellung aus anderen Perverbindungen.

Reines neutrales Wasserstoffsperoxyd erhält man aus Bariumpercarbonat durch Einwirkung von Wasser oder Säuren, während aus Natriumpercarbonat auf demselben Wege eine stark alkalische Lösung resultiert. (D. R. P. 179 826.)

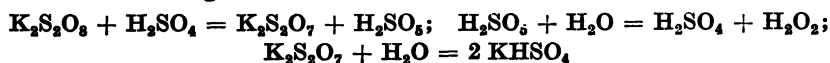
Zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd behandelt man elektrolytisch erhaltene Percarbonate oder Perborate mit Wasser, entfernt das gebildete Wasserstoffsuperoxyd in dem Maße seiner Entstehung aus der Lösung und elektrolysiert die zurückbleibende Salzlösung zwecks Oxydation weiter. Während sonst bei der elektrolytischen Wasserstoffsuperoxydgewinnung auf direktem Wege das Endprodukt an der Anode unter Sauerstoffentwicklung zerfällt, gewinnt man durch Extraktion des gebildeten Superoxydes mittels Äther eine Lösung, die nach völligem Zerfall der Percarbonate oder Perborate nur noch Carbonate enthält und neuerdings elektrolysiert werden kann. (D. R. P. 195 851.)

Zur Herstellung wasserstoffsuperoxydhaltiger Lösungen versetzt man wässrige Suspensionen von Perboraten mit Glycerin oder anderen mehrwertigen Alkoholen (Mannit, Erythrit, Traubenzucker) bzw. man mischt die Perborate mit trockenen, festen mehrwertigen Alkoholen, um leichtlösliche Präparate zu erhalten, die mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd entwickeln. Die Ursache dieser leichteren Löslichkeit von Perboraten in Zuckerlösungen dürfte in dem bekannten Verhalten des Borsäurerestes gegenüber mehrwertigem Alkohol liegen, wodurch im ersteren Falle der Zerfall der Perborsäure in Wasserstoffsuperoxyd und Metaborsäure beschleunigt wird, andererseits im zweiten Fall der Verwendung fester Alkohole der trockene Zustand der Gemengebestandteile die Haltbarkeit des Präparates gewährleistet. (D. R. P. Anm. L. 85 911, Kl. 12 I.)

Bei dem Verfahren zur Umwandlung von Überschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd muß man für völlige Reinheit der elektrolytisch hergestellten Überschwefelsäurelösung, besonders für Abwesenheit jeder Spur Eisens durch Verwendung säurefester, eisenfreier Materialien, die man vorher mit verdünnter Schwefelsäure auskocht, sorgen. Man erhält dann auch bei erhöhter Temperatur sehr reines Wasserstoffsuperoxyd in nahezu theoretischer Ausbeute. (D. R. P. 199 758.)

Zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus elektrolytisch erzeugter Überschwefelsäure entfernt man zur Erzielung besserer Ausbeuten das anodisch in Lösung gegangene Platin während der Hauptelektrolyse mit Hilfe eines in die Lösung eingeführten Aluminiumstabes oder durch eine gesonderte Elektrolyse oder durch Einhängen einer Hilfskathode in den Anodenraum. Dadurch wird vermieden, daß das spurenweise in Lösung gegangene Platin das entstehende Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung katalytisch zersetzt. Nach dem zweiten Patent destilliert man die neben Wasserstoffsuperoxyd noch Schwefelsäure, Überschwefelsäure oder Carosche Säure enthaltende Lösung im Vakuum und erhält so ein säurefreies und daher völlig haltbares Produkt. (D. R. P. 217 539 und 217 538.)

Zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd behandelt man reine, feste überschwefelsaure Salze im Sinne der Gleichungen



mit Schwefelsäure in der Wärme und erhält so 30proz. und stärkere Superoxydlösungen in fast theoretischer Ausbeute, da sich die Konzentration der freien Schwefelsäure nicht ändert und man mit derselben Menge Säure beliebige Mengen Persulfat umzusetzen vermag, ohne daß die Geschwindigkeit der Reaktion sich verringert. Krystallisiert man die elektrolytisch gewonnenen Persulfate vorher um, schaltet man also die Verunreinigungen aus, so bleiben die Wasserstoffsuperoxydlösungen gegen Katalysatoren sehr wenig empfindlich. Nach einer Abänderung des Verfahrens unterwirft man ein Gemisch von 1500 Tl. festem Persulfat und 1000 Tl. Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,6) der Destillation im Vakuum bei 80°, wobei das beigegebene Wasser (730 Tl.) zu Wasserstoffsuperoxyd (182 Tl.) oxydiert wird und das Persulfat in Bisulfat übergeht, das dann elektrolytisch wieder in Persulfat rückverwandelt werden kann. Das gewonnene Wasserstoffsuperoxyd ist umso konzentrierter (bei den angegebenen Mengenverhältnissen 20proz.), je größer das spezifische Gewicht der angewandten Schwefelsäure war. (D. R. P. 241 702 und 256 148.)

Zur Destillation von Wasserstoffsuperoxyd aus katalysatorreichen Lösungen läßt man eine Lösung von Überschwefelsäure in dünner Schicht an der Innenwand von Rohren herabfließen, die von außen erheblich über die Destillationstemperatur erhitzt werden. (D. R. P. 249 898.)

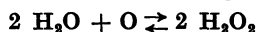
Zur Gewinnung von reinem, beständigem konzentrierten Wasserstoffsuperoxyd destilliert man Perschwefelsäure enthaltende Lösungen in besonderer Vorrichtung, aus Glas, Schamotte, Porzellan oder Quarz und saugt das gebildete Wasserstoffsuperoxyd, das in einer Ausbeute von 80—96% erhalten wird, am besten unter Vakuum ab. (D. R. P. Anm. H. 55 396, Kl. 12 I.) Nach der Zusatzpatent-Anmeldung verwendet man statt der Perschwefelsäure allein enthaltenden Lösungen überhaupt Lösungen und Mischungen, die Wasserstoffsuperoxyd entwickeln können und Säuren, Alkalien, Salze oder Fremdstoffe enthalten, die das Superoxyd ungünstig beeinflussen, und arbeitet dann durch Absaugen des konzentrierten Wasserstoffsuperoxyds im Vakuum nach dem Hauptpatent weiter. (D. R. P. Anm. H. 58 864, Kl. 12 I.)

Zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd bläst man Wasserdampf durch ein Gemisch von Persulfat und Schwefelsäure und erhält so durch Kondensation des Dampfes aus 6 kg Persulfat, das man mit verdünnter Schwefelsäure (1 l vom spez. Gewicht 1,5) eben ansäuert, und Wasserdampf von 25 mm Quecksilbersäule im Gegensatz zu den ähnlichen Verfahren der D. R. P. 197 928 und 205 262 befriedigende Ausbeuten. (D. R. P. 298 087.)

Zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Ammoniumpersulfat (gewonnen durch Elektrolyse von Ammoniumsulfat und Schwefelsäure mit einer Platinanode und einer Bleikathode) erhitzt man es unter Druck, destilliert im inerten Gasstrom bei Unterdruck das Wasserstoffsuperoxyd ab und verwendet das zurückbleibende Ammonsulfat wieder zur Persulfatgewinnung. (A. P. 1 195 560.)

106. Herstellung aus den Elementen oder Wasserdampf; elektrolytisch.

Wasserstoffsuperoxyd ist, auf seine Komponenten bezogen, eine endotherme Verbindung, entsteht demnach unter Wärmezufuhr nach der Gleichung



dann, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff oder Wasserdampf auf sehr hohe Temperatur erhitzt, und weil das Wasserstoffsuperoxyd bei diesen Hitzegraden unbeständig ist, dafür sorgt, daß das die Substanz nur in sehr geringen Mengen enthaltende Gemisch möglichst schnell auf niedere Temperatur abgekühlt wird. (Vgl. Luftverbrennung [123].) Diese Bildungsweise wie auch die Entstehung des Superoxydes bei Berührung einer Wasserstoffflamme mit einem Eisblock konnten noch technische Bedeutung erlangen. Dasselbe gilt für die Tatsache der Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf die im Verhältnis der Wasserbildung gemischten beiden Gaskomponenten (Knallgas). Vgl. auch andere Bildungsweisen des Superoxydes in den großen Handbüchern der anorganischen Chemie (Abegg, Gmellin-Kraut).

Zur Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd wurde auch vorgeschlagen, eine Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme in unmittelbare Berührung mit Wasser zu bringen. Praktisch verfuhr man in der Weise, daß man brennendes Wassergas mit Luft gemischt am Ende einer horizontalen dicht am Wasserspiegel laufenden Röhre entzündete. Die Beschreibung des Apparates findet sich in D. R. P. 27 163.

Ein Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch rasches Vorbeibewegen von Wasserdampf an einer Heizquelle, teilweise Kondensation des Dampfes und Vorüberleiten des Dampfrestes an anderen Heizquellen mit stets folgender partieller Kondensation ist in D. R. P. 205 262 beschrieben. Oder man führt Wasserdampf mit einer Geschwindigkeit von mindestens 1 m in der Sekunde einer Heizquelle entgegen, entfernt so das gebildete Wasserstoffsuperoxyd schnell aus der Erhitzungszone und kühlt das flüchtige Gut plötzlich ab, so daß sich Wasserdampf und Wasserstoffsuperoxyd kondensieren. (D. R. P. 197 023.)

Zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd leitet man Sauerstoff unter Überdruck bei Gegenwart von Wasser mit Wasserstoffgas über geeignete Wasserstoffüberträger (Palladium, Platin, Nickel) und führt in dem Maße Wasser zu, als die Wasserstoffsuperoxydlösung abfließt. (D. R. P. 296 357.)

Zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd läßt man elektrische Glimmentladung auf ein Gemenge von Sauerstoff mit stark überschüssigem Wasserstoff (so daß Explosionsgefahr ausgeschlossen ist) in besonderer Apparatur einwirken. (D. R. P. 229 573.)

Bei der kathodischen Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd in einem Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase enthaltenden Elektrolyten arbeitet man mit amalgamierten Goldkathoden, der Stromdichte von 5 Amp./qdm, der Spannung von 2 Volt unter Verwendung von 1proz. Schwefelsäure, die man unter einem Druck von 100 Atm. mit Sauerstoff sättigt. Man erhält so, besonders bei Gegenwart von Borsäure oder anderen stabilisierenden Zusätzen, eine Stromausbeute bis zu 90%. (D. R. P. 266 516.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man statt der amalgamierten Goldkathode Tantal, Wolfram, Niob, Molybdän oder Metalle der Platingruppe als Kathodenmaterial, da diese Metalle bei länger andauernder Elektrolyse keine Ermüdungserscheinungen zeigen, so daß ohne die störende Neuamalgamierung, die bei der Goldkathode nötig wird, in kontinuierlichem Prozeß die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd dauernd ungeschwächt erfolgt. (D. R. P. 273 269.) Nach dem weiteren Zusatzpatent wählt man als Kathodenmaterial statt des Goldes Quecksilber oder eine Legierung von Quecksilber mit Silber oder Kupfer und erzielt so denselben Effekt. (D. R. P. 279 073.)

Bei einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrolyse unter höherem Druck ist die Innenwand eines röhrenförmigen Hochdruckgefäßes mit Elektrodenmaterial überzogen und dient als Kathode, während die Mittelachse der Röhre zu der mit einem Diaphragmenschlauch überzogenen Anode ausgebildet ist. (D. R. P. 283 957.)

Eine andere Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrolyse unter höherem Druck ist in D. R. P. 276 540 beschrieben.

107. Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd.

Wolf, P. M., Über die Synthese von 100proz. Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung. Berlin 1914.

Über die Qualitätsbezeichnung für hochprozentiges Wassersuperoxyd siehe die Angaben in *Chem.-Ztg.* 1921, 124.

Wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd ist eine sirupöse, tief unterkühlbare, bei -2° schmelzende Flüssigkeit, die den elektrischen Strom besser leitet als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und unter 21 mm Vakuum bei 63° siedet. In dieser Form ist H_2O_2 eine gefährliche Substanz, die namentlich bei höherer Temperatur und dann ohne besonderen Anlaß explosionsartig zerfällt und brennbare Stoffe entflammt.

Über die Eigenschaften des 90—95proz. und des 100proz. krystallisierten Wasserstoffsuperoxydes siehe die Angaben von W. Spaedel in *Angew. Chem.* 1902, 642.

Hochkonzentriertes, bis 99proz. Wasserstoffsuperoxyd erhielt zuerst **Wolfenstein** durch Destillation des neutral oder sauer reagierenden, verdünnten Wasserstoffsuperoxydes im Vakuum. Bei Abwesenheit aller Fremdstoffe, auch indifferenten Charakters, erhält man so zunächst ein 50proz. Produkt, das, nach weiterer Konzentration im Vakuum bei höherer Temperatur mit Äther extrahiert, nach dessen Verdampfung ein Wasserstoffsuperoxyd liefert, das aus dem Wasserbade abdestilliert, in jenes chemisch reine Präparat übergeht. (*D. R. P.* 85 802.)

Nach **P. M. Wolf** ist die primäre Reaktion der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, aus der sich erst durch Zersetzung sekundär das Wasser bildet. Die Explosionswärme, die diese Bildung herbeiführt, muß daher zur Gewinnung von 100proz. Wasserstoffsuperoxyd abgeleitet werden, was durch Verdünnung mit indifferenten Gasen bis unter die Explosionsgrenze durch verminderten Druck oder durch Verwendung nicht explosionsfähiger Wasserstoff-Sauerstoffgemische erreicht werden kann. Die besten Ausbeuten erhielt Verfasser aus 3% Wasserstoff und 97% Sauerstoff, die jedoch fast nur Ozon ergaben, während aus 97% Wasserstoff und 3% Sauerstoff unter dem Einflusse stiller Entladungen bis zu 87,5% weit über 90proz., zum Teil 100proz. Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurde. Der Versuch, die Gasgemische durch Überleiten über glühende Drähte aus verschiedenen Metallen in dem gewünschten Sinne zu vereinigen, führte nicht zu dem gewünschten Ziele, wohl trat jedoch in manchen Fällen Ozonbildung ein. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 20, 204.)

Zur Gewinnung von hochkonzentriertem, chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd destilliert man das aus Natriumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltene Rohprodukt ohne vorherige Entfernung des gelösten Natriumsulfates, da festgestellt wurde, daß Salze dieser Art keine zersetzende Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd ausüben. (*D. R. P.* 152 178).

Zur Herstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd destilliert man die Rohlösungen in einem kräftigen Luftstrom bei Temperaturen unter 85° und vermeidet so auch in der gewöhnlichen Apparatur den Eintritt explosionsartiger Zersetzungen, da die bei etwa entstehendem Druck auftretenden Gase und Dämpfe unter dem Einfluß des Luftstromes ungehindert entweichen können. (*D. R. P.* 219 154.)

Bei der Destillation von Wasserstoffsuperoxydlösungen, die noch Katalysatorenreste enthalten, arbeitet man im Vakuum mit stark schwefelsauren Lösungen und läßt während der Destillation in dem Maße Wasser zufließen, als Wasserstoffsuperoxyd abdestilliert. Man gewinnt so den sämtlichen aktiven Sauerstoff in Form von Wasserstoffsuperoxyd, ohne daß wegen der Bildung Caroscher Säure eine Zersetzung des Superoxydes eintritt. (*D. R. P.* Ann. 24 317, Kl. 12i.)

108. Wasserstoffsuperoxyd haltbar machen, aufbewahren. Anorganische Zusätze.

Das Wasserstoffsuperoxyd zerfällt dann, wenn günstige physikalische Bedingungen zur Wasserbildung vorhanden sind, und es wird, wenn es Salze enthält, um so lebhafter zersetzt, je höher die Temperatur ist.

Aus Untersuchungen, die **Kingzett** ausführte, um den Einfluß verschiedener anorganischer und organischer Stoffe auf die Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes festzustellen, geht hervor, daß Alkohol, Äther, Thymol, Menthol, Campher, Camphersäure, ferner Glycerin, Chloroform, Phenol, Eisessig und Kaliumbisulfat, besonders die sechs erstgenannten Stoffe, die Zersetzung zu hemmen vermögen. Vgl. *Bd. III* [458]. Auch Kochsalz wirkt konservierend, andere Salze, wie Bariumnitrat und Eisensulfat, beschleunigen die Zersetzung, wirken jedoch unter Umständen mit anderen Stoffen zusammen verzögernd. (*Z. Bl.* 1919, IV, 854.) Vgl. *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 222. Wenn das Superoxyd rein ist, hält es sich auch ohne Zusätze in dunkelbraunen, sauberen Flaschen längere Zeit.

Nach *D. R. P.* 206 566 wird ein Bleichbad mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung am besten in Zinngefäßen angesetzt, die eine dünne Oxydschicht haben; es hält sich dann auch bei höherer Temperatur wesentlich längere Zeit unzersetzt als in anderen Metallgefäßen. Zur Erhöhung der Haltbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes wird auch empfohlen, die zum Versand bestimmten Flaschen innen mit Ceresin auszukleiden, doch gilt auch hier, daß das Wasserstoffsuperoxyd selbst möglichst rein sein muß, da die geringste Beimengung katalytisch wirkender Substanzen seine Zersetzung beschleunigt.

Zur Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxyd, besonders als Material für Apparaturbestandteile, die kurze Zeit mit der starken Superoxydlösung in Berührung kommen, oder für Kesselwagen, in denen Wasserstoffsuperoxyd transportiert werden soll, eignet sich Aluminium, besonders in glattem, hochpoliertem Zustande. In Berührung mit der Superoxydlösung zeigt sich zwar Zersetzung des Metalles, doch geht dieses nicht in Lösung, so daß die Flüssigkeit selbst sich nach dem Umfüllen in Paraffingefäße völlig haltbar erweist. (*D. R. P.* 233 856.)

110. Wasserstoffsperoxydtabletten und -festpräparate.

Zur Überführung von Wasserstoffsperoxyd in haltbare feste Form läßt man eine mäßig erwärmte Mischung von Wasserstoffsperoxydlösung mit Gelatine unter Zusatz von Glycerin erstarren und überzieht das Produkt mit einer Gelatinehülle. Die Wasserstoffsperoxydentwicklung vollzieht sich längere Zeit wirkend in mäßigem Grade, wobei das Glycerin die Verteilung der Gelatine auf der zu behandelnden Fläche erleichtert und die Tiefenwirkung verbessert. (D. R. P. 185 597.)

Oder man mischt es mit Stärkekleister oder anderen schleimigen Lösungen, vorzugsweise Tragant und soviel Gips, als zur Bindung des Wasserstoffsperoxyds nach Art des Krystallwassers erforderlich ist, zu einer festen trockenen Masse, der man, ohne ihre Zersetzung befürchten zu müssen, auch neutrale oder saure Arzneimittel oder auch bei Verwendung der Masse als Zahnpaste Schlemmkreide oder Gips zusetzen kann. (D. R. P. 196 700 und 196 701.)

Zur Gewinnung von beständigen, zur Wasserstoffsperoxydbereitung dienenden Persalztabletten entzieht man dem Natriumperborat $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vor oder nach der Tablettierung das Krystallwasser und erhält so ein Produkt, das auch in heißen Ländern unbegrenzt haltbar ist und mit der äquivalenten Menge evtl. auch tablettierter organischer Säure Wasserstoffsperoxyd entwickelt. (D. R. P. 246 718.) — Vgl. [117].

Haltbare Tabletten, die mit Wasser eine alkalische Lösung von Wasserstoffsperoxyd geben, erhält man durch Vereinigung der Mischungen von 100 g Natriumbicarbonat mit 50 g Weinsäure einerseits und 100 g Natriumperborat mit 50 g Natriumperborat (4—2 Mol. aq.) andererseits. (D. R. P. 268 401.)

Vgl. auch die therapeutisch wertvollen, nach D. R. P. 264 111 und 267 816 erhaltenen festen Verbindungen, die Hexamethylentetramin und 30—35% Wasserstoffsperoxyd enthalten.

Zur Herstellung von festen, an der Luft nicht zerfließlichen, mit Wasser Wasserstoffsperoxyd liefernden Salzmischungen mischt man Natriumperborat in der Kälte mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und erhält so einen zunächst klebrigen Salzbrei, der nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocken wird und sich dann zu einem nicht zerfließlichen, haltbaren Pulver zerreiben läßt, das die berechnete Menge an aktivem Sauerstoff enthält. Nach einer Ausführungsform vermischt man das Natriumperborat vor dem Zusatz der Säuren mit calcinierter Soda oder entwässertem Natriumphosphat. (D. R. P. 272 077.)

Zur Darstellung von ungiftigen, nicht alkalischen, haltbaren, aktiven Sauerstoff aufweisenden Phosphaten löst man 14 Tl. wasserfreies Dinatriumorthophosphat, Na_2HPO_4 , in 65 Tl. 30proz. Wasserstoffsperoxyd, filtriert, destilliert bei niedriger Temperatur im Vakuum Wasser und Wasserstoffsperoxyd ab und erhält so ein je nach der Stärke des angewendeten Wasserstoffsperoxydes verschieden große Menge nach vorliegendem Beispiel 19% Wasserstoffsperoxyd enthaltendes Produkt, das wegen seiner Ungiftigkeit als Konservierungsstoff für Genußmittel verwendbar ist. (D. R. P. 287 588.)

Zur Herstellung von festen, aktiven Sauerstoff enthaltenden, hochprozentigen Verbindungen dampft man ein Gemenge von 446 Tl. zerkleinertem, mit 10 aq krystallisierendem Natriumpyrophosphat mit 350 Tl. einer 30proz. Wasserstoffsperoxydlösung bei 50—55° im Vakuum in etwa 4 Stunden zur Trockne, pulvert die Masse und läßt sie noch etwa 10 Stunden über Schwefelsäure stehen. Man erhält so 372 Tl. eines staubtrockenen Pulvers, mit 27,1% Wasserstoffsperoxydgehalt. Mit wasserfreiem Pyrophosphat läßt sich die Eindampfzeit bedeutend abkürzen und überdies die Sauerstoffausbeute noch etwas erhöhen. (D. R. P. 298 786.)

Zur Herstellung von Präparaten, die Wasserstoffsperoxyd in fester Form enthalten, behandelt man Carbonatgemische mittleren Krystallwassergehaltes (oder wasserfreie mit krystallwasserhaltigen Carbonaten) oder Gemenge von Carbonaten und Bicarbonaten, also z. B. ein Gemisch von 18 Tl. Krystallsodapulver und 12 Tl. Ammoniak soda mit 18 Tl. Wasserstoffsperoxyd von 30%, befreit die verknetete, breiig werdende Masse von der konzentrierten Sodalösung oder trocknet die ganze Masse im Vakuum und erhält ein lagerbeständiges, allgemein anwendbares Präparat von mehr als 80% Wasserstoffsperoxydgehalt. (D. R. P. 297 797.)

Zur Haltbarmachung der von Tanatar (Chem. Zentralbl. 1908, II, 583) beschriebenen Additionsverbindung von molekularen Mengen Wasserstoffsperoxyd und Harnstoff setzt man der Lösung der Komponenten vor dem Eindampfen geringe Mengen saurer Salze der Phosphorsäure oder Borsäure zu oder dampft am einfachsten Wasserstoffsperoxyd, Harnstoff und jenes Salz zur Trockne. Man erhält so ein besonders, für den Export nach heißen Ländern geeignetes, auch als Bleichmittel bei höheren Temperaturen verwendbares, völlig haltbares Präparat.

6 Tl. Harnstoff, 2,7% Mononatrium- oder die entsprechende Menge Natriumpyrophosphat (bezogen auf die Harnstoffmenge) geben z. B. mit 12—15 Tl. 30proz. H_2O_2 bis zur Lösung erwärmt, nach dem Abkühlen ein Produkt von 35,9% H_2O_2 und ein Filtrat, das bei niedriger Temperatur zur Trockne gedunstet, nach einem Jahre noch 35,1% H_2O_2 enthielt. (D. R. P. 291 490.)

Zur Herstellung einer haltbaren Verbindung aus Harnstoff und Wasserstoffsperoxyd löst man 600 Tl. des ersteren in 1500 Tl. z. B. 30% Wasserstoffsperoxydlösung und scheidet den größten Teil des Produktes durch Abkühlen, weitere Mengen durch vorsichtiges Konzentrieren der Mutterlauge im Vakuum ab. Zur Reinigung krystallisiert man das Präparat durch kurzes Erwärmen mit Wasser auf 40° und sofortiges Abkühlen der Lösung um. Beim Versetzen der wässrigen Flüssigkeit mit Jodkali erfolgt lebhafte Sauerstoffentwicklung, beim Ansäuern Jod-

abscheidung. Nach einer Abänderung des Verfahrens gewinnt man das Produkt haltbar in Tablettenform, wenn man 10 Tl. der Verbindung mit 0,5 Tl. trockener Weizenstärke in Tablettenform preßt. (D. R. P. 293 125.)

Zur Gewinnung haltbarer Wasserstoffsperoxydverbindungen dampft man die schwache technische Hydroperoxydlösung des Handels mit neutralen anorganischen oder organischen Stoffen, z. B. mit Harnstoff, vorsichtig ein und spart so die schwierige und verlustreiche Reinigung und Konzentration der Wasserstoffsperoxydlösung. (D. R. P. 303 680.) Nach dem Zusatzpatent kann man die in D. R. P. 174 190, 203 019 und 216 263 [109] genannten Konservierungsmittel für konzentrierte Wasserstoffsperoxydlösungen auch dazu benutzen, um verdünnte reine Peroxydlösungen unzersetzt eindampfen zu können und so das Wasserstoffsperoxyd in Form fester Präparate zu gewinnen. (D. R. P. 333 111.) Diese festen Wasserstoffsperoxyd-Carbamidpräparate sollen nach A. Marcuse den wässrigen Lösungen völlig gleichwertig sein. (Pharm. Ztg. 58, 938.)

111. Alkalisperoxyde allgemein, Behandlung. Alkalisperoxydhydrate.

Girsewald, C. Frhr. v., Anorganische Peroxyde und Persalze. Braunschweig 1914. — Vanino, L., Das Natriumsperoxyd. Wien und Leipzig 1908.

Die Herstellung, Konstitution, Bedeutung und Verwertung der gebräuchlichsten Superoxyde, Persalze, Perverbindungen und der Überschwefelsäuren in Technik, Hygiene und Hausbedarf schildert C. v. Girsewald in Seifenfabr. 1909, 3.

In Chem. Ind. 1918, 747 und 787 berichtet C. v. Girsewald über die Fortschritte auf dem Gebiete der Peroxyde und Persalze von Mitte 1911 bis Mitte 1913.

Die technisch wichtigen Superoxyde zerfallen in zwei Klassen, 1. die echten Peroxyde, wie Natrium- oder Bariumsperoxyd, die sich vom Wasserstoffsperoxyd $H-O-O-H$ ableiten, mit Säuren unter Bildung der Muttersubstanz zerfallen und erhitzt Sauerstoff abgeben (vgl. die Herstellung dieses Gases nach der Gleichung



[121]) und 2. die Peroxyde vom Typus des Mangan- oder Bleisuperoxydes, ableitbar von dem Metall, das in ihnen höherwertig auftritt als im Oxyd, z. B. $Mn \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, die ebenfalls leicht Sauerstoff abgeben und daher wie die echten Peroxyde als Oxydationsmittel dienen.

Natriumsperoxyd ist ein gelbes, in Blechbüchsen verpackt in den Handel kommendes Pulver von 95% Reinheitsgrad, das sich zwar im Bleichgebrauch darum viel billiger stellt, weil 7,5 Tl. dem Wirkungswert von 100 Tl. 12 volumenproz. Wasserstoffsperoxyd gleichkommen, technische Bedeutung jedoch nicht erlangt hat, weil es sich unter dem Einfluß der Luftkohlenensäure (offen stehende Büchsen) rasch unter Sauerstoffabgabe in Soda verwandelt, stark alkalische Lösungen liefert und in der Handhabung nicht ungefährlich ist.

Um die Sauerstoffentwicklung bei der Zersetzung von Alkalisperoxyden mit Wasser zu mäßigen, werden diese nach D. R. P. 193 560 geschmolzen und so in kompakten, schwerer angreifbaren Massen verwendet.

Um das Stäuben des Natriumsperoxydes aufzuheben, seine Entzündung an feuchten Wäschestücken zu verhindern und seine stark ätzenden Wirkungen zu mildern, wird es nach D. R. P. 134 232 mit oder ohne Zusatz von Salzen in Pastillenform gepreßt und gelangt so, zusammen mit Seife, für Wäschereizwecke zur Verwendung. — Vgl. Bd. III [458].

Nach D. R. P. 228 081 wird die Explosivität der als Wasch- und Bleichmittel verwendeten Alkalisperoxyde aufgehoben, wenn man sie mit der doppelten oder 3fachen Menge feinstgepulvertem Kolophonium mengt und die Mischung mit kleinen Mengen chlorierter Kohlenwasserstoffe (oder Essigäther) versetzt, bis die Masse plastisch und knetbar ist, dann wird sie gepreßt. Ein solches gelatinöses Produkt zersetzt sich erst bei etwa 80°.

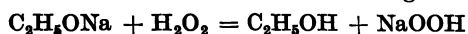
Um Peroxydsalze und Metallsperoxyde haltbar zu machen, mahlt man sie mit einer Leimlösung, trocknet die erkaltete Masse und mahlt sie abermals. (D. R. P. 334 868.)

Zur Gewinnung des Natriumsperoxydhydrates mit 8 aq dampft man eine konzentrierte Natriumsperoxydlösung 1 : 4 bei höchstens 40° ein, kühlt auf 0° ab und erhält kleine, borsäureähnliche Krystalle, die sich, wenn sie kühl aufbewahrt werden, monatelang unverändert halten. Durch Lösen dieses Hydrates in einer Lösung von 36,5 g Salzsäure in etwa 200 cem Wasser erhält man ohne Gasentwicklung eine neutrale, klare Wasserstoffsperoxydlösung mit etwa 20% Gehalt. (de Forcrand, Ref. in Angew. Chem. 1900, 139.)

Zur Herstellung von Natriumsperoxydhydrat beläßt man Natriumsperoxyd bei 15° in feuchter Atmosphäre, bis es die entsprechende Menge Wasser (8—9 Mol) aufgenommen hat. (D. R. P. 120 136.)

Über die Herstellung von Natriumsperoxydhydrat durch schnelles Mischen von Natriumsperoxyd mit der 6fachen Menge gestoßenen Eis oder Schnee berichtete Bauer auf dem 78. Naturforschertag Stuttgart 1906.

Zur Herstellung von Perhydratbasen zu Bleicherei- und medizinischen Zwecken behandelt man Alkali- oder Erdalkalialkoholate nach der Gleichung



mit Wasserstoffsuperoxyd. (D. R. P. 196 369.)

Zur Herstellung von festem Natriumsuperoxyd bzw. seinem Hydrat von der Zusammensetzung $Na_2O_2 \cdot 8 H_2O$ versetzt man Wasserstoffsuperoxydlösungen mit überschüssigem Ätznatron oder Natronlauge. Man erhielt diese Präparate bis dahin, wie erwähnt, nur auf umständlichem Wege durch Einwirkung von Wasser auf Natriumsuperoxyd oder durch Eindampfen oder alkoholische Fällung von schwachem Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge oder aus Wasserstoffsuperoxyd und Natriumalkoholat oder schließlich aus Natriumsuperoxyd mit Alkohol und Säure, bzw. dadurch, daß man es an feuchter Luft liegen ließ. (D. R. P. 219 790.)

112. Herstellung der Alkalisuperoxyde.

Nach D. R. P. 219 790 wird festes Natriumsuperoxyd auf einfache Weise hergestellt durch Vermischen von 1 kg 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und 2,7 kg 34proz. Ätznatronlösung bei 0°. Man erhält durch Absaugen 290 g Natriumsuperoxyd von 5% Sauerstoffgehalt. Die Mutterlauge wird durch Eindampfen konzentriert und von neuem benützt.

Zur Herstellung haltbarer, fester Superoxyde setzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen Natriumsuperoxyd und Magnesiumsulfat in möglichst wenig Wasser um und trocknet das wasserhaltige Adsorptionsgemisch möglichst schnell. (D. R. P. 310 193.)

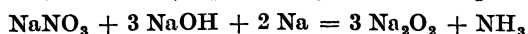
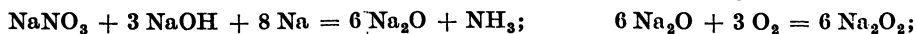
Zur Herstellung von Alkalisuperoxyden erhitzt man 100 Tl. Salpeter mit 70—90 Tl. Magnesia bzw. Kalk zunächst auf dunkle Rotglut, bis nach Abspaltung der nitrosen Gase bei höherem Erhitzen auch Sauerstoff und Stickstoff entfernt werden, behandelt die graue poröse Masse zwischen 300 und 500° mit trockener, kohlenstofffreier Luft und erhält beim Eintragen der Schmelze in kaltes Wasser nach Filtration vom Kalk eine direkt zum Bleichen verwendbare Superoxydlösung. Sie dient auch zur Herstellung von Erdalkalisuperoxydhydraten, die man erhält, wenn man ihr die berechneten Mengen Erdalkalisalze zusetzt. (D. R. P. 82 982.)

Zur Herstellung von reinem Kaliumsuperoxyd führt man das Kalium in einer Legierung des Metalles mit Blei, Zinn oder Natrium im langsamen Luftstrom bei mäßiger Wärme zunächst in Kaliumoxyd über und oxydiert dieses dann weiter, bzw. führt sehr kaliumreiche Kaliumnatriumlegierungen bei möglichst niedriger Temperatur ganz in die beiden Superoxyde über und sondert sie nachträglich. Man erspart so das reine Kalium, das bei den üblichen Prozessen als Ausgangsprodukt dient und erhält doch, und überdies auf weniger kostspieligem Wege, ein für industrielle Zwecke genügend reines Superoxyd. Man arbeitet in einem eisernen Rohr, das mit durch Glimmer verschlossenen Schauföffnungen versehen ist, und hat sein Augenmerk darauf zu richten, daß sich die Masse während des Prozesses nicht entzündet. Das erhaltene Gemenge des pulverigen Superoxydes mit Blei oder Bleioxyd (wenn man von einer 25% Kalium enthaltenden Bleilegierung ausging) wird durch Sieben mechanisch getrennt. (D. R. P. 189 822.)

Zur Herstellung von Superoxyden des Natriums oder Bariums erhitzt man das betreffende Carbonat mit geringen Mengen metallischen Eisens im Entstehungszustande, das man dadurch erzeugt, daß man z. B. ein inniges Gemenge des Carbonates mit Eisensalz und wenig Kohlenstoff oder (bei Gegenwart reduzierender Gase) mit einem Eisenhydroxyd niederschlagenden Agens versetzt, bzw. von vornherein statt eines Eisensalzes Eisenoxyd hinzufügt und das Gemenge nun im elektrischen Ofen bei Gegenwart von Wasserdampf erhitzt. (D. R. P. 249 072.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Eisen ganz oder teilweise durch Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom oder andere Kontaktkörper ohne weiteren Zusatz von Substanzen, die fähig sind, die Kontaktkörper in den metallischen Zustand überzuführen. Es zeigt sich nämlich, daß die katalytische Wirkung auch erhalten bleibt, wenn man weder Kohlenstoff noch eine Substanz zusetzt, die Metalle im Entstehungszustande schafft, doch empfiehlt sich immerhin die Beimischung einer kleinen Kohlenstoffmenge entsprechend dem Verfahren des Hauptpatentes. (D. R. P. 250 417.)

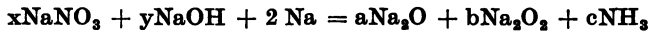
Apparate zur Darstellung von Alkalisuperoxyd aus Luft und Alkalimetall sind z. B. in D. R. P. 224 480 und 273 666 beschrieben.

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine geschmolzene Mischung von 3 Tl. Ätznatron und 2 Tl. Natriumnitrat treten je nach den Arbeitsbedingungen die Reaktionen

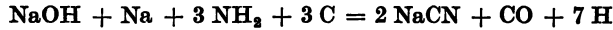


auf, und man erhält Natriumsuperoxyd. Man elektrolysiert geschmolzenes Kochsalz mit einer geschmolzenen Bleikathode, die man in einer Doppelzelle darstellt, deren beide Abteile mittels geschmolzenen Bleis in Verbindung stehen. Im Anodenabteil schlägt sich das Natrium auf die geschmolzene Kathode nieder und es entsteht eine Bleinatriumlegierung, die die Anode für das Kathodenabteil bildet, in dem sich geschmolzenes Ätznatron befindet. Bei Verwendung einer Eisen- oder Nickelkathode würde nach dem Asheroft-Prozeß Natrium auf der Kathode gefällt werden. Dadurch, daß man von Zeit zu Zeit Natriumsalpeter in einer Menge zusetzt, die

der verwendeten Ampère-Zahl proportional ist, wird das Natrium in dem Maße, als es frei wird, im Sinne der Gleichung



sofort verbraucht, und man erhält ein Gemenge von Natriumoxyd und Superoxyd, das durch Erhärtung, Pulverisierung und Erhitzung auf über 300° in Luft völlig in kohlen säure- und wasserfreies Superoxyd übergeführt werden kann. Die von einem Teil ihres Natriumgehaltes befreite Legierung wird dann beständig in das erste Abteil zurückgeführt. Trägt man metallisches Natrium in ein Bad von Ätznatron ein, in dem Kohlenstoff suspendiert ist, und leitet gleichzeitig Ammoniak durch, so entsteht nach der Gleichung



Natriumcyanid. [147.] Man arbeitet in derselben Weise wie bei der Herstellung des Superoxydes, doch besteht hier der Elektrolyt in dem zweiten Abteil aus geschmolzenem Ätznatron mit suspendiertem Kohlenstoff, und man leitet während der Elektrolyse Ammoniakgas durch. (A. P. 910 498.)

113. Erdalkalisuperoxyd(-hydrat-)gewinnung.

Das Calciumperoxyd von der Zusammensetzung $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wird durch Behandlung von Kalkwasser mit Wasserstoffsuperoxyd hergestellt und bildet als technisches Material eine gelblich-weiße Verbindung von 60—80% CaO_2 mit 13 bzw. 17,8% wirksamem Sauerstoff und etwas Calciumoxydhydrat. Magnesiumperoxyd mit einem Gehalt von 8% wirksamem Sauerstoff ist ebenfalls ein Gemenge des Perhydroxydes mit Magnesiumhydroxyd und Konstitutionswasser und zeichnet sich von anderen Peroxyden dadurch aus, daß es in trockener Luft ohne Zersetzung auf 160° erhitzt werden kann. Zinkperoxyd verhält sich ähnlich und stellt ebenfalls ein gelblich-weißes Gemenge von 50% Perverbindung mit Zinkhydroxyd und freiem Wasser dar. Diese Peroxyde dienen zum Bleichen von Ölen, zur Milch- und Weinkonservierung und als Desinfektionsmittel besonders für typhusinfiziertes Wasser. Strontiumperoxyd kann im Gegensatz zu dem giftigen Bariumperoxyd als Zusatz in Zahnputzmitteln (Bd. III [533]) dienen. (R. v. Foregger und H. Philipp, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 278.)

Die Herstellung von Calciumsuperoxyd für Bleichzwecke ist in E. P. 1688/1888 beschrieben. Man bereitet zuerst durch Glühen von Bariumcarbonat, Pech, Kohle und etwas Magnesia im Luftstrom über Ätzbarit Bariumsuperoxyd und aus dem aus ihm gewonnenen Wasserstoffsuperoxyd, durch Umsetzung mit Kalkmilch, das sehr schwer lösliche Calciumsuperoxydhydrat.

Auch durch starkes Zusammenpressen eines molekularen Gemenges von Calciumhydrat und wasserfreiem Natriumsuperoxyd bis zu porzellanartiger Beschaffenheit erhält man Tabletten, die sich mit kaltem Wasser zu 95—97% in Calciumsuperoxydhydrat umsetzen. (D. R. P. 128 617.)

Zur Gewinnung von Calciumsuperoxydhydrat setzt man ein pulveriges Gemenge von 74 Tl. gelöschtem Kalk und 78 Tl. Natriumsuperoxyd solange der Wirkung feuchter kohlen säurefreier Luft aus, bis das Gemisch 100—200 Tl. Wasser absorbiert hat und dann mit Wasser angefeuchtet keine merkliche Hitze entwickelt und rührt das Gemenge nun solange in 500—1000 Tl. kaltes Wasser ein, als noch Natriumsuperoxydhydrat nachweisbar ist, worauf man das Produkt von der Ätznatronlösung filtriert. (D. R. P. 132 706.)

Zur Herstellung von Erdalkalisuperoxydhydraten behandelt man eine Erdalkalisulfidlösung, z. B. Bariumsulfid, das man durch Reduktion von Bariumsulfat mit Kohle erhält, mit Natriumsuperoxydhydratlösung und erhält so 90% der theoretischen Ausbeute an Bariumsuperoxyd (D. R. P. 128 418).

Zur Herstellung von porösem Bariumsuperoxyd erhitzt man ein Gemenge von 88,5 Tl. gewöhnlichem Bariumoxyd, 10 Tl. Bariumnitrat und 1,5 Tl. Kohle im elektrischen Ofen. Bei Glühhitze entwickelt sich salpetrige Säure, die das Bariumoxyd aufbläht. (D. R. P. 172 070.)

Zur Gewinnung von Bariumsuperoxydhydrat zur Wasserstoffsuperoxydgewinnung bringt man Bariumsuperoxyd bei 50° mit der 10fachen Menge 5proz. Baryhydratlösung zur Umsetzung und filtriert. (D. R. P. 170 351.)

Über die ursprüngliche Darstellung des Bariumsuperoxyds im Großen nach Tessié du Mothay und C. B. Maréchal siehe D. Gewerbeztg. 1867, Nr. 28.

Zur Herstellung von Superoxyden der Erdalkalien löst man die Oxyde in Alkali oder einer anderen indifferenten Schmelze und erhitzt unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff evtl. unter Druck auf höhere Temperatur. Zur Abtrennung des gewonnenen Superoxydes wäscht man die Schmelze mit Alkohol, den man durch Abdestillation rückgewinnt und ebenso wie das zurückbleibende Ätznatron wieder in den Betrieb einführt. (D. R. P. 232 001.) Nach dem Zusatzpatent löst man Borsäure, Borax oder andere Borverbindungen in Alkali und leitet durch die Schmelze unter Druck oder in Gegenwart eines Katalysators Sauerstoff, der sich direkt an die Borverbindung anlagert. Als Katalysator dient eine Eisen-Mangan-Vanadinverbindung. (D. R. P. 243 948.)

Zur Darstellung von Bariumsuperoxyd erhitzt man das Bariumoxydpulver im elektrischen Ofen im Sauerstoff- oder Luftstrom zunächst unterhalb der Rotgluttemperatur, mahlt dann und

unterwirft das Produkt nunmehr bei Rotglut einer weiteren Oxydation mit Luft unter 1—2 Atm. Überdruck. Das im Gegensatz zu dem aus Bariumnitrat so erhaltene nichtporöse etwas carbidhaltige Oxyd nimmt als feines Mehl leicht Sauerstoff auf, wenn man im ersten Glühen unter gewöhnlichem Druck nur das Carbid zersetzt, so die Bildung größerer Superoxydmengen vermeidet und erst während des zweiten Glühens unter Überdruck die eigentliche Superoxydbildung bewirkt. (D. R. P. 254 814.) Nach einem Zusatzpatent läßt man Luft oder Sauerstoff zugleich mit der Erhöhung der Temperatur unter allmählich steigendem Druck (von 0,5—2 Atm.) auf das Bariumoxyd einwirken. (D. R. P. 258 235.)

Oder man verfährt in der Weise, daß man ein Gemenge von Bariumkarbonat mit 6%-Kienruß zur Abhaltung der kohlenäurereichen Feuergase in einem feuerfest verschlossenen, mit kleinem Deckelloch versehenen Quarztiegel oder einem Behälter aus kohlenäuredichtem Material (Porzellan, hochschmelzendes Eisen) drei Stunden auf etwa 115° erhitzt. Man erhält so ein sehr mürrbes, kaum noch Spuren Kohlensäure enthaltendes Bariumoxyd, das mit Wasser sehr heftig reagiert und geeignet oxydiert, ein über 90proz. Bariumsuperoxyd liefert. Der Tiegel wird bei der Operation kaum angegriffen. (D. R. P. 259 997.)

114. Metallsuperoxydgewinnung.

Zur Herstellung eines magnesiumsuperoxydhaltigen Präparates mischt man 10—15 Tl. Natriumsuperoxyd mit 15 Tl. Magnesiahydrat oder basisch kohlenäuriger Magnesia, befeuchtet ferner 50 Tl. Magnesiahydratpulver mit halb so viel Wasser, als Natriumsuperoxyd verwendet wurde, mischt beide Pulver so schnell wie möglich und erhält unter Selbsterhitzung bis zu 80° Magnesiumsuperoxyd. Größere Wassermengen führen zu einem zersetzlichen Präparat, geringere Mengen lassen einen Teil des Natriumsuperoxyds unzersetzt. (D. R. P. 107 231.)

Hochprozentiges Magnesiumsuperoxyd erhält man auch durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf gelöste Magnesiumsalze, wobei man unter Vermeidung jedes Überschusses an Lösungs- oder Reaktionswasser, das nach evtl. Zusatz von Alkohol erhaltene Produkt schnell filtriert, ohne zu waschen möglichst schnell trocknet, um Zersetzungen zu vermeiden, und nunmehr erst das unempfindlichere Superoxyd auswäscht. (D. R. P. 168 271.)

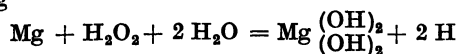
Zur Gewinnung von Superoxyden in feinverteilter Form, besonders für medizinische Zwecke, schlägt man das Superoxyd auf anderen Oxyden oder Hydroxyden nieder und erhält so z. B. aus Zink- und Tonerdesalz mit Wasserstoffsuperoxydlösung und soviel Alkali, als zur Fällung nötig ist, ein inniges Gemenge von Zinksuperoxyd und Tonerde. (D. R. P. 141 821.)

Zur Herstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd läßt man die reinen trockenen Oxyde im Gemenge mit der berechneten Menge chemisch reinen Wasserstoffsuperoxydes unter evtl. Kühlung etwa einen Tag lang stehen und schleudert das erhaltene wasserfreie Superoxyd ab. Das Magnesiumpräparat ist 42proz., das Zinkpräparat enthält 60—61% Zinksuperoxyd. (D. R. P. 171 872.)

Zur Gewinnung von 35—40proz. Magnesiumsuperoxyd behandelt man gelöste Magnesiumsalze mit Natriumsuperoxyd bei Gegenwart eines Ammoniumsalzes, das magnesialösend wirkt und so verhindert, daß das ausfallende Superoxyd Magnesiumhydroxyd einschließt, das ferner die zersetzende Wirkung des Wassers auf das feuchte Superoxyd aufhebt, da es mit dem Reaktionswasser sofort eine konzentrierte Lösung bildet. Schließlich verhindern die Ammoniumsalze eine schädliche Erwärmung des Reaktionsgemisches. (D. R. P. 179 781.)

Zur Herstellung von Metallsuperoxyden (Mg, Zn) löst man Natriumsuperoxyd in einer starken anorganischen oder organischen Säure und bringt die so erhaltene salzhaltige Wasserstoffsuperoxydlösung bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak auf Metallsalze oder direkt auf die fertig gebildeten Metalloxyde oder -hydroxyde zur Einwirkung. Man erhält so mit diesem hochprozentigen Wasserstoffsuperoxyd nicht wie sonst schleimige, sondern gut filtrierbare Niederschläge und verteuert das Verfahren trotzdem nicht, da nicht das abgeschiedene reine Wasserstoffsuperoxyd zur Anwendung gelangt. (D. R. P. 222 401.)

Zur elektrolytischen Gewinnung von Magnesium- und Zinksuperoxyd elektrolysiert man eine im Kathodenraum einer Zelle befindliche, mit der gleichen Menge Magnesiumchlorid versetzte Wasserstoffsuperoxydlösung, deren freie Säure durch Magnesiumoxyd neutralisiert wurde, mit einer Platinkathode und durch eine poröse Scheidewand getrennt im Anodenraum (Kohlenanode) eine 20proz. wässrige Magnesiumchloridlösung. Mit einer Spannung von 6—7 Volt erhält man so nach der Gleichung



eine reichliche Anscheidung von Magnesiumsuperoxyd, das gesammelt, gewaschen und getrocknet wird. (D. R. P. 151 129.)

Zur kathodischen Darstellung von Erdalkali-, Magnesium- oder Aluminiumsuperoxyd oder von Alkaliperborat setzt man einem alkalischen oder neutralen, Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase enthaltenden Elektrolyten bei 0° während oder nach der Elektrolyse Schutzkolloide, wie Wasserglas, Stärke, Gelatine oder Albumin zu und überdies während oder nach der Elektrolyse geeignete lösliche Verbindungen, die mit dem kathodisch entstandenen Peroxyd wasserunlösliche Verbindungen liefern. Der Sauerstoffgehalt des Elektrolyten wird unter Abführung der gebildeten Peroxydverbindungen ständig ergänzt. (D. R. P. 302 735.)

115. Perborate. Literatur, Allgemeines. Elektrolytische Herstellung. Entwässerung. Mutterlaugeaufarbeitung.

Über die Konstitution der Perborate berichten E. Boßhard und K. Zwicky in *Zeitschr. f. angew. Chem.* **25**, 988 und 998.

Über Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten Perborate, Percarbonate und Persulfate auch anderer Perverbindungen (Perhalogenate, -formiate, -benzoate) siehe die ausführliche Arbeit von J. G. Beltzer in *Monit. scient.* **1911**, 5 u. 78.

Eine kurze, übersichtliche Zusammenstellung über die Herstellung der Perborate und ihre Verwendung in der Wäscherei, Bleicherei und Heilkunde bringt F. H. Fuhrmann in *Chem.-Ztg.* **1911**, 1022 u. 1038.

Natriumperborat $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{aq}$ ist ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver mit einem Gehalt von 10,4% Sauerstoff. Feucht gelagert oder in seiner schwach alkalischen Lösung auch nur gelinde erwärmt, gibt es rasch seinen Sauerstoff ab. Es besitzt nicht die Nachteile des Superoxydes, ist jedoch für die Verwendung im großen zu teuer. Dasselbe gilt von dem in der Wärme beständigeren Magnesiumperborat.

Die elektrolytische Gewinnung von Perborat beschreibt K. Arndt in der *Zeitschr. f. Elektrochem.* **22**, 63. Vgl. *Seifenfabr.* **36**, 85.

Zur elektrolytischen Herstellung von Natriumperborat setzt man der elektrolysierten, Perborat enthaltenden Borax-Sodalösung nach *Norw. P.* **31 698** Natriumsuperoxyd zu.

Über die elektrolytische Herstellung von Natriumperborat mit Verwendung von Kathoden, deren Material katalytisch spaltend auf Perborat wirkt, siehe *Norw. P.* **31 821**.

Zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Perverbindungen behandelt man die neutralen oder schwach alkalischen oder ammoniakalischen Salzlösungen oder reine Lösungen der Alkalien oder Erdalkalien mit überlagerten Gleich- und Wechselströmen unter Verwendung von Anoden, die für sich oder deren Oxydationsprodukte auf den aktiven Sauerstoff nicht zersetzend wirken. (*D. R. P.* **245 531**.)

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Perboraten mittels Gleichstromes setzt man den Boratlösungen lösliche kohlen saure Salze zu und bewirkt durch die geeignete Anordnung je eines zum Elektrolysieren und Auskrystallisieren geeigneten Gefäßes die Bildung und krystallinische Abscheidung von Natriumperborat im kontinuierlichen Prozeß. (*D. R. P.* **297 223**.)

Zur Herstellung von Perboraten elektrolysiert man nach *A. P.* **1 875 596** eine Boratlösung in Gegenwart einer Cyanverbindung.

Zur elektrolytischen Natriumperboratgewinnung arbeitet man mit einem Elektrolyten aus 120 g wasserfreier Soda, 30 g Borax, wenig Chromat und einigen Tropfen Türkischrotöl mit einer Anode aus glattem Platin bei einer Stromdichte von 10–12 Amp./qm bei 14–16° C. Eisenhaltige Soda ist zu vermeiden, da hierdurch die Ausbeute vermindert wird, auch ist zu vermeiden, daß sich während der Elektrolyse nicht zuviel Persalz bildet, da dieses ebenso die Ausbeute herabdrückt. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **1922**, 263.)

Nach *D. R. P.* **268 814** werden die für Wäschereizwecke hergestellten Perborate durch Erhitzen auf etwa 50° am besten im Vakuum entwässert. Bedingung ist jedenfalls für sofortige Entfernung des entbundenen Wassers zu sorgen. Sorgt man nämlich nicht für sofortige Entfernung des abgegebenen Wassers, so zersetzt sich das Perborat unter Aufblähung, während man bei richtiger Leitung des Verfahrens, ohne Sauerstoffverlust, aus dem Natriumperborat 3 Moleküle Wasser, aber nicht mehr, auszutreiben vermag.

Zum Entwässern auch evtl. noch feuchter Perborate, z. B. des Tanatarschen Natriumperborates $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ behandelt man das Material unter ständigem Rühren bei etwa 50–70° mit absolutem Methyl- oder Äthylalkohol, filtriert von dem Alkohol, der das gesamte Krystallwasser oder einen großen Teil aufgenommen hat, und erhält ein rasch trocknendes Pulver, das an Aktivität nicht verloren hat. (*D. R. P.* **286 545**.)

Zur Herstellung entwässerter Persalze trocknet man die im Vakuum hergestellten oder vortrockneten Persalze unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbad bei 100°. Das Salz erweicht, wobei Wasser verdampft, ohne daß aktiver Sauerstoff abgespalten wird, erstarrt nach einiger Zeit des Erwärmens wieder und bildet dann das haltbare, fertige Produkt. (*D. R. P.* **296 888**.)

Ein Verfahren zum Entwässern von Natriumperborat ohne Anwendung von Vakuum, Luft oder getrockneten Gasen ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Material bis zur Gewinnung eines Produktes, das 85 und mehr Prozent NaBO_3 enthält, durch hintereinander gelegene Kammern führt, von denen jede folgende höher geheizt ist als die vorangehende. (*D. R. P.* **299 410**.)

Zur Nutzbarmachung von Mutterlauge der Persalzfabrikation dampft man sie mit geringen Mengen einer Magnesiumverbindung zur Trockne und erhält so feste, haltbare Persalzgemische, obwohl die Mutterlauge sonst ohne Magnesiumzusatz sehr unbeständig ist. (*D. R. P.* **244 879**.)

Zum Haltbarmachen des in den Perboratmutterlauge befindlichen Sauerstoffes setzt man ihnen eine dem freien Ätznatron entsprechende Menge Stearinsäure und weiter zur

Erhöhung der Emulgierbarkeit Ammoniumsalze, guayacolsulfosaure Salze oder Harze zu und führt so die ihren Sauerstoff behaltenden, bisher wertlosen Lösungen in brauchbare verkäufliche Form über. (D. R. P. 258 169.)

116. Alkaliperboratgewinnung.

Nach Seifens.-Ztg. 1911, 31 stellt man Natriumperborat mit 10,38% aktivem Sauerstoff dar durch Erhitzen von 40 Tl. Borax, 25 Tl. Borsäure und 8 Tl. 90proz. Natriumsuperoxyd auf 60—70°, oder durch Verschmelzen von Borax und Natriumsuperoxyd. Der Krystallkuchen bzw. die Schmelze werden dann unter Zusatz von Wasser zu einem feinen Pulver gemahlen. Der Sauerstoffgehalt dieser Präparate ist natürlich geringer als jener der reinen Persalze, doch sind sie für Wäschereizwecke geeigneter, da sie den Sauerstoff langsamer abgeben.

Zur Vergrößerung der Ausbeute an Perborat neutralisiert man das bei der elektrolytischen Schmelze von Borax und Soda gleichzeitig entstehende Natriumbicarbonat durch Zusatz von Natriumperoxyd. (E. P. 189 753/1920.)

Zur Herstellung von Natriumperborat leitet man in ein Gemenge von Eis mit der Lösung von 1560 Tl. Natriumsuperoxyd in 3000 Tl. Wasser solange staubfreie, kohlenstoffhaltige Abgase ein, bis kein freies Alkali mehr nachweisbar ist und bewirkt die Ausfüllung des Perborates durch Zufügen einer konzentrierten Lösung von Natriummetaborat, die man aus 1240 Tl. Borsäure und 200 Tl. Ätznatron herstellt. Die Temperatur soll etwa 2° betragen, und die Flüssigkeitsmenge soll so groß sein, daß die gesamte Soda in Lösung bleibt. (D. R. P. 193 722.)

Der sog. Perborax, der der Zusammensetzung $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 10 H_2O$ entspricht, wird in der Weise gewonnen, daß man ein Gemenge von 248 Tl. krystallisierter Borsäure mit 28 Tl. Natriumsuperoxyd allmählich in 2000 Tl. kaltes Wasser einträgt, die aus der völligen Lösung beim Abkühlen auskrystallisierende Substanz filtriert, mit Spirit wäscht, preßt und dann bei 50—60° trocknet. Das Präparat enthält nur 4% aktiven Sauerstoff und eignet sich wegen seiner milden Wirkung besonders für medizinische Zwecke. (D. R. P. 193 559.) Nach dem Zusatzpatent trägt man 16,25 Tl. Borsäurepulver gemischt mit 16,25 Tl. Natriumsuperoxyd in das Gemenge von 10,93 Tl. konzentrierter arsen- und eisenfreier Schwefelsäure mit 170 Tl. Wasser unter 20° ein, filtriert den Niederschlag nach einigen Stunden, wäscht kalt und erhält so nach dem Trocknen 29,5 Tl. Natriumperborat $NaBO_3 \cdot 4 H_2O$. (D. R. P. 207 580.)

Zur Herstellung von Natriumperborat mischt man die Lösung von 76,5 Tl. technischem Borax und 21,6 Tl. 90proz. Ätznatron (d. i. 20% Überschuß) in Wasser mit 950 Tl. 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und setzt weiter unter 10°, bis zur bleibenden Trübung, die Lösung von 50—60 Tl. Kochsalz in Wasser zu. Man erhält so entsprechend einer Ausbeute von 87,5% 102 Tl. reinweißes, grobkrySTALLINISCHES Natriumperborat mit 10,7% Sauerstoffgehalt. (D. R. P. 204 279.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man einen aliquoten Teil des zu verwendenden Wasserstoffsuperoxydes und der Natronlauge durch Natriumsuperoxyd, bringt die Borsäure durch wenig Natronlauge in Lösung und mischt die Lösungen, arbeitet aber auch hier so, daß, abgesehen von dem zwecks Erhöhung der Ausbeute evtl. noch zuzusetzenden Natriumchlorid eine größere als die zur Umwandlung der Borsäure in Natriumperborat erforderliche Menge Natriumionen vorhanden ist. Als Ausgangsmaterial werden $Na_2O \cdot 4 B_2O_3 \cdot 10 H_2O$ oder $Na_2O \cdot 5 B_2O_3 \cdot 10 H_2O$, also an Borsäure sehr reiche Borate angewendet. (D. R. P. 229 675.)

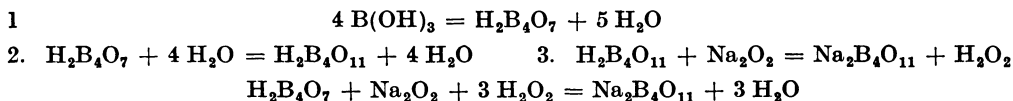
Zur Gewinnung von Natriumperborat aus Alkalisuperoxyd und Borsäure arbeitet man im Kohlenäurestrom oder setzt Alkalibicarbonat zu und braucht dann nicht, wie beim Arbeiten mit Mineralsäuren, jeden Überschuß an Säure peinlichst auszuschließen. (D. R. P. 218 569.)

Zur Herstellung von Natriumperborat behandelt man ein Gemisch von Borax und Soda mit Wasserstoffsuperoxyd. Die beiden sonst nicht reagierenden Salze treten unter allmählicher Kohlenäureentwicklung in Reaktion, wobei, auch wenn Soda nur in theoretischen Mengen zugesetzt worden war, grobkrySTALLINISCHES Natriumperborat zur Ausscheidung gelangt. Die Salze können in fester Form in die Superoxydlösung eingetragen werden. (D. R. P. 237 608.)

Oder: Man versetzt ein auf 0° abgekühltes Gemenge von 100 Tl. Borsäure und 120—140 Tl. Schnee oder möglichst fein gestoßenem Eis unter beständigem Rühren vorsichtig mit 40 Tl. fein pulverisiertem Natriumsuperoxyd, kühlt die erst bei der beginnenden Krystallisation des gebildeten Perborates sich erwärmende Masse durch Ausgießen in flache Metallgefäße ab und erhält so das Doppelsalz $Na_2B_4O_7 + 2 NaBO_3 + 10 H_2O$ als beständiges, nicht ätzendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. (D. R. P. 262 144.)

Zur Darstellung von Perboraten behandelt man Boratlösungen oder die bei der Borax- oder Borsäurefabrikation erhaltenen filtrierten Ansatzlösungen oder die Mutterlauge von der Krystallisation mit Wasserstoffsuperoxyd in gasförmigem Zustande, wenn nötig, unter Kühlung, wobei man zweckmäßig das bei der Destillation der Persäuren erhaltene gasförmige Wasserstoffsuperoxyd benützt. (D. R. P. 274 347.)

Zur Herstellung von aktivem Sauerstoff enthaltender Borsäure erzeugt man zuerst durch Glühen von 1000 g kryst. Borsäure Tetraboräure, die man pulvert und in 14 kg Wasserstoffsuperoxyd (3proz.) einträgt, das unter 0° abgekühlt wurde. Man bereitet dann eine Lösung von 350 g Natriumsuperoxyd in 2 l unter 0° kaltem Wasser und gießt die erste Lösung unter ständigem Rühren und Kühlen in die zweite Lösung ein. Die Reaktion erfolgt nach folgenden Gleichungen:



und führt zu dem betreffenden, aktiven Sauerstoff enthaltenden Perttetraborat. (D. R. P. 231 184.)

Zur Herstellung von Perborat rührt man 200 Tl. Borax-Krystallmehl mit 117 Tl. erhitzter 35proz. Natronlauge, fügt dem erkalteten Sirup 200 Tl. 30proz. Wasserstoffsperoxyd zu und trocknet das in der Kälte in etwa 12 Stunden erstarrte Produkt in mäßiger Wärme. Es enthält 9,6% aktiven Sauerstoff. (D. R. P. 337 058.)

117. Erdalkali- und Metallperborate.

Zur Darstellung von Calciumperborat setzt man Alkaliperborat und Calciumsalze in Gegenwart einer zur vollständigen Lösung der beiden Fällungskomponenten nicht genügenden Menge Wasser oder nur in Gegenwart von Krystallwasser um oder bewirkt die Reaktion in Gegenwart von die Hydrolyse des sich bildenden Calciumperborates hindernden Substanzen. (D. R. P. 248 683.) Nach dem Zusatzpatent löst man 15,4 Tl. krystallisiertes Natriumperborat in der Kälte in 40 Tl. 50proz. Wasserstoffsperoxyd, filtriert von dem hauptsächlich aus Eisen (von dem zugesetzten Katalysator herrührend) bestehenden Niederschlag und versetzt das Filtrat mit einer gekühlten Lösung von 11 Tl. krystallisiertem Chlorcalcium in 10 Tl. Wasser. Der einige Zeit in der Kälte geriebene Brei wird dann abgesaugt, und man erhält etwa 11 Tl. eines Produktes, das 15,2% aktiven Sauerstoff enthält. (D. R. P. 266 517.)

Zur Herstellung von Zink- bzw. Magnesiumperborat verrührt man eine wässrige Lösung von 287 Tl. krystallisiertem Zinkvitriol und 102 Tl. Borsäurepulver in 600 Tl. Wasser unter Kühlung auf 5—10° mit 80 Tl. 97proz. Natriumsperoxyd, saugt den Niederschlag ab, wäscht und trocknet ihn und digeriert das Pulver zur Entfernung des Natriumsulfates mit Wasser. In ähnlicher Weise bereitet man aus 830 Tl. 49proz. Natriumsperoxyd in 4000 Tl. Wasser, 2000 Tl. krystallisiertem Magnesiumchlorid in derselben Wassermenge, 850 Tl. Borsäure und dem überschüssigen Alkali entsprechend, 70 Tl. Salzsäure (1,12), das Magnesiumperborat. Die weißen haltbaren Präparate sollen in der Bleicherei und Dermatologie Verwendung finden. (D. R. P. 165 278 u. 165 279.)

Zur Darstellung der Perborate des Calciums, Magnesiums und Zinks fällt man die wässrigen Wasserstoffsperoxyd enthaltenden Lösungen der betreffenden Salze mit Natriummetaborat. (D. R. P. 237 096.)

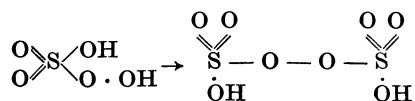
Zur Herstellung von Magnesiumperborat verschmilzt man ein Mol. Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) mit 2 Mol. Natriumperborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) im Wasserbade bei 65—70°, rührt eine Zeitlang, pulvert die nach dem Abkühlen erstarrte Masse und erhält so ein Persalz von guter Löslichkeit und konstanter chemischer Zusammensetzung. (D. R. P. 278 868.) Nach dem Zusatzpatent mischt man die Magnesiumsalze mit Alkalisperoxyd, Borax und einem Neutralisationsmittel des überschüssigen Alkalis, läßt die Mischung 25%, also soviel Wasser aufnehmen, als zur Bildung des Natriumsperoxydhydrates nötig ist und schmilzt dann zusammen. Nach gutem Verrühren der im Wasserbade bei etwa 65° schmelzenden Masse aus 1 Mol. Magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 2 Mol. Natriumsperoxyd (Na_2O_2), $\frac{1}{2}$ Mol. Borax und der nötigen Menge Borsäure erhält man nach dem Abkühlen, ohne während der Operation Sauerstoffverluste befürchten zu müssen, ein gleichmäßig zusammengesetztes, haltbares Produkt, das an Wert die auf nassem Wege hergestellten Präparate übertrifft. (D. R. P. 282 226.) Nach dem weiteren Zusatzpatent verwendet man statt der Magnesiumsalze Zinksalze und schmilzt diese mit Alkaliperborat zusammen. Da mit Ausschluß von Wasser gearbeitet wird, treten keine Verluste an aktivem Sauerstoff ein, und man erzielt völlige Austrocknung des Produktes. Das gewonnene Zinkperborat eignet sich zur Aufbewahrung noch besser als das Magnesiumperborat und ist auch bei längerer Aufbewahrung beständig. (D. R. P. 282 986.)

Zur Darstellung von Perboraten vermischt man in einem Druckgefäß unter Sauerstoffüberdruck von 5 Atm., unter gleichzeitiger Kühlung, während 3 Stunden, amalgamiertes Aluminium oder Zink mit der wässrigen Lösung von Borsäure oder borsäuren Alkalisalzen bei Gegenwart von Calciumhydroxyd. Man erhält so Aluminium-Calciumperborat in leicht filtrierbarer Form in nahezu theoretischer Ausbeute (berechnet auf das verbrauchte Aluminium) mit einem Gehalt von etwa 3,5% aktivem Sauerstoff, während die Mutterlauge von aktivem Sauerstoff frei sind. (D. R. P. 283 894.)

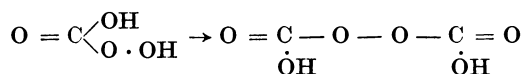
118. Überschwefelsäure und Persulfate. Ammoniumpersulfatgewinnung.

So wie für die Peroxyde und Perborate ist das Wasserstoffsperoxyd auch die Grundsubstanz für eine Anzahl anderer sog. Persäuren bzw. derer Salze, die alle die Eigenschaft besitzen, leicht unter Sauerstoff- bzw. Wasserstoffsperoxydabspaltung und Rückbildung gewöhnlicher Säuren zu zerfallen. Diese Eigenschaft, die die Per- oder Peroxydsäuren zu wertvollen, allerdings für technische Zwecke viel zu kostspieligen Oxydationsmitteln macht, beruht auf der teilweisen Sauerstoffbindung —O—O— im Molekül, d. h. auf der Abstammung der Persäuren vom Wasser-

stoffsperoxyd. So leitet sich z. B. die Überschwefelsäure (Monoperoxydischwefelsäure) von der Caroschen Monoperoxychwefelsäure ab

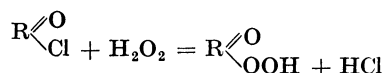


weiter die Überkohlenensäure von der Monoperoxykohlenensäure,

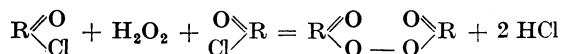


die Peroxysäuren des Chroms, Bors usw. Man gewinnt die Peroxysäuren bzw. ihre Salze entweder durch Anlagerung von Wasserstoffsperoxyd an gewöhnliche Säuren oder durch elektrolytische Oxydation.

Durch Wechselwirkung von gleichen Äquivalenten Wasserstoffsperoxyd und einem Fluorid oder Chlorid erhält man Persäuren nach der Gleichung



z. B. mit Chlorsulfonsäure, Carosche Säure in Krystallen vom Schmelzpunkt 42°. Läßt man jedoch zwei Äquivalente des Chlorides auf Wasserstoffsperoxyd einwirken, so gewinnt man evtl. in zweistufig ausführbarer Reaktion auf einfachem Wege, entsprechend der Gleichung



Peroxyde. (D. R. P. 228 665.)

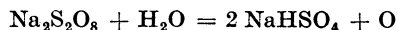
Eine ausführliche Abhandlung über diese Carosche Säure von H. Ahrlé findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1713.

Über die Herstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse von Kaliumsulfatlösung ohne Diaphragma zwischen Platinelektroden unter Zusatz von Chromat siehe auch E. Müller und O. Friedberger in *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 230.

Zur Darstellung von Persäuren bringt man Peroxyde, d. s. Anhydride von Säuren mit Persäuren, also z. B. die Überschwefelsäure, mit hochprozentigem oder wasserfreiem Wasserstoffsperoxyd in Reaktion. (D. R. P. 236 768.)

Zur elektrolytischen Herstellung von Überschwefelsäure aus Schwefelsäure muß man die Temperatur möglichst tief unter 10° halten und bedient sich dabei zur Vermeidung umfangreicher Kühlanlagen gekühlter Anoden. Man braucht dann nicht, wie es sonst nötig ist, zur Erhöhung der Stromausbeuten Salzsäure oder ähnliche Stoffe zuzusetzen, die durch Erhöhung des Potentials die Ausbeutelerhöhung bewirken. (D. R. P. 237 764.)

Die Persulfate sind im Sinne der Reaktion:



hervorragende Bleichmittel. Man setzt sie z. B. zur Bereitung bleichend wirkender Seifen und Seifenpulver der fertigen Masse vor dem Pülern bzw. dem Seifenpulver während des Mahlens vor dem Trocknen in der Menge von 5—10% des Seifengewichtes evtl. mit Wollfett oder Vaseline verrieben zu. Die Präparate müssen außerdem, da sich beim Lagern aus der Seife Fettsäure abspaltet, stets mit der dem Präparat äquivalenten Menge Soda oder Pottasche versetzt werden. Trotz ihrer befriedigenden Wirkung finden die Persulfate nur beschränkte Anwendung, da sie viel zu teuer sind. Vgl. K. Braun, *Seifens.-Ztg.* 1907, 1205. — Vgl. Bd. III [455 ff.].

Zur elektrolytischen Darstellung von Ammoniumpersulfat verwendet man eine sauer reagierende Ammoniumsulfatlösung als Elektrolyt und arbeitet ohne Diaphragma und ohne Zusatz von Chromverbindungen mit einer kathodischen Stromdichte von mindestens 20 Amp. pro qd. (D. R. P. 195 811.)

Zur elektrolytischen Gewinnung von Ammoniumpersulfatlösungen mit einem Gehalt von bis zu 300 g pro Liter aus saurer Ammoniumsulfatlösung bedient man sich einer Kohlenelektrode von etwa 20 mm Durchmesser, die pro m ihrer Länge mit 330 Windungen 3 mm dicker Asbestschnur umwickelt ist. Der an der Kathode auftretende Wasserstoff vermag nun nur zwischen den einzelnen Windungen des Fadens in den Anodenraum auszutreten, so daß die Reduktion gegen Schluß der Elektrolyse nicht mehr wie 5% beträgt. Dieser Verlust sinkt auf 3%, wenn man die Kathode zur Gewinnung einer Bleichlauge verwendet, die etwa 25 g aktives Chlor im Liter enthält. (D. R. P. 257 276.)

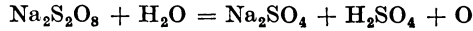
119. Alkalipersulfate.

Zur Bereitung von festem, überschwefelsaurem Natrium mischt man nach der Gleichung

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2 NaOH = Na_2S_2O_8 + 2 NH_3 + 2 H_2O$$

konzentrierte Natronlauge mit festem Ammoniumpersulfat, leitet in die möglichst konzentrierte Lösung zur Entfernung des gebildeten Ammoniaks und zum Rühren der Flüssigkeit Luft durch und krystallisiert das ausfallende Persulfat aus warmem Wasser um. (D. R. P. 77 340.)

Die Gewinnung von Natriumpersulfat durch Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung, die in einer in Schwefelsäure stehenden Tonzelle den positiven Pol enthält, während in die Schwefelsäure die Kathode eintaucht, ist in D. R. P. 81 404 beschrieben. In der Schrift finden sich auch Hinweise auf die Verwendung der Persulfatlösung für Zwecke der Bleicherei und als Desinfektionsmittel, da das Salz nach der Gleichung



unter Sauerstoffabgabe zerfällt. (D. R. P. 81 404.)

Zur elektrolytischen Darstellung von Natriumpersulfat elektrolysiert man eine gesättigte Natriumsulfatlösung, der man konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, um die Oxydation zu fördern und gleichzeitig die Löslichkeit des Persulfates herabzusetzen, so daß sich die Anwendung eines Diaphragmas erübrigt. (D. R. P. 172 508.)

Zur Darstellung von Persulfaten elektrolysiert man z. B. 25 l gesättigter Natriumsulfatlösung nach Zusatz von 125 g $\frac{1}{2}$ proz. Natriumperchlorat mit 25 Amp. bei 15° und zerstört die entstehende Carosche Säure in dem Maße ihrer Bildung durch stündlichen Zusatz von 4 cem 40proz. Salzsäure, wodurch eine erhebliche Verbesserung der Ausbeute erzielt wird. (D. R. P. 173 977.)

Ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat (vgl. Bd. I [172]) ist in D. R. P. 105 008 beschrieben.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Persulfaten setzt man einer gesättigten Kaliumbisulfatlösung 5 Vol.-% 50proz. Schwefelsäure und ferner zur Erhöhung der Ausbeute und zur Schonung der Anoden 20 Vol.-% Flußsäure zu und gewinnt so 80 gegen 50% Persulfatausbeute bei der flußsäurefreien Elektrolyse. (D. R. P. 155 805.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Fluorverbindungen durch andere Stoffe, die durch Verzögerung der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung das Anodenpotential stark erhöhen. Die Persulfatausbeute steigt so bei Zusatz von 0,5% Salzsäure (oder $NaClO_4$), da die anodische Sauerstoffentwicklung auf $\frac{1}{3}$ der gewöhnlichen zurückgeht, von 20 auf 67%. (D. R. P. 170 311.)

Zur Darstellung von Persulfaten elektrolysiert man Bisulfate bei Gegenwart zusammengesetzter Cyanide (Kaliumferrocyanid) bzw. Salzen der Cyansäure, des Cyanamids oder der Rhodanwasserstoffsäure, wodurch die Ausbeute bei der Elektrolyse ohne Diaphragma erhöht wird, wenn stets eine geringe Menge der Cyanverbindung unzersetzt bleibt. (D. R. P. 205 067 u. 205 068.)

Zur Gewinnung von Natriumpersulfat elektrolysiert man eine Natriumbisulfatlösung unter Zusatz von 0,2% Kalisalzen, besonders salzbildenden Cyanverbindungen (auch organischen Säuren), wobei jedoch Produkte, die das Persulfat zersetzen könnten, nicht verwendet werden dürfen, und erhält das Persalz so in körniger Abscheidung und nicht wie sonst als schwerabscheidbaren Schlamm. (D. R. P. 205 069.)

Zur Gewinnung von Kaliumpersulfat verrührt man unter gelindem Erwärmen elektrolytisch erhaltene Ammoniumpersulfatlösung (150 g im Liter) mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat oder -bisulfat und saugt das sofort feinkristallinisch abgeschiedene Kaliumpersulfat ab. (D. R. P. 243 366.) Vgl. D. R. P. 229 572 [122].

Zur Gewinnung von Persulfaten oder Sulfaten aus Bisulfaten ohne Anwendung eines Diaphragmas verwendet man Kathoden aus Zinn oder Aluminium und benötigt dann keinerlei der üblichen Zusätze zum Elektrolyten, die das gebildete Persulfat verunreinigen. (D. R. P. 271 642.)

Zur Gewinnung von Kaliumpersulfat in gegen sonst um das $1\frac{1}{2}$ —2fache gesteigerte Ausbeute verwendet man als Elektrolyt Lösungen, die neben Kaliumbisulfat erhebliche Mengen von Sulfaten oder Bisulfaten des Natriums oder des Ammoniums oder beider enthalten. Das gewonnene Produkt ist fremdsalzfrei und 99proz., während das aus reiner Bisulfatlösung gewonnene Persulfat 5—10% Sulfat enthält. (D. R. P. 306 194.)

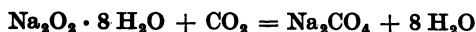
Zur Gewinnung fester sauerstoffreicher Salze bringt man ein zur Gewinnung von Wasserstoffsperoxyd verwendbares Alkali- oder Erdalkalisperoxyd unter völligem Ausschluß jedes Lösungsmittels für Wasserstoffsperoxyd mit einer Säure oder ihrem Ester zur Wechselwirkung. Alkalisperoxyde reagieren so heftig, daß man in einem gasförmigen (Luft) oder flüssigen (Aceton, Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstoffchloride) Medium arbeiten muß, die jedoch Wasserstoffsperoxyd gegenüber indifferent bleiben müssen. (D. R. P. 229 572.) Die Herstellung von Persulfat, Perchlorat, Performiat usw. ist in der Schrift beschrieben.

120. Percarbonate, -phosphate und andere Perverbindungen.

Zur Herstellung von Salzen der Überkohlenensäure elektrolysiert man eine bei —10° gesättigte, wässrige Pottaschelösung bei —16° mit Tonzellendiaphragma, Platinblechkathode und

Platindrahtanode, mit etwa 3 Amp. Stromstärke und 5 Volt Spannung unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, filtriert das an der Anode abgeschiedene, bläuliche amorphe Salz möglichst schnell ab und trocknet es. Das so erhaltene überkohlen-saure Kalium $K_2C_2O_8$ enthält mehr oder weniger Pottasche und Kaliumbicarbonat, ist aber dessenungeachtet, da es mit Wasser von Zimmer-temperatur zusammengebracht, ebenso wie mit Säuren Sauerstoff und Kohlensäure, mit Kalilauge Sauerstoff allein entwickelt, ein wertvolles Bleichmittel für Textilfasern jeder Art und kann an Stelle von Permanganat, Peroxyd oder Persulfat Verwendung finden. (D. R. P. 91 612.)

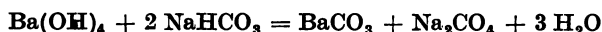
Zur Gewinnung von festem, überkohlen-saurem Natrium mischt man im Sinne der Gleichung



flüssiges bzw. festes Kohlensäureanhydrid mit kristallisiertem Natrium-superoxydhydrat, wobei die Kohlensäure zur Sicherung der exothermischen Reaktion in kleinem Überschuß vorhanden sein muß. Unter lebhafter Reaktion, jedoch ohne Sauerstoffverlust, bildet sich eine teigige, sofort kristallisierende Masse, die vom Reaktionswasser getrennt und getrocknet wird. (D. R. P. 145 746.)

Zur Herstellung von saurem Natriumpercarbonat führt man zunächst 39 Tl. Natrium-superoxyd durch Zufügung von 20 Tl. Eis in Superoxydhydrat über und leitet nun 33 g ($1\frac{1}{2}$ Mol.) Kohlensäure ein, wobei sich zunächst die Verbindung $2 Na_2CO_4 \cdot H_2CO_3$ zu bilden scheint, die bei der Abscheidung unter Kohlensäureverlust in $4 Na_2CO_4 \cdot H_2CO_3$ übergeht. Das Produkt eignet sich als Desinfektionsmittel und zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd. (D. R. P. 188 569.)

Zur Herstellung von Verbindungen, die aktiven Sauerstoff enthalten, bringt man Superoxyde oder Superoxydhydrate der Erdalkalien mit sauren Carbonaten oder Sulfaten von Alkalien in Wechselwirkung, rührt also z. B. nach der Gleichung



17 Tl. Bariumsuperoxyd (bzw. 31 Tl. Hydrat) mit 100 Tl. kaltem Wasser an, fügt 16,8 Tl. Natrium-bicarbonat zu, filtriert vom gebildeten Bariumcarbonat und fällt im Filtrat das Natrium-superoxydcarbonat mit Alkohol oder durch vorsichtiges Einengen der Lösung aus. (D. R. P. 213 457.)

Zur Gewinnung eines beständigen Natriumpercarbonates von hohem Wasserstoffperoxyd-gehalt setzt man 2 Mol. Natriumcarbonat mit mindestens 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung um und erhält so eine einheitlich zusammengesetzte chemische Verbindung $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$, die Natriumcarbonat beigemischt enthält, das man durch Auswaschen entfernen kann. (D. R. P. 303 556.)

Zur Gewinnung von Alkalipercarbonat trägt man in eine 10–20% Kochsalz enthaltende 10proz. Wasserstoffsuperoxydlösung auf das Superoxyd bezogen molekular Soda ein und erhält so als Resultat der aussalzenden Wirkung des Kochsalzes bis zu 90% festes Percarbonat. (D. R. P. 342 046.)

Zur Herstellung von Percarbonaten in Mischung mit Carbonaten bringt man Alkaliperoxyd und Alkalibicarbonat bei Gegenwart von wenig Wasser zur Wechselwirkung, filtriert die Percarbonatlösung vom kristallisierten Carbonat ab und salzt das Percarbonat aus. Durch Zusatz negativer Katalysatoren wie Wasserglas oder Zinnsäure wird die Reaktion begünstigt. (E. P. 117 085.)

Zur Gewinnung von Natriumpercarbonat enthaltenden Massen leitet man in die gelbe, höchstens 10–12° warme, 15proz., alkoholische Natrium-superoxydsuspension Kohlensäure ein, saugt den nunmehr weißen Brei nach etwa 40 Minuten ab und trocknet das Präparat, das etwa 50% Percarbonat und 7% Sauerstoff enthält, im Exsiccator. (D. R. P. 324 869.)

Zur Gewinnung von Persalzen (Phosphaten und Arsenaten) der alkalischen Erden verdampft man die Lösung der Peroxyde alkalischer Erden in überschüssiger konzentrierter Phosphor- bzw. Arsensäure im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur, wobei der Säure-überschuß zwecks Bildung der primären Salze, vor dem Verdampfen, mit den entsprechenden Hydroxyden in berechneter Menge abgestumpft wird. Man kann jene Lösungen auch mit Alkali-sulfat umsetzen und das entstandene primäre Alkaliperphosphat oder -arsenat in derselben Weise durch Eindampfen abscheiden. Schließlich gewinnt man sie auch durch Umsetzung der entsprechenden primären Salze mit Wasserstoffsuperoxydlösung und folgendes Abdampfen. (D. R. P. 296 796.) Das Verfahren des Hauptpatentes ist auch auf die Gewinnung sekundärer und tertiärer Persalze der Phosphorsäure und Arsensäure anwendbar, wobei man in der Weise verfährt, daß man die wasserlöslichen Salze der Säuren in verdünntes Wasserstoffsuperoxyd einträgt, durch Zusatz der berechneten Alkalimengen das Phosphat bzw. Arsenat ausfällt und das Filtrat unter gelindem Erwärmen im Vakuum eindampft. (D. R. P. 299 300.) Nach dem weiteren Zusatz-patent lagert man den aktiven Sauerstoff durch wiederholtes Eindampfen mit neuen Wasser-stoffsuperoxydmengen an die Salze stufenweise an und erhält so hochprozentige Persalze, z. B. aus 6,2proz., 13,4proz. und weiter 19,6proz. Perborat, ebenso 12proz. Dinatriumperphosphat aus halbstarke-m Produkt usw. (D. R. P. 316 997.)

Perphosphate und Perborate mit 8,8 bzw. 10,72–28,4% aktivem Sauerstoff kann man auch in der Weise gewinnen, daß man kristallisiertes Natriumphosphat bzw. Natriummeta-borat mit zum Lösen der Salze nicht zureichenden Mengen von hochprozentigem Wasserstoff-superoxyd in mäßiger Wärme unter vermindertem Druck eindampft. (D. R. P. 318 219.)

Die Perphosphate übertreffen die Perborate wesentlich an Beständigkeit. Jene eignen sich daher nach D. R. P. 325 155 zusammen mit Katalysatoren besonders zur Herstellung über-

sättigter Sauerstofflösungen, die als Badewasserzusatz zum Wiederbeleben von Fischen und zur Behandlung des Bodens dienen.

Über Krystallhydroperoxyd der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, die Einwirkung des Hydroperoxydes auf Natriumthiosulfat und die Verwendung des Präparates an Stelle von Persulfaten und Percarbonaten siehe **R. Willstätter, Ber. 86, 1828 u. 1831.**

Über die Möglichkeit der Existenz von Persilikaten siehe **E. Jordis in Chem.-Ztg. 88, 221.**

121. Sauerstoffgewinnung aus Perverbindungen.

Zur Herstellung von chemisch reinem Sauerstoff für medizinische und für Zwecke der Röntgenbeleuchtung zersetzt man in einem besonderen Apparat Wasserstoffsuperoxydlösung unter dem Einfluß von Katalysatoren. Die gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösung ist 3prozentig und entwickelt 10—12 Vol.-% Sauerstoff. (**D. R. P. 199 972.**)

Über Darstellung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft mittels Bariumsuperoxydes, beruhend auf der Beobachtung von **Boussingault**, daß Baryterde dunkelrotglühend in einem Luftstrom Sauerstoff absorbiert und zu Bariumsuperoxyd wird, das dann bei heller Rotglut den aufgenommenen Sauerstoff wieder abgibt, siehe **Gondolo, Dingl. Journ. 188, 322** und **D. R. P. 15 298.** Man arbeitet in der Weise, daß man trockene, kohlenstofffreie Luft unter dem Druck von 1 Atm. durch aus Bariumnitrat hergestellten porösen Barit hindurchpreßt und nun nach beendeter Bildung des Bariumsuperoxydes eine Luftverdünnung von 700° Quecksilbersäule zur Anwendung brachte, bei der das Superoxyd seinen Sauerstoff wieder abgibt. Bei einer Operationsdauer von 10 Minuten wurden so täglich 140 Einzelpartien von 90—96proz. Sauerstoff gewonnen.

Zur Herstellung von Sauerstoff nach dem Verfahren von **Wanklyn** wird Ätzbaryt mit wenigstens seinem halben Gewicht Kupferoxyd gemengt, in einer eisernen Retorte auf Rotglut erhitzt, und nachher Dampf über die rotglühende Masse geführt, wodurch das gebildete Superoxyd seinen Sauerstoff abgibt. Wenn aller entbindbare Sauerstoff entfernt ist, wird die Dampfzufuhr abgesperrt und etwas atmosphärische Luft durch die Retorte geleitet, worauf dann wieder die Behandlung mit Dampf folgt usw. (**Ber. 1874, 1033.**)

Zur Herstellung von völlig reinem Sauerstoff im Laboratorium füllt man einen Kippschen Apparat in der von **A. Baumann** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 79 näher beschriebenen Weise mit hochprozentigem Braunstein in Form 2—4 mm großer Körner und verwendet zur Zersetzung Wasserstoffsuperoxyd, das man durch vorsichtiges Eintragen von 15% konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung stark sauer stellt. Die Sauerstoffentwicklung geht dann so gut von statten, wie jene des Wasserstoffs aus Zink und Schwefelsäure.

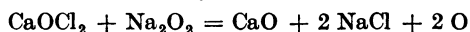
Zur Erzeugung von Sauerstoff trägt man wasserfreies Natriumsuperoxyd, z. B. in Tablettenform, in eine sehr verdünnte, evtl. nur 2proz. Lösung von Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsulfat ein. (**D. R. P. 143 578.**)

Zur Herstellung einer zur Sauerstoffentwicklung im Kippschen Apparat geeigneten Masse aus Natriumsuperoxyd verschmilzt man Natriumsuperoxyd, Kalisalpeter und Magnesiumoxyd in Mengenverhältnissen, wie sie **L. Wolter** in *Chem.-Ztg.* 1907, 1066 angibt.

Über Darstellung reinen Sauerstoffgases bei gewöhnlicher oder mittlerer Temperatur aus gleichen Gewichtsteilen Bleisuperoxyd und Bariumsuperoxyd mit ganz schwacher Salpetersäure siehe **Böttger, Journ. f. prakt. Chem. 107, 48.**

Vgl. die Vorrichtung zur Erzeugung von Sauerstoff durch Reduktion von Sauerstoffträgern, z. B. Bleisuperoxyd, bei höherer Temperatur, evtl. unter Druck in besonderem Apparat nach **D. R. P. 279 009.**

Zur Erzeugung von Körpern, die mit Wasser Sauerstoff entwickeln, preßt man ein äquimolekulares Gemisch eines Alkali- oder Erdalkalisuperoxydes mit Chlorkalk, der etwa 32—35% Chlor enthält und über Schwefelsäure gut getrocknet wurde, im Verhältnis von 100 : 39 des Superoxydes zu harten, glänzenden Briketts (Oxyolith), die sich nach der Gleichung



mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. (**Jauberts, D. R. P. 140 574.**)

Zur Darstellung von Sauerstoff aus Gemischen von Alkalipersulfat mit Alkali- oder Erdalkalioxyden bzw. -superoxyden setzt man den Gemischen sauerstoffreiche Stoffe, besonders Alkalichlorate und Perchlorate zu, die bei der durch geeignete Mittel, z. B. Erhitzen an einer Stelle oder Einträufeln von etwas Wasser eingeleiteten und von selbst durch die ganze Masse sich fortpflanzenden Reaktion unter Sauerstoffentwicklung zur Zersetzung gebracht werden. (**D. R. P. 244 839.**)

Zur Herstellung übersättigter Sauerstofflösungen, die den aktiven Sauerstoff langsam abspalten, verwendet man an Stelle der Perborate die in Lösung beständigeren und stärker übersättigte Lösungen gebenden Pyrophosphate. (**D. R. P. 325 155.**)

122. Atemlufterneuerungspräparate. Tränengase, Gasmaskenfüllung.

Die ersten Angaben über die Verwendung von Natriumsuperoxyd zur Erzeugung atembare Luft in mit Kohlendioxyd gefüllten Schächten machten **Degrez, Balthazard** und **E. Derennes**, *Comptes rend.* 181, 429 u. 456.

Die Konstruktion eines mit Natriumkaliumsuperoxyd statt des teureren Kaliumtetroxydes gefüllten Atmungsapparates zur Selbstrettung aus dem Bereiche nicht atembare Gase beschreiben **M. Bamberger** und **F. Böck** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1904, 1426.

Über die Wirkungsweise der zur Aufnahme von ausgeatmeter Kohlensäure dienenden Kalkhydratpatronen in Unterseebooten siehe das kurze Referat in *Z.-Bl.* 1919, IV, 774.

Geschmolzenes Natriumsuperoxyd kommt unter dem Namen Oxon in den Handel und dient als dichter, harter, aber nicht spröder Körper zur Luftreinigung bzw. zur Erzeugung von Sauerstoff. Die in beliebige Formen gießbare Substanz liefert, in Wasser geworfen, das 322 fache ihres eigenen Volumens an reinem Sauerstoffgas und entsprechend der Formel



zugleich eine Ätznatronlösung, die alles vorhandene Kohlendioxyd absorbiert. Da ein Mensch pro Stunde durchschnittlich 25 l Sauerstoff braucht und da 100 g Oxon 13 l Sauerstoff liefern, so ergeben 192,5 g Oxon 25 l Sauerstoff, d. h. 1 kg Oxon würde genügen, um einen Menschen, der z. B. im Unterseeboot immer nur dieselbe Luft zu atmen hat, 5 Stunden zu erhalten. (**G. F. Brindly** und **R. v. Foregger**, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1907, 924.)

Verfahren und Vorrichtung zur Auffrischung von Atmungsluft mit Alkalisuperoxyden sind dadurch gekennzeichnet, daß man die ausgeatmete Luft durch eine poröse Schicht von Alkalisuperoxyd gehen und in einen mit Sauerstoff gefüllten Raum treten läßt, wobei Kohlensäure und Wasserdampf der schlechten Luft das Alkalisuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Der noch erforderliche Sauerstoff wird dem in jenem vorgelegten Raum befindlichen Sauerstoff entnommen. (**D. R. P. 168 717.**) Nach einer Ausführungsform des Verfahrens ersetzt man das Natriumsuperoxyd ganz oder teilweise durch Kaliumnatriumsuperoxyd oder Kaliumtetroxyd oder andere höhere Superoxyde zu dem Zwecke, die bei der Regeneration der ausgeatmeten Luft entwickelte Sauerstoffmenge derart zu erhöhen, daß dadurch das Gasgemisch nach der Regenerierung bereits zur Atmung tauglich ist. Eine derartig beschickte Einrichtung kann sogar zur direkten Atmung in Räumen benutzt werden, die mit schädlichen Gasen gefüllt sind. (**D. R. P. 169 416.**) In einem Zusatzpatent ist die Konstruktion des patronenartigen Superoxydbehälters beschrieben. (**D. R. P. 208 565.**)

Zur Entwicklung von Sauerstoff mischt man Alkalisuperoxyd mit wasser- oder kohlen-säurehaltigen Stoffen (Gips, Natriumbikarbonat, Natronkalk oder Borsäure) oder Gemengen, die bei gewöhnlicher Temperatur mit den Superoxyden nicht reagieren, bei Erwärmung auf etwa 80° jedoch unter Abgabe ihres Wasser- bzw. Kohlensäuregehaltes die Zersetzung der Superoxyde unter Sauerstoffentwicklung bewirken. Man braucht dann nur eine Stelle des Gemenges hinreichend hoch zu erwärmen, um die Reaktion einzuleiten, die sich dann ohne äußere Wärmezufuhr durch das Gemisch fortpflanzt. Das Verfahren eignet sich auch zur Wiederatembarmachung von Atmungsluft gemäß **D. R. P. 168 717**, wobei man das genannte Gemenge durch die Wirkung des Wasserdampfes in der ausgeatmeten Luft örtlich erhitzt, um eine reichliche Sauerstoffentwicklung herbeizuführen, ehe noch die Kohlensäure dieser Luft auf das Superoxyd zur vollen Wirkung gelangt. Man kann das Gemenge ferner auch zur Entwicklung von Wasserstoff (s. d.) aus Calciumhydrid benützen. (**D. R. P. 218 257.**)

Um verdorbene Luft wieder atembar zu machen verwendet man erstarrte Schmelzen, z. B. von 78 Tl. Natriumsuperoxyd und 117 Tl. entwässertem Kochsalz oder 120 Tl. wasserfreiem Glaubersalz. Die im Eisen- oder Nickeltiegel bei schwacher Rotglut geschmolzene Masse wird nach dem Erstarren gekörnt und zur Füllung der Atmungspatronen verwandt. (**D. R. P. 323 210.**)

Zur Herstellung sauerstoffabgebender Massen mischt man Alkalisuperoxyde mit den Salzen weniger elektropositiver Metalle, vorwiegend des Ammoniums, mischt weiter mit indifferenten porösen Stoffen und Beschleunigern von Art der Metalle (Ag, Cu, Mn, Ni usw.) oder Metallsalze oder Metallverbindungen und erhitzt die Gemische bis zum beginnenden Erweichen. Bei der folgenden Umsetzung wird so viel Wärme frei, daß die Massen zunächst schmelzen oder erweichen, dann aber hart und infolge der Sauerstoffentwicklung porös werden. (**D. R. P. 306 415.**)

Zur Luftreinigung, besonders zur Verbesserung der Atmungsluft, eignen sich poröse, stückige Massen der niederen Alkalisuperoxydhydrate im Gemisch mit feinverteilten Metallen (Mangan, Kobalt, Silber, Cer, Uran) oder deren Salzen, unter Beimengung der Hydrate oder Oxyde der Alkalien, Erdalkalien oder seltenen Erden, wobei man zweckmäßig in der Weise verfährt, daß man die trockenen Superoxyde mit so viel gepulverten krystallwasserhaltigen Stoffen mischt, daß pro Superoxydmolekulargewicht höchstens 9 Tl. Krystallwasser vorhanden sind, worauf man die Massen erwärmt. Sie vertragen, wenn man die Katalysatoren vor dem Erhitzen zusetzt, Temperaturen von weit über 100°, ohne spontan Sauerstoff zu entwickeln und reagieren daher glatt mit der ausgeatmeten Kohlensäure und dem Wasserdampf. (**D. R. P. 305 066.**) Vgl. **Bd. III [575].**

Zur Herstellung katalysatorhaltiger Alkalisuperoxyde bestäubt man das Superoxyd erst nach Herstellung der für die Erzeugung von Sauerstoff in Lufterneuerungspatronen geeigneten Korngröße und Zuführung des erforderlichen Wassers mit Alkalimanganat oder einem anderen fein gepulverten Katalysator. (**D. R. P. 320 810.**) Nach dem Zusatzpatent verfährt man einfacher in der Weise, daß man ohne Mitwirkung eines Katalysators aus dem Alkalimetall das Superoxyd herstellt, dieses mahlt und siebt und die geeignet großen Körner durch Übersprühen mit der Lösung des katalytisch wirkenden Salzes, z. B. Mangansulfat, in die wirksame Masse ver-

wandelt. Vermeidet man Erhitzungen über 15°, so erhält man die Körner gleichmäßig mit nicht stäubendem Mangansuperoxyd überzogen. (D. R. P. 331 721.)

Als Austauschmasse für die Lufterneuerung in Atmungsgeräten eignet sich nach D. R. P. 337 644 ein Gemisch von kristallisierten Natriumsulfat, kristallisierter Soda und wasserfreien Superoxyden.

Nach D. R. P. 345 285 bringt man über der aus Superoxyden bestehenden Austauschmasse abgeschlossener Atmungsapparate eine Schicht von Kaliumsuperoxyd oder Kaliumnatrium-superoxyd an.

Ein mit Alkalisuperoxyd gefüllter Atmungseinsatz ist in D. R. P. 307 025 beschrieben.

Um Atmungsluft von Kohlenoxyd zu befreien leitet man sie über ein Gemisch von hygroskopischen und nicht hygroskopischen Permanganaten und Natriumsulfat oder Thiosulfat, das zur Reduktion des Mangansuperoxydes dient. Fügt man dem Gemenge überdies noch einige Prozent Citronensäure zu, so kann man gleichzeitig Sauerstoff entwickeln. (D. R. P. 332 731.)

Um mit Kohlenoxyd durchsetzte Luft atembar zu machen, leitet man sie durch eine Lösung von Jodsäure, Jodsäureanhydrid oder Überjodsäure in konzentrierter Schwefelsäure. (D. R. P. 348 694.)

Nach D. R. P. 339 244 legt man superoxydhaltigen Atmungsapparatmassen für die von der Ausatmungsluft zuletzt getroffene Schicht Ätznatron oder Ätzkali vor.

Die Watte der französischen Gasschutzmasken war mit einer wässrigen Lösung von 1000 Tl. Natriumthiosulfat, 200 Tl. Natriumcarbonat, 150 Tl. Glycerin und 800 Tl. Wasser getränkt, während die bei der italienischen Armee eingeführte Tränkungsflüssigkeit aus 120 Tl. Krystallsoda, 110 Tl. Pottasche und 100 Tl. Wasser bestand. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 410.)

Ein tränenreizendes Gas besteht nach A. P. 1 411 422 aus 40% Bromaceton, derselben Menge Tetrachlorkohlenstoff und je 10% Alkohol und Tetrachloräthylet. — Nach eigenen Erfahrungen ist auch der Dampf des o-Xylylenbromids von starker und anhaltender Wirkung.

Eine ausführliche Abhandlung über Sauerstoff- und Luftatmungsgeräte, namentlich über Gasmasken und Einsatzstoffe gegen die Einwirkung verschiedenartiger giftiger Gase und Dämpfe von W. Haase-Lampe findet sich in Chem.-Ztg. 1921, 117.

Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

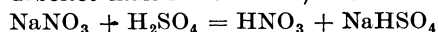
123. Literatur und Allgemeines über Stickstoffoxydation.

Spiel, H., Über die Bildung von Stickoxyden bei der stillen elektrischen Entladung im Siemensrohr. Wien, Leipzig 1911. — Kaiser, K., Der Luftstickstoff und seine Verwertung. Leipzig 1919. — Perlick, Die Luftstickstoffindustrie in ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung. Leipzig 1913. — B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie. Leipzig 1923.

Die technische Gewinnung von Salpeter, Ammoniak und Salpetersäure nach dem Stande von 1919 schildert C. Kippenberger in Ber. d. Pharm. Ges. 29, 391.

Eine Übersicht über Geschichte, Entwicklung und Ausführung der Methoden zur Darstellung der Luftsalpetersäure bietet eine ausführliche mit Bildertafeln versehene Arbeit von Bernthsen nach einem von ihm auf dem 7. internationalen Kongreß zu London gehaltenen Vortrag in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1167.

Die wichtigste natürliche Quelle für Stickstoffsauerstoffverbindungen, der Chilesalpeter [89], ist, trotzdem noch rund 200—240 Mill. t vorhanden sein sollen, nicht unerschöpflich, da schon 1910 jährlich mehr als 2 Mill. t ausgeführt wurden (darunter mehr als 1/2 Mill. t nach Deutschland), so daß leicht errechenbar ist, in wie kurzer Zeit der einzige große Weltvorrat verbraucht sein wird. Der Verbrauch an Chilesalpeter stieg auch deshalb auf so bedeutende Höhe, weil er die einzige Quelle zur Darstellung der Salpetersäure bildete. Man destilliert ein Gemisch von Salpeter und 60—66grad. Schwefelsäure (je nach der zu erreichenden Salpetersäurekonzentration) aus gußeisernen Retorten (heute arbeitet man im Vakuum) und erhält so



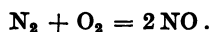
als Nebenprodukt Bisulfat, das in den Sulfatfabriken aufgearbeitet wird. (Siehe auch Register.) In neuerer Zeit wurde vorgeschlagen, zur Herstellung von Braunstein neben Salpetersäure, wasserhaltiges Mangansulfat und ein Metallnitrat bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure zu erhitzen. (A. P. 1 415 395.)

Zur Selbstherstellung der rauchenden Salpetersäure erwärmt man ein Gemenge von 200 Tl. trockenem Salpeter mit 7 Tl. trockenem Stärkemehl in einer Glasretorte mit 200 Tl. höchst konzentrierter Schwefelsäure. Die Erwärmung muß anfänglich nur sehr gelinde und der Raum der Retorten nur zu einem Drittel gefüllt sein. Es werden 60 Tl. rauchende Salpetersäure gewonnen. (Brunner in Dingl. Journ. 132, 155.)

Auch die Kohle, die 1—2% in Form von Ammoniak gewinnbaren Stickstoffes enthält, liefert nicht die von der Landwirtschaft und Industrie benötigten Nitratmengen, so daß man daran

gehen mußte, das unerschöpfliche Luftreservoir auszubeuten. Die Bestrebungen, den Luftstickstoff zu binden, sind nicht neu; sie konnten aber erst zum Ziele führen, als die großen Energiequellen zur Verfügung standen, die nötig sind, um das reaktionsträge Element mit anderen zu vereinen. Die Nutzbarmachung des Luftstickstoffes ist daher letzten Endes von der Größe der zur Verfügung stehenden Elektroenergiemenge und weiter demnach abhängig von der Konstruktionsart der Apparate.

Chemisch wurde das Ziel nach verschiedenen Verfahrensgruppen erreicht, unter denen die Methoden der Luftstickstoffoxydation im vorliegenden Abschnitt zur Abhandlung gelangen sollen. Diese Methoden beruhen auf der von Cavendish schon 1781 aufgefundenen Reaktion der Bildung kleiner Mengen salpetriger Säure beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft:



Später fand man die Möglichkeit, die Ausbeute an Stickoxyden dadurch zu erhöhen, daß man Stickstoff und Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen aussetzte. (D. R. P. 85 103 u. 230 042.)

Nach einem neueren Patent leitet man zur Erzeugung von Stickstoffpentoxyd gleiche Teile Stickstoff und Sauerstoff bei Gegenwart von Ozon unter Atmosphärendruck durch ein mit Wasser von Zimmertemperatur belegtes Siemensrohr (Elektrodenabstand 4 mm, Entladungsraum 140 cm), so daß pro Minute 4 cm Gas in den Entladungsraum eintreten und verwendet einen 50 periodigen Wechselstrom von 15 000 Volt. Man erhält so völlig ozonfreies Pentoxyd, das durch Einleiten in Wasser reine Salpetersäure ergibt und andererseits daneben durch Entfernung des Stickstoffpentoxydes aus der Reaktionssphäre hochprozentiges Ozon. (D. R. P. 266 345.) — Vgl. [101], [102].

Diese Methoden wurden von Bradley und Lovejoy mit Hilfe der gewaltigen Elektroenergien des Niagarafalles in die Praxis umzusetzen versucht, doch blieb das Verfahren wegen der zu geringen Ausbeuten unwirtschaftlich. Erst das genaue Studium der Reaktion, besonders der Gleichgewichtszustände der Gase bei verschiedenen Temperaturen, führte zum Ausbau der von Pauling, Birkeland und Heßberger ausgearbeiteten Methoden der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter dem Einfluß elektrischer Flammbögen von bestimmter Form zu Stickstoffoxyden.

So führt man z. B. nach Birkeland (seit 1903) einen lebhaften Luftstrom durch einen elektrischen Flammbogen von etwa 3000°, der magnetisch zu einer Scheibe von 2 m Durchmesser erweitert ist; es entstehen dabei Stickoxyde, deren Zerfall durch rasches Abschrecken unter 1500° verhindert wird.

Ein Verfahren zur Behandlung von Luft oder anderen Gasen im elektrischen Flammbogen unter Anwendung eines lotrecht nach unten brennenden Lichtbogens ist in D. R. P. 300 722 beschrieben.

Auch Pauling hatte schon 1903 einen Apparat konstruiert (befindet sich im Technischen Museum zu Wien), der bei guter Stromausbeute im kontinuierlichen Betrieb etwa 50 proz. Salpetersäure erzeugte. Eine große Versuchsanlage wurde 1905 in Patsch bei Innsbruck errichtet, ihr im Jahre 1907 erfolgte Ausbau nützt seither die 10 000 PS der Sillwasserkraft zur HNO₃-Gewinnung aus.

Als Elektrodenmaterial dient z. B. Silicium oder seine Legierung mit Aluminium, wobei auf absolute Eisenfreiheit des Materiales Wert zu legen ist, da schon 0,001% Eisenoxyd genügen, um das Stickoxyd im Entstehungszustand zu zersetzen. (D. R. P. 321 287.)

Die Brüder Pauling arbeiten mit wassergekühlten Kupferelektroden, die hörnerartig ausgebildet bewirken, daß der am Nahpunkt der Hörner erzeugte Flammbogen unter dem Druck der an derselben Stelle von unten eingeblasenen Luft fächerförmig zerrissen, eine ausgedehnte Fläche bildet, in deren Bereich die Reaktion stattfindet.

Über die Konstruktion der Öfen, die Bildung und Formung des Flammbogens und sonstige Einzelheiten existiert eine umfangreiche Literatur, auf die hier verwiesen werden muß. Erwähnt seien z. B. die Vorrichtungen der D. R. P. 267 871, 228 849, 279 309, A. P. 1 429 013, die Abhandlung in Elektrochem. Zeitschr. 21, 211 usw.

Die Aufarbeitung der nitrosen Gase mit rund 1% Stickoxyd erfolgt zunächst in sog. Oxydationskammern. Die Gase werden, und zwar nach vorheriger Abkühlung, da sich Stickstoffdioxid bei Rotglut wieder in Stickoxyd und Sauerstoff zerlegt, mit überschüssiger Luft zu Stickstoffdioxid oxydiert; dieses leitet man in Absorptionstürmen herabrieselndem Wasser entgegen und erhält so verdünnte Salpetersäure, die, wenn sie im Anreicherungskreislauf die Stärke von 30 Vol.-% erreicht hat, beliebig durch Weiterkonzentration zu 50—60 proz., durch Destillation mit Schwefelsäure zu 92—98 proz. Salpetersäure aufgearbeitet werden kann.

Nach D. R. P. 331 040 arbeitet man bei Herstellung nitrosen Gase aus Luft mittels des elektrischen kontinuierlich oder intermittierend brennenden Flammbogens in der Weise, daß man die gebildeten Stickoxyde in einem Druckgefäß stetig bis unter 130° abkühlt, und sie dann in die unter gewöhnlichem Druck stehenden Absorptionsräume leitet.

Über das Ausschmelzen ausgeschiedener fester Stickoxyde aus Gefrierapparaten in den Kühlvorrichtungen für nitrose Gase siehe D. R. P. 325 636.

Zur Gewinnung von höheren Stickstoff-Sauerstoffverbindungen läßt man hochoberhitztes Stickoxyd in eine mit Platinasbest ausgekleidete 150—300° warme Kammer expandieren, der man zugleich Luft oder Sauerstoff zuführt. (D. R. P. 331 591.)

Zur Überführung niederer in höhere Stickoxyde leitet man die Gase durch eine Kontaktsubstanz, die man in der Weise erhält, daß man eine Lösung von 200 Tl. Eisenvitriol in Wasser vereintigt, mit der Lösung von 15 Tl. Antimon und etwas Kaliumchlorat in Salzsäure durch Eingießen in überschüssige Sodalösung ausfällt, den gewaschenen Niederschlag mit der Lösung von 10 Tl. Kalksalpeter ansteigt, die Masse trocknet und körnt. Die Körner sollen die indifferenten Körper ersetzen (Schamottringe oder -kugeln usw.), mit denen man die Absorptionstürme bisher füllte, und soll bewirken, daß die durchgegangenen nitrosen Gase erheblich leichter oxydierbar sind und höherprozentige Salpetersäure geben. (D. R. P. 335 910.)

Zur Absorption von mit großen Mengen Stick- und Sauerstoffgas verdünnten nitrosen Dämpfen bringt man die Gase mit faserigen Stoffen, die durch Salpetersäure nicht angegriffen werden, in Berührung. Als faserige Stoffe verwendet man Glaswolle, Asbestfäden oder Baumwolle, letztere, wenn ein Gehalt von 50% HNO₃ nicht überschritten wird. Man kann so aus einer stark mit Luft verdünnten durch Wasserabsorption höchstens in der Stärke von 25% erhaltbaren Säure zu 55 proz. Salpetersäure gelangen. (D. R. P. 340 988.)

Über die technische Umwandlung nitrosen Gase in Salpetersäure nach den verschiedenen Verfahren (vgl. D. R. P. 268 410 und 316 349, Ausfriermethoden) schreibt E. Berl in Zeitschr. f. angew. Chem. 1923, 87.

Die Konzentration der Säuren erfolgt der Menge der konzentrierten Salpetersäure nach vorwiegend nach einem ebenfalls Paulingschen Verfahren durch Behandlung eines Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure im Gegenstrom mit Wasserdampf. Über die Hochkonzentration der Salpetersäure, die ebenso wie die Gewinnung der Säure in dem vorliegenden Abschnitt nicht aufgenommen werden konnte, siehe die bahnbrechenden Paulingschen Patente, D. R. P. 257 809, 274 165, 305 553 usw., ferner auch ähnliche Verfahren der D. R. P. 303 271, 307 613 usw. Verfahren und Vorrichtung zur Konzentration von Salpeter- und Schwefelsäure mittels heißer nitrosen Gase sind ferner auch in D. R. P. 323 961 beschrieben.

Über die Konzentration der Salpetersäure durch Destillation im Vakuum siehe Bergmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 1003.

Meist wird jedoch die auf dem Wege der „Luftverbrennung“ gewonnene dünne Salpetersäure nicht konzentriert, sondern zwecks direkter Gewinnung von Düngesalpeterarten an Basen gebunden. Man erhält so mit Kalk den Norgesalpeter (13% N), mit Sodalösung Natronsalpeter, mit Ammoniak Ammonsalpeter.

Man kann aber auch nach den Angaben z. B. des D. R. P. 208 143 die anfallende verdünnte Salpetersäure zuerst an Kalk binden und aus dem Norgesalpeter dann auf konzentrierte sehr reine Salpetersäure verarbeiten. Man erhitzt zu diesem Zweck 23,6 Tl. Kalksalpeter und 9,8 Tl. Schwefelsäure (als 66grad. Schwefelsäure) auf 100°, bis eine filtrierte Probe kalkfrei ist, und saugt die erkaltete Salpetersäure vom Gips ab.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von konzentrierten nitrosen Gasen und Salpetersäure durch Absorption verdünnter nitrosen Gase in trockenen Basen und nachträgliche Zersetzung der gebildeten Verbindungen bei höherer Temperatur sind in D. R. P. 329 179 beschrieben.

In einer norwegischen Anlage wird in der Weise gearbeitet, daß man unter dem Aufwand von 140 000 PS innerhalb 24 Stunden 4,5 Milliarden l Luft im elektrischen Gebläseofen bei mehr als 3000° in Stickoxyd verwandelt, die auf 800° abgekühlten Gase unter Ausnutzung ihrer Wärme weiter auf 50° abkühlt und in großen Oxydationsbehältern zu NO₂ oxydiert, das dann in 23 m hohen Türmen absorbiert wird, die mit Wasser berieselten Quarzstücken gefüllt sind. Aus der so gewonnenen 30 proz. Salpetersäure erhält man dann mit Kalkstein eine Lösung von Calciumnitrat, die man bis zu einem Gehalt von 13,7% Stickstoff eindampft, zum Erstarren bringt und in dieser Form durch einfaches Mahlen in handelsfähiges Produkt überführt. Die Tageserzeugung der Anlage beläuft sich auf 3260 hl und kann auf das 2 $\frac{1}{2}$ fache gesteigert werden. (Zentralbl. 1920, II, 485.) Die Produktion des Norgesalpeters stieg von 25 t des Jahres 1903 auf 25 000 t im Jahre 1911. (Zeitschr. f. angew. Chem. 26, III, 727.) Durch den Krieg wurde die Produktion an „Kunstnitraten“ außerordentlich gesteigert, doch entspricht eine Erzeugung von sogar 200 000 t Norgesalpeter jährlich (mit dem Energieaufwand von 0,3 Mill. PS) erst 8% des gesamten heutigen Salpeterverbrauches.

124. Brennstoffverfahren. Stickoxydabsorption.

Es wurde auch versucht, die Vereinigung des Luftstickstoffes mit Sauerstoff mittels durch Brennstoffe erzeugter Flammen zu bewirken. Man verbrennt z. B. Kohlenwasserstoffe, Wassergas oder die durch Vergasung von Kohle erhaltenen gasförmigen Brennstoffe, die unter normalem Druck bei einem Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase von 11—14% Temperaturen von 1200—1300° ergeben, unter 1,5—2 Atm. Überdruck, wodurch Hitzegrade von 2000° erreicht

werden, da der zusammengepreßten Gasmenge in der Zeiteinheit die entsprechend größere Sauerstoffmenge zur Verfügung steht. Bei weiterer Drucksteigerung erhält man unter weiter gesteigerter Verbrennungsgeschwindigkeit Temperaturen von 2300°, unter deren Einfluß bis zu 2 Vol.-% Stickoxydgas gebildet werden, das bei der langsam verlaufenden Oxydation und der hohen Geschwindigkeit der Gase, ohne mit dem gebildeten Wasser in Reaktion zu treten, den Ofenraum verläßt und dann weiter oxydiert und auf Salpetersäure oder Nitrate verarbeitet wird. Vgl. z. B. das Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Oxyden des Stickstoffes bzw. des Stickstoffes und Schwefels aus Stickstoff und Sauerstoff (bzw. auch Schwefelverbindungen) enthaltenden Gasgemischen mittels durch Brennstoffe erzeugter, ständig und unter Druck brennender Flammen. Nach D. R. P. 258 935.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Stickoxyden durch Verbrennung von Stickstoff in einer durch Brennstoff-Sauerstoffgemische erzeugten Flamme ist in D. R. P. 229 142, Verfahren und Vorrichtung zur Verbrennung von Stickstoff nach starker Vorwärmung der der Verbrennung zu unterwerfenden Gase sind in D. R. P. 329 847 beschrieben.

Siehe ferner das Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen (Stickoxyd, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat) in großer Ausbeute aus Stickstoff und naszierendem Sauerstoff oder Wasserstoff, die man durch Verdampfung bzw. Spaltung von Wasser erzeugt, das während des Betriebes über die porösen Wandungen eines hermetisch abgeschlossenen Schacht-Generatorofens herunterfließt und in ihn eindringt des D. R. P. 277 435.

Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoff- und Stickstoff-Wasserstoffverbindungen durch Verbrennung von Kohle mittels Luft unter Druck, sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß den Verbrennungsgasen bzw. der Luft für je 1 kg verbrannten Kohlenstoff bis zu 1 kg Wasser in fein verteilter Form zugeführt wird. (D. R. P. 279 007.)

Vgl. auch: Verfahren zur Darstellung von Stickoxyden durch Verbrennung von Luft mit Hilfe von Kohlenstoffverbindungen, z. B. Methan unter Druck, wobei entweder direkt unter Flammenentwicklung bei Sauerstoffüberschuß oder indirekt mit flammenloser Oberflächenverbrennung innerhalb einer Zirkonmasse gearbeitet wird. (D. R. P. 281 084 u. 283 535.)

Zur Gewinnung von Stickoxyden verbrennt man kohlenstoff- oder wasserstoffhaltige Substanzen in stickstoffhaltigen Sauerstoffgemischen bei Gegenwart staub- oder gasförmiger katalytischer Substanzen. Als solche sind in der Schrift genannt Fluorsalze, Metalle und Metalloxyde und unveränderliche Stoffe wie Tonerde, Magnesia, Kalk, Kieselsäure, ferner auch Siliciumchlorid, Nickelcarbonyl und ähnliche leicht vergasbare oder gasförmige Substanzen. (D. R. P. 222 629.) Ein ähnliches Verfahren der Darstellung endothermischer Verbindungen durch Erhitzen der Reaktionsbestandteile in einem mit Katalysatoren ausgekleideten Kompressor ist in D. R. P. 171 623 beschrieben.

Ein Katalysator zur Herstellung von Stickoxyden wird nach A. P. 1 399 807 durch Glühen eines Gemisches von Kobalt- und Aluminiumnitrat erhalten.

Zur Gewinnung von Stickoxyden leitet man freien Stickstoff mit freiem Sauerstoff je nach dem gewünschten Produkt über einen Hilfsstoff (z. B. Magnesia), der als Wärmespeicher wirkt, und den man vor der eigentlichen Reaktion, also vor der Aktionsperiode in einer Erhitzungsperiode durch heiße Verbrennungsgase (Sauerstoff oder sauerstoffreiches Gas) vorerhitzt. (D. R. P. 289 844.)

Zur Gewinnung von Stickoxyd verbrennt man fein verteilten Kohlenstoff in einer wasserstoff- oder kohlenoxydhaltigen Flamme. Einzelheiten in D. R. P. 324 264 und 325 800.

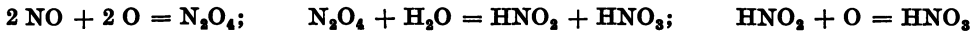
Ein Verfahren zur Herstellung von Stickoxyden aus Luft ist durch die Verwendung von Aluminiumnitrid als Kontaktmasse bei der Luft-Kohlenstoffumsetzung durch flammenlose Oberflächenverbrennung gekennzeichnet. (D. R. P. 305 124.)

Gute Ausbeuten an Ammoniumnitrit soll man nach D. R. P. 309 154 erhalten können, wenn man ein Luft-Wasserdampfgemisch über stark erhitzte Metalle oder feuerbeständige Körper bläst.

Ein Verfahren zur Herstellung von Stoffen, die für die Durchführung thermochemischer Reaktionen, insbesondere zur Bildung von Stickstoffverbindungen, geeignet sind, ist dadurch gekennzeichnet, daß Bauxit oder Tonerde allein oder im Gemenge mit Kohle in seinen Poren der Verbrennung eines unter starkem Druck zugeführten Gemisches aus Luft und Brenngas bzw. Luft allein ausgesetzt wird. Im ersteren Fall entsteht bei langsamer Abkühlung (Abstellung der Brenngaszufuhr und Zuführung der Preßluft) dadurch, daß der entwässerte Bauxit die Eigenschaft erlangt hat, katalytisch Gase zu kondensieren, Stickoxyd, ähnlich wie die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff sonst mit Platin bewirkt wurde. Bei Anwendung eines brikettierten, agglomerierten Bauxit-Kohlengemisches kann man in nahezu neutraler, stets aber schwach reduzierender Atmosphäre direkt Nitrid (vgl. [165]) erzeugen. (D. R. P. 322 843.)

Zur Darstellung von aktivem Sauerstoff und Stickstoff, die mit Wasser in Berührung gebracht, Ammoniumnitrit geben oder zur Umsetzung von Schwefeldioxyd in Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäure dienen, oder zum Keimfrei machen von Trinkwasser verwendet werden können, führt man den porösen Wänden eines hermetisch abgeschlossenen, geheizten Generators kontinuierlich Wasser zu, das unter Druck mit Stickstoff und Sauerstoff behandelt worden war. Bei 1700–1900° und 3 Atm. Spannung im Ofen gewinnt man rund 1 Vol.-% Salpetersäure neben 1/4 Vol.-% Ammoniak. (D. R. P. 280 966.)

Zur Wiedergewinnung der Stickoxyde aus nitrosen Gasen, die in zahlreichen Industrien, z. B. in der organischen Farben- und Sprengstoffindustrie, frei werden, oxydiert man gemäß der Gleichungen



die Stickoxyde mittels des Luftsauerstoffes zu Stickstoffperoxyd, setzt dieses mit Wasser zu Salpetersäure und salpetriger Säure um und oxydiert letztere mit Luftsauerstoff ebenfalls zu Salpetersäure. Da die erste der Reaktionen umkehrbar ist, so erhält man um so bessere Resultate, je niedriger die Temperatur der im Gegenstromprinzip aufeinander wirkenden Gase und Reaktionsflüssigkeiten gehalten wird. Eine Anlage zur Ausführung des Verfahrens ist in *Wochenschr. f. Ind. u. Techn.* 22, 10 beschrieben.

Zur Absorption nitrosen Gase verwendet man Amylacetat, das 20% seines Gewichtes an NO_2 und N_2O_3 aufzunehmen vermag, die es beim Durchleiten von Luft in der Wärme oder durch Einwirkung von Wasser wieder abgibt. Das Verfahren eignet sich z. B. zur Entfernung der nitrosen Gase in Betrieben, wo sie als lästiges Nebenprodukt auftreten. (D. R. P. 267 874.)

Zur Anreicherung verdünnter nitrosen Gase absorbiert man sie in etwa 90proz. Schwefelsäure und erhitzt das von oben in eine Dephlegmationsvorrichtung einfließende Gemisch zur Austreibung der aufgenommenen Stickoxyde. Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß bei Anwendung einer Säure dieser Konzentration eine völlige Denitrirung durch Erhitzen bewirkt wird. (D. R. P. 318 091.)

Zur Konzentration nitrosen Gase bindet man die verdünnten Gase mittels trockener Basen wie Alkalien oder Erdalkalien, die ein oder mehrere Metalloxyde (Eisen-, Aluminium-, Zinkoxyd) enthalten, und spaltet nachträglich aus den Verbindungen die konzentrierten Stickstoffkörper ab. (Norw. P. 28 762.)

Um Stickoxydul haltbar zu machen bewahrt, man es in einer Kohlensäure- oder Wasserdampfatmosfera in Metallgefäßen auf. (D. R. P. 337 795.)

125. Nitritgewinnung, Nitratreduktion mit schwefel-, eisen- und kohlenstoffhaltigen Stoffen.

Deutschl. Nitrit u. a. $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 38 083; A.: 3031 dz.

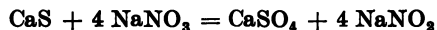
Eine ausführliche Abhandlung über die Methoden der Nitritgewinnung bis zum Jahre 1890, als die Industrie der Azofarbstoffe eine größere Bedeutung erlangte, von K. Scheuer, findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 346.

Die Nitrite, Salze der salpetrigen Säure mit der charakteristischen Gruppe $-\text{NO}_2$ sind Reduktionsprodukte der Nitrate: $-\text{NO}_3$ und werden dementsprechend durch Sauerstoffentziehung aus den ersteren dargestellt. Als Reduktionsmittel eignen sich bei Gegenwart eines schmelzenden Alkalis Schwefel, Pyrit, Schwefeleisen, Eisen, Eisenoxyduloxyd, Holzkohle, Koks, die in derselben Reihenfolge zu 56, 66,7, 63, 86,4, 83,25 bzw. 77% Ausbeute führen. (L. Pellet und P. Corni, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 405.)

Die neuzeitliche Nitritgewinnung ist untrennbar mit der Luftverbrennung verbunden. Wenn die saure Absorption der Stickoxyde träge zu werden beginnt [123] leitet man die verarmten Restgase in Sodalösung ein und erhält so aus

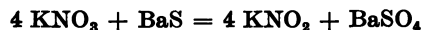


Zur Herstellung von Natriumnitrit kann man auch ein Gemenge von Salpeter und Schwefelcalcium schmelzen



das zerkleinerte Schmelzprodukt auslaugen und aus der Lauge nach Entfernung des Gipses das reine Natriumnitrit gewinnen. (D. R. P. 52 260.)

Oder man erhitzt Schwefelbarium und Alkalinitrat auf Dunkelrotglut, laugt das Nitrit mit Wasser aus



und reduziert das Bariumsulfat in bekannter Weise wieder zu Schwefelbarium. (Le Roy, *Compt. rend.* 108, 1251.)

Oder man schmilzt 50 Tl. Natriumnitrat und 12 Tl. festes, 70% Na_2O enthaltendes Ätznatron, setzt unter beständigem Rühren in kleinen Mengen zusammen 3,5 Tl. Schwefel zu, verrührt die ruhig fließende Schmelze weiter noch mit 12 Tl. Ätznatron und 3,5 Tl. Schwefel, heizt dann stärker und läßt die schließlich dünnflüssige klare Schmelze erkalten, wenn ihr Prozentgehalt an Nitrit nicht mehr zunimmt. (D. R. P. 89 441.)

Man kann die Schmelze von je 500 Tl. Natronsalpeter und Ätznatron auch durch Zusatz von 225 Tl. Gußeisenpulver in 5–6 Stunden zur Umsetzung bringen und braucht dann nur das Nitrit mit Wasser auszulaugen und vom Eisenoxyd zu filtrieren. (D. R. P. 94 407.)

Zur Herstellung von Natriumnitrit reduziert man ein geschmolzenes Gemenge von 34 Tl. Salpeter und 8 Tl. Ätznatron durch Eintragen von gemahlener Zinkblende, von der für

100 Tl. Salpeter 38 Tl. nötig sind, laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, filtriert vom Zinkoxyd und trennt im Filtrat das Nitrit vom auskrystallisierenden Glaubersalz. Das erhaltene Zinkoxyd ist nahezu schwefelfrei und kann direkt verhüttet werden. (D. R. P. 100 430.)

Um beim Eintragen von Bleisulfid in geschmolzenen Natronsalpeter zwecks Herstellung von Nitrit die als Folge der heftigen Reaktion auftretenden Verluste an salpetriger Säure zu vermeiden

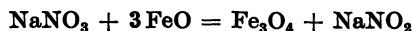


setzt man zur Verdünnung für 600 Tl. Salpeter 30 Tl. Kalkpulver zu, trägt nunmehr eine Mischung von 400 Tl. Bleiglanz und 80 Tl. Kalk bei etwa 400° ein, rührt 15 Minuten, laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, filtriert vom Gips und Bleioxyd und dampft ein. (D. R. P. 59 228.)

Über die Ursache des Durchschmelzens eines Kessels bei der Darstellung von Nitrit aus Nitrat durch geschmolzenes Blei und die Vermeidung dieser Gefahr durch Anwendung eines Rührwerkes, das die Ansammlung des geschmolzenen Bleies auf dem Kesselboden verhindert, siehe die Angaben von A. Lottemoser in Chem.-Ztg. 1921, 581.

Zur Herstellung von Alkalinitrit rührt man 2,25 Tl. Pyritpulver in eine konzentrierte wässrige Lösung von 10 Tl. Salpeter und 11,5 Tl. 90proz. Ätzalkali ein, dampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und erhält so, da sich Schwefel und Eisen des Pyrits auf Kosten eines Teils des Sauerstoffs der Salpetersäure, die selbst zu salpetriger Säure reduziert wird, oxydieren, unter mäßigem Aufschäumen ein Gemenge von salpetrigsauren und schwefelsauren Alkalien, das man im Wasser löst, vom Eisenoxyd filtriert und durch Krystallisation trennt. (D. R. P. 95 885.)

Auch durch hohes Erhitzen von 18,5 Tl. Natronsalpeter und 25 Tl. Eisenoxydul erhält man gemäß der Gleichung



Alkalinitrit. (D. R. P. 97 718.)

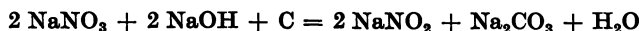
Oder man trägt Calciumcarbidpulver in geschmolzenen Kalisalpeter ein und trennt das nach der Gleichung:



erhaltene, geschmolzene Nitrit vom unverbrauchten Carbid und vom gebildeten Calciumcarbonat ab. (D. R. P. 86 254.)

Zur Herstellung von Alkalinitriten verschmilzt man Alkalinitrat mit natürlichem Graphit und mit gebranntem oder gelöschtem Kalk. Der Graphit mildert die Reaktion und gestattet ihre Ausführung bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei Dunkelrotglut. Wenn die Masse gelb wird, laugt man sie kalt aus und dampft die Lösung zur Trockne. Der Rückstand ist mit neuen Mengen Kalk direkt wieder verwendbar. (D. R. P. 160 671.)

Oder man trägt in ein geschmolzenes Gemenge von 300 Tl. Salpeter und 120 Tl. 90proz. Ätznatron allmählich Stücke eines erkalteten geschmolzenen Gemisches von 31 Tl. Koks und 120 Tl. Ätznatron ein, erhitzt die mäßig schäumende Masse 3–4 Stunden und erhält auch so nach der Gleichung:



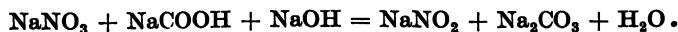
neben Soda und Ätznatron das leicht rein abscheidbare Nitrit. (D. R. P. 98 352.)

Zur Herstellung von Natriumnitrit löst man Ätzkalk in der Hitze mit der wässrigen Lösung der gleichen Menge käuflichen Natronsalpeters, erhitzt das Produkt in einem Retortenofen und leitet einen kräftigen Strom kohlenoxydhaltiger Regeneratorgase durch die Masse. Man laugt dann mit heißem Wasser aus und dampft die vom unlöslichen Calciumcarbonat filtrierte Nitritlösung ein. (D. R. P. 97 018.)

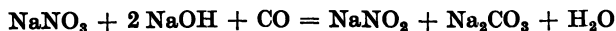
126. Nitritgewinnung, Nitratreduktion mit anderen Mitteln.

Zur elektrolytischen Darstellung von Nitrit aus Nitrat reduziert man Natriumnitrat in alkalischer Lösung mittels des elektrischen Stromes. Es hat sich nun gezeigt, daß schwammiges Kupfer, besser noch schwammförmiges Silber, ein sehr vorteilhaftes Kathodenmaterial für die Nitritbildung darstellt, während an glatten Metallen leicht weitere Reduktion zu Ammoniak stattfindet. Zur Erzeugung des Silberschwammes auf elektrolytischem Wege dienen alkalische Nitratlösungen, denen man ammoniakalische Silbernitratlösung zusetzt. (Vgl. Bd. I [390].) Man elektrolysiert in der Kälte, da Wärme der Nitritausbeute ungünstig ist. Gold eignet sich weder in glattem noch in schwammigem Zustande für vorliegenden Zweck. (E. Müller und F. Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, 509.)

Durch Erhitzen von Nitraten mit Formiaten erhält man in Gegenwart einer freien Base schon bei niedriger Temperatur in glatter Reaktion ein Gemenge von Natriumcarbonat und Nitrit, das sich durch Kaustifizieren der Lösung (zwecks Entfernung der Soda) trennen läßt



Nach dem Zusatzpatent kann man statt des Formiates auch dessen Bausteine, Kohlenoxyd und Base verwenden.



schmilzt also z. B. Ätznatron und Salpeter zusammen und erhitzt das erkaltete gepulverte Gemisch in einer Kohlenoxydatmosphäre (s. o.) bis höchstens zum Schmelzpunkt des Gemenges. Schmilzt man dann das mit Kohlenoxyd gesättigte Produkt, so wird das vorhandene Nitrat durch das eben gebildete Formiat in Nitrit übergeführt. Zweckmäßig setzt man der ersten Schmelze zur Verhinderung des Schmelzens der Masse etwas Ätzkalk zu. (D. R. P. 88 546 und 88 909.)

Zur Herstellung von Nitriten erhitzt man Nitrate und Formiate ohne weiteren Zusatz im Vacuum. (D. R. P. 208 751.)

Zur Herstellung von Nitrit leitet man ein Gemisch von Ammoniak mit überschüssigem Sauerstoff über 600—750° heißes Eisen- oder Kupferoxyd und neutralisiert das gebildete Gas mit alkalischen Absorptionsmitteln, bzw. setzt nach einem anderen Verfahren Salpeter mit Zink bei Gegenwart eines erheblichen Ammoniaküberschusses um. (D. R. P. 168 272 und 168 450.)

Zur Herstellung von Nitriten aus Nitraten reduziert man diese in kochender Lösung mit kathodisch entwickeltem naszierendem Wasserstoff oder nach dem zweiten Verfahren mit feinverteiltem elektrolytisch gewonnenem Kupfer bei Gegenwart von Ätzkali. (D. R. P. 174 787 und 175 096.)

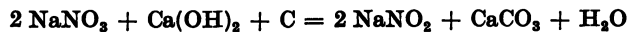
Zur Gewinnung von Nitriten leitet man möglichst luftfreie schweflige Säure über ein bis fast zur Sinterung erhitztes Gemenge von Nitrat und Alkali- oder Erdalkalihydrat, das man erhält, wenn man z. B. 160 Tl. Ätzkalk mit einer konzentriert wässrigen Lösung von 200 Tl. Natronsalpeter ablöscht. Man erhält so nach der Gleichung:



besonders bei einem Überschuß der Base nahezu theoretische Ausbeute an Nitrit, das in üblicher Weise mit Wasser ausgelaugt und weiterverarbeitet wird. (D. R. P. 117 289.)

Ein Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten durch Reduktion von Salpeter mit Sulfid ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf Salpeter bei Gegenwart von Alkali überschüssiges wasserfreies Sulfid unter stetem Rühren bei Temperaturen zwischen 320° und 420° einwirken läßt, und das gebildete Nitrit durch Laugung und Krystallisation gewinnt. (D. R. P. 188 029.)

Zur Herstellung von Natriumnitrit reduziert man Chilesalpeter in Gegenwart von Kalk mit Sägemehl und erhält nach der Gleichung



Calciumcarbonat, die Verunreinigungen als Niederschlag und eine Nitritlösung, die nach dem Eindampfen auf 65° B_e zur Krystallisation stehengelassen wird. (D. R. P. 218 208.)

127. Alkalinitrate.

Die Gewinnung von Kalisalpeter neben Ammoniumsulfat aus Kalirohsalzen beschreibt H. Hampel in Chem. Zeitschr. 48, 617.

Zur Überführung der Nitrite der alkalischen Erden in Nitrate erhitzt man jene in Form der bei der Absorption von stickstoffhaltigen Gasen mit Alkalien erhaltenen Gemenge, bei höherer Temperatur bei Gegenwart von Luft mit höheren Stickstoffoxyden. (D. R. P. 212 868.)

Die Überführung von Nitriten in Nitrate mittels Salpetersäure ist in D. R. P. 220 589, 228 026 und 228 556 beschrieben.

Vgl. das Verfahren des D. R. P. 246 615 zur direkten Gewinnung von trockenen Stickstoff-Sauerstoffsalzen bei dem die Stickstoffoxyde in Gegenwart von Sauerstoff an der Luft bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit mit Salzen der Halogen-Wasserstoffsäuren in Berührung gebracht werden.

Nach A. P. 1 368 019 soll man Nitrate dadurch in befriedigender Weise erzeugen können, daß man Stickstoff und Sauerstoff zusammen mit Wasser in geringer Menge der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens aussetzt.

Zur gleichzeitigen Herstellung von Kaliumnitrat und Natriumnitrit bringt man Stickstoffoxyde mit Lösungen aus Gemengen von durch verdünnte salpetrige Säure und Salpetersäure zersetzbaren Natrium- und Kaliumverbindungen in solchen Mengenverhältnissen zusammen, daß sich Nitrit und Nitrat bilden, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit gesondert abgetrennt werden können. (D. R. P. 218 570.)

Zur Trennung von Kalium- und Natriumnitrat kühlt man die das erstere Salz zu 20% enthaltenden Mutterlaugen auf 34° ab und filtriert das auskrystallisierte Kaliumnitrat. (A. P. 1 366 806.)

Zur Gewinnung von Kaliumnitrat aus Kalium und Stickstoff enthaltenden Mischsalzen löst man z. B. 300 Tl. 98proz. Chlorkalium und 320 Tl. Ammoniumnitrat in 600 Tl. siedendem Wasser, kühlt auf 1° ab und erhält durch bloßes Abschleudern unmittelbar 240 Tl. fremdsalzfreies Kaliumnitrat. Aus den Mutterlaugen kann man durch fraktionierte Krystallisation verschiedene Mischsalze oder auch als Summenprodukt ein wertvolles Düngemittel erhalten. (D. R. P. 806 884.) Nach dem Zusatzpatent vermeidet man den Überschuß an Kaliumchlorid, verarbeitet also z. B. 204 Tl. 98,5proz. Ammoniumnitrat, 206 Tl. 25,7proz. Kaliumchlorid und 425 Tl. Wasser, kühlt auf +2° ab und erhält so 165 Tl. 99proz. Kaliumnitrat. Aus der ersten Filterlauge erhält man ein gut streufähiges Düngemischsalz, bestehend aus 36% Kalisalpeter, 54,8% Salmiak,

8,7% Kaliumchlorid und 1,1% Kochsalz. (D. R. P. 310 601.) Nach dem weiteren Zusatzpatent engt man die vom Kalisalpeter möglichst befreite Lauge etwas ein, kühlt mäßig ab, filtriert und setzt nun nach jeweiliger Ausscheidung des Salpeters und Salmiaks stets geringe neue Mengen Kaliumchlorid, Ammoniumnitrat und Wasser zu, um weiter Salpeter und Salmiak abzuschneiden. (D. R. P. 307 112.)

Verfahren zur Herstellung von Alkalinitraten aus Salpetersäure-Wassergemischen und Alkalisulfat sind dadurch gekennzeichnet, daß die Reagentien unter Erwärmung in solchen Mengen Verwendung finden, daß Bisulfat entsteht, worauf man abkühlt und die abgeschiedenen Alkalinitrate von der wässrigen Nitrat-, Sulfat-, Bisulfatlösung trennt. Man erhält so, bzw. nach den Angaben der Zusatzpatente in einer einzigen Operation etwa 50% der gesamten Salpetersäure als festes Alkalinitrat, so z. B., wenn man Gemische verschiedener Alkalisulfate evtl. im Verein mit Hydraten verwendet, unter höherem oder niederem Druck arbeitet, um die Verdampfung ohne Verlust an Salpetersäure durchzuführen, bzw. den Prozeß in zwei Arbeitsstufen erfolgen läßt, in deren einer aus Salpetersäure, Wasser und Alkalisulfaten Alkalinitrat und Alkalibisulfat gewonnen wird, während man letzteres in der zweiten Arbeitsstufe dadurch, daß man es auf Alkalichloride zur Einwirkung bringt, zur Herstellung von Salzsäure und neuem Alkalisulfat verwendet. Man kann auch Alkali-Magnesiumsulfate oder Gemenge von Alkalisulfaten mit Magnesiumsulfaten verwenden, so daß sich eine Isolierung der Alkalisulfate erübrigt, und schließlich ist es möglich, durch Destillation und Kondensation Mutterlauge und Waschwässer, die nach dem Verfahren des Hauptpatentes entstehen, von der freien Salpetersäure zu befreien, bzw. in der ersten Arbeitsstufe das Alkali des Alkalisulfates zum Teil mittels der wässrigen Salpetersäure als Nitrat zur Abscheidung zu bringen und in der zweiten Arbeitsstufe das saure Alkalisulfat der Mutterlauge durch Behandlung mit unzureichenden Wassermengen und gasförmigem Ammoniak auf fest abgeschiedenes Sulfat und weiter verwertbare Alkali-Ammoniumsulfatlösung aufzuarbeiten. In dem letzten Zusatzpatent D. R. P. 299 007 ist die Rückgewinnung (Abdestillierung) der Salpetersäure beschrieben. (D. R. P. 299 001—007 und 305 062.) Nach einer weiteren Abänderung des Verfahrens bringt man die bei den Hauptverfahren sich ergebenden flüssigen Phasen (Mutterlauge, Waschlösungen, Destillationsrückstände oder deren Gemische) auf tertiäre Phosphorite zur Einwirkung um sie aufzuschließen. (D. R. P. 301 703.) — Vgl. [60].

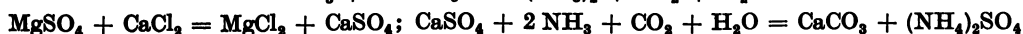
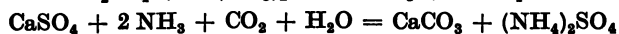
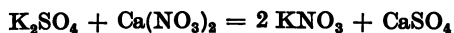
Zur Herstellung von Alkalisalzen, namentlich von Salpeter oder auch Soda, leitet man Kohlenensäure in eine Lösung von Alkalicyanamid und dampft im Vakuum ein oder setzt das Alkalicyanamid unterhalb 60° mit soviel Salpetersäure um, daß die Mischung höchstens 4—8% Säure enthält. Das in ersterem Falle auf der starken Lauge schwimmende Dicyandiamid wird abgeschöpft, die in letzterem Falle erfolgende Harnstoffbildung dadurch vermieden, daß man auch die Lösung des Alkalicyanamids mit Salpetersäure neutralisiert und die Lauge zur Umwandlung des Cyanamids in Dicyandiamid einige Stunden auf 60—80° erwärmt. Der Salpeter kann durch Krystallisation gewonnen werden, sonst erzeugt man auch durch einfaches Eindampfen der Lauge einen hochwertigen Dünger. (D. R. P. 311 596.)

Zur Gewinnung von Kaliumnitrat setzt man Kalkstickstoff mit Kalisalzen wie Kaliumsulfat um, treibt das Ammoniak ab und setzt die Salpetersäure, die durch Oxydation des Ammoniaks gewonnen wird, mit der Lösung von kohlenauerem und Ätzalkali zu Kaliumnitrat um. Der gleichzeitig entstandene Gips kann mit dem Ammoniak zu Ammonsulfat umgesetzt oder auf Schwefelsäure verarbeitet werden, die ebenfalls zur Ammonsulfatgewinnung herangezogen wird. (D. R. P. 310 661.)

Zur Umwandlung von Kalkstickstoff in Kalisalpeter verrührt man ersteren zusammen mit Kaliumsulfat, Wasser und Salpetersäure bei 25—35°, filtriert und arbeitet die Lauge wie üblich auf Kaliumnitrat um, wenn man es nicht vorzieht aus der alkalischen Salpeterlauge Pottasche und Salpeter durch Eindampfen und Krystallisierenlassen zu gewinnen. (D. R. P. 332 002.)

Zur Herstellung von Alkali- oder Magnesiumsalpeter aus den entsprechenden Sulfaten unter Gewinnung von Ammonsulfat als Nebenprodukt setzt man zwecks Ausfällung des Ausgangsmaterials Calciumnitrat zu, filtriert vom Niederschlag, setzt diesen mit Ammoniak und Kohlensäure in Ammonsulfat und Calciumcarbonat um und behandelt letzteres nach der Filtration zwecks Wiederherstellung des Kalksalpeters und der Kohlensäure mit Salpetersäure. (D. R. P. 321 030.) Nach dem Zusatzpatent setzt man sulfathaltige Kali- und Magnesiumsalze mit Calciumnitrat bzw. erstere, um Kalisalpeter zu erhalten, mit einer konzentrierten Lösung von Magnesiumnitrat um. (D. R. P. 335 819.) Nach dem weiteren Zusatzpatent verwertet man auch das im Aschenrückstand enthaltene Calciumsulfat in der dort näher beschriebenen Weise. (D. R. P. 337 254.)

Zwei Verfahren der Gewinnung von Kalisalpeter und Ammoniumsulfat aus Kalisalzsalzen unter Bindung des Ammoniaks im Sinne der Gleichungen:



beschreibt H. Hampel in Chem. Zeitschr. Chem.-Ztg. 43, 617.

Zur Reinigung des Natriumnitrates vom Chlorid und Sulfat erhitzt man die Lösung unter Überdruck auf 90–95°, zieht die Flüssigkeit von auskrystallisiertem Sulfat und Chlorid ab und konzentriert sie bis 1 l etwa 80 g Kochsalz enthält. Man kühlt dann ab und läßt im Drehkühler auskrystallisieren. (E. P. 153 649/1919.)

128. Ammoniumnitrat aus Ammonsulfat und Nitraten.

Deutschl. Ammonnitrat $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 27 109; A.: 832 dz.

Zur Gewinnung von Ammoniumnitrat kocht man 132 Tl. Ammoniumsulfat, 170 Tl. Natriumnitrat und 900 Tl. Alkohol unter Rückflußkühlung 8–10 Stunden. (D. R. P. 48 705.)

Zur Herstellung von Ammoniumnitrat erhitzt man eine Schmelze äquivalenter Mengen Ammoniumsulfat und Alkalinitrat 1 Stunde auf 160–200° und gießt das flüssige Nitrat von dem in fester Form am Boden abgeschiedenen Alkalisulfat ab. (D. R. P. 53 364.)

Oder man läßt die Lösung äquivalenter Mengen von Natronsalpeter und schwefelsaurem Ammon in der Kälte auskrystallisieren, wobei nur Glaubersalz ausfällt und eine natriumsulfathaltige Ammoniumnitratlösung zurückbleibt. Durch Zusatz von etwas Salpetersäure setzt man das Sulfat zu Nitrat und freier Schwefelsäure um und erhält dann beim Abkühlen in einer schwefelsäurehaltigen Lauge Krystalle von Ammoniumnitrat. (D. R. P. 69 148.)

Zur Gewinnung von Ammoniumnitrat erhitzt man einen Salpeter mit Ammonsulfat und Wasser, trockenet unter ständigem Rühren bis zur pulverartigen Konsistenz und behandelt das abgekühlte Pulver mit Ammoniak, das nur das Ammoniumnitrat löst, während die Sulfate ungelöst bleiben. (D. R. P. 92 172.)

Oder man mischt etwa 17 Tl. Natriumnitrat und 13 Tl. Ammoniumsulfat mit geringem Überschuß eines der Salze und erhitzt das Salzgemenge in einer Retorte bei Temperaturen nicht über 230°, so daß das Ammoniumnitrat überdestilliert, während das nichtflüchtige Glaubersalz in der Retorte zurückbleibt. Man arbeitet im Vakuum von möglichst großer Höhe. (D. R. P. 96 689.)

Zur Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitratgemisches setzt man Natriumnitrat und Ammoniumsulfat doppelt um, beseitigt die Hauptmenge des Natriumsulfates, entfernt die Schwefelsäure mit Bariumchlorid und dampft die Mutterlauge zur Krystallisation ein. Man erhält so ein sehr reines Salzgemisch, das direkt zur Sprengstoff-Fabrikation dienen kann. (D. R. P. 127 187.) — Vgl. [259 ff.].

Ein Verfahren zur Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammoniumsulfat besteht darin, daß man auf 1 Mol. (132 Tl.) des letzteren einen 190 oder mehr Teile betragenden molekularen Überschuß an Natriumnitrat verwendet, zum Zwecke, die bei der Anwendung von nur molekularen Mengen bedingte Bildung von Ammoniumdoppelsalzen einzuschränken oder zu verhindern und damit die Ausbeute an Ammoniumnitrat zu erhöhen. (D. R. P. 149 026.)

Zur Herstellung von Ammoniumnitrat trennt man aus der heißen Umsetzungsflüssigkeit von Natriumnitrat mit Ammoniumsulfat zuerst das feste Natriumsulfat ab, kühlt die Lösung bis zur Ausscheidung des Ammoniumnatriumsulfates und kühlt dann weiter nach der Entfernung des Doppelsalzes schnell tiefer, um die Abscheidung des Nitrates zu vollenden. (D. R. P. 166 746.)

Bei der Fällung von Ammoniumsulfat mit Natriumnitrat im Überschuß in wässriger Lösung zwecks Gewinnung von Ammoniumnitrat dampft man die Lösung so weit ein, daß sie bei 50° und mehr mit Natriumnitrat gesättigt ist, kühlt bis nahe zum Beginn der Ammoniumnitrat-ausscheidung ab und fällt nach Entfernung der Natriumsalze durch Verdünnung und Abkühlung auf Zimmertemperatur reines Ammoniumnitrat aus, während die in der Mutterlauge verbliebenen Natriumsalze gelöst bleiben. (D. R. P. 184 144.)

Vgl. die Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat durch Umsetzung beider Salze in heißer wäßriger Lösung. (D. R. P. 256 335 und 259 995.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und Alkalinitrat oder Gemischen, die neben letzterem noch andere Alkali- oder Ammoniumsalze enthalten, ist durch die Verwendung von so viel Ammoniumsulfat gekennzeichnet, daß mindestens ein Molekül des Salzes mit einem Molekül Alkalinitrat zur Reaktion gebracht wird, worauf man das Reaktionsprodukt einer Trennungsopeation unterwirft. (D. R. P. 294 991.)

Auch durch Umsetzen von Bariumnitrat und Ammoniumsulfat kann man Ammoniumnitrat herstellen. Man glüht zu dem Zweck Schwerspat zuerst mit Kohle und Harzöl, laugt die Masse mit Wasser aus, behandelt die Lösung von Schwefelbariumverbindungen mit Salpeter, kocht einige Minuten und erhält beim Abkühlen salpetersauren Baryt, den man auskrystallisieren läßt und mit salpetersäurehaltigem Wasser wäscht. Zur glatteren Umsetzung und um möglichst reine Produkte zu erhalten, kocht man die Rohlauge zwecks Umwandlung des einfachen Bariumsulfurets in barythydratfreies Bariumpolysulfuret mit Schwefelpulver. Nach der Umsetzung mit Ammonsulfat resultiert dann als Nebenprodukt Bariumsulfat, das in den Betrieb zurückgeht. (D. R. P. 48 278.)

Zur Darstellung von reinem Ammonsalpeter behandelt man auskrystallisierende Ammoniumsulfatlauge mit überschüssigem, stets magnesiahaltigem Calciumnitrat und führt die Ab-

scheidung der Magnesiumsalze aus der Mutterlauge als Magnesiumammoniumsulfat in getrennter Operation durch einen Überschuß von Ammoniumsulfat herbei. (D. R. P. 231 394.)

Zur Herstellung von Ammoniumnitrat erhitzt man Calciumnitrat mit überschüssigem Ammoniumsulfat mit oder ohne Zusatz von Wasser, evtl. unter Druck bis zur Wasserausreibung und Schmelzung und laugt das Ammoniumnitrat mit Alkohol aus. Das erhaltene Produkt ist frei von Verunreinigungen, hat einen Gehalt von 99,9% und eignet sich deshalb besonders für die Sprengstoffindustrie. (D. R. P. 254 935.)

Zur Herstellung von glührückstandfreiem Ammonsalpeter befreit man den gelösten Kalksalpeter (Norgesalpeter) durch Zusatz von Calciumhydroxyd von der Magnesia und setzt die neutralisierte Lauge in möglichst äquimolekularen Verhältnissen mit Ammonsulfat um. Die so erhaltene Ammoniumnitratlauge wird dann mit Ammoniumcarbonat bei höchstens 75° von Magnesia befreit, worauf man die Lauge neutralisiert. Es resultiert fast chemisch reinen Ammonsalpeter von stets gleichbleibender Beschaffenheit. (D. R. P. Anm. P. 30 765, Kl. 12 k.)

Nach D. R. P. 342 001 leitet man zur Gewinnung von Ammoniumnitrat in eine gesättigte Ammoniumnitratlösung Salpetersäuredämpfe oder Salpetersäure liefernde Stickoxydgemenge und neutralisiert dann die saure Lösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak. Einige Abänderungen sind in der Schrift beschrieben.

129. Ammoniumnitrat auf anderem Wege. — Trocken, körniges Ammonnitrat.

Zur elektrolytischen Herstellung von Ammoniumnitrat aus wasserhaltiger Salpetersäure elektrolysiert man diese mit weniger als 30% HNO₃-Gehalt bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Aluminiumkathode und einer Lösung von Untersalpetersäure in verdünnter Salpetersäure als saure Anodenflüssigkeit. (D. R. P. 233 895.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat ist dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniak und Kohlendioxyd oder Ammoniumbicarbonat auf gesättigte Lösungen von Natriumnitrat einwirken läßt, und die Lösung einer Temperatur unter 0° aussetzt, so daß das leichtlösliche Ammoniumnitrat auskrystallisiert, während das schwerlösliche Natriumnitrat in Lösung bleibt. (D. R. P. 97 400.)

Zur Herstellung von Ammoniumnitrat setzt man Natriumnitrat mit Ammoniumbicarbonat oder dessen Komponenten in wäßriger Lösung um, und entfernt das gefällte Natriumbicarbonat aus der Mutterlauge. Es gelangen solche Mengen beider Salze zur Anwendung, daß nach Beendigung der Reaktion neben der Fällung von Natriumbicarbonat eine gesättigte Lösung von Natrium- und Ammoniumbicarbonat und Ammoniumnitrat entsteht, aus der das gefällte Natriumsalz entfernt wird, während man im Filtrat den größten Teil der Bicarbonate beseitigt, dann abkühlt, das ausgefallene Ammoniumnitrat abschleudert, mit einer ganz oder teilweise mit Ammoniumnitrat gesättigten Lösung wäscht und trocknet. Über eine Abänderung des Verfahrens und die nähere Begründung der Reaktion, die bei etwa 35° verläuft und sehr reines Ammoniumnitrat in guter Ausbeute liefert, siehe die Schrift. (D. R. P. 271 518.)

Zur Gewinnung von Ammoniumnitrat neutralisiert man Ammoniumcarbonat oder -carbinat mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen. Im Falle der Anwendung von Ammoniumcarbonat dient die abgespaltene Kohlensäure zur Gewinnung neuer Carbonatmengen. (D. R. P. 358 123.)

Zur Herstellung von reinem Ammoniumnitrat absorbiert man entteertes Leuchtgas unentwässert und ungekühlt in Calciumnitratlösung, trennt vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat und arbeitet die Lösung nach vorherigem Ansäuern und Erhitzen wie üblich weiter auf. (D. R. P. 254 936.)

Zur Herstellung von Ammoniumverbindungen unterwirft man das Gemisch von Wasserdampf und Luft der Einwirkung eines Flammenbogens, wobei sich der Wasserdampf zersetzt, der freiwerdende Wasserstoff und Sauerstoff mit dem Stickstoff unter Bildung von Ammoniak, salpetriger und Salpetersäure reagiert und diese sich untereinander zu Ammoniumnitrat und -nitrit vereinigen. Der zu der Umsetzung nötige Apparat ist in der Patentschrift beschrieben. (A. P. 1 062 805.)

Zur Gewinnung von festem Ammoniumnitrat oxydiert man Stickoxydgase mit überschüssigem Luftsauerstoff und bringt sie dann mit etwa 33% der berechneten Menge Ammoniak bei Gegenwart von Wasser zusammen. (D. R. P. 326 930.)

Ein Verfahren zur Gewinnung reinsten Ammoniumnitrates für die Sprengstoffindustrie aus verdünnten nitrosen Gasen unter Wiedergewinnung des Absorptionsmittels (Soda oder Bicarbonat) ist dadurch gekennzeichnet, daß das bei der Absorption erhaltene Nitrit- oder Nitrit-Nitratgemisch nach seiner Überführung in Nitrat mit Salmiak in Ammoniumnitrat und Kochsalz umgesetzt wird, worauf man letzteres unter Kochen ausscheidet, die Lösung zur Krystallisation bringt, das Kochsalz mit Ammoniak und Kohlensäure wieder in Salmiak und Soda bzw. Bicarbonat überführt und diese Stoffe in den Kreisprozeß zurückführt. (D. R. P. 302 034.)

Zur Herstellung von Ammoniumnitrat wird der chemische Vereinigungsprozeß von Ammoniak und Sauerstoff unter der Wirkung eines Katalysators so geleitet, daß das erhaltene Stickoxydgemenge nicht mehr als 20% freies Ammoniak enthält. Man gewinnt aus diesem Gemenge eine Lösung von Salpetersäure und Ammoniumnitrat; erstere wird durch Zusatz von freiem Ammoniak ebenfalls in Ammoniumnitrat übergeführt. (A. P. 1 217 247.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Ammonnitrat durch Einwirkung von Ammoniakgas auf mit gesättigter Ammoniumnitratlösung verdünnte Salpetersäure in besonderer Vorrichtung ist in **D. R. P. 299 602** beschrieben.

Zur Gewinnung von festem Ammoniumnitrat aus seinem Dampf, den man z. B. aus Ammoniak und Salpetersäure erzeugt, leitet man ihn über konzentrierte Schwefelsäure und kann das so von Wasser befreite Produkt in trockener Form auf geeigneten Oberflächen niederschlagen. (**D. R. P. 325 074.**)

Ein nicht explosives, für Düngezwecke geeignetes Ammoniumnitrat erhält man durch Vermischung des Salzes mit 40–50% des Kalkrückstandes, den man bei der Umsetzung von Gips mit Ammoniak und Kohlensäure (siehe **D. R. P. 336 767**) erhält. (**D. R. P. 336 876.**)

Zur Beseitigung der Hygroskopizität des Ammoniumnitrates oder anderer Nitrate (auch der Glykolsäure usw.), setzt man den Salzlösungen vor der Krystallisation eine genügende Menge Gelatine, Eiweiß, Casein oder Dextrin zu und bewirkt so die Bildung eines kolloidalen Überzuges auf den Krystallen. Die Salze werden so für Zwecke der Sprengstoff- oder Düngemittelindustrie wertvoller und überdies für Spezialzwecke geeignet, so z. B. zur Herstellung eines Ersatzstoffes für den immer seltener werdenden isländischen Doppelspat aus Natriumnitrat, das die gleiche Doppelbrechung wie jener Kalkspat zeigt. (**D. R. P. 304 087.**)

Zur Überführung von Ammoniumnitrat in körnige Form trocknet man das etwa 10% enthaltende Rohprodukt im Gemenge mit Zusatzstoffen, die wie Kolloide von Art des Eisenhydroxydes in Form von Sumpfeisenstein oder wie Kieselgur, Gips, Kalisalze oder Ammoniumsalze bei Temperaturen nicht über 130° bei gleichzeitiger Bewegung der Masse mit dem NH_4NO_3 zähflüssige Mischungen geben; dem feuchtigkeitsarmen Gemisch wird evtl. noch Wasser zugesetzt. (**D. R. P. 304 912.**)

Zur Gewinnung von festem Ammoniumnitrat aus Dämpfen oder Nebeln von Ammoniumnitrat entwässert man sie zweckmäßig mit konzentrierter Schwefelsäure, die nur sehr geringe Mengen der Substanz zurückhält. (**D. R. P. 325 074.**)

130. Erdalkali-(Magnesium-)nitrate.

Deutschl. Kalksalpeter (Kalkstickstoff) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 310 377; A.: 224 402 dz.

Das wichtigste Erdalkalintrat ist der im Großbetriebe anschließend an die Luftverbrennung [123] gewonnene Kalksalpeter (Norgesalpeter).

Zur Herstellung eines streubaren Stickstoff-Düngemittels, das den Chilesalpeter im Gehalte an gebundenem Stickstoff übertrifft, leitet man nitrose Gase zwecks rascher Absorption, so daß nur wenig NO_2 entsteht, in Kalkmilch ein, filtriert die gewonnene nur 15% des Stickstoffs in Form von Nitrat enthaltende Calciumnitritnitratlösung vom suspendierten Kalk und dampft die Lösung ein. (**D. R. P. 229 163.**)

Ein zur Absorption nitroser Gase bei 300–400° besonders geeigneter Kalk wird durch Brennen von kohlensauren Kalk mittels heißer Gase bei der niederen Temperatur von 700–750° hergestellt, wobei man die überschüssige Hitze der 800° heißen nitrosen Gase selbst verwendet. Man vermag so in nicht zu langer Brenndauer eine Absorptionsmasse herzustellen, die die nitrosen Gase viel rascher absorbiert als gewöhnlich gebrannter Kalk. (**D. R. P. 284 042.**)

Zur Überführung des Kalksalpeters in ein völlig lufttrockenes, stickstoffreiches Pulver ersetzt man die 4 Mol. Krystallwasser des Norgenitrats durch Harnstoff. Letzteren gewinnt man durch Erhitzen einer Mischung von Ammoniumcarbonat mit Ammoniumcarbaminat unter Druck auf 130–140° (*Zeitschr. f. flüss. Gase, 1919, 41.*) – Vgl. [152].

Ebenso wie der Kalkstickstoff [158] neigt auch der Kalksalpeter, der zwar an und für sich hygroskopisch ist, zur Staubbildung, die man schon während der Fabrikation dadurch zu vermeiden suchte, daß man die Calciumnitratschmelze in Tropfenform durch einen entgegenströmenden Kohlensäurestrom fallen ließ und dafür sorgte, daß die erstarrten Körner, z. B. auf einem beweglichen Boden, sofort entfernt wurden, wenn sie ihn erreichten. (**D. R. P. 287 307.**)

Die Hygroskopizität des Produktes bleibt jedoch erhalten und läßt sich auch durch Ölzusatz nicht herabsetzen. (**C. v. Seelhorst u. Simmermacher, Journ. f. Landw. 60, 377.**)

Nach **E. P. 180 180** sollen jedoch Kalk- und Natronsalpeter durch Zusatz von 5–15% eines Bicarbonates der Alkalien oder eines Carbonates von Erdalkalimetallen, Ammonium oder Magnesium völlig unhygroskopisch werden. Vgl. [162].

Zur Herstellung von Barium- und Strontiumnitrat bringt man die wässrige Lösung von Calciumnitrat mit den Carbonaten der Erdalkalimetalle (Witherit oder Strontianit) kochend unter Dampfdruck zur Wechselwirkung und dampft die vom Calciumcarbonat filtrierte Lauge ein. (**D. R. P. 198 861.**) Nach dem Zusatzpatent vollzieht man die Umsetzung von Bariumcarbonat mit Calciumnitrat zu Bariumnitrat in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. (**D. R. P. 249 489.**)

Zur Herstellung von Barium- oder Strontiumnitrat bringt man eine wässrige Lösung von Calciumnitrat in der Wärme bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit dem Oxalat oder dem Phosphat des Bariums bzw. des Strontiums zur Reaktion und erhält so das unlösliche Calciumsalz und die genannten Nitrate in leicht filtrierbarer Lösung. Das unlösliche Calciumoxalat wird mit Schwefelsäure zersetzt und so in seinen Bestandteilen wieder nutzbar gemacht. (D. R. P. 204 476.)

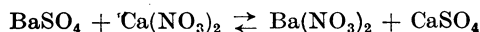
Zur Herstellung von Barytsalpeter, Bariumchlorid und anderen löslichen Barytsalzen setzt man hochkonzentrierte Bariumsulfhydratlösungen mit Alkali- oder Erdalkalinitraten bzw. -chloriden um. Zur Bereitung der Bariumsulfhydratlösung leitet man in die durch Glühen von Bariumsulfat und Kohle mit Wasser erhaltene Bariumhydroxyd-Bariumsulfhydrat Doppelverbindung bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff oder bis zur Abstumpfung des Alkalis Kohlensäure ein und konzentriert die erhaltene reine Sulfhydratlösung im Vakuum. (D. R. P. 154 498.) – Vgl. [128].

Oder man erhitzt die Sulfide der Erdalkalimetalle unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck mit Calciumnitrat, worauf man die Schmelze in Wasser löst und vom unlöslichen Schwefelcalcium filtriert. (D. R. P. 205 167.)

Zur Herstellung von Bariumnitrat verschmilzt man technisches sulfidhaltiges Bariumcarbonat mit Kalksalpeter solange Schwefelwasserstoff entweicht. Man erhält so, auch ohne unter erhöhtem Druck arbeiten zu müssen (vgl. D. R. P. 205 167), auch aus technischem, unreinem Rohmaterial reines Bariumnitrat. (D. R. P. 242 243.)

Zur Gewinnung von Barytsalpeter und Schwefelnatrium setzt man den durch Umsetzung einer Lösung von Schwefelbarium mit Natronsalpeter erhaltenen schwefelhaltigen Rohbarytsalpeter in wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge Kalksalpeter um. Es scheidet sich so Schwefelcalcium und Natronsalpeter aus, der zu einer reichlichen Ausfällung des dann schwefelfrei erhaltbaren Barytsalpeters beiträgt, während sein in der Mutterlauge verbleibender Rest mit neuen Mengen Rohschwefelbarium ebenfalls in Bariumnitrat und Schwefelnatrium übergeführt wird. (D. R. P. Anm. B. 64 090, Kl. 12 m.)

Zur Herstellung von Bariumnitrat verschmilzt man sein Sulfat mit überschüssigem Calciumnitrat, kühlt die Schmelze plötzlich ab und entzieht dem zerkleinerten Reaktionsprodukt mit Wasser das nach der umkehrbaren Reaktion



in guter Ausbeute (75% des Bariumsulfates) entstandene Nitrat. (D. R. P. 248 524.)

Zur Absorption von Stickoxyden leitet man sie evtl. im Gemenge mit Luft über erhitztes Magnesiumoxyd, -hydroxyd oder -carbonat und erhält so mit steigender Temperatur wachsende Ausbeuten an nitritfreiem Magnesiumnitrat. (D. R. P. 232 926.)

131. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen durch Ammoniakoxydation.

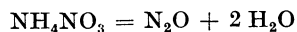
Donath, E. und A. Indra, Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Stuttgart 1913.

Über die elektrolytische Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure siehe auch die Angaben von Brochet und Boiteau in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1234.

Zur Ammoniakoxydation siehe auch die Ausführungen von J. Baumann, Chem.-Ztg. 1920, 145.

Schon im Jahre 1839 beobachtete Kuhlmann die Bildung roter Stickoxyddämpfe beim Überleiten von Luft und Ammoniakgas über erhitzten Platinschwamm, doch dauerte es dann mehr als 60 Jahre, bis das Verfahren zur technischen Auswertung gelangte. Auch dann wurden die Ostwald gehörenden englischen Patente nicht ausgebeutet und erst der Krieg brachte den Ausbau der Methoden, nach denen heute der größte Teil des den Gas- und Kokswerten entstammenden Ammoniaks zur Gewinnung von Salpetersäure und Nitraten nutzbar gemacht wird. (Chem.-Ztg. Rep. 1923, 70.)

Zur Herstellung von Stickoxydul erhitzt man Ammoniumnitrat, das man in Lösung oder in fester Form ununterbrochen in ein Reaktionsgefäß bringt, in dem sich ein indifferentes Salzmisch befndet, bis auf oder über die Zersetzungstemperatur des Nitrates und erhält so, da der Zersetzungsprozess



stark exotherm verläuft, gleichmäßige Stickoxydulentwicklung und vermeidet stürmische Reaktion, die sonst leicht zu Explosionen führen kann. (D. R. P. 276 069.)

Bei der Oxydation von Ammoniak leitet man zuerst die Luft vor dem Vermischen mit Ammoniak über eine glühende Kontaktsubstanz oder setzt sie der Einwirkung elektrischer Entladungen aus, aktiviert sie also, so daß beim folgenden Überleiten des Ammoniak-Luftgemisches über einen Kontaktstoff z. B. erhitztes Platin auch ein Teil des Luftstickstoffes mit oxydiert und die Ausbeute dadurch erhöht wird. Oder man erhitzt die Luft vor dem Mischen mit Ammoniak auf die Reaktionstemperatur von etwa 400°, um zu vermeiden, daß unverändertes Ammoniak das in einem Quarzrohr befindliche Platinnetz passiert und sich zersetzt; zu gleicher Zeit erzielt man den Vorteil, eine erhöhte Luftgeschwindigkeit anwenden zu können. (D. R. P. Anm. K. 40 928 und 42 005, Kl. 12 I.)

Bei der katalytischen Oxydation von z. B. aus Kalkstickstoff gewonnenem Ammoniak mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt man das Ammoniakgas oder das Ammoniakluftgasgemenge mit kaustischen Alkalien oder alkalischen Erden vor, um zu vermeiden, daß sich das Kontaktplatin während des Prozesses mit einer staubartigen, weißlich grauen Schicht von Siliciumdioxid überzieht, die die weitere Reaktion behindert. Das Siliciumdioxid stammt aus dem Kalkstickstoff, der Calciumsilicid, Carbid und Calciumphosphid enthält. Bei der Abspaltung des Ammoniaks entwickelt sich dann neben dem Ammoniak auch Acetylen, Siliciumwasserstoff und Phosphorwasserstoff, die Kontaktgifte des Platins sind und von denen der Siliciumwasserstoff die Bildung jener Kieselsäureschicht und ebenso die fortschreitende Brüchigkeit des Platins bewirkt. (D. R. P. 289 562 und 276 720.)

Zur Gewinnung von Stickstoffoxyden und Ammoniak verbrennt man ein hochkonzentriertes Gemisch von Ammoniakgas und soviel Luft, daß nach der Oxydation und Abkühlung neben Stickstoffoxyden nur reiner Stickstoff verbleibt, der in bekannter Weise in Ammoniak übergeführt wird. Das Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß Luft mit 10–14½ Vol.-% Ammoniak in Gegenwart geeigneter Kontakte quantitativ zu Wasser und Stickoxyd verbrennt. (D. R. P. 286 751.) Nach dem Zusatzpatent mengt man dem Gemisch unter Innehaltung des Verhältnisses von Ammoniak und Verbrennungsluft Stickstoff bei, während man nach dem weiteren Zusatzpatent einen Teil der erforderlichen Luft durch Sauerstoff ersetzt. Man vermag so die absolute Ammoniakkonzentration um etwa 20% zu erniedrigen, ohne daß die Reaktion gestört wird, bzw. erhält die Stickstoffoxyde in noch höheren Konzentrationen als beim Verfahren des Hauptpatentes. (D. R. P. 289 562 und 289 563.)

Zur Erzeugung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen leitet man das ammoniakhaltige 400° heiße Gasgemisch durch ein Rohr aus kieseläurereichem Material in den mit Kontaktmasse versehenen, auf 500–550° geheizten Ofen, erhitzt, wenn diese Temperatur zur Reaktionsauflösung nicht genügen sollte, die Kontaktmasse lokal auf Rotglut und erhält so die Stickoxyde in stetigem Vorgang auch bei Verwendung von Unedelmetallkatalysatoren. (D. R. P. 303 331.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Kieselsäure durch eine Kontaktmasse, die aus Oxyden oder Carbonaten des Calciums, Magnesiums oder Aluminiums besteht. (D. R. P. 307 001.)

Ein Verfahren der Stickoxydbildung aus Ammoniak und Luft ist durch Zuführung von Wasserdampf zu dem Gasgemisch gekennzeichnet, wodurch die tägliche Mehrbelastung der Apparatur um 25% ermöglicht wird. (D. R. P. 299 643.)

Nach A. P. 1 400 912 soll man aus Ammoniak und naszierendem Ozon Salpetersäure erhalten können.

An Stelle von Ammoniakgas kann man bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure auch die beim Erhitzen von Ammoniumsulfat oder -bisulfat entstehenden Dämpfe mit Luft gemischt verwenden und sie bei höherer Temperatur über Katalysatoren leiten. (D. R. P. 307 052.)

Eine Vorrichtung zur gleichmäßigen Speisung des Katalysators mit einem stets gleich bleibenden Gemisch von Ammoniak und Luft in verschiedenen Verhältnissen bei den Verfahren zur Überführung von Ammoniak durch Oxydation mit Luft im Stickoxyde ist in D. R. P. 286 991 beschrieben.

Zur Vermeidung von Stickstoffverlusten bei der Verbrennung von Ammoniak behandelt man die Verbrennungsgase zwischen dem Verbrennungsapparat und der Absorption mit Schwefelsäure (D. R. P. 301 681).

Siehe auch die Einrichtung zur katalytischen Herstellung von Stickoxyden aus Ammoniak und Luft nach D. R. P. 298 951 und 301 352.

Durch eine besondere in D. R. P. 292 084 beschriebene Anordnung, in der man das Ammoniakluftgemisch zwingt, auf seinem Wege durch den Katalysator einen durch Druck erzeugten Widerstand zu überwinden, gelingt es, die Ausbeute an Stickoxyden (bezogen auf Ammoniak) auf 98% zu steigern. (D. R. P. 292 084.)

Zur Erhöhung der Ausbeute bei der Stickstoffverbrennung in einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme erzeugt man in der Reaktionsflamme feinverteilten leuchtenden Kohlenstoff durch Zusatz von z. B. 2% Kohlenwasserstoffen. (D. R. P. 324 264.)

Zur Oxydation von Ammoniak unterwirft man seine Mischung mit Luft oder Sauerstoff in besonderer Vorrichtung vor dem Eintritt des Gasgemenges in den Katalysatorraum der Kühlung, wodurch die Anwendung hochkonzentrierter Sauerstoff-Ammoniakgemische ermöglicht wird. (D. R. P. 303 822.)

Über Herstellung von Stickoxyden durch Oxydation von Ammoniak mittels Katalysatoren siehe auch D. R. P. 303 823, 303 824 und 304 269.

132. Weitere katalytische Ammoniakoxydationsverfahren.

Unter den verschiedenen bei der Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyden verwandten Kontaktsubstanzen gaben Platin bei 500° mit 96%, Eisenoxyd bei 670° mit 90% und Eisen-Wismutoxyd bei 600° mit 95% die besten Ausbeuten. Die Untersuchungsergebnisse, namentlich die Zustandsdiagramme der Gaszusammensetzungen für Temperaturen von 300–700°, finden sich von B. Neumann und H. Rose zusammengestellt in Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, 41, 45 u. 51.

Die günstigen Resultate bei Verwendung von Uran als Katalysator bei der Überführung von Ammoniak in Stickstoffoxyde oder Stickstoffsäuren dürften auf der Höhe des Molekulargewichtes des Urans oder auch vielleicht auf seinen radioaktiven Eigenschaften beruhen, jedenfalls wirken andere nahestehende Elemente, wenn auch schwächer, so doch in ähnlichem Sinne, und die Reaktion geht besonders mit Uran selbst schon bei 4—500° mit fast theoretischer Ausbeute vonstatten. (D. R. P. Anm. W. 84 472, Kl. 12 I.)

Oder man verwendet bei der Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak Thoroxyd allein oder im Gemenge mit den Oxyden anderer seltener Erden als Kontaktmasse. (D. R. P. 224 829.)

Bei Darstellung von Stickoxyden aus Ammoniak bedient man sich des Nickels, hochwertiger Nickellegierungen oder anderer Stoffe als Katalysatoren, die keine staubförmigen Teilchen an die zu vereinigenden staubfreien Gase oder Gasgemische abzugeben vermögen. (D. R. P. 280 499.)

Ein Katalysator zur Herstellung von Stickoxyden, bestehend aus Kobalt- und Aluminiumoxyden (100 Tl. Kobalt und 2,5—30 Tl. Aluminium), wird hergestellt durch Eindampfen der Metallnitratlösungen, Verbrennen des Rückstandes und Absieben der zerkleinerten Masse. Das im 20-Maschensieb Zurückbleibende gibt bei Anwendung eines 8,3 Vol.-% Ammoniak enthaltenden Luftgemisches etwa 95%, wenn der Katalysator bei niedrigerer Temperatur, etwa unter 650°, abgebrannt wurde, eine Ausbeute von 94% Stickoxyd. (E. P. 136 158/1919.)

Oder man verwendet als Katalysatoren die Oxyde von Metallen der Eisengruppe, die entweder aus Hydroxyden oder Salzen durch passende Formung oder durch Zerkleinerung aus dem Schmelzfluß erstarrter oxydischer Masse erhalten wurden und evtl. zur Vermeidung nachträglicher schädlicher Sinterung einer Vorbehandlung unterworfen werden. Mit diesen stückförmigen Katalysatoren läßt sich in regelmäßigem Prozeß bessere Ausbeute erzielen. (D. R. P. 284 815.)

Nach A. P. 1 420 201 oxydiert man Ammoniak im Gemisch mit Sauerstoff mittels eines aus poröser Tonerde (Alunit) gebildeten Katalysatorträgers, der mit Vanadiumoxyd imprägniert ist.

Nach Norw. P. 83 125 verbrennt man zur Darstellung von Stickoxyden Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart eines gleichzeitig Kobalt- und Aluminiumoxyd enthaltenden Katalysators.

Bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak mit Luft bzw. Sauerstoff setzt man den Eisen- bzw. Eisenoxydkatalysatoren Wismut oder seine Verbindungen zu und erzielt so bei etwa 700° eine Stickoxydausbeute von über 90%. (D. R. P. 283 824.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Wismut ganz oder zum Teil durch Blei oder Tellur bzw. deren Verbindungen. Man tränkt z. B. poröses körniges Eisenoxyd, Manganoxyd oder Ceroxyd mit 5—10proz. wässriger Bleinitratlösung oder mit der Lösung von 5% Ammonium- oder Natriumtellurit und erhitzt bis zur Zersetzung der Verbindungen. (D. R. P. 303 241.) Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man entweder das Eisen- oder das Wismutoxyd durch die Oxyde der seltenen Erdmetalle, also z. B. durch Mischungen von Eisenoxyd und seltenen Erden oder solche von seltenen Erden und Wismutoxyd. (D. R. P. 287 009.)

Zur Herstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus Ammoniak und Luft oder Sauerstoff leitet man das Gasgemisch über aluminiumsilikathaltige Stoffe, wie Eifeltraß oder künstliche Aluminiumsilikate, in denen das Aluminium durch ein oder mehrere Elemente, deren Oxyde in Alkali löslich sind, oder gleichzeitig oder auch nur das Alkali durch ein oder mehrere Schwermetalle ersetzt ist. Man stellt z. B. katalytisch wirksame Alkali-, Chromit-, Bor-, Wolfram- oder Vanadinsilikate her, deren Alkali man noch gegen Schwermetalle austauschen kann. Leitet man z. B. innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden Luft, die 2—5% Ammoniak enthält, über einen derartigen Katalysator wie Natrium-Chromitsilicat, das sich lufttrocken in einer Glasröhre befindet, und erhitzt diese auf Rotglut, so werden etwa 98% des Ammoniaks in Stickoxyde verwandelt, von denen rund 60% als freie Säure in Wasser oder Alkali absorbiert werden können. Diese Katalysatoren können auch zur quantitativen Oxydation von Chlorwasserstoff zu Chlor, Nickelbor-silikat ferner zur Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Luft dienen. (D. R. P. 293 981.)

Bei Anwendung von mit Bimsstein vermischem metallischen Silber, das durch Reduktion von trockenem, reinem Silberoxyd mit Wasserstoff bei 100°, mit Kohlenoxyd ohne Erwärmung gewonnen wird, als Katalysator kann man durch Überleiten von Ammoniak und Luft oder Sauerstoff bei hoher Temperatur mehr Stickoxyde, bei niedriger mehr Salpetersäure herstellen. (D. R. P. 300 651.)

Zur katalytischen Überführung von Ammoniak in Stickoxyd durch Luftoxydation verwendet man als Kontaksubstanz gekörntes, mit der wässrigen Lösung von Mangan- oder Bleinitrat getränktes und nachträglich erhitztes, gekörntes Kupferoxyd im Verhältnis von 5 Tl. des letzteren zu 1 Tl. des Salzgemenges. Man erhält so beim Überleiten eines 7proz. Ammoniak-Luftgemenges bei 750° Stickstoffausbeuten von 90%. (D. R. P. 301 362.)

Auch Verbindungen des Chroms mit Metallen, wie z. B. Chromite oder Silberchromat, jedoch mit Ausschluß solcher Verbindungen, die sich bei hoher Temperatur unter Sauerstoffabgabe zersetzen, können am besten gleichzeitig mit Manganverbindungen und auf basischen Trägern, die im großen Überschuß vorhanden sein sollen, niedergeschlagen, zur katalytischen Ammoniakoxydation dienen. (D. R. P. 302 514.)

Nach E. P. 133 041 erhält man Stickstoffperoxyd in 97—100% Ausbeute unter Vermeidung der Bildung von Ammoniumnitrat und -nitrit durch rasches Überleiten eines auf 500 bis 600° erhitzten Gemisches von 4 Vol. Ammoniak und 7 Vol.-Tl. Sauerstoff über einen Katalysator aus Rhodiummohr oder mit 3—5% Rhodium getränktem Asbest. (E. P. 133 041/1919.)

Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen.

133. Literatur und Allgemeines über Cyanverbindungen.

Deutschl. Kalium-(Natriumcyanid) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 59; A.: 38 740 dz.

Muhlert, F., Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Leipzig 1915. — Lange, K. R., Die Nebenprodukte der Leuchtgasfabrikation. Göschen-Verlag. — Bertelsmann, W., Die Technologie der Cyanverbindungen. — Köhler, H., Die Industrie der Cyanverbindungen, ihre Entwicklung und ihr gegenwärtiger Stand. Braunschweig 1914.

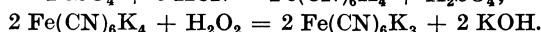
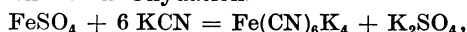
Zur Kenntnis des Cyanschlammes siehe die eingehenden Mitteilungen von A. Hand in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1098.

Eine Zusammenstellung über die bis 1890 bekannt gewordenen Verfahren zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs zwecks Gewinnung von Cyanverbindungen befindet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 173.

Die Industrien der Stickstoff-Kohlenstoff- und der Stickstoff-Wasserstoffverbindungen stehen miteinander in zahlreichen Wechselbeziehungen: diese Stoffe bilden sich bei verschiedenen chemischen Prozessen, so bei der Leuchtgasfabrikation, überhaupt bei der Verschmelzung kohlenstoffhaltiger Stoffe im Luft-(Stickstoff)strom nebeneinander. Bei den Verfahren der Stickstoffbindung an Metallverbindungen und Kohle, bilden sich Nitride, die ihrerseits zur Gewinnung des Ammoniaks dienen, und schließlich scheint es nach neuesten Forschungen, als wäre das Cyan ein Abkömmling des Ammoniaks, so daß diese beiden Grundkörper an und für sich einer Körperklasse angehören.

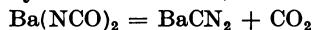
Die älteste Methode der Darstellung von Cyan- und Ammoniakverbindungen ging von stickstoffhaltigen Abfallprodukten aus. Man erhitzte Leder-, Horn-, Haarreste u. dgl. mit Pottasche bis zum Schmelzen und erhielt so in einfachster Weise das Kaliumsalz der Cyanwasserstoffsäure, KCN, Kaliumcyanid.

Neben diesem Salz sind die Blausäure selbst, HCN und das farblose, durch Erhitzen von Quecksilbercyanid erhaltbare Cyan-(Dicyan)gas $(CN)_2$ die Grundstoffe der Cyanverbindungsreihe. Ihnen schließen sich die technisch besonders wichtigen Ferrocyanide an, und zwar Ferrocyanverbindungen von der Formel $[Fe(CN)_6]R_4$ oder $Fe(CN)_2 \cdot 4 RCN$ und Ferricyanverbindungen $[Fe(CN)_6]R_3$ oder $Fe(CN)_3 \cdot 3 RCN$. Diese durch große Beständigkeit ausgezeichneten „Blutlaugensalze“ entstehen, und zwar die Ferroverbindungen aus Eisenoxydulsalz und Cyanalkalien, die Ferriderivate aus ersteren durch Oxydation.



Ferrocyanalkalisalz (gelbes Blutlaugensalz) gibt beim Erhitzen Cyanalkali, mit Ferriverbindungen Doppelsalze, die unter dem Namen Berlinerblau (Bd. I [727]) bekannt sind. Das erste Berlinerblau war eine Zufallsentdeckung Diesbachs (1704), der Eisenvitriol, Pottasche und Tieröl aus einer Retorte destillierte, wobei zunächst aus dem stickstoffhaltigen Öl und dem Kaliumcarbonat Cyankalium entstand, das dann mit dem Eisensalz weiterreagierte.

Von geringerer technischer Bedeutung sind die Salze der Cyansäure, z. B. CNOK, die durch Oxydation von Cyaniden, z. B. beim Schmelzen, unter Luftzutritt entstehen und dadurch in Beziehung zur Düngemittelindustrie stehen, daß ihre Salze mit Metallen, deren Carbonate unlöslich sind, in wässriger Lösung erhitzt, in Carbonat und Harnstoff zerfallen. Durch trockenes Erhitzen der Cyanate auf Rotglut geben sie Cyanamidsalze, z. B.



(siehe Kalkstickstoff).

Schließlich wären noch die Sulfo cyan(Rhodan-)verbindungen hervorzuheben, die z. B. durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak entstehen:



Über die technische Verwendung der Cyan- und Rhodanverbindungen geben am besten die Register der einzelnen Bände Aufschluß.

134. Cyanverbindungen: aus Abfall, Schlick, Schlempe.

Nach einem früher geübten Verfahren brikettierte man Kohle, besonders jene von tierischen Stoffen (Leder, Horn, Blut) mit Pottasche und soviel Kalkhydrat, als zur Bindung etwa vor-

handener Phosphorsäure nötig war, unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen der Holzdestillation oder mittels Melasse als Bindemittel und erhitzte diese Briketts in besonderer Apparatur auf 1200—1300°, während gleichzeitig Ammoniaksalze und staubförmiges kohlen-saures Kali in die Retorten mit eingeführt wurden. Die austretenden cyanhaltigen Gase wurden dann in Kali- oder Natronlauge absorbiert. (D. R. P. 105 051.)

Eine Ofenkonstruktion zur Herstellung von Cyankalium ist z. B. in D. R. P. 87 366 beschrieben.

Zur Herabminderung der korrodierenden Wirkung einer Alkali-Kohle-Stickstoff-Cyanidschmelze arbeitet man nach D. R. P. 87 780 im Wasserstoff- oder Wassergasstrom, der die Gefäßwände gegen die oxydierende Zerstörung der Schmelze schützt. Eine Anordnung zum Schutze des außerhalb des Ofens liegenden Kobalt- oder Nickelmundstückes der Retorte gegen die Einwirkung des Kaliumcyanides ist in D. R. P. 150 088 beschrieben.

Zur Gewinnung von Cyanverbindungen erhitzt man den an Ammoniakverbindungen reichen Seeschlick, statt ihn trocken zu destillieren, zur Vermeidung größerer Stickstoffverluste im Gemenge mit Kohle auf Temperaturen von 750° und mehr. (D. R. P. 139 859.)

Die Gewinnung von Cyanverbindungen durch Vergasung von Melasseschlempe mit schwefelsaurem Ammoniak als Nebenprodukt beschrieb J. Bueb auf dem V. Congr. f. angew. Chem. 1903.

Die einfachste technisch verwertbare Cyanverbindung, die Blausäure (Cyanwasserstoff, HCN) entsteht bei der Destillation der Melasseschlempe aus dem in ihr in reichlichen Mengen vorhandenem Di- und Trimethylamin, besonders aus letzterem.

Bei der Darstellung des Cyanwasserstoffes aus Schlempe ist die Zersetzungsreaktion so zu leiten, daß möglichst große Mengen jener tertiären Base entstehen, und darum ist die Temperatur und auch die Beschaffenheit der Füllsteine in der Reaktionskammer (am besten eignen sich glasierte Steine) von Einfluß. Ferner müssen die heißen Gase schnell abgekühlt und vor Berührung mit Katalysatoren bewahrt werden, da Ammoniak und Blausäure bei den nötigen Erhitzungsgraden von 800—1000° nicht stabil sind. (G. A. Voerkelius, Chem.-Ztg. 1909, 1025, 1078 u. 1090.)

Zur Gewinnung von Ammoniak und Blausäure bzw. Ferrocyankalium leitet man nach D. R. P. 9409 Trimethylamindämpfe durch ein rotglühendes Gefäß. Vgl. Tanatar, Dingl. Journ. 237, 234.

Zur Herstellung von Cyannatrium leitet man gasförmiges Trimethylamin allein oder im Gemenge mit Ammoniak in hochoerhitztes geschmolzenes metallisches Natrium und verhindert das Auftreten von Kohle durch einen Zusatz von Dinatriumcyanamid, das sich mit der Kohle ebenfalls zu Cyannatrium verbindet, bzw. entfernt die Kohle aus der Schmelze auf mechanischem Wege. (D. R. P. 223 027.) Um den verunreinigenden Kohlenstoff besser entfernen zu können, gibt man nach dem Zusatzpatent zuerst das Trimethylamin zu und leitet dann erst das Ammoniak in die Schmelze, wodurch das letztere auch leichter dosierbar wird. (D. R. P. 227 780.)

Zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Schlempe leitet man die bei deren trockener Destillation entstehenden Gase durch ein rot- bis weißglühendes Schamottrohrsystem und erhält so ausschließlich Cyanammon neben Kohlensäure und nichtleuchtenden Kohlenwasserstoffen. Das Cyanammon wird wie üblich auf Blutlaugensalz oder Cyankalium verarbeitet. (D. R. P. 86 913.) Nach dem Zusatzpatent verwertet man die während des Erhitzens auf den als Kontaktkörper dienenden Schamottewänden abgelagerten festen kohlehaltigen Ablagerungen in der Weise, daß man, wenn die Überzugbildung vollzogen ist, die Gaszufuhr abstellt und die Gase nach einem frisch geheizten Ofen leitet, worauf man den ersten Ofen weiterheizt, um die Ablagerungen zu verbrennen und so das Erhitzen der Schamottrohre durch innere Verbrennung zu unterstützen. (D. R. P. 113 530.)

Zur Erhöhung der Ausbeute an Cyanverbindungen bei der Vergasung der Schlempe verschwelt man den bei der Vergasung entstehenden Teer und erhitzt das entweichende Gemisch von Gasen und Dämpfen zweckmäßig im Überhitzer einer Wassergasanlage, wo sie im Gemenge mit Wassergas mit diesem zugleich cyanisiert werden, während die von ihnen mitgeführten Kohlenstoffverbindungen das Wassergas carburieren. (D. R. P. 181 508.)

Zur Herstellung von Cyan aus den bei der Verkohlung von Schlempe entstehenden Gasen zerlegt man sie vor der cyanisierenden Erhitzung durch Abkühlung des gas- und dampfförmigen Destillates in cyanisierbare und nicht cyanisierbare Bestandteile, wäscht die bei dieser Abkühlung nicht kondensierten Gase mit dem erhaltenen flüssigen Kondensat, treibt aus ihm die cyanisierbaren Produkte durch Erwärmen aus und führt sie den bekannten Erhitzern zu. (D. R. P. 232 615.)

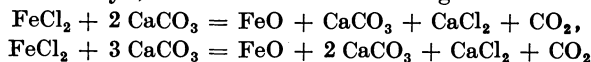
Zur Gewinnung von Cyan und Ammoniak überhitzt man die bei der Schlempevergasung erhaltenen stickstoffhaltigen Verbindungen in Überhitzerkanälen, die nach dem Hauptpatent aus glattem geschmolzenem Quarz oder Zirkonquarz nach dem Zusatzpatent ohne Rücksicht auf die physikalische Beschaffenheit der Glätte, Dichte und Unporosität des Materiales aus sauren Steinen (Dinassteinen) bestehen. (D. R. P. 255 440 und Zus. 259 501.)

135. Aus Gasen und Gasreinigungsmasse mit Eisenverbindungen.

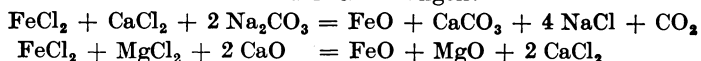
Die Abscheidung des Cyans aus dem Leuchtgas und seine Verwertung beschreibt Scheuer in Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 603. — S. a. [68], [191], [197].

Über die Verarbeitung von Gasreinigungsmasse und die Gewinnung von Schwefel, Ammoniak oder seinen Salzen, Rhodansalzen und Ferrocyaniden siehe **A. Hutin**, Referat in *de Chin. Ind.* **1918**, 147.)

Zur Gewinnung von Cyan leitet man Leuchtgas oder Koksofengas über ein Gemenge von Erdalkalicarbonat und Eisenoxyd, wobei nach den Gleichungen



auf ein Atom des Metalles in dem Oxyd etwa 1–2 Mol. Carbonat kommen sollen. In der wirklichen Masse kann das Calciumcarbonat auch durch Magnesia und das Eisenoxyd dann durch Eisensulfat ersetzt werden. Man erhält so, auch wenn man eine gemischte Lösung aus Leichtmetall und Schwermetallsalzen im Sinne der Gleichungen:



als Kontaksubstanz verwendet, völlige Absorption des Cyans, das man dieser nicht regenerierbaren Reinigungsmasse wie üblich entzieht. (**D. R. P. 88 614.**)

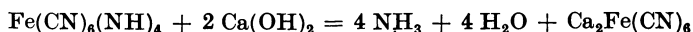
Das **Buebsche** Verfahren der Cyanabscheidung aus Leuchtgas beruht auf der Fähigkeit konzentrierter Eisenvitriollösung, das Cyan zu absorbieren. In der praktischen Ausführung leitet man das entteerte Gas durch standardwäscherartige, mit der Eisenvitriollösung beschickte vierkammerige Rührapparate, wobei sich ein unlösliches Doppelsalz als dünner Schlamm abscheidet, der dann auf Ammoniak bzw. Cyankörper aufgearbeitet wird. Durch das Verfahren werden die Scrubber und Ammoniakwäscher entlastet, die Gasreinigungsmasse wird in ihrem eigentlichen Zweck der Schwefelwasserstoffabscheidung zu 40% mehr ausgenützt, das Gas gelangt, völlig frei von Blausäure und Cyanverbindungen, in die Behälter, und in der Reinigungsmasse können sich auf Kosten des Cyans keine Rhodansalze mehr bilden. (**Scharrer, Journ. f. Gasbel. 1899, 837; D. R. P. 112 459.**)

Zur Gewinnung von Cyanverbindungen wäscht man die Cyan und Ammoniak enthaltenden Gase mit Eisenverbindungen enthaltenden Lösungen von Salzen, deren Basen als Oxyde usw. Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben vermögen, wobei auf 1 Atom Eisen 4 Mol. eines Salzes eines einwertigen oder 2 Mol. eines Salzes eines zweiwertigen Metalles zur Verwendung gelangen. Näheres in der Schrift. (**D. R. P. 151 820.**) Nach dem Zusatzpatent führt man das gesamte Ammoniak in neutrales Ammoniak Salz dadurch über, daß man das Verhältnis zwischen Eisenverbindungen und Salzzusatz in der Waschflüssigkeit derart wählt, daß auf je 6 Mol. Cyan wenigstens 1 Mol. einer zweiwertigen Eisenverbindung und auf jedes Mol. Ammoniak mindestens ein einwertiges Äquivalent eines Salzes kommt, dessen Base als Oxyd, Hydroxyd usw. Ammoniak aus seinen Salzen freizumachen imstande ist. Einzelheiten in der ausführlichen Schrift. (**D. R. P. 162 419.**)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Cyan und Cyanwasserstoffsäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Gase mit solchen basischen Verbindungen von Metallen behandelt, die Cyanwasserstoff zu absorbieren und beim folgenden Erhitzen für sich allein in Gegenwart von Wasser wieder abzugeben vermögen. Der im Gas vorhandene Schwefelwasserstoff wird vorher durch heiße Eisenoxydlösungen oder -suspensionen gebunden. (**D. R. P. 141 624.**)

Zur raschen Absorption von Cyan unter Vermeidung der Bildung des die Reaktion hindernenden Eisensulfides versetzt man die zur Absorption des Gases dienende Eisenverbindung mit soviel Alkali-, Erdalkali-, Magnesium- oder Ammoniumferrocyanid, daß sämtliches Eisen an Cyan gebunden wird, ehe es mit den cyanhaltigen Gasen in Berührung kommt. An Stelle des reinen zugesetzten Ferrocyanides kann man auch schon zum Waschen von cyanhaltigem Gas benutzte Lauge oder Schlamm verwenden, deren Gegenwart bei Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen ebenfalls die Bildung von Eisensulfid verhindert. (**D. R. P. 178 635.**)

Zur Gewinnung des Cyans und des Ammoniaks aus Kohlendestillationsgasen leitet man das aus dem Cyanwäscher abfließende Ferrocyanammonium mit überschüssigem Eisenoxydsulfat in die Destillierkolonne für das ausgefallene Ammoniakwasser, dem man überschüssige Kalkmilch zusetzt, und führt das Ammoniak nach Gewinnung der Cyanverbindungen in das Verfahren zurück. Nach der Gleichung



zersetzt die überschüssige Kalkmilch nicht nur die fixen Ammoniumverbindungen, sondern auch das aus dem Cyanwäscher kommende Ferrocyanammonium, und es geht nicht, wie es bisher geschah, ein großer Teil des Ammoniaks, sowie des Cyans verloren. (**D. R. P. 225 461.**)

Zur Entfernung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Cyan aus Gasen bedient man sich einer Lösung von neutralem Ferrosulfat, die man nach der in **D. R. P. 323 306** beschriebenen Art aus dem Verfahren selbst gewinnt, als Waschflüssigkeit.

136. Aus Gasen und Gasreinigungsmasse auf anderem Wege.

Die historische Entwicklung der Methoden zur Auswaschung des Cyanwasserstoffes aus Leuchtgas (**Harcourt 1875**, dann **Willm, D. R. P. 41 930**, **E. P. 9474/1892**, **D. R. P. 112 459**, **144 210**) schildert **W. Bertelsmann** in *J. f. Gasbel.* **62**, 205.

Zur Abscheidung der Blausäure leitet man die gekühlten cyanhaltigen Gase nach Entfernung des evtl. vorhandenen Ammoniaks mittels 20proz. Schwefelsäure, hochprozentigem Alkohol entgegen, der nur die Blausäure löst, die man dem Spiritus durch fraktionierte Destillation entzieht. Man kann den Blausäuredampf und den abdestillierten Sprit auch durch Gefäße mit alkoholischem Ätzalkali leiten, so daß sich das in Sprit schwerlösliche Cyanalkali als weißliches Pulver abscheidet und der durchdestillierende blausäurefreie Alkohol wieder verwendbar wird. (D. R. P. 104 953.)

Zur Abscheidung von Cyan, Blausäure, Cyan- und Rhodanverbindungen aus Gasgemengen wäscht man diese mit einer Waschflüssigkeit, die neben Ammoniak oder Ätzalkalien oder alkalischen Erden metallisches Kupfer oder Kupferverbindungen enthält. (D. R. P. 182 084.) Nach dem Zusatzpatent setzt man der alkalischen oder ammoniakalischen Waschflüssigkeit den bei ihrer Behandlung mit verdünnter Säure abgeschiedenen Niederschlag von Schwefel- und Rhodankupfer als Kupferverbindung wieder zu, das dann in der Cyanlösung als Kupfercyanammoniumdoppelsalz in Lösung geht und so einen Kreislauf beschreibt. (D. R. P. 201 001.)

Zur Abscheidung von Cyaniden aus Gas leitet man z. B. das Leuchtgas durch eine alkalische Lösung, in der man Kupferpulver suspendiert. Man führt so z. B. die vorhandene Blausäure in Doppelkupfercyanid über, wobei zu beachten ist, daß bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in dem Leuchtgas genügend Kupfer vorhanden sein muß, um auch diesen zu binden. (A. P. 1 413 762—763.)

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Abscheidung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Cyan aus rohen Kohlendestillationsgasen ist durch die Anwendung von entwässertem Kupferfervitriol oder einer Mischung von Salzen, die wie z. B. Erdalkalisulfate oder -chloride zwar Ammoniak, aber an sich nicht Schwefelwasserstoff binden, mit Schwefelwasserstoff bindenden Oxyden gekennzeichnet. (D. R. P. 255 593.)

Vgl. das Verfahren zur Gewinnung des Cyans und des Ammoniaks mittels einer Ammoniakwasser- und Kupferverbindungen enthaltenden Waschflüssigkeit aus Destillationsgasen nach D. R. P. 280 652.

Zur Gewinnung der Schwefel- und Cyanverbindungen aus Gasen scheidet man, entsprechend dem Verfahren der Cyangewinnung nach D. R. P. 280 652, zuerst die Cyanverbindungen mit Kupfer und Ammoniak oder Alkalien und dann die Schwefelverbindungen durch Hindurchleiten des Gases durch eine Kupferlösung ab. Das so gewonnene Schwefelkupfer wird dann mittels Ammoniaks und eines Teiles derjenigen Blausäure in Schwefelwasserstoff übergeführt, die bei der Destillation des Cyanwasser-Kupferammoniumcyanides mit verdünnter Schwefelsäure frei wird. Das erhaltene Kupferammoniumcyanid doppelsalz kann mit der Cyanwässer-Kupferammoniumcyanidlösung zusammen mit Säure destilliert werden, so daß alles Kupfer und ein stets gleicher Teil der Blausäure im Kreislauf verbleibt. Man erhält also Cyanwasserstoff als Cyanausgangsmaterial und Schwefelwasserstoff als Schwefelausgangsmaterial. Einzelheiten in der Schrift (D. R. P. 301 464).

Ein einfaches Verfahren der Cyangewinnung, das nach allgemeiner Einführung wegen der rationellen Arbeitsweise sogar imstande wäre, den Cyanmarkt zu überlasten, wurde von P. E. Williams aufgefunden. Man verfährt in der Weise, daß man die in einen etwas modifizierten Reinigungskasten eingebrachte, etwa 50% Schwefel enthaltende, verbrauchte Reinigungsmasse durch eingebaute Brausen regelmäßig befeuchtet und in ihr die Absorption des Cyans aus dem Steinkohlengas bewirkt. Aus der ablaufenden Rhodanammiumlösung gewinnt man durch Destillation mit Kalk das Ammoniak und arbeitet die Rhodanalkaliumlauge wie üblich auf. Das den Reiniger verlassende Gas ist nicht nur cyanfrei, sondern es wurde ihm zugleich ein Teil des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffes entzogen. Der Schwefelgehalt der Masse steigt hierbei, vermutlich deshalb, weil nach Fürth die durch den Verbrauch des Schwefels gleichsam regenerierte Reinigungsmasse wieder in Tätigkeit tritt. Dieses Verfahren ist billiger und nicht mit so zahlreichen Mißständen verknüpft wie jenes der üblichen Absorption des Cyans z. B. in Ammoniumpolysulfidlösungen. (A. E. Broadbery, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 99.)

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Schwefel und Cyanverbindungen aus verbrauchter Gasreinigungsmasse ist durch ihre Behandlung mit Schwefelammonium, folgende Filtration der Flüssigkeit und Regenerierung des festen Rückstandes mit Kalk unter Luftabschluß zum Zwecke der Gewinnung von Ammoniak gekennzeichnet, wobei die Flüssigkeit nach der Kalkbehandlung filtriert und die im Filter enthaltene Masse an der Luft oxydiert wird. Die Schwefelammoniumlösung wird zur Zersetzung des mehrfach geschwefelten Ammoniums im Dampfstrom destilliert, neutrales Schwefelammonium geht mit über, und der zurückbleibende Schwefel kann von den Ferro- und Sulfocyaniden durch Filtration getrennt werden. Das Verfahren ist auch gemäß D. R. P. 245 570 für die in der Landwirtschaft benutzten verbrauchten Reinigungsmaterialien anwendbar, die neben löslichen ammoniakhaltigen Salzen, Schwefel, Sulfo- und Ferrocyaniden auch stickstoffhaltige, organische Stoffe enthalten. (Ö. P. 56 177.)

Zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff aus Rohgasen kühlt man diese zwecks Verflüssigung der in ihnen enthaltenen Dämpfe und adsorbiert sie durch Kohle, die durch wiederholtes Durchleiten eines erhitzten Gas- oder überhitzten Dampfstromes zur Adsorption besonders angeregt wird. Man teilt zweckmäßig den Rohgasstrom in 2 Teile, von denen der eine als wärmeabgebendes den Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff aufnehmendes Mittel auf bereits gesättigte Kohle einwirkt, während dem anderen jene Gase durch Kohle entzogen werden, wobei der von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff möglichst weitgehend befreite

Teil zwecks Wiederholung der Berührung mit Kohle wieder in den noch ungeteilten Rohgasstrom zurückgeleitet wird. Die aus der Kohle ausgetriebenen und in Wasser aufgenommenen beiden Stoffe werden durch fraktionierte Verdampfung getrennt. (D. R. P. 296 466.)

137. Ferrocyanalkaligewinnung (Kaliumkupfercyanür), ältere Verfahren.

Deutshl. Blutlaugensalz $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 37; A.: 9216 dz.

Über Blutlaugensalz-Fabrikation nach dem Stande des Jahres 1852 siehe *Dingl. Journ.* 125, 109 u. 156, 212; vgl. *Polyt. Zentr.-Bl.* 1852, 257; das alte Verfahren von Gells zur Blutlaugensalzfabrikation aus Rhodankalium und Eisenabfällen ist in *Dingl. Journ.* 168, 219 beschrieben. Vgl. *Journ. f. prakt. Chem.* 80, 167.

Die technische Gewinnung von gelbem Blutlaugensalz aus verbrauchter Gasreinigungsmasse beschreiben ferner G. Grube und B. Dulk in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 33, 141.

Das Verfahren von Possoz und Boissière bestand darin, Luft durch einen feuerfesten Zylinder mit durchlochten Wandungen durchzutreiben, in dem sich mit Pottaschelösung imprägnierte auf Hellrotglut erhitze Holzkohle (30 Tl. Pottasche auf 100 Tl. Kohle) befand. Der Prozeß dauerte gegen 10 Stunden. Die cyankaliumhaltigen Kohlen fielen in ein Reservoir, das gepulverten Spat-eisenstein und Wasser enthielt. Die eingedampften und krystallisierten Laugen gaben Blutlaugensalz. Nach dieser Methode wurden in Newcastle upon Tyne ab 1844 täglich gegen 1000 kg Kalium-Eisencyanür dargestellt, das Kilogramm zu 2 Fr. (*Dingl. Journ.* 107, 444.)

Zur Aufarbeitung der das Cyan in Form einer unlöslichen Ammoniak-Ferrocyanverbindung enthaltenden Gasreinigungsmasse verfährt man heute im Prinzip in der Weise, daß man sie zur Entfernung der löslichen Ammoniaksalze zunächst systematisch mit Wasser auslaugt, die Ferrocyanverbindungen dann zur Überführung in Ferrocyancalcium mit Kalk behandelt, das der Masse mit Wasser entzogene Kalksalz mit Kaliumchlorid zuerst in Ferrocyan-Kaliumcalcium umsetzt und dieses schließlich durch Behandlung mit Pottasche in Ferrocyankalium überführt. Nach dem Filtrieren, Eindampfen und Umkrystallisieren erhält man ein direkt handelsfähiges Produkt.

Nach einem anderen Vorschlage laugt man die Gasreinigungsmasse zur Gewinnung der Ammoniaksalze mit 60° warmem Wasser aus und behandelt sie dann mit stark überschüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, worauf die erhaltene Ferrocyanammonlösung wie üblich auf Berlinerblau oder gelbes Blutlaugensalz verarbeitet wird. (D. R. P. 33 936.)

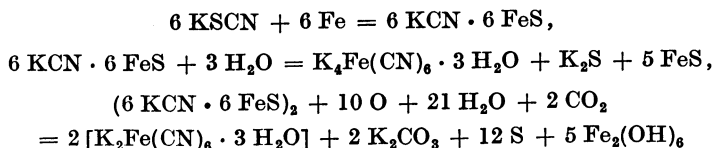
Über die Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus entschwefelter und durch Auslaugen mit Wasser von den Ammoniaksalzen befreiter Gasreinigungsmasse durch Erhitzen mit Kalk und Wasser unter Druck auf Temperaturen über 100° oder als trockenes Pulvergemenge und folgende Umsetzung des gebildeten Ferrocyancalciums siehe D. R. P. 26 884 und 28 137.

Nach D. R. P. 27 297 leitet man cyan- und cyanwasserstoffhaltige Gase durch ein evtl. künstlich mit 1—5% Schwefel, Phosphor oder Selen verunreinigtes Gemenge von Eisenfeilspänen und Soda, extrahiert die Masse mit heißem Wasser und erhält nach dem Verdampfen der Lauge krystallisiertes Natriumeisencyanür.

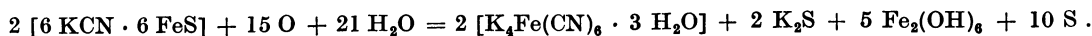
Über die Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse, die man vor der Extraktion zur Entfernung teeriger Verunreinigungen mit Erdöl oder Benzol behandelt, siehe E. P. 314/1878.

Oder man setzt der Gasreinigungsmasse 10% Eisensulfat oder Braunstein oder auch 6,6% Schwefelsäure zu, so daß das Ammoniak des Cyanammons sich mit der Säure verbindet und das freigewordene Cyan sich mit dem Eisenoxydhydrat der Reinigungsmasse zu Ferrocyan umsetzt. Bei Verwendung von Braunstein wird die nötige Säure durch Oxydation des Gasschwefels geliefert. (D. R. P. 68 833.)

Um bei der Herstellung von Ferrocyanalkalien keine wertlosen Rückstände, sondern den gesamten Schwefel als solchen zu erhalten, schmilzt man wie üblich Rhodanalkalien mit Eisen, laugt jedoch nunmehr nicht wie sonst das Cyanalkali direkt aus, sondern oxydiert die Schmelze zuerst durch feuchte atmosphärische Luft unter Zusatz der zur Umsetzung des Schwefelalkalis in Alkalicarbonat erforderlichen Menge Kohlensäure und erhält so nach den Gleichungen:

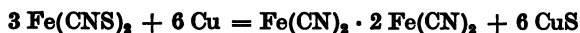


neben dem Schwefel auch noch reines Alkalicarbonat. Bei Abwesenheit von Kohlensäure geschieht die Umsetzung unter Bildung von Schwefelalkali:

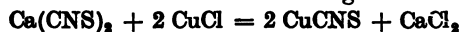


Man extrahiert dann die Salze und den Schwefel wie üblich und verschmilzt den Rückstand auf metallisches Eisen. (D. R. P. 82 081.)

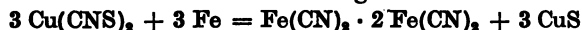
Zur Herstellung von Ferrocyanisen erhitzt man Rhodaneisen nach der Gleichung



mit Kupfer unter Druck bzw. fällt nach der Gleichung:

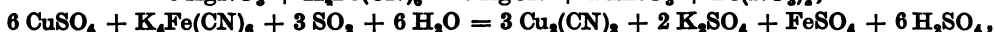


Calciumsulfocyanid mit Kupferchlorür, erhitzt den Niederschlag im Autoclaven mit überschüssigem Eisenpulver und behandelt das so erhaltene Gemenge



zur Herstellung einer löslichen Ferrocyanverbindung mit Alkali. Aus dem Rückstand wird das Kupfer regeneriert. (D. R. P. 88 951.)

Man kann auch die Ferrocyanverbindungen mit Silber- oder Kupfersalzen umsetzen:

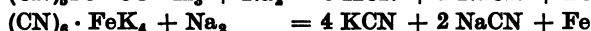
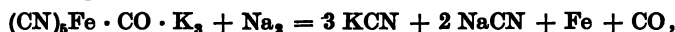


worauf man das erhaltene Cyankupfer mit etwas überschüssigem Alkalisulfid digeriert:



und das erhaltene Kaliumkupfercyanür von dem Schwefelkupfer filtriert. (D. R. P. 55 152.)

Zur Gewinnung von Cyan und Ferrocyanalkalien aus den bei der Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse zurückbleibenden Mutterlaugen versetzt man diese mit Eisenchlorid, zersetzt den erhaltenen Niederschlag mit Alkali, dampft die vom Eisenoxyhydrat befreite Lösung zur Trockne und glüht den erhaltenen trockenen Rückstand zur Gewinnung von Cyanalkaliverbindungen entweder im Sinne der Gleichungen:



mit metallischem Natrium oder erhitzt sie zur Bildung von Ferrocyanverbindungen mit Eisenpulver bedeckt auf niedere Temperatur. (D. R. P. 112 217.)

138. Ferrocyanalkaligewinnung, neuere Methoden. — Ferricyanalkalien.

Grube, G., Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums. Stuttgart 1914.

Zur Gewinnung löslicher Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse oder Cyanschuttung schließt man das Material mit Kalk auf und behandelt es vor- oder nachher, zur Erhöhung der Ausbeute um 10—20%, mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelcalciumlauge oder einem ähnlichen Reduktionsmittel in Gasform oder in wässriger Lösung. (D. R. P. 188 902.)

Zur Gewinnung von Eisenverbindungen aus Gasreinigungsmasse erwärmt man die mit Wasser von löslichen Bestandteilen befreite Masse unter weiterem Wasserzusatz auf 70—90°, leitet Luft ein und oxydiert mit einem Gemisch von Kalk und Braunstein oder Weldon-schlamm oder manganreichem Sumpferz. Man gewinnt so ohne erhebliche Bildung von Rhodanverbindungen konzentrierte Ferrocyancalciumlauge. (D. R. P. 189 664.)

Zur Gewinnung von Ferrocyanatrium aus Ferrocyancalciumlösungen versetzt man diese mit Kochsalz und trennt die Natriumverbindung von der so gewonnenen evtl. nachträglich konzentrierten Lösung durch Auskrystallisieren mittels Abkühlung oder durch Abscheiden während des weiteren Eindampfens. Bis dahin verwendete man die teurere Soda, die zu einem schwerwaschbaren voluminösen Calciumcarbonatniederschlag führte. (D. R. P. 155 806.) Nach einer Abänderung des Verfahrens dampft man die kochsalzhaltige Ferrocyancalciumlauge zuerst bis zum Beginn der Abscheidung des Ferrocyanatriumcalcium-Doppelsalzes in gewöhnlicher Weise und dann im Vakuum unter zwischenliegender Abkühlung und Auskrystallisierung des Ferrocyanatriums so lange ein, bis sich Ferrocyancalciumnatrium auszuschcheiden beginnt, von dem man filtriert, um den Rest des Ferrocyanatriums aus der Mutterlauge durch Auskrystallisieren zu gewinnen. Weitere Abänderungen in der Schrift. (D. R. P. 169 292.)

Zur Erhöhung der Ausbeute an löslichen Ferrocyanverbindungen aus mit Kalk aufgeschlossener Gasreinigungsmasse bewirkt man die Auslaugung bei Gegenwart von Kochsalz, Salmiak oder Calciumchlorid, die zugleich die Bildung von Rhodanverbindungen verhindern. (D. R. P. 202 399.)

Zur Herstellung von gelbem Blutlaugensalz verschmilzt man Kalkstickstoff, Pottasche oder deren Fabrikationsendlaugen und feinverteiltes Eisen unter Luftabschluß, laugt die Masse aus und krystallisiert das Gelbsalz fraktioniert. (D. R. P. 330 194.)

Zur Gewinnung von Ferrocyanalkalium kühlt man eine siedende Lösung von 480 Tl. kryst. Ferrocyanatrium in 1000 Tl. Wasser nach Zusatz von 500 Tl. Kaliumchlorid ab und erhält eine Ausscheidung von 70% des Ferrocyan an großen Ferrocyanalkaliumkrystallen, die direkt als Handelsware gehen können. Aus der auf —10 bis —20° abgekühlten Mutterlauge erhält man in wiederholtem Verfahren bei jeweilig neuem Zusatz geringer Kaliumchloridmengen weitere 17—20 bzw. 5% Ferrocyanalkalium in Lösungen, die entsprechend ihrem größeren Gehalt an Kaliumchlorid bei weiteren Operationen das letztere ersetzen können. Den Rest des Ferrocyan

der Mutterlauge fällt man mit Calciumchlorid und arbeitet das Doppelsalz auf Ferrocyankalium auf, während die Salze der Mutterlauge wie üblich getrennt werden. Man erhält so 90 bis 96% des Ferrocyan als reines Ferrocyanalkalium und schon in der ersten Operation beim Arbeiten in der Siedehitze unter Druck 75%, das ist 15% Ferrocyanalkalium mehr, als bis dahin gewonnen werden konnten. (D. R. P. 212 698.)

Zur Gewinnung von Ferrocyaniden behandelt man rohe cyanidhaltige Verbindungen mit Ferrosalz, laugt die Masse mit Wasser aus, filtriert, konzentriert das Filtrat und separiert das gebildete Ferrocyanid. (A. P. 1 398 453.)

Zur Herstellung unlöslicher Eisencyanverbindungen läßt man cyanwasserstoffhaltige Gase in Gegenwart basischer Substanzen auf gelöste oder suspendierte Eisenverbindungen einwirken (am besten 10—15proz. Eisensulfatlösung) und erhält so, wenn das Gas noch überdies NH_3 und Schwefelwasserstoff enthält, in der Lösung zunächst Ammoniumsulfat, Eisensulfid, Cyanverbindungen und Eisencyanverbindungen. Um nun das gesamte Cyan in unlöslicher Form abzuschneiden und zugleich die Eisenverbindungen aufzulösen, behandelt man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure beliebiger Konzentration, filtriert von den Eisencyanverbindungen, kocht das Filtrat unter Durchleiten von Schwefeldioxyd oder unter Zusatz einer Säure und führt so die Thioverbindungen des Eisens und Ammoniaks in Sulfate über. Zugleich wird Schwefel abgeschieden, den man von der Sulfatlauge trennt, die dann wieder in den Betrieb zurückgeleitet wird. (D. R. P. 244 487.) — S. a. die Verfahren von Feld in [194].

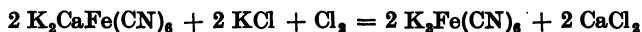
Um bei der Oxydation der Ferrocyanosalze zu den Ferricyanverbindungen das Endprodukt direkt in reiner Form zu erhalten, soll man bei Gegenwart eines Erdalkalisalzes oxydieren und dadurch den oxydierenden Sauerstoff an Erdalkalimetall binden. Oxydiert man elektrolytisch oder mit einem Oxydationsmittel, das keine löslichen Verbindungen zurückläßt (Permanganat), so erhält man sofort reines Ferrisalz, wenn man nur die geringe Menge des etwa in Lösung gegangenen Ätzerdalkalis durch Kohlensäure ausfällt. Manganoxydul und Ätzkalk bleiben dann ungelöst zurück:



Auch die Oxydation mit Chlor verläuft bei Gegenwart eines Erdalkalisalzes glatter. (D. R. P. 69 014.)

Zur Herstellung von Ferricyanalkalium vermischt man eine 60° warme Lösung von 1 kg Ferrocyanalkalium in 1 kg Wasser unter gleichzeitiger Abkühlung mit einer kalten Lösung von 270 Tl. Ammoniumpersulfat in 500 Tl. Wasser und filtriert die das Ferricyanalkalium enthaltende Mutterlauge von dem schwerlöslichen kristallisierten Kaliumammoniumsulfat. (D. R. P. 81 927.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man als Oxydationsmittel für 1000 Tl. Ferrocyanalkalium, gelöst in 1500 Tl. 50° warmem Wasser, 282 Tl. Natriumpersulfat, das zur Bildung des schwerlöslichen und daher leicht abscheidbaren Doppelsalzes von Kaliumnatriumsulfat befähigt ist. (D. R. P. 83 966.)

Zur Herstellung von Ferricyanalkalium setzt man in der siebenfachen Menge Wasser suspendiertem Ferrocyanalkaliumcalcium die äquivalente Menge Kaliumchlorid zu und oxydiert sodann im Sinne der Gleichung



mit Chlor. Man filtriert dann und dampft die Ferricyanalkaliumlösung nach Feststellung der Abwesenheit von Ferroverbindungen zur Krystallisation ein. (D. R. P. 327 289.)

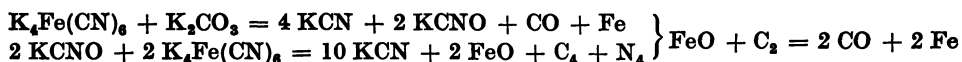
139. Blausäure- und Cyanidgewinnung aus Eisencyanverbindungen.

Zur raschen Darstellung des geschmolzenen Cyanalkaliums werden 8 Tl. trockenes und gepulvertes Blutlaugensalz mit 3 Tl. kohlen-saurem Kali, beide Salze möglichst entwässert, löf-felweise in einen schwach rotglühenden Eisentiegel eingetragen. Ist die Masse völlig geschmolzen, so wird ein Glasstab oder eiserner Spatel in die flüssige Masse eingetaucht, um nach dem Ausziehen desselben zu sehen, ob die Masse nach dem Erstarren ein weißes prozellanartiges Ansehen zeigt. Das Ausgießen der geschmolzenen Masse darf erst dann stattfinden, wenn das Aufwallen nachgelassen hat, damit die ausgeschiedenen Flocken von metallischem Eisen sich am Boden des Tiegels ablagern können. (Dingl. Journ. 149, 157.)

Oder man mischt zur Herstellung von Cyaniden wasserfreies Ferrocyanalkalium mit etwa 20% trockenem Alkali- oder Erdalkalicarbonat, setzt während des Mahlens 5% trockene Holzkohle oder die entsprechende Menge anderer kohlehaltiger Substanz zu, preßt die Masse in Formen und behandelt sie dann wie üblich im Ofen. (D. R. P. 85 756.)

Ein Verfahren der Cyanalkaligewinnung beruht auf der Beobachtung, daß die schwammigen Rückstände der Blutlaugensalzschnmelze über den Schmelzpunkt des Cyanalkalis erhitzt, durch Pressen den größten Teil des letzteren ausfließen lassen. Man preßt z. B. in einem Bade von leichtflüssigem Metall, wie Blei, so daß das Cyanalkali aufsteigt und von der Bleioberfläche abgehoben werden kann. (D. R. P. 87 724.)

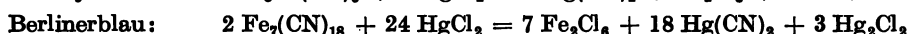
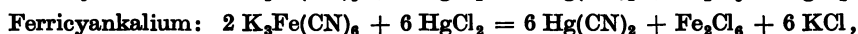
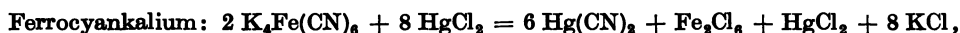
Zur Darstellung von Alkalicyaniden behandelt man Ferrocyanalkalien mit Alkalicarbonat und bringt nach beendeter Reaktion das Produkt zwecks Reduktion des Cyanates mit einer weiteren Menge Ferrocyanalkali zur Wechselwirkung. Nach den Gleichungen:



benötigt man 368 Tl. krystallwasserfreies Ferrocyankali, 138 Tl. wasserfreie Pottasche und weitere 736 Tl. des entwässerten Ferrocyankaliums. (D. R. P. 119 957.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus Rohmaterialen, die Metallcyanide, Cyanate, Sulfocyanate, evtl. gemischt mit Alkalicyaniden, enthalten, ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Material mit Zink oder Eisen oder deren mit Kohle oder Carbiden gemischten Oxyden oder Carbonaten oder Carbiden evtl. unter Zusatz von Soda erhitzt, worauf man die Masse mit flüssigem Ammoniak behandelt, das die Alkalicyanide aufnimmt. (D. R. P. 122 825.)

Zur Gewinnung von Blausäure aus Ferro- oder Ferricyanalkalien oder auch aus Berlinerblau, Gasreinigungsmasse usw. behandelt man die Ausgangsstoffe im Sinne der Gleichungen:



mit Quecksilberchlorid und zersetzt das gebildete Quecksilbercyanid mittels Säuren. Alkalisch reagierende Massen müssen vorher mit solchen Salzen behandelt werden, deren Umwandlungsprodukte aus Quecksilberchloridlösungen weder Quecksilber noch Quecksilberverbindungen abzuspalten vermögen. Die nach Abdestillieren der Blausäure verbleibende Flüssigkeit kann mit Oxydationsmitteln regeneriert und nach Entfernung der vorhandenen Eisensalze wieder zur Zersetzung der Eisencyanverbindungen Verwendung finden. (D. R. P. 141 024.) Um bei der Reaktion nicht beteiligte Salze aus der Quecksilberchloridlösung fernzuhalten, verwendet man nach einer Abänderung bei der Zersetzung des Cyanquecksilbers Schwefelsäure, die mit den vorhandenen Basen der Erdalkaliesencyanverbindungen unlösliche Salze bildet. (D. R. P. 147 579.) Nach einer weiteren Ausbildung des Verfahrens versetzt man die zur Abscheidung des Eisens genügend alkalischen und im Falle des Vorliegens von Ferrocyanverbindungen zweckmäßig noch oxydierten Eisencyanverbindungen vor der Umsetzung mit Quecksilberchlorid mit einem der in D. R. P. 141 024 genannten Salze und trennt nach erfolgter Umsetzung und ehe die Blausäure aus dem Quecksilbercyanid abgetrieben wird, die Quecksilbercyanidlösung von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd. (D. R. P. 162 362.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Blausäure aus Eisencyanverbindungen mit Quecksilberoxyd in alkalischer Flüssigkeit ist dadurch gekennzeichnet, daß man die gewonnene Quecksilbercyanidlösung durch Säuren zersetzt und den Eisenoxydhydrat und unlösliche Quecksilberverbindungen enthaltenden Rückstand zur Wiedergewinnung des Quecksilbers in reiner Form mit überschüssiger Haloidsalzlösung des Magnesiums, Zinks, Aluminiums oder Mangans behandelt, die Quecksilberoxyd unter Abscheidung des entsprechenden Hydrates zu lösen vermögen. Am besten läßt man die Salzlösungen nach Reduktion eines Teiles des Quecksilbers, das durch Destillation mit Kalk gewonnen wird, erneut, und zwar nach Oxydation der Masse, z. B. mit Chlorkalk, einwirken. (D. R. P. 157 490.)

Zur Herstellung von Blausäure aus Ferrocyaniden durch deren Zerlegung mit Schwefelsäure unter Rückverwandlung des entstehenden Ferrocyaneisensalzes in Ferrocyanidsalz kocht man jenes unter gleichzeitigem Durchleiten überschüssiger Luft mit Alkali zum Zwecke, um das unlösliche Ferrocyaneisensalz vollkommen in wieder zur Verarbeitung auf Blausäure geeignetes Ferrocyanid und damit das ganze in dem als Ausgangsprodukt benutzten Ferrocyanid enthaltene Cyan quantitativ in Blausäure bzw. Cyanid umzuwandeln. (D. R. P. 150 551.) Nach dem Zusatzpatent kocht man einen Niederschlag von Ferrocyaneisensalz mit Alkalicarbonat unter gleichzeitigem Durchleiten überschüssiger Luft und führt auch so eine quantitative Umwandlung des Ferrocyaneisensalzes in Ferrocyanidsalz herbei. (D. R. P. 153 358.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure bzw. Cyaniden aus Ferrocyaniden durch deren Zerlegung mittels Schwefelsäure und Rückverwandlung des entstehenden unlöslichen Everitsalzes (Ferrocyaneisensalz) in Ferrocyanidsalz über Berlinerblau, das durch Behandlung des Ferrocyaneisensalzes mit Oxydationsmitteln gewonnen wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß man während dieser Oxydation überschüssige Luft durch die Masse leitet, zum Zwecke einer vollkommenen Umwandlung des Ferrocyaneisensalzes in Berlinerblau, das dann durch Erhitzen mit Alkalien in Ferrocyanid übergeführt wird. Der Vorgang wird weiter beschleunigt, wenn man bei der Luftbehandlung in saurer Lösung arbeitet. (D. R. P. 156 397.)

Zur Herstellung von Cyanwasserstoff erhitzt man trockene oder feuchte Metallcyanide mit ihrem Cyangehalt entsprechenden Mengen Säure oder säureabspaltender Salze und leitet gesättigten oder überhitzten Wasserdampf über das Gemisch oder setzt ihm wasserdampfzerspaltende Stoffe zu, wobei jedoch während der Destillation das Reaktionsgemisch nicht von wässriger Flüssigkeit überdeckt werden darf. Nach anderen Ausführungsformen mischt man die Metallcyanide, um zu verhindern, daß nach völliger Zersetzung des Cyanids Säure, z. B. Salzsäure, entweicht, noch mit Basen, wie Magnesia oder Eisenoxydhydrat, und leitet weiter Luft, Kohlensäure oder Verbrennungsgase über die Reaktionsmasse. Bei Vorhandensein genügender Mengen Wasserdampfes erfolgt völlige Zersetzung der Metallcyanverbindungen. (D. R. P. 217 272.)

Zur Herstellung von Alkalicyanid setzt man dem üblichen Gemisch von Ferrocyanalkalium und Säure geringe Mengen eines Kupfersalzes zu, so daß auch die unlöslichen Ferrocyanide zersetzt werden, und gewinnt dann das gesamte Cyan als Blausäure, die wie üblich mit Alkali umgesetzt wird. (D. R. P. 224 950.)

140. Rhodanverbindungen aus Gasen und Gasreinigungsmasse.

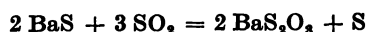
Die Gewinnung des Sulfocyans und Ferrocyanen aus gebrauchter Gasreinigungsmasse, die durchschnittlich 1—4% Sulfocyanwasserstoff und 4—9% Blutlaugensalz enthält, beschreibt nach dem Stande des Jahres 1889 J. v. Esop in *Zeltschr. f. angew. Chem.* 1889, 305.

Zur Entfernung der Rhodansalze aus Gasreinigungsmasse mischt man sie auf Grund der Tatsache, daß die Gruppe CNS ihren Schwefel leicht an Metall abgibt, wenn die Möglichkeit zur gleichzeitigen Bildung von Ferrocyanverbindungen gegeben ist, mit etwas Eisenfeile und gießt sie mit wässriger Eisenvitriollösung. Die derart mit Berlinerblau durchsetzte Masse kann nach wiederholtem Umschauen wieder zur Gasreinigung verwendet werden, bis ihr Gehalt an Berlinerblau die Verarbeitung auf Ferrocyanverbindungen lohnt. Allgemein kann man Rhodansalzlösungen durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisenpulver auf 120—140° in unlösliche Cyan-eisenverbindungen überführen, die man filtriert und durch Kochen mit Pottaschelösung auf Blutlaugensalz verarbeitet. (D. R. P. 82 892.)

Zur Reinabscheidung von Rhodan calcium aus der durch Extraktion von Gaskalk erhaltenen Lösung von Rhodan calcium und Calciumhyposulfit dampft man die Lösung bei höherer Temperatur ab, wobei das Rhodansalz unverändert bleibt, während das Hyposulfit in seine schwerlöslichen Komponenten Calciumsulfit und Schwefel zerfällt, die ihrerseits nach Auslaugung des Rhodan calciums zur Darstellung von Alkali hyposulfit benutzt werden. (D. R. P. 145 747.)

Zur Gewinnung konzentrierter Rhodansalzlösungen aus rohem, vom Ammoniak befreitem, aber noch schwefelwasserstoffhaltigen Leuchtgas leitet man es durch eine wässrige Mischung von Schwefel und der zu dessen völliger Ausnutzung eben genügenden Menge Kalk bzw. Natriumsulfat. (D. R. P. 192 534.)

Zur Gewinnung von Rhodanbarium aus gebrauchter Gasreinigungsmasse, die neben Berlinerblau noch beträchtliche Mengen Schwefel enthält, erhitzt man die Masse mit Wasser und überschüssigem Schwefelbarium unter einem Druck von 3 Atm. während etwa 30 Minuten, filtriert und trennt im Filtrate das Rhodanbarium vom Bariumsulfid durch Einleiten von schwefeliger Säure bis zur neutralen Reaktion, wobei nach der Gleichung



unlösliches Bariumthiosulfat entsteht, das von der Rhodanlösung filtriert wird. Oder man leitet Kohlensäure ein, wobei unter Entwicklung von verwertbarem Schwefelwasserstoff unlösliches Bariumcarbonat abgeschieden wird, das mit Schwefelsäure in Sulfat und letzteres durch Glühen mit Kohle wieder in Sulfid übergeführt wird. Das durch Eindampfen abgeschiedene Rhodanbarium ist handelsrein. (V. Höbbling, *Zeltschr. f. angew. Chem.* 1897, 296.)

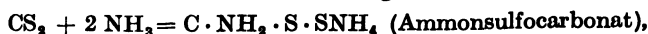
Ein Verfahren zur Verwertung der Cyanverbindungen in Steinkohlendestillationsgasen ist durch ihre Behandlung mit Basen, in denen Schwefelblumen aufgeschwemmt sind, gekennzeichnet, wobei sich Alkalipolysulfide und aus dem Cyanwasserstoff des Gases Rhodanverbindungen bilden, die dann in bekannter Weise durch Erhitzen mit Ätzkali, Kalk oder Schwefelsäure zu Ammoniak reduziert werden. (D. R. P. 256 898.)

141. Rhodanverbindungen aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

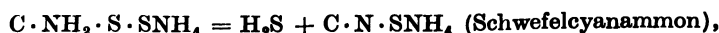
Ein synthetisches Verfahren zur Herstellung von Rhodan- und Ferrocyanverbindungen aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak ist in D. R. P. 3199 beschrieben.

Über die synthetische Darstellung von Ferrocyan- und Rhodanverbindungen aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak siehe ferner D. R. P. 7079. Vgl. *Dingl. Journ.* 235, 136 und *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1879, 471.

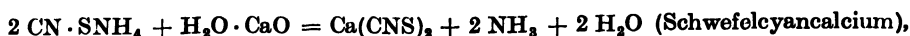
Über die Gewinnung von Schwefelcyan- und Ferrocyanverbindungen siehe besonders das Verfahren des D. R. P. 16 005 und seine Besprechung durch E. Nötling in *Bull. de Mulh.* 1882, 77. Das Reaktionsschema läßt sich durch die Gleichungen ausdrücken:



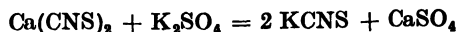
gibt erwärmt:



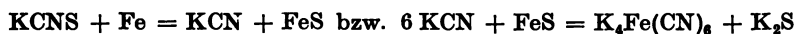
mit Kalkmilch erhitzt:



gibt mit K-Sulfat:

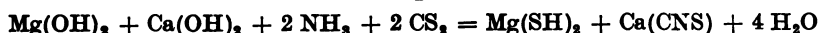


Rhodankalium, das mit Eisen erhitzt:

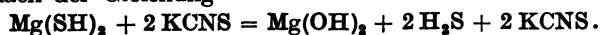


Cyan- bzw. Ferrocyanid liefert.

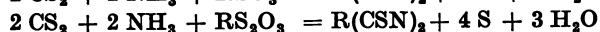
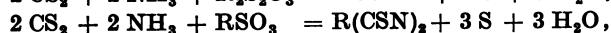
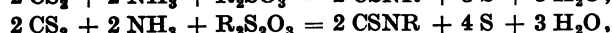
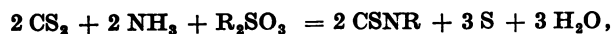
Zur Herstellung von Rhodanverbindungen erwärmt man ein Gemenge von 17—18 Tl. Ammoniak als 7—15proz. wässrige Lösung mit 101—102 Tl. 72—75proz. gesiebt Kalkhydrat und 76 Tl. Schwefelkohlenstoff im Druckgefäß auf 1—2 Atm., stellt dann die Wärmezufuhr ab, erwärmt, wenn der Druck auf 6 Atm. gestiegen ist, abermals und erhält so eine Lösung von Rhodansalz und Sulphydrat, in der man letzteres durch Kohlensäure in Carbonate umsetzt. Beim Eindampfen scheidet sich das kohlen-saure Salz ab, das freie Ammoniak geht über und wird wiedergewonnen, die Rhodanalkalilösung wird wie üblich aufgearbeitet. (D. R. P. 81 116.) Nach dem Zusatzpatent (D. R. P. 85 492) bringt man die nötige Menge Schwefelkohlenstoff und Ammoniaklösung mit 2 Basen, und zwar Magnesia und Kalk oder Ätzalkali im Dampfmandeldigestor zur Reaktion und erhält so nach der Gleichung



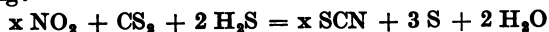
bei Anwendung eines Druckes von 3—6 Atm. nach Abblasen des Schwefelwasserstoffs, den man im Pyritofen weiterverbrennen kann, eine Lösung, aus der das gefällte Magnesiumoxydhydrat filtriert wird. Das erhaltene Calciumrhodanid wird mit Alkalicarbonat oder Sulfat umgesetzt, bzw. es gibt, wenn man als zweite Basis nicht vom Kalk, sondern vom Ätzalkali ausging, direkt in einer Operation Rhodanalkali. Die Zersetzung des während des Prozesses gebildeten Magnesiumsulphydrates erfolgt nach der Gleichung



Um bei der Gewinnung von Rhodansalzen die Bildung des Schwefelwasserstoffs zu vermeiden und den Schwefel in direkt verwertbarer Form zu erhalten, vollzieht man die Umsetzung im Sinne der Gleichungen:



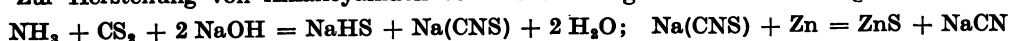
unter Zusatz von Sulfiten oder unterschwefligsauren Salzen von Alkalien, Erdalkalien oder Magnesia. Die Reaktion verläuft am besten bei 120—130° und führt zu geschmolzenem Schwefel, der sich am Boden des Gefäßes unter der Rhodansalzlösung abscheidet. Diese Rohlaugen können durch Zusatz von äquivalenten Mengen Rhodanbarium von verunreinigenden Sulfaten befreit werden. (D. R. P. 83 454.) An Stelle der freien Basen kann man nach einer Abänderung des Verfahrens auch die Sulfide, Polysulfide oder Hydrosulfide verwenden, wenn man zur Bildung des Rhodansalzes Ammoniumbisulfit benutzt. (D. R. P. 87 813.) Nach dem Zusatzpatent erhitzt man gemäß der Gleichung:



je 1 Mol. Nitrit und Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff im Autoklaven auf 150°, bis Druckverminderung das Ende der Reaktion anzeigt. Die Rhodansalze werden dann wie üblich ausgelaugt. (D. R. P. 89 811.)

142. Cyanidgewinnung aus Rhodanverbindungen.

Zur Herstellung von Alkalicyaniden vermischt man gemäß der Gleichung:



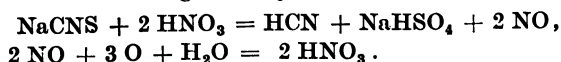
Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Ätznatron, trennt das Natriumrhodanid chemisch von dem Natriumsulphydrat ab und setzt es mit metallischem Zink oder Blei in Metallsulfid und Cyanid um. Verwendet man statt des Schwefelkohlenstoffs Kohlensäure, also z. B. Soda oder Bicarbonat, bei Gegenwart von Zink oder Mangan, erhitzt und läßt während des Prozesses Ammoniak durch den Apparat streichen, so erhält man dieselbe Reaktion:



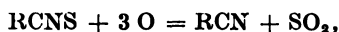
wobei der Schwefel der ersten Gleichung einfach durch Sauerstoff ersetzt wird. Da nur die Hälfte des Carbonates in Cyanid umgewandelt wird, fügt man noch etwas Kohlepulver zu, wodurch sich Kohlensäure bildet, die mit dem kaustischen Alkali in Reaktion tritt. Das gebildete Natriumcarbonat wirkt dann wieder in dem beschriebenen Sinne. (D. R. P. 87 613.)

Man kann auch 97 Tl. Rhodanalkali mit 65 Tl. Zinkstaub im Eisentiegel erhitzen, bis Aufleuchten der Masse eintritt und nach Beendigung der dann ohne weitere Wärmezufuhr ruhig verlaufenden Reaktion etwa 90% der theoretischen Menge Cyankalium extrahieren. Das entstehende Zinksulfid ist rein genug, um als Anstrichfarbe Verwendung finden zu können. (D. R. P. 89 607.)

Der Raschenprozeß zur Herstellung von Cyanid beruht auf den Umsetzungsgleichungen:



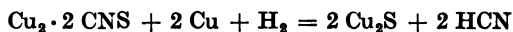
Man geht von sulfocyanurem Alkali aus und entfernt den Schwefel durch Oxydation nach der allgemeinen Gleichung:



wobei verdünnte Salpetersäure als Oxydationsmittel in der Weise benützt wird, daß man sie kochend verwendet und die Sulfo-cyanursäurelösung langsam einfließen läßt, so daß man stets Säure im Überschuß hat. Man verwendet indirekt den Sauerstoff der Luft als Oxydationsmittel und läßt die reduzierten Stickstoffoxyde als Überträger wirken. Die technische Ausführung und die nötigen Apparate sind in einem Referat in *Zeltschr. f. angew. Chem.* 1899, 745 beschrieben.

Zur Gewinnung von Cyaniden aus den bei der Oxydation von Rhodansalzen mit Salpetersäure entstehenden Gasen, die neben Blausäure auch Sauerstoff oder Stickoxyd enthalten, führt man sie über dunkelrotglühende Soda. Man vermeidet so Verluste, da das gebildete Cyanid nicht in der Blausäureatmosphäre geschmolzen, sondern tief unter seinen Schmelzpunkt, z. B. schon bei 450° behandelt wird. Das erhaltene Cyannatrium enthält nur wenig Cyanat und ist 98—99 proz. (D. R. P. 145 748.)

Zur Herstellung von Alkalicyaniden erhitzt man metallische Cyanverbindungen, z. B. Rhodankupfer, in Gegenwart von getrocknetem Wasserstoffgas und fängt die nach der Gleichung:



entstandene Blausäure in Ätzalkalilösung auf; die Abscheidung des in der Cyanverbindung enthaltenen Schwefels bewirkt man mittels feinverteilten Metalles (Kupfer), das dem Ausgangsmaterial beigemischt wird. (D. R. P. 182 294.)

143. Cyanidsynthese: Stickstoff, Kohle, Alkali ohne Metallzusatz.

Nach E. P. 16 046/1885 leitet man zur Herstellung von Cyanverbindungen stickstoffhaltige Gase über kohlehaltige gebrannte Dolomitsteine.

Zur Herstellung von flüchtigen Cyanverbindungen (Kaliumcyanid aus Cyanat) erhitzt man Alaunschiefer als alkalihaltiges Ausgangsmaterial oder Feldspat, Glimmer oder Gesteinen, die diese Mineralien enthalten, im Stickstoffstrom, mit Kohle und einem Zuschlag von Kalk auf so hohe Temperatur, daß die Cyanverbindungen mit dem entstehenden Kohlenoxyd abgetrieben werden. Die Schlacke wird in flüssigem Zustande abgezapft und auf Zement verarbeitet. (D. R. P. 311 864.)

Zur Herstellung von Cyanalkalien leitet man Luft, die durch Überleiten über Kupfer vom Sauerstoff befreit wurde, zusammen mit Leuchtgas, dem man durch Überleiten über das gebildete Kupferoxyd dem Wasserstoff entzog, über ein heißes Gemenge von bis zur Beendigung der Kohlenoxydentwicklung vorerhitzten Alkali- oder Erdalkalicarbonaten, Kohle und Kalk. Bei Weißglut entstehen dann vorwiegend wasserstoffhaltige Heizgase und eine cyanierte Masse, die beim Erhitzen mit Wasser in Formiat und Ammoniak gespalten wird;

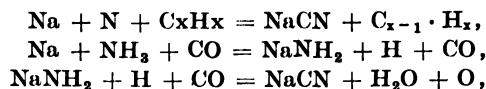


Jener zu cyanierenden Mischung fügt man zweckmäßig geringe Mengen eines Metallüberträgers bei. (D. R. P. 63 722.)

Auch durch Überleiten eines Gemisches von 10 Tl. carburiertem Leuchtgas, 2—3 Tl. Stickstoff und 1 Tl. Ammoniak über rotglühende Alkali- oder Erdalkalioxyde oder -carbonate erhält man Cyanalkali. Zur Herstellung der zu cyanisierenden Masse mischt man ein eingetrocknetes Gemenge von 100 Tl. Alkali und 100 Tl. Kohle mit wenig Wasser, mit 20—30 Tl. Kalk und 50 Tl. Eisenfeilspänen und verfährt im übrigen nach den Angaben des D. R. P. 63 722. (D. R. P. 69 316.)

Über Gewinnung von Cyanverbindungen aus Kohle und Alkali bei 1000° im Stickstoffstrom, Abspaltung der Blausäure aus der erhaltenen Cyanidlösung durch Fällung mit Kohlensäure bei Siedehitze und schließliche Aufarbeitung der Blausäure siehe D. R. P. 73 816.

Zur Gewinnung von Alkali- bzw. Erdalkalimetallcyaniden in Verbindung mit der Alkalimetallerzeugung (Bd. I [610]) bringt man Alkali- bzw. Erdalkalimetalldämpfe mit Kohlenstoff und Stickstoff zur Reaktion, fängt das entstandene Cyanmetall auf und kondensiert es. Die Reaktion, die unter Mithilfe von feinem Kohlenstaub und Ammoniak oder atmosphärischem Stickstoff am besten im elektrischen Ofen ausgeführt wird, verläuft nach den Gleichungen:



je nachdem ob man Natrium und Stickstoff oder Ammoniak mit Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd zur Wechselwirkung bringt. (D. R. P. 81 769.)

Nach Norw. P. 81 292 erhält man Alkalicyanide aus siedendem Alkalimetall, in das man reinen trockenen Stickstoff einleitet. Das Gemisch von Stickstoff und Metaldampf geht dann unter Druck durch Kohle, die über dem Schmelzpunkt des Alkalicyanides erhitzt ist, so daß sich Alkalicarbid bildet, das mit dem Stickstoff unter Cyanidbildung reagiert.

Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden aus Carbid und Koks im elektrischen Ofen unter gleichzeitiger Stickstoffüberleitung sind ferner in dem ausführlichen **D. R. P. 149 594** beschrieben.

Zur Herstellung von Cyan behandelt man Holzkohlenpulver oder Ruß bei hoher elektrisch erzeugter Temperatur mit Stickstoff oder stickstoffhaltigen Gasen. (**D. R. P. 220 354.**)

Die Cyanidbildung durch Erhitzen der Gemische aus Kohle und Alkali in dünner Schicht unter Zufuhr von soviel Luft, als für den Prozeß nötig ist, wobei die Gegenwart von Sauerstoff schon nach 3 Stunden zur Beendigung des Prozesses und zur theoretischen Ausbeute an Cyanid führt, ist in **D. R. P. 88 115** beschrieben.

Oder man leitet sauerstofffreie Luft und schweflige Säure über ein 1000° heißes Gemenge gleicher Teile Kohle, Alkali, Alkalioxyd oder -carbonat oder Bariumcarbonat, laugt nach dem Erkalten aus der Schmelze das Bariumcyanid, -sulfoxyd und -oxyd aus, oxydiert evtl. die Lösung, wenn sich eine große Menge Sulfoxyd gebildet hat, und leitet nun in die kochende Lösung einen durch Überleiten über glühende Kohlen seines Sauerstoffs beraubten Luftstrom. Die Bariumverbindungen fallen als Carbonat aus, und es wird Blausäure frei, die man verflüchtigt und mit starker, kalter Natronlauge umsetzt. Das Sulfoxyd gibt dabei schweflige Säure ab, die mit dem Stickstoff wieder zur Cyanidbildung geleitet wird. (**D. R. P. 91 893.**)

Man kann in einfacher Weise auch ein Gemenge von Alkali und fertigem Cyanid schmelzen, in diese im bedeckten Tiegel befindliche Schmelze Stickstoff oder Ammoniak einleiten und gleichzeitig durch dasselbe Gaszuführungsrohr Acetylen oder andere Kohlenwasserstoffe evtl. zugleich mit Kohle eindringen. Diese kohlehaltigen Stoffe dürfen im Gegensatz zu den stickstoffhaltigen nicht im Überschuß verwendet werden. Die Gase werden zur Absorption des überschüssigen Ammoniaks in Schwefelsäure aufgefangen, die Cyanidschmelze gelangt wie üblich zur Aufarbeitung. (**D. R. P. 94 114.**)

Zur Herstellung von Alkalicyaniden erhitzt man Magnesium- oder Calciumnitrid mit Soda und Kohle oder leitet über derartige Gemische von Erdalkalimetallen mit Kohle und Soda Stickstoff. Die Reaktion verläuft rascher als bei der sonst üblichen Verwendung von Carbiden. (**D. R. P. 176 080.**)

Zur Darstellung von Alkalicyaniden erhitzt man Kalium- oder Natriumcarbonat oder -hydrat und überschüssige Kohle in mäßig überschüssigem Stickstoff und leitet die entwickelten Cyaniddämpfe in flüssiger Form verdichtet ab. (**D. R. P. 244 496.**)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Cyaniden und Nitriden, bei dem der Stickstoff durch das im elektrischen Ofen erhitzte Rohmaterial so durchgesaugt wird, daß Beschickung und Gas sich in gleicher Richtung bewegen, ist in **Norw. P. 30 880** beschrieben.

Eine Retorte zur Darstellung von Alkalimetallcyaniden beschreibt z. B. das Verfahren des **A. P. 1 422 878.**

Zur Herstellung von Bariumcyanid erhitzt man Bariumcarbonat bzw. -oxyd mit Kohle bei Gegenwart von Stickstoff zur Erzielung eines möglichst stickstoffreichen Produktes auf möglichst hohe Temperatur und behandelt das erhaltene Gemenge von 60% Bariumcyanid und 40% Bariumcyanamid im Acetylgasstrom bei 600—800°. (**D. R. P. 197 394.**)

In einer ausführlichen Arbeit in *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1922, 130 berichten **P. Askenasy** und **F. Grude** über Versuche der Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle. Bei Temperaturen von 1300—1400° bildet sich schon innerhalb 15—30 Minuten ein Maximum (etwa 60% bezogen auf Barium) eines Cyanid-Cyanamidgemisches, dessen Menge auch bei höheren Temperaturen bis zu 1600° nicht wesentlich steigt. Es wurde festgestellt, daß lose Gemenge von Bariumcarbonat und Kohle besser zur Umsetzung gelangen als Briketts und daß Verunreinigungen den Vorgang nicht wesentlich stören.

Zur Herstellung von Cyaniden erhitzt man Alkali- oder Erdalkalioxyde bzw. Carbonate mit Kohle (z. B. 200 Tl. Bariumcarbonat und 40 Tl. Kohle) unter Zusatz von 10% des Gesamtgewichtes Alkali- oder Erdalkalifluorid auf 900—1100°, leitet Stickstoff über die Masse, laugt sie mit Wasser aus und arbeitet die Bariumcyanidlösung, die auch etwas Bariumhydroxyd enthält, wie üblich auf; der Rückstand geht in den Betrieb zurück. Statt die Cyanide auszulaugen, kann man sie auch durch Überleiten von Wasserdampf in Ammoniak umwandeln und erhält dann durch Auslaugung des Rückstandes reine Oxyde oder Hydroxyde des angewandten Metalles. (**D. R. P. 212 706.**)

Unabhängig von **Kühling** und **Berkold** fanden auch **Th. Ewen** und **Th. Nappier**, daß man beim Erhitzen von 2 Tl. Bariumcarbonat mit 1 Tl. Holzkohlenpulver im Stickstoffstrom bei etwa 900° mit 930° beginnend und dann mit zunehmender Temperatur rasch ansteigend den Stickstoff zu binden, und so Bariumcyanid zu erzeugen vermag. (**J. Soc. Chem. Ind. 32, 467.**)

Zur Herstellung von Cyaniden und Ammoniak erhitzt man gefälltes Bariumcarbonat zusammen mit einem kohlenstoffhaltigen Material, z. B. 20% Teer, Erdöl oder Anthrazit, im Strom möglichst reinen Stickstoffgases, kühlt dann die Masse im kalten Luftstrom ab und bewirkt die Umwandlung des Cyanides in Ammoniak durch Überleiten von Wasserdampf. (**F. P. 478 919.**)

Zur Gewinnung von Cyanid bzw. Cyanamidsalzen verwendet man bei der Stickstoffbindung durch Kohlenstoff-Erdalkaligemische den aus Methan oder verwandten Kohlenwasserstoffen (Erdgas) durch Erhitzen ausgeschiedenen Kohlenstoff zur Herstellung des Gemisches. Er ent-

hält keine Schlacke, die die Wiedergewinnung des Barits erschwert, und zugleich bietet die Verwendung des Methans den Vorteil, daß Wasserstoff frei wird, der mit Luft verbrannt die Lieferung des nötigen Stickstoffes bewirkt. (D. R. P. 318 286.)

144. Kohle-Alkali-Stickstoffbindung mit Metallkatalysatoren.

Die Gewinnung von Cyanverbindungen durch Glühen der Oxyde, Hydrate oder Carbonate der Alkalien oder des Bariums mit Kohle in einer Stickstoffatmosphäre bei Gegenwart von fein verteiltem Eisen wurde erstmalig in D. R. P. 12 351 beschrieben.

Zur Herstellung von Cyanverbindungen glüht man ein Gemenge von Alkalien oder alkalischen Erden mit Kohle in einem Stickstoff-, Kohlenoxyd- oder Kohlenwasserstoffstrom, wobei man zweckmäßig zur Bindung des Schwefels (bei Verwendung von Sulfaten und Sulfiden), und zur Beschleunigung der Reaktion Eisen, Nickel oder ein anderes Metall zusetzt. (D. R. P. 18 945.)

Zur Herstellung von Cyangas und Cyanverbindungen leitet man stickstoffhaltige Gasgemenge (mit Kohlenoxyd und Wasserstoff) durch flüssiges Eisen, das durch aufgeschichteten Koks mit Kohlenstoff gesättigt erhalten wird. (D. R. P. 199 973.)

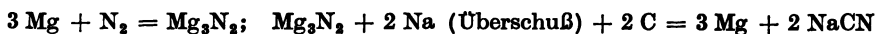
Zur Herstellung von Cyanwasserstoff und Cyanverbindungen aus gasförmigen oder flüchtigen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen verwendet man Metalle der Eisengruppe als Katalysatoren, die schon bei relativ niedriger Temperatur die Vereinigung von 7 Vol.-Tl. der Kohlenstoffverbindung und 1 Vol.-Tl. der Stickstoffverbindung schnell herbeiführen. (D. R. P. 254 068.)

Das Stickstoffbindungsverfahren von J. E. Bucher beruht auf der Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemenge von Soda, Eisen und Koks bei 900—1000°. Man gewinnt so in guter Ausbeute Natriumcyanid, das man durch Auslaugung gewinnt oder in Ferrocyanatnatrium und Natronlauge oder in Natriumformiat und Ammoniak verwandeln oder durch Oxydation auf Cyanat und weiter auf Harnstoff, Natriummethan, Cyan oder Oxalsäure aufarbeiten kann. (Zentr.-Bl. 1919, IV, 360.)

Zur Gewinnung von Cyaniden erhitzt man aktivierte Kohle, die man durch Erhitzen von Kohle im Dampf- oder Kohlensäurestrom oberhalb 700° erhält, bei Gegenwart von Eisen oder einem anderen Katalysator mit Soda im Stickstoffstrom. (A. P. 1 355 642.)

Zur Herstellung von Cyanverbindungen leitet man Stickstoff über eine Mischung von Kohle und Alkali- oder Erdalkaliverbindungen mit fein verteiltem Metall, das man z. B. in der Weise herstellt, daß man Eisenoxalat oder Eisenhydroxyd zu metallischem (pyrophorem) Eisen reduziert. Dieser Kontaktkörper darf jedoch zur Erhaltung seiner katalytischen Wirkung nicht längere Zeit auf Temperaturen über 550° erhitzt werden. (D. R. P. 325 878.)

Zur Herstellung von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, freiem Stickstoff und Kohle bei erhöhter Temperatur vollzieht man die Reaktion bei Gegenwart von Magnesium entsprechend den Gleichungen:



und vermag so mit dem Erdalkalimetall als Kontaksubstanz, im Gegensatz zu D. R. P. 176 080 eine beliebige und nicht nur die äquivalente Menge Stickstoff in Cyanid umzuwandeln. (D. R. P. 180 118.)

Zur Herstellung von Alkalicyaniden- und -cyanamiden im kontinuierlichen Betrieb verwendet man ein oder mehrere Reaktionsmetalle (Lithium, Barium, Calcium, Mangan oder Aluminium) und führt diese zunächst unter Benutzung von nicht kristallinischem Carbidstaub unter Zuhilfenahme kohlenstoffhaltigen Materials (Ruß, Kohle oder Brennöl) unterhalb des Schmelzpunktes des Carbides, zweckmäßig unter 900° in die betreffenden Cyanide bzw. Cyanamide über. Wenn man den zur Bildung des Carbides nötigen Kohlenstoff in fein verteiltem Zustande gleichzeitig mit Stickstoff in die schmelzflüssige Legierung von Reaktionsmetall, Alkalimetall und inertem Metall, z. B. Blei, einführt, erzielt man einen ständigen Kreislauf dadurch, daß sich das gebildete Reaktionsmetallcyanid mit dem an der Oberfläche schwimmenden Alkalimetall umsetzt, so daß wieder freies Reaktionsmetall und Alkalicyanid entsteht. Letzteres wird von der Oberfläche abgenommen, ersteres bildet wieder Reaktionsmetallcarbid usw. Zur Einleitung und Beschleunigung der Reaktion setzt man dem Reaktionsgemisch vor Beginn der Operation fertiges Alkalicyanid zu. (D. R. P. 261 508.)

Nach D. R. P. 332 580 überträgt man das Metallentkohlungsverfahren des D. R. P. 285 465 auf die Herstellung von reinem Alkalicyanid in der Weise, daß man ein Gemisch von Stickstoff (-verbindungen) und Leichtmetalldämpfen unter Vermittlung geschmolzenen Eisen, als Überträger auf Kohle einwirken läßt, die man dem Eisenbade ständig zuführt. Als Nebenprodukt resultiert schwefel- und phosphorfreies Eisen.

Zur Darstellung von Cyanwasserstoff und Cyanverbindungen aus gasförmigen oder flüchtigen Kohlenstoffverbindungen und ebensolchen Stickstoffverbindungen verwendet man einen Kontaktkörper, der neben einem oder mehreren Metallen bestimmte Beimengungen enthält, wie z. B. Verbindungen der Alkalien, alkalischen Erden, Erdmetalle, des Molybdäns, Urans, Osmiums, Titans usw. bzw. die entsprechenden Erze. Man erhält so unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen wesentlich größere Ausbeuten, als wenn man ohne jene Zusätze arbeitet. (D. R. P. 281 723.)

Bei der Darstellung von Cyaniden aus Stickstoff, Kohlenstoff und Alkalimetall verwendet man als Katalysatoren an Stelle von Kalium- oder Natriumverbindungen Caesium- oder Rubi-

diumverbindungen, namentlich die Carbonate, und erhält so bei Temperaturen schon unter 700°, sonst mit Soda oder Pottasche durch bloßes, etwa 1/2 stündiges Erhitzen auf 780—840° gute Ausbeuten. Ebenso kann man von Eisen und Kohle ausgehen, in deren Verteilungszustande die Kohle etwas grobkörniger (etwa im Verhältnis 60—80 zu 100) angewendet wird als das Eisen. Zur Beförderung der Reaktion setzt man dem ursprünglichen Gemenge fertiges Cyanid zu. (D. R. P. 286 086.) Siehe auch den Abschnitt „Kalkstickstoff“.

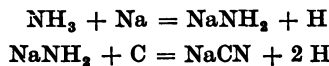
Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Cyanverbindungen aus Stickstoff, Kohlenstoff und einem Alkali- oder Erdalkalimetall unter Einwirkung eines geschmolzenen, mit Kohlenstoff gesättigten Katalysators sind in D. R. P. 334 145 beschrieben.

145. Cyanidsynthese aus Ammoniak und Kohle.

Bei der Gewinnung von Cyanverbindungen versetzt man das Ammoniakwasser der Leuchtgasfabrikation, ehe man es erwärmt oder der Einwirkung von Säuren aussetzt, mit so viel Eisen oder Eisensalz, daß die vorhandene Blausäure in Ferrocyanen und die Rhodansäure in Rhodanisen umgewandelt wird, setzt dann zur Austreibung des Ammoniaks Kalk zu, fügt nun Kupferchlorür bei, um das Rhodancalcium und das Ferrocyancalcium zu zersetzen, behandelt den erhaltenen Niederschlag von Ferrocyan- und Schwefelcyan Kupfer mit Eisenspänen und erhält unlösliches Ferrocyanen und lösliches Rhodanisen, die getrennt werden können. Das Ferrocyanen kann durch Behandlung mit einem Alkali in das betreffende Alkaliferrocyanid übergeführt werden. (D. R. P. 88 052.)

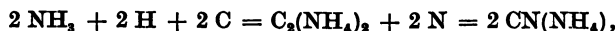
Man kann bei der Herstellung von Cyanalkalien das Alkali-Kohlengemenge gleich auf die für die direkte Cyanidbildung nötige Temperatur von 900° bringen, wenn man die Pottasche zunächst mit 10% Kohle bis zum Fluß erhitzt, nunmehr Ammoniak zuleitet, bis 0,33 Atm. Überdruck herrschen, und wenn der Tiegelinhalt grau zu werden beginnt, den Rest der Kohle einbläst. Man erhält so nach Aufhören der Kohlenoxyd- und Wasserstoffentwicklung in fast theoretischer Ausbeute reines Cyanid, das von etwa überschüssiger Kohle durch Filtration getrennt wird. (D. R. P. 89 594.)

Zur Herstellung von Cyanalkalien leitet man zur Erzielung einer glatt verlaufenden Reaktion wasserfreies Ammoniak über eine 300—400° heiße, geschmolzene Alkalischiicht und setzt das gewonnene flüssige Reaktionsprodukt in einer Schicht glühender Kohle zu Cyanid um. Die sich abspielenden Reaktionen sind durch die beiden Gleichungen:

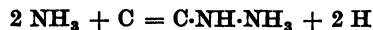


darstellbar; die Apparatur ist in der Schrift beschrieben. (D. R. P. 90 999.)

Zur Herstellung von Cyan leitet man ein Gemenge von Stickstoff und Ammoniak zugleich mit 1 Vol.-Tl. Wasserstoff über glühende Kohlen und erhält so nach der Gleichung



das Cyan als Cyanammon in 90% Ausbeute, während ohne Wasserstoff nach dem Verfahren von Langlois entsprechend der Gleichung



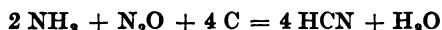
höchstens 25% Cyanammonium gebildet werden. Statt des Wasserstoffs kann man auch Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthylen, Acetylen) verwenden. Um aus dem gewonnenen Cyanammon Cyankalium herzustellen, bringt man es mit alkoholischer Kalilauge zusammen, während Ferrocyanalkalium in der Weise gewonnen wird, daß man Eisenspäne mit kochender Cyanammoniumlösung umsetzt (wobei Ammoniak frei wird) und das Salz auskristallisieren läßt. (D. R. P. 100 775.)

Zur Gewinnung von Cyanalkalien bzw. Ferrocyanalkalien behandelt man Schwefelleber oder ein Gemisch von Kohlenstoff und Alkalisulfid bei Rotglut mit Ammoniakgas allein oder im Gemenge mit nicht oxydierenden Gasen oder Kohlenwasserstoffen und setzt, um die gebildeten Cyanide in Ferrocyanide umzuwandeln, am Anfang oder am Schluß der Reaktion feinverteiltes Eisen oder geeignete Eisenverbindungen zu. Ohne Eisen entsteht im wesentlichen Cyankalium; Sulfocyanid tritt nur in untergeordneten Mengen auf, da der größte Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff bzw. Ammoniumsulfid entweicht. (D. R. P. 121 555.)

Ein Verfahren zur pyrogenetischen Überführung des Ammoniaks in Gasen in Cyanverbindungen ist durch die Verdrängung des ammoniakhaltigen Gasgemenges durch einen vom Cyan und Ammoniak befreiten Gasrest gekennzeichnet. (D. R. P. 122 144.) Vgl. D. R. P. 120 264.

Oder man erhitzt mit Alkalilauge getränkte und dann getrocknete Kohle im Ammoniakstrom auf Glühhitze. Das Trocknen muß unter Luftabschluß erfolgen, weil die Kohle sonst Luft aufnimmt und die Reaktion dann weniger glatt verläuft. (D. R. P. 126 441.) Nach einer Ausführungsform des Verfahrens dämpft man die zu verwendende grobzerkleinerte Kohle zuerst, kocht sie dann zur Entgasung mit Wasser oder sehr verdünnter Lauge aus und trinkt sie nunmehr in kontinuierlicher Zirkulation so lange mit starker Lauge, bis das von der Kohle aufgesaugte Wasser durch Lauge der gewünschten Konzentration ersetzt ist. (D. R. P. 126 442.)

Zur Herstellung von Blausäure bzw. Cyanalkalien leitet man im Sinne der Gleichung



2 Mol. Ammoniak und 1 Mol. Stickoxydul über überschüssige, hellrotglühende Kohle und gewinnt die entstehende Blausäure als solche oder leitet sie in Alkalilösung ein. (D. R. P. 182 999.)

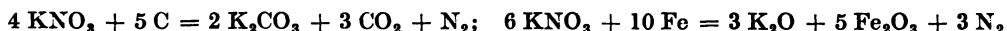
Zur Herstellung von Blausäure aus Ammoniak und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen leitet man ein Gemenge von 1 Tl. Ammoniak und 2 Tl. Wassergas in absolut trockener Form über platinieren Bimsstein als Kontaksubstanz. Die Temperatur muß um so höher sein, je komplizierter die Konstitution der Kohlenstoffverbindung ist, so daß unter Benützung des wasserstoffhaltigen Wassergases schon relativ niedrige Temperaturen genügen, um gute Ausbeuten zu erzielen. (D. R. P. 151 180.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Blausäure durch Einwirkung von Ammoniak auf glühende Holzkohle, durch die von unten Luft durchgeblasen wird, ist in D. R. P. 169 032 beschrieben.

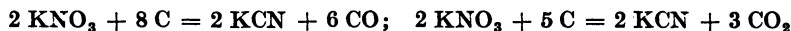
Zur Darstellung von Blausäure und Cyanverbindungen leitet man flüchtige Stickstoffverbindungen (Ammoniak) und gasförmige Kohlenstoffverbindungen, evtl. bei Gegenwart von Stickstoff oder Wasserstoff, über Drahtnetzspulen aus Gold, Silber, Iridium, Eisen oder Chrom. Diese Katalysatoren ergeben bessere Ausbeuten als Platinschwamm oder platinierter Bimsstein. (D. R. P. 216 264.)

146. Cyanide aus Nitrat (Nitrit) (Nitrid), Phospham, Borstickstoff, Formiaten.

Zur Herstellung von Cyaniden aus Nitraten oder Nitriten erhitzt man diese Salze mit Kohle, evtl. in Anwesenheit von Metallen oder deren Oxyden, bzw. entzündet sie in geschlossenen drucksicheren Gefäßen. Hierbei ist die freiwerdende Wärmemenge so groß, daß die nach den Gleichungen:



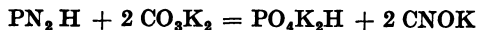
gebildeten kohlen-säuren oder ätzenden Alkalien zum Schmelzen kommen und Cyanid bilden, das von nicht angegriffenem Salpeter zersetzt würde, wenn diese letztere Reaktion nach vorliegendem Verfahren nicht so rasch vor sich ginge, daß in Wirklichkeit nach den Gleichungen:



reines Kaliumcyanid gebildet wird. (D. R. P. 196 372.)

Nach A. P. 1 417 702 erhitzt man zur Gewinnung von Alkalimetallcyaniden Titan-nitride mit Eisencarbid ohne Kohle, jedoch in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes.

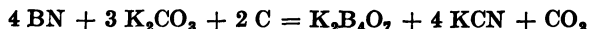
Über die Gewinnung von Cyanverbindungen aus Alkalicarbonat und Phospham nach der Gleichung:



bei Rotglut siehe D. R. P. 95 340.

Zur Gewinnung von Cyanwasserstoffsäure neben Alkylcyaniden behandelt man Ameisen-säure oder die Nitrile der anderen Fettsäuren mit Phospham. (D. R. P. 101 391.)

Zur Herstellung von Alkylcyaniden glüht man ein inniges Gemisch von 50 Tl. Borstickstoff [168], 250 Tl. Pottasche und 20 Tl. Kienruß etwa eine Stunde bei dunkler Rotglut, laugt das nach der Gleichung



erhaltene Reaktionsprodukt zur Lösung des Cyanides mit Alkohol aus und filtriert von den ungelösten Biboraten. Zur Gewinnung von Ferrocyaniden behandelt man die wässrige Lösung des Glühproduktes mit 10% seines Gewichtes Eisenfeilspäne und trennt die schwerlöslichen Ferrocyanide durch fraktionierte Krystallisation ab. (D. R. P. 91 708.)

Zur Herstellung von Cyanalkalien zersetzt man Ammoniumformiat oder Formamid, letzteres zweckmäßig in Dampf-form mit geschmolzenem Alkali, so daß sich unter Wasserabspaltung Blausäure bildet, die mit dem Alkali sofort zu Cyanalkali zusammentritt. Man erhitzt z. B. Ammoniumformiat im Autoklaven allein oder mit Chlorzinkammoniak auf 200–300° und leitet die abdestillierenden Formamid-dämpfe, je nachdem ob sie rein sind oder noch Ammoniumformiat oder Wasser enthalten, durch geschmolzenes, 200° bzw. 360° heißes Ätzalkali. (D. R. P. 108 152.)

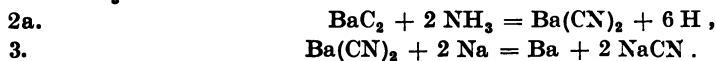
147. Schmelzfluß- und flambbogenelektrolytische Cyanidgewinnung.

Zur Darstellung von Cyan elektrolysiert man geschmolzenes Cyanbarium mit einer Kohlenkathode im Stickstoffstrom, wobei sich an der Anode Cyangas entwickelt, während an der Kathode das entstehende gasförmige Barium mit glühendem Kohlenstoff und Stickstoff zusammentritt, und Cyanbarium entsteht, daß in die Schmelze zurücktritt. Die geeignete Apparatur ist in der Schrift beschrieben. (D. R. P. 91 814.) Nach dem Zusatzpatent schaltet man der Cyanidschmelze, um das gewonnene Cyan unmittelbar zu binden, an der Anode Chlornatrium vor, wobei man sich desselben Apparates wie im Hauptpatent bedienen kann. (D. R. P. 94 498.)

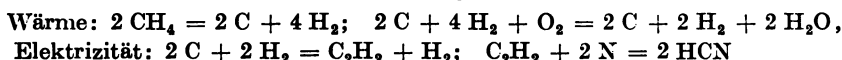
Nach **D. R. P. 270 662** erhält man Alkali metalcyanide oder -cyanamide [150] in kontinuierlichem Betriebe unter Verwendung von Barium, Lithium, Calcium, Strontium, Mangan oder Aluminium als Reaktionsmetall und kohlenstoff- und stickstoffliefernden Stoffen, wobei das Reaktionsmetall auf elektrolytischem Wege innerhalb eines als Elektrolyt dienenden, schmelzflüssigen Gemisches von Alkalicyanid mit Reaktionsmetallcyanid auf einer Anode aus Alkali-metall, Reaktionsmetall und einem inerten Metall (z. B. Blei) in Freiheit gesetzt wird. Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



oder mit NH_3 statt Stickstoff:



Zur Erzeugung von Cyanverbindungen aus 95% Methan enthaltendem Naturgas verbrennt man es im Gemenge mit Stickstoff oder Luft im möglichst heftig sprühenden elektrischen Flambogen und erhält dann nach den Gleichungen:



aus 1 l Naturgas und 1 l Luft 0,065 g Cyan, was 0,164 g Kaliumcyanid entsprechen würde. (**A. P. 801 728.**)

Über die direkte Synthese der Blausäure in einem besonderen elektrischen Ofen unterhalb der Temperatur des Flambogens siehe das Referat einer Arbeit von **E. W. Smith** und **R. S. Hutton** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 1568.

Über die Bildung von Blausäure aus einem Gasgemisch, das 20% Methan, 10% Wasserstoff und 70% Stickstoff enthält, im Hochspannungslichtbogen ohne Methanzersetzung, also ohne Rußabscheidung, wobei Konzentrationen des Cyanwasserstoffes bis zu 19% erzielt wurden, siehe **J. Moscechi**, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 17, 877. Vgl. die Arbeit von **A. Koenig** u. **W. Hubbuch**: Blausäuregewinnung aus Acetylen, Aethylen und Methan mit bis zu 100% Ausbeute bei langsamer Strömung ihrer Gemische mit Stickstoff durch den wassergekühlten Lichtbogen, *ebd.* 28, 202.

Das Verfahren des **A. P. 1 428 879** beschreibt eine Anlage zur Erzeugung eines solchen Gasgemisches aus Methan und Wasserstoff durch Vergasen von Kohle im Wasserdampfstrom in Gegenwart von Kalk.

Nach **F. P. 504 853** entsteht aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen im elektrischen Flambogen unter gewissen Bedingungen reine Blausäure.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Cyanwasserstoffsäure aus den zweckmäßig hoch vorerhitzten Elementen oder aus Stickstoff und Kohlenwasserstoffen im Lichtbogenofen mit einer Kathode aus geformter Kohle und einer unteren Anode aus aufgeschütteter Kohle, durch die die Gase passieren müssen, sind in **D. R. P. 228 539** und **255 073** beschrieben.

Vgl. auch **D. R. P. 256 563**: Alkalicyanide, -cyanamide und -amide auf elektrischem Wege, und **D. R. P. 260 599**: Blausäuresynthese.

Zur Herstellung von Cyanwasserstoffsäure führt man Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, letzteren in fein verteilter Form in den elektrischen Lichtbogen ein, so daß der Kohlenstoff momentan auf die für die Reaktion nötige Temperatur erhitzt wird, verdampft und sehr vollkommen mit den Gasen zu reagieren vermag. (**D. R. P. 229 057.**)

Zur Herstellung von cyan- bzw. cyanwasserstoffhaltigen Gasen erzeugt man in einem Gemisch gleicher Teile von Wasserstoff und Stickstoff bei Anwendung einer in einem Kochsalzbade angeordneten Kohlenelektrode einen unter diesen Bedingungen stabilen, ruhig brennenden Flambogen von etwa 150 mm Länge (sonst nur 40 mm) und führt in die Entladungszone durch Einblasen Metallverbindungen ein. (**D. R. P. 263 692** und **263 277.**)

Siehe auch das Verfahren zur Herstellung von Blausäure auf synthetischem Wege durch Überleiten eines im Kreislauf zirkulierenden Gasgemisches aus Ölgas und Stickstoff über einen ausgetretenen Flambogen. (**D. R. P. 285 931.**)

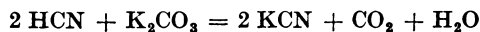
Verfahren und Einrichtung zur synthetischen Herstellung von Cyan- oder Stickstoffverbindungen, bei deren Bildung Cyanverbindungen als Zwischenprodukte dienen, im elektrischen Ofen, wobei man Alkali oder Erdalkaliverbindungen mit Kohle in Gegenwart von Stickstoff erhitzt, sind in **D. R. P. 293 904** beschrieben.

148. Cyanide aus Blausäure. Cyanidreinigung. Reine Blausäure.

S. a. die Vorschriften des vorstehenden Kapitels, wenn Blausäure als Primär- oder Zwischenprodukt der betreffenden Umsetzung auftritt.

Zur Darstellung von Cyaniden aus blausäurehaltigen Gasen und Alkali leitet man die Gase bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt des festen, feinverteilten Alkalis über das z. B. in Blättchen- oder Pulverform befindliche Ätznatron, und zwar bei etwa 200, später 300°, jedenfalls bei einer Temperatur, die über dem Verdampfungspunkt des gebildeten Wassers liegt. (**D. R. P. 160 637.**)

Oder man leitet die Cyanwasserstoffsäure allein oder im Gemenge mit Kohlensäure über ein Alkalicarbonat, das unter seinen eigenen Schmelzpunkt, jedoch über jenen des herzustellenden Cyanides erhitzt wird und vermag so das Cyankali schon während des Prozesses seiner Bildung nach der Gleichung



geschmolzen von der überschüssigen Pottasche zu trennen. (D. R. P. 134 102.)

In Form großer, wohlausgebildeter Würfel erhält man das Cyankalium, wenn man das Rohprodukt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. (Dingl. Journ. 168, 463.)

Zur Reinigung von Cyanalkalien schmilzt man sie mit Zinkcyanid zusammen oder bringt in das Schmelzgefäß etwas metallisches Zink, um vorhandenes Sulfocyanid in Cyanid zu verwandeln. Man fügt nunmehr, wenn kein Schwefel mehr vorhanden ist, Zinkcyanid in weiteren Mengen zu, bis von Zeit zu Zeit genommene Proben keinen Schwefelgehalt mehr anzeigen, läßt die Zinkverbindungen absetzen und gießt das reinweiße Cyanalkali ab. (D. R. P. 83 820.)

In nahezu sodafreiem Zustande erhält man das Cyannatrium durch systematisches Auslaugen des Cyansalz-Sodagemenges bei 33° nach dem Gegenstromprinzip und folgendes Eindampfen der Lauge im Vakuum bis zu einer Konzentration bei der sich nur Soda abscheidet. Weitere Ausführungsformen in der Schrift. (D. R. P. 111 154.)

Zur Reinigung von Alkalicyaniden behandelt man sie in besonderer Apparatur mit flüssige m Ammoniak, das je nach der Arbeitsweise und dem Druck das Cyanid oder die verunreinigenden Stoffe löst. (D. R. P. 113 675.)

Zur Reinigung von rohem Cyanid erhitzt man es in hoher Schicht im Tiegel, der durch ein Siebfilter in eine obere hohe und eine untere leere Abteilung geteilt ist, derart, daß das Cyanid schmilzt und unter Zurücklassung der Verunreinigung auf dem Filter nach unten abfließt, wobei durch stetiges Nachfüllen von Rohcyanid Sorge getragen wird, daß das schmelzende Salz vor Luftzutritt geschützt ist. (D. R. P. 128 360.)

Zur Herstellung von wasserfreiem Cyannatrium aus wässerigen Lösungen verdampft man die Cyannatriumlösung unter Zusatz von festem Cyankalium in beliebigen Mischungsverhältnissen am besten im Verhältnis von 2 Mol. KCN und 1 Mol. NaCN, und erhält so ein wasserfreies Salz mit einem Cyangehalt von etwa 43,5%. Dieses Verfahren läßt sich auch zur Brikettierung von Cyankalium anwenden, wobei man Cyannatrium als Bindemittel benützt, das die einzelnen Krystallkörner des Kaliumsalzes nach erfolgter Pressung unter hohem Druck fest zusammenhält. (D. R. P. 130 284 und 129 863.)

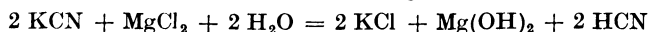
Zur Erzielung einer höheren Ausbeute an reinen Cyaniden aus cyanhaltigen Massen bringt man diese sofort nach ihrer Herstellung unter Abhaltung der Luft in luftdicht verschlossene, reihenweise vereinigte Behälter, in denen die Masse bei Luftabschluß systematisch ausgelaut wird. (D. R. P. 133 259.)

Zur Ausscheidung von Cyannatrium, das man als 30proz. Lösung beim Einleiten blausäurehaltiger Gase in Natronlauge erhält, fällt man mittels festen Ätznatrons, wobei zunächst keine Ausscheidung erfolgt, sondern erst, wenn man abermals bis zur Sättigung Blausäure eingeleitet hat. Man schleudert das ausgeschiedene Salz dann ab und verarbeitet die Mutterlauge ebenso weiter, bis sie schließlich von Zeit zu Zeit im Vakuum eingeengt wird. (D. R. P. 182 774.)

Zur Überführung von Alkalicyaniden in transportfähige und lagerbeständige Form fällt man freies Alkalihydrat enthaltende Cyanidlösung in bekannter Weise, preßt die abgedruckten Cyanide in Brikettform und erwärmt die Briketts nachträglich mehrere Stunden im hohen Vakuum. Man erhält so unter Vermeidung der lästigen Schmelzarbeit haltbare und doch leichtlösliche Cyanide, die durch die geringen Mengen freien Alkalis vor dem Zutritt von Kohlensäure und Wasserdampf geschützt sind. (D. R. P. 192 884 und 194 446.)

Zur Herstellung von reinem Cyannatrium aus rohen Lösungen behandelt man diese mit Blausäure und alkalischen Erden (Kalk) oder deren Cyaniden, entwässert die auskrystallisierenden Natriumcyanidkrystalle im Vakuum oder in einem Gasstrom mit Hilfe von Natronhydrat und preßt die wasserfreien Blättchen zu plastischen Massen zusammen. Bei genauer Bemessung des Blausäure- und Kalkzusatzes, so daß eine Probe weder durch Kohlensäure noch durch Calciumchlorid gefällt wird, erhält man auch aus schon gebräunten nicht krystallisierbaren Lösungen ein völlig reines Produkt. (D. R. P. 207 886.)

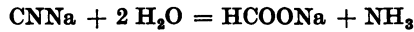
Zur Gewinnung reiner, salzsäurefreier Cyanwasserstoffsäure erwärmt man Cyanide mit Lösungen von Magnesium-, Blei-, Zink-, Aluminium- oder Mangansalzen, statt sie wie üblich mit Salzsäure zu zersetzen und erhält so nach der Gleichung



quantitative Umsetzung zu Blausäure. (D. R. P. 146 847.)

Bei der Gewinnung von Blausäure aus Gasen durch Absorption in alkoholischer Alkalilauge, setzt man zur Bindung des entstandenen Wassers von Zeit zu Zeit etwas Alkalimetall zu. Bei der bisher üblichen Absorptionsweise leitete man die cyanwasserstoffhaltigen Gase in eine Lösung von Ätznatron und dampfte die entstehende Alkalicyanidlösung bei niedriger Tem-

peratur im Vakuum ein, ohne jedoch verhindern zu können, daß sich ein Teil des Salzes entsprechend der Gleichung



unter Bildung von Natriumformiat zersetzt. Auch beim Arbeiten in alkoholischer, statt in wässriger Lauge, verdünnte das entstehende Wasser allmählich den Alkohol, so daß dieser zeitweilig durch frischen ersetzt werden mußte. Durch den Zusatz des Alkalimetalles werden diese Nachteile vermieden, der Abscheidungs Vorgang verläuft dauernd in wasserfreier Lösung, das Cyanid fällt aus, wird abgeschleudert und der wiedergewonnene Alkohol geht in den Betrieb zurück. (D. R. P. 243 469.)

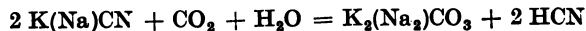
Zur Erzeugung von Blausäure erhitzt man unreines, etwa 15% Kalk und 40% Calciumchlorid enthaltendes, mit Wasser emulgiertes Cyanid mit verdünnter Mineralsäure. (A. P. 1 355 384.)

Nach E. P. 179 096 behandelt man die Rohcyanide zur Gewinnung von Blausäure, die zur Vermeidung der Polymerisation schnell aus dem Reaktionsbereich entfernt werden muß, mit der 1,5–3fachen Menge (über Theorie) Kohlensäure.

Zur Herstellung von Blausäure bringt man Cyanide mit entwässerten Salzen solcher Metalle in Wechselwirkung, die selbst unbeständige Cyanide bilden. Durch Anwendung der entwässerten Salze erzielt man in ihrer Hydratationswärme die zum Austreiben der Blausäure nötige Temperatursteigerung. (D. R. P. 358 124.)

Das billigste Verfahren zur Darstellung wasserfreier Blausäure ist durch die Umsetzung von Cyannatrium mit Schwefelsäure in kleinen, etwa äquimolekularen Mengen gegeben. So hergestellte Blausäure hält sich einige Zeit, wenn man sie mit etwas gekörntem Calciumchlorid in eine Glasröhre einschmilzt. (K. Ziegler, Ber. d. Chem. Ges. 1921, 110.)

Zur Zersetzung von Alkalicyanamidlösungen und zur Gewinnung von Blausäure, die rein ohne Ammoniak oder Formiat abdestilliert, bringt man Cyankalium in wässriger Lösung mit mindestens 50% Soda, entsprechend der Gleichung



zur Umsetzung. (D. R. P. 332 297.)

149. Cyansaure Alkalien. — Alkaliamid.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von cyansauren Alkalien durch Überleiten von Ammoniak über ein Gemenge von 50 Tl. Kohle, 20 Tl. Pottasche und 20–25 Tl. Salmiak und folgende Trennung der cyansauren von den mitentstandenen ätzenden Alkalien sind in D. R. P. 38 012 beschrieben.

Zur Gewinnung von cyansaurem Kali vermischt man das aus den Cyankalilaugen abfallende, aus Pottasche, Cyankali und cyansaurem Kali bestehende Salzgemisch mit wenig, höchstens 60° warmem Wasser, läßt die erhaltene Pottaschelösung ab, mischt das Salzgemenge nun zur Entfernung des vorhandenen Cyankaliums und des Pottascherestes mit wenig, höchstens 5° warmem, bis zu minus 18° kaltem Wasser, und erhält so das cyansaure Kali in marktfähiger Form. (D. R. P. 125 572.)

Oder man erhitzt zur Gewinnung von cyansauren Salzen trockenes Rhodannatrium mit etwa 90% seines Gewichtes trockenem Eisenoxyd eine Stunde auf 450° und arbeitet die Schmelze entweder nach dem Alkoholverfahren auf, oder man entzieht ihr mit wenig Wasser von etwa 33° das Natriumsulfat, das dann sein Löslichkeitsmaximum besitzt, filtriert und digeriert den Rückstand mit der erhaltenen Mutterlauge ebenfalls bei 33°, so daß sich beim Abkühlen der Lösung nunmehr reines Natriumcyanat ausscheidet. Man kann die Schmelze auch mit Wasser methodisch auslaugen und die Lösung im Vakuum eindampfen. (D. R. P. 89 694.)

Zur Herstellung cyansaurer Alkalien erhitzt man die entsprechenden Rhodanverbindungen zur Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten, wie sie bei der Benutzung von Eisenoxyd infolge der Verschiedenheit der Oxydationsstufe des Eisenoxydes und der Schwefelungsstufe des gebildeten Schwefeleisens entstehen mit Spateisenstein oder nach einer Abänderung mit Zinkspat, Zinkoxyd, Calciumcarbonat oder Calciumoxyd. (D. R. P. 175 583 und 175 584.)

Zur Vermeidung der Zersetzung wässriger Lösungen der cyansauren Alkalien beim Erwärmen setzt man ihnen geringe Mengen Ätzalkalien zu. (D. R. P. 190 925.)

Zur Darstellung und Abscheidung von wasserlöslichen Cyanaten leitet man in stark konzentrierte alkalische Cyanidlösung Chlor oder Bromdampf ein. (D. R. P. 314 629.)

Die Gewinnung von Natriumamid und Natriumcyanamid aus Bleinatrium wählte W. Leibrock als Gegenstand seiner Dissertation. Karlsruhe 1920.

Zur Herstellung von Alkaliamid leitet man in geschmolzenem Alkalimetall oder einer Legierung in raschem Ströme und in möglichst feiner Verteilung Ammoniakgas ein und vermeidet so dessen Spaltung in Stickstoff und Wasserstoff und damit Ammoniakverluste. (D. R. P. 117 623.)

Zur Gewinnung von Alkaliamid aus Ammoniak und Alkalimetalllegierung zerlegt man diese, z. B. 6proz. Bleinatrium, durch Schleuderung in kleine Teile, die dann der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt werden. (D. R. P. 278 256.)

Zur Herstellung von Natriumamid und anderen Alkaliaminen erhitzt man Bleialkali- legierungen mit 5% Na oder 6% K auf etwa 500° und rührt in die Schmelze das betreffende Amid, Cyanamid oder Cyanid ein, wobei Sorge getragen werden muß, daß die Temperatur des geschmolzenen Natriumamides 440°, jene des Kaliumamides 400° nicht überschreitet. Der Apparat ist in der Schrift beschrieben. (A. P. 1 197 329.)

Bei der Herstellung von Alkaliamid aus Ammoniak und Alkalimetallen bei höherer Temperatur arbeitet man mit Ätzalkali bzw. Alkalioxyd oder überhaupt solchen Stoffen als Katalysatoren, die Alkalioxyd oder Hydroxyd zu bilden vermögen oder auch mit Metallen, Legierungen oder Verbindungen aus der Chromreihe. Bei 380° werden ohne Katalysator 50,3% bei Zusatz von Natriumhydroxyd 92, von Chrommetall 93 und von Chromoxyd 99% des Ammoniaks ausgenutzt. (D. R. P. 316 187.)

Zur Gewinnung von Alkali- und Erdalkaliaminen löst man 200 Tl. geschmolzenes Natriummetall in 1000 Tl. bei 450° im Vakuum entwässertem Ätznatron und leitet in die auf etwa 300° abgekühlte Schmelze bis zur völligen Sättigung völlig trockenes Ammoniakgas ein. Das Natrium kann durch 298 Tl. einer 80% Kalium enthaltenden Kaliumnatriumlegierung bzw. zur Gewinnung der Erdalkaliamide durch metallisches Calcium ersetzt werden. Im obigen Falle erhält man eine 25proz. Lösung von Natriumamid in Ätznatron. (D. R. P. 323 656.)

Die Gewinnung einiger neuer Verbindungen von Calcium, Strontium und Barium, z. B. Tricalciumamid $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{H}_4$, beschreiben F. W. Dafert und R. Miklausz in Monatsh. f. Chem. 24, 1685.

150. Cyanamide allgemein, Metalleyanamide, Cyanamidkohlen säure.

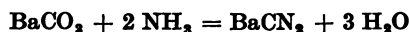
Das aus Chlorcyan und Ammoniak erhaltbare Cyanamid $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$, das sich auch aus Harnstoff bildet, wenn man ihm 1 Mol. Wasser entzieht:



gibt beim Erhitzen oder beim Eindampfen in ammoniakalischer Lösung Dicyandiamid $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$, das als Cyanguanidin $\text{NH}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix}\cdot\text{CN}$ aufgefaßt werden kann. Es liefert mit verdünnten Säuren erwärmt, das Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) $\text{NH}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ und weiter, mit konzentrierten Säuren, Salzlösungen usw., komplizierte Abkömmlinge der Cyansäure, die bis auf das in der Sprengtechnik verwendete Nitrodicyandiamidin $\text{NH}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ nur geringes technisches Interesse besitzen. Das schwach saure Cyanamid gibt als schwache Säure unbeständige Di- und beständige Monometall-(Na, K, Ca, Ba)-cyanamide. Unter ihnen ist die wichtigste Verbindung das Calciumcyanamid, der Kalkstickstoff. [159.]

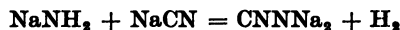
Zur Herstellung von Alkalicyanamid trägt man in 380° heißes geschmolzenes Natriumamid Kohle ein und erhöht nach Beginn der sofort lebhaft einsetzenden Wasserstoffentwicklung die Temperatur zur Überschreitung des Schmelzpunktes des Natriumcyanamides fortschreitend auf 550—600°. Man kann auch Natrium schmelzen, Kohle hinzufügen und bei 400° Ammoniak in die Schmelze leiten, wobei man ebenfalls, wenn die Temperatur nur wenig über den Schmelzpunkt des Cyanamides gesteigert wird, lediglich Cyanamid, und zwar Dinatriumcyanamid und kein Cyanid erhält. (D. R. P. 148 045.)

Zur Herstellung von Cyanamidmetallen behandelt man nach der Gleichung



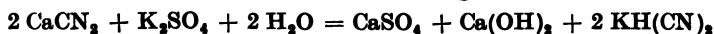
Metallcarbonate bei schwacher Glühhitze mit Ammoniak. Das Produkt kann direkt zur Herstellung von Cyanamid usw. dienen. (D. R. P. 139 456.)

Zur Herstellung von Alkalicyanamid bringt man das Amid eines Alkalimetalles mit seinem Cyanid entsprechend der Gleichung



in Reaktion. Man trägt wegen der bei 44° einsetzenden heftigen Reaktion z. B. 23 Tl. Natrium allmählich in das 120° warme, geschmolzene Cyanid (49 Tl.) ein und führt dann Ammoniakgas zu, das mit dem Metall Amid liefert, das seinerseits im Moment seines Entstehens mit dem Cyanid Dialkalicyanamid gibt. Dieses wird dann z. B. auf reines Cyanamid weiter verarbeitet (D. R. P. 124 977.)

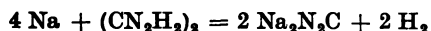
Zur Darstellung von Alkalicyanamiden bringt man Kalkstickstoff und Alkalisulfat oder dessen Doppelverbindungen mit Gips nach der Gleichung



zur Wechselwirkung. Angaben über die Herstellung höher konzentrierter Monoalkalicyanamidlösungen finden sich in D. R. P. 306 315 und 307 011.

Zur Herstellung von Alkalicyanamiden oder Alkalicyaniden verschmilzt man Dicyandiamid oder Tricyantriamid unter Zusatz von Kohle (wenn Cyanide gewonnen werden sollen) mit einem Alkaliamid. (D. R. P. 252 156.)

Zur Herstellung von Dialkalicyanamid als Ausgangsmaterial für Cyanalkalien erhitzt man Alkalimetalllegierungen oder Alkalimetalle mit Cyanamid oder dessen Polymeren, besonders Dicyandiamid, wobei nach der Gleichung



unter Wärmeentwicklung die Reaktion stattfindet. (D. R. P. 265 892.)

Oder man trägt bei 500° in 5 Tl. geschmolzenes Ätznatron 2,5 Tl. Dicyanamid unter stetem Rühren ein und erhält nach Entfernung von Wasserdampf und Ammoniak ein Gemenge von Natriumcyanamid und Soda. (D. R. P. 267 595.)

Zur Herstellung von Dialkalicyanamid schmilzt man unter kräftigem Rühren bei Luftabschluß metallisches Natrium oder geschmolzenes Bleinatrium und trägt in kleinen Mengen Dicyandiamid ein. Wenn die aus dem Kessel herausbrennende Wasserstofflampe verlöscht, ist die Reaktion beendet, und man kann das erhaltene Dialkalicyanamid in bekannter Weise durch Kohlenstoff in Cyanalkali überführen. (D. R. P. 265 892.)

Zur Herstellung von Cyanamiden der Alkalien und Erdalkalien erhitzt man Titanstickstoffverbindungen oder Kohlenstickstofftitan, z. B. 10 Tl. Cyanstickstofftitan bzw. 3 Tl. Titanitrid, mit Alkalisalzen, z. B. mit 16 Tl. wasserfreier Soda bzw. 12 Tl. Kalinatroncarbonat und Kohlenstoff (1 Tl. Kienruß), mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf Rotglut und arbeitet die erkaltete Schmelze, die den Stickstoff als Cyannatrium enthält, auf jene Cyanverbindungen auf. (D. R. P. 200 986.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Titanstickstoffverbindungen durch jene des Siliciums und Aluminiums, die nicht rein zu sein brauchen, sondern am besten in dem Gemenge verwendet werden, wie man es aus den technisch leicht zugänglichen Oxydgemischen erhält. Die Temperatur soll nicht höher gesteigert werden, als zur Erzielung einer einheitlichen Schmelze erforderlich ist. (D. R. P. 235 662.)

Zur Abscheidung von cyanamidkohlen-saurem Kalk aus Calciumcyanamidlösung mittels Kohlensäure leitet man unter Kühlung auf 15° nach Zusatz von 100 Tl. Calciumhydroxyd Kohlensäure in 2000 Tl. einer Calciumcyanamidlösung, die in 10 ccm 315 mg Cyanamidstickstoff enthält. Während ohne Zusatz von Ätzkalk höchstens 31 % Cyanamidstickstoff ausgefällt werden, steigt diese Menge bei Gegenwart von Calciumhydroxyd auf 82%. (D. R. P. 267 514.)

151. Cyanamid und Dicyandiamid (-diamidin).

Zur Herstellung von Cyanamid behandelt man Calciumcarbidbildungsgemische oberhalb der zur Stickstoffaufnahme erforderlichen Temperatur, aber unterhalb der Carbiddungstemperatur, vorteilhaft bei etwa 2000° im elektrischen Ofen im Stickstoffstrom. Zweckmäßig ist es, zur Gewinnung cyanidfreien Cyanamides mehr Kohle zuzusetzen, als zur Bildung des Carbids erforderlich wäre. (D. R. P. 150 878.)

Zur Abscheidung von Cyanamid aus Kalkstickstoff fällt man es aus der Kalkstickstofflösung nach Zusatz der Menge Schwefelsäure, die nötig ist, um neutrale oder schwachsaure Reaktion zu bewirken durch Zusatz eines Bleisalzes und gleichzeitig einer Ammoniaklösung. Man erhält so das Bleisalz des Cyanamids frei von Bleisulfat und frei vor allem von Dicyanamid, das keine unlösliche Bleiverbindung bildet. (D. R. P. 252 272.)

Zur Gewinnung von Cyanamid aus Natriumcyanamidlösungen neutralisiert man diese mit Schwefelsäure unter Verwendung solcher Lösungskonzentrationen, daß die vorhandene Wassermenge eben genügt, um das schwefelsaure Natrium als Glaubersalz zu binden, laugt dann den Kuchen mit absolutem Alkohol oder Äther aus und dampft die Cyanamidlösung bis zur Krystallisation ein. Man vermeidet so den umständlichen Weg über das Cyanamidsilber und die Verflüchtigung bzw. Polymerisation des Cyanamids beim gewöhnlichen Neutralisieren der alkalischen Lösungen. (D. R. P. 164 724.)

Zur Gewinnung von Cyanamid versetzt man eine wässrige Dicyandiamidlösung allmählich mit Calciumcyanamid und entfernt das Calcium durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat. (A. P. 1 880 228.)

Dicyandiamidfreie Cyanamidlösungen erhält man nach Norw. P. 32 944—945 bei allmählichem Eintragen von Kalkstickstoff in Wasser oder Cyanamidlösung, in die man gleichzeitig so viel Kohlensäure einleitet, daß die Reaktion während der Dauer des Prozesses die Alkalität von höchstens 0,5-normal zeigt. Vgl. Norw. P. 33 322.

Zur Herstellung von Cyanamidlösungen aus Kalkstickstoff behandelt man diesen, ehe man ihn mit Wasser anschlämmt mit Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen. Die hierbei frei werdende Wärme beeinflußt die Masse nicht ungünstig, da schädliche Nebenprodukte nur bei Gegenwart von Wasser entstehen. (D. R. P. 302 495.)

Zur Darstellung von Dicyandiamid fällt man aus dem wässrigen Kalkstickstoffauszug bei Gegenwart der der Hälfte des vorhandenen Cyanamids äquivalenten Menge Ammoniak den Kalk mit Kohlensäure und dampft die filtrierte Lösung zur Trockne. (D. R. P. 252 273.)

Erwärmt man z. B. 500 Tl. Cyanamidlösung (4 Proz.) mit 75 Tl. Zinkcyanamid unter kräftigem Rühren auf 80—85°, so wird innerhalb einer Stunde das ganze Cyanamid in Dicyandiamid übergeführt. Ebenfalls faßt quantitativ verläuft die Reaktion bei Ersatz des Zinkcyanamides durch Cadmium- und Kupfercyanamid, weniger gut eignen sich die Eisen-, Kobalt- und Nickelverbindungen, am ungeeignetsten sind jene von Blei, Quecksilber, Silber, Wismut und anderen Schwermetallen. (D. R. P. 257 769.)

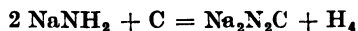
Zur Verarbeitung von Cyanamid auf ein an Dicyandiamid reiches Gemisch von letzterem und Harnstoff erwärmt man 2000 Tl. einer 4 Proz. Cyanamidlösung nach Zusatz von 300 Tl. Mangansuperoxydhydrat mit 50 Tl. 25 Proz. Ammoniak auf 85° und erhält so in 3 Stunden 23% des Gesamtstickstoffs an Dicyandiamid. (D. R. P. 267 206.)

Zur Gewinnung von Dicyandiamid fällt man aus dem wässrigen Auszug des Kalkstickstoffes so viel Kalk aus, oder bindet ihn an eine stärkere Säure, als Cyanamid vorhanden ist, oder fügt so viel freies Cyanamid zu, daß die in der Lösung vorhandene, mit Salzsäure titrierbare Kalkmenge dem in der Lösung befindlichen Gesamtcyanamid etwa zu $\frac{1}{4}$ äquivalent ist. Während dann die Umwandlung des Cyanamides in Dicyandiamid bei etwa 40° vonstatten geht, hält man jenes Konzentrationsverhältnis durch weitere Bindung des Kalkes oder durch Zugabe frischen Cyanamides nach Möglichkeit aufrecht. Bei Anwendung kalkfreier Cyanamidlösung sorgt man durch Zugabe anderer alkalisch wirkender Stoffe für Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion. (D. R. P. 279 133.)

Zur Herstellung von Dicyandiamidsalzen erwärmt man 50 Tl. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Dicyandiamidlösung bei Gegenwart von etwas mehr als der berechneten Menge von Schwefelsäure mit 75 Tl. Braunstein oder einem andern pulvrigen oder porösen Stoff von großer Oberfläche (Kohle, Zinnsäure, Eisenoxyd usw.) auf 80° und erreicht so schon in kurzer Zeit völlige Umwandlung des Dicyandiamides in das Amidin. (D. R. P. 257 827.)

152. Cyanidgewinnung aus Cyanamid. Harnstoffgewinnung.

Zur Gewinnung von Alkali- oder Erdalkalicyaniden schmilzt man Mischungen von Cyanamidsalzen mit Kohlenstoff und, auf Cyanamidsalz berechnet, 50—100% trockener und wasserfreier Oxyde bzw. Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien bei heller Rotglut, wobei der Bindungswechsel des Stickstoffs zu Cyanid unter Aufnahme von Kohlenstoff und bei theoretischer Ausbeute stattfindet. (D. R. P. 116 087.) Unter den in D. R. P. 124 977 [150] beschriebenen Bedingungen kann man aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle unter intermediärer Bildung von Dialkalicyanamid dadurch direkt Cyanalkali gewinnen, daß man die zur Bildung des Cyanamids jeweils nötige Cyanidmenge zusetzt und nur wenig über dem Schmelzpunkt des Cyanids Ammoniak einleitet. (D. R. P. 126 241.) Nach einer Abänderung des Verfahrens arbeitet man statt mit festem Kohlenstoff mit dessen flüssigen oder gasförmigen Verbindungen, leitet also z. B. in 200 Tl. geschmolzenes, 400° heißes Natrium ein Gemisch von 34 Tl. Ammoniak und 13 Tl. Acetylen ein. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 550° ist in 12 Stunden das Natrium völlig in Natriumcyanamid übergeführt und wird dann bei weiterer Erwärmung auf 750—800° mit der berechneten Menge Kohle oder Acetylgas in Cyanid übergeführt. Statt des Acetylens kann man auch Benzin, Benzol usw. verwenden. (D. R. P. 149 678.) Man kann nach einer weiteren Abänderung des Verfahrens das Cyanamid auch direkt aus Alkaliamid und Kohle bilden, wenn die Reaktionstemperatur unter der Zersetzungstemperatur des Alkaliamides gehalten wird und zugleich alles sich bildende Natriumamid im Entstehungszustande sofort in Cyanamid übergeführt wird. Wenn die bei 300° beginnende Umsetzung



beendet ist, erhöht man die Temperatur zur Überführung des Zwischenproduktes in das Cyanid. (D. R. P. 148 046.)

Nach Norw. P. 34 601 werden zuerst die Erdalkaliverbindungen der beim Schmelzen von Kalkstickstoff mit Kochsalz erhaltenen Cyannatriumlösungen durch Natriumsulfat oder Soda in Alkaliverbindungen verwandelt, worauf man das Cyannatrium durch Konzentrieren der Lösung abscheidet.

Eine Cyanverbindung, die neben der Hauptmenge von Calciumcyanid noch Calciumoxyd und ein Flußmittel enthält, gewinnt man durch plötzliches Erhitzen von Kalkstickstoff und Calciumcarbid mit einem Flußmittel, das weniger Kochsalz enthält als dem Molekularäquivalent des gewünschten Cyanides entspricht. (A. P. 1 359 257.)

Zur Gewinnung von Cyaniden aus Cyanamidsalzen erhitzt man diese mit Flußmitteln und Kohlenstoff auf elektrischem Wege. Die Anwendung des elektrischen Schmelzprozesses gestattet, das an und für sich bekannte Verfahren bei relativ niedriger Temperatur und ohne Verluste, auch ohne Verwendung von eisernen Reaktionsgefäßen, die die Bildung von Ferrocyaniden begünstigen, auszuführen. (D. R. P. 246 064.)

Nach F. P. 505 400 erhitzt man zur Gewinnung von Alkalicyaniden Kalkstickstoff oder Cyanamid mit Kohle und Soda auf helle Rotglut.

Über die Herstellung von Harnstoff aus Kalkstickstoff mittels Katalysatoren siehe **Norw. P. 32 153** und **32 154**. Nach **Norw. P. 32 155** werden die als Katalysatoren giftig wirkenden Schwefelverbindungen vor dem Zusatz der Katalysatoren durch Oxydation, Fällung oder andere chemische Reaktionen entfernt.

Zur Herstellung von Dünge-Harnstoffsalzen behandelt man Calciumcyanamid mit einer unlöslichen Kalksalze bildenden verdünnten Säure bei so niedriger Temperatur und Verdünnung, daß nur das Calciumcyanamid angegriffen, die Bildung von Dicyandiamidverbindungen jedoch vermieden wird. (**D. R. P. 239 309**.)

Zur Spaltung von Cyanamid in Harnstoff bzw. Ammoniak behandelt man die Cyanverbindung mit Schwefeldioxyd, evtl. bei Gegenwart von Wasser. (**Norw. P. 30 858**.)

Nach **E. P. 179 544** gewinnt man Harnstoffdüngesalze durch Behandlung konzentrierter Cyanamidlösungen mit Schwefelsäure oder dem Salz einer anderen Säure, z. B. einem Nitrat oder Chlorid.

Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kalkstickstoff in Gegenwart einer konzentrierten Kalksalpeterlösung entsteht **D. R. P. 335 633** Harnstoff.

Zur kontinuierlichen Herstellung von Harnstoff erhitzt man 2 Vol.-Tl. Ammoniak gemischt mit 1 Vol.-Tl. Kohlensäure im Druckgefäß 2 Stunden unter 50—100 Atm. Druck auf 135—150°, bläst die Masse dann, vom Boden des Gefäßes aus, allmählich in eine Destillierkolonne und führt die nicht verbrauchten Gase in den Betrieb zurück. (**E. P. 145 060**.)

Die Herstellung von Harnstoff aus Kohlensäureverbindungen des Ammoniaks und die Aufarbeitung dieser Schmelzen ist in **D. R. P. 332 679** und **332 680** beschrieben.

Zur Aufarbeitung von Harnstoffschmelzen aus Kohlensäureverbindungen des Ammoniaks erhitzt man jene unter Druck kurze Zeit auf so hohe Temperatur, daß die nicht umgesetzten Ammoniumverbindungen abdestillieren (**D. R. P. 350 051**.)

Zur Zersetzung von Kalkstickstoff im Gemisch mit einer Flüssigkeit durch Kohlensäure zwecks Harnstoffherzeugung vollzieht man Mischung des Kalkstickstoffes mit der Flüssigkeit gleichzeitig mit seiner Zerkleinerung und mit der Zuführung des Gases in einer Kugelmühle. (**D. R. P. 300 632**.)

Die Herstellung von Harnstoff durch Behandlung einer wässrigen Kalkstickstoffsuspension mit Kohlensäure bei Gegenwart von Katalysatoren nach Entfernung der reduzierend wirkenden Katalysatoren giftig ist in **D. R. P. 301 262** und **301 263** beschrieben.

Bei der Gewinnung von Harnstoff durch Druckerhitzung von Ammoniumcarbonat arbeitet man, um die Schädigung der eisernen Apparaturbestandteile zu verhindern, mit überschüssigem Ammoniak oder bei Sauerstoffausschluß oder mit beiden der genannten Vorkehrungen. (**D. R. P. 301 751**.)

Nach **D. R. P. 295 075** läßt sich die Harnstoffbildung aus Kohlensäure und Ammoniak durch Zusatz katalytisch wirkender Fremdstoffe wesentlich beschleunigen.

Zur Herstellung von Harnstoff erhitzt man in ein Druckgefäß eingedrückte Kohlensäure und Ammoniak so lange, bis das Ammoniumcarbonat zum größten Teil in Harnstoff umgewandelt ist. Der nicht umgewandelte Teil des Gasgemisches wird kontinuierlich durch denselben Kompressor wieder in den Autoklaven gedrückt. (**D. R. P. 301 279**.)

Nach **D. R. P. 301 278** erhitzt man Cyanamid zur Herstellung von Harnstoff mit den aus Eisenoxyduloxyd bestehenden Eisenmassen, die bei der Nitrierung organischer Nitroverbindungen mit Eisen-(Guß-)spänen und verdünnten Säuren zurückbleiben.

Zur Gewinnung von Harnstoff aus Cyanamid unter Verwendung von Mangansuperoxydhydrat in saurerer Lösung arbeitet man mit so geringen Mengen des feinverteilten Hydrates, daß sie die Gewichtsmenge des in Lösung enthaltenen Cyanamidstickstoffes nicht erreichen. Statt des Mangansuperoxydes kann man auch andere Dioxyde verwenden und erhält so z. B. mit 4—5 Tl. feinstverteiltem Zinn-dioxyd denselben Effekt, wie mit 200 Tl. beim Arbeiten nach dem Verfahren des **D. R. P. 257 642** (**254 474**, **256 525**, **257 643**). Auch andere, die Hydrolyse begünstigende Metalloxyde, z. B. das aus Bleicarbonat durch Oxydation mit Chlorkalk erhaltene Bleisuperoxyd, sind anwendbar. (**D. R. P. 311 018** und **311 019**.)

Über Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid bei Gegenwart eines Katalysators, den man durch chemische Reaktion in der reagierenden Masse selbst erzeugt und dadurch wieder auffrischt, daß man auf ihm frischen Katalysator niederschlägt, siehe **D. R. P. 346 066**.

Das Eindampfen von Harnstofflösungen vollzieht man nach **D. R. P. 299 132** zweckmäßig bei Gegenwart von schwachen Säuren oder sauren Salzen.

Stickstoff - Metallverbindungen (Carbid, Acetylen).

153. Carbide allgemein. Calciumcarbidgewinnung, ältere Verfahren.

Deutschl. Calciumcarbid $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 281 912; A. (m. a.): 3347 dz.

Coutre, W. le, Calciumcarbid und seine volkswirtschaftliche Bedeutung für Deutschland Berlin 1909.

Über Bildung, Zusammensetzung und Temperaturbeständigkeit der Carbide und die Wertigkeit der in ihnen auftretenden Metalle und des Kohlenstoffs siehe die Angaben von O. Ruff in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, III, 246.

Über Einzelheiten des Carbidbetriebes berichtet J. Baumann in *Chem.-Ztg.* 1920, 83.

Die Carbide bildeten das erste Ausgangsmaterial für die Herstellung des Kalkstickstoffes, sie stehen auch sonst der Stickstoff- und Düngemittelindustrie so nahe, daß sie zusammen mit dem Acetylen den die Metall- und Wasserstoff-Stickstoffverbindungen enthaltenden Abschnitten vorangestellt werden müssen.

Carbide, das sind Metallverbindungen des Kohlenstoffs, erhält man allgemein durch Erhitzen von Metalloxyden mit Kohle im elektrischen Ofen. So entsteht das technisch wichtige Calciumcarbid nach der Gleichung:



Die Carbide der Alkali- und Erdalkalimetalle zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Acetylen; Aluminiumcarbid Al_4C_3 liefert Methan, andere Carbide geben neben Methan und Acetylen auch noch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe.

Das Calciumcarbid wurde erstmalig von Wilson 1892 durch Erhitzen eines Gemenges von 100 Tl. gebranntem Kalk und 80 Tl. Koks im elektrischen Flambogen beim Schmelzen der Masse (2400—3400°) erhalten; damit begann zugleich die Entwicklung des Baues elektrischer Ofen.

Aus dem Carbidofen zugeführten 1000 kg Kalk, 600 kg Koks und 28 kg Elektrodenkohle gewinnt man verwertbar: 1000 kg 85proz. Carbid, nichtausnutzbar: 121 kg Kalkstaub, 60 kg Koksasche und 23 kg Koksstaub, und als gasförmig entweichende Stoffe: 372 kg Kohlenoxyd, 24 kg Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel und 28 kg aus den Elektroden stammenden Kohlenstoffes. Überdies gehen bei der Carbidfabrikation bedeutende Wärmemengen verloren. (P. Schläpfer, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1919, 409.)

Zum Mahlen des Calciumcarbids verwendet man geschlossene Mahlräume, die mit trockenem Stickstoffgas gefüllt sind, wodurch die Zersetzung des Carbides vermieden und die Bildung explosiver Gemische verhindert wird. (D. R. P. 211 067.)

Nach Abänderungen der Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Metallsulfiden (D. R. P. 94 405) bzw. zur Herstellung von metallischem Chrom (D. R. P. 98 744) erhitzt man zwecks Gewinnung von Metallen und Carbiden ein Oxyd und ein Sulfid, deren Basis verschiedene Affinität zu Kohlenstoff hat, also z. B. ein Gemisch von Schwefelkies mit Kalk und Koks im elektrischen Ofen, und erhält so mit wesentlich geringerem Stromaufwand als bei der üblichen Carbidherstellung Calciumcarbid neben metallischem Eisen. (D. R. P. 99 342.)

Siehe auch die Methode der Herstellung von Carbiden oder auch anderen Kohlenstoffverbindungen von Art der Blausäure oder der Cyanverbindungen durch Erhitzen z. B. von 56 Tl. gebranntem Kalk und 36 Tl. Holzkohle im elektrischen Ofen nach D. R. P. 77 168.

Ein Carbidherstellungsverfahren in besonderer Apparatur ist ferner in D. R. P. 102 820 beschrieben.

Zur Herstellung von Calciumcarbid setzt man der Kalk-Kohlemischung Zinn- oder Bleipulver zu und erhitzt die dadurch leitend gewordene Masse im elektrischen Lichtbogen. Bei Anwendung von Zinn- oder Bleioxyden erzielt man den Vorteil, im Sinne der Gleichung



neben dem Carbid auch noch die betreffenden Metalle in reiner Form gewinnen zu können. (D. R. P. 103 867.)

Auch zur Herstellung von Calciumcarbid, das phosphor- und schwefelwasserstoffreies Acetylen liefert, setzt man der Schmelzmischung in einem ihrem Schwefel- bzw. Phosphorgehalt entsprechenden Verhältnis die phosphor- und schwefelfreie Lösung von Chrom-, Wolfram-, Zinn- oder Bleisalzen zu. (D. R. P. 125 208.)

Die Carbidherstellung aus einem Gemenge von 60 Tl. Kalk und oder 105 Tl. Kalkstein, 40 Tl. Kohlenpulver und 5—10% Teer, das man unter Druck bei 450° zusammensintert, worauf die Briketts, denen man zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit evtl. Graphit zusetzt, im elektrischen Ofen erhitzt werden, ist in D. R. P. 104 568 beschrieben.

Es wurde auch vorgeschlagen, Calciumcarbid nach dem Thermitverfahren zu gewinnen, also ein inniges Gemenge von Kalk und Kohle mit Aluminiumpulver (!) mittels einer Zündpille zur Entzündung zu bringen und so, wenn auch auf nicht ganz billigem Wege, Kalk und Kohle zu vereinigen. (D. R. P. 105 631.)

Ein Carbidgewinnungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kalk-, Pech- oder Asphaltgemisch zuerst bis zur Verkokung erhitzt und dieses Zwischenprodukt dann erst auf die zur Carbidbildung nötige Temperatur bringt. (D. R. P. 118 674.)

Die Erzeugung von Carbiden in geschlossenem, evakuiertem evtl. mit Kohlensäure gefülltem Gefäß auf elektrischem Wege ist in D. R. P. 125 209 beschrieben. Man arbeitet zweckmäßig in der Weise, daß man die Kohlensäure im Gefäß selbst aus kohlensauen Salzen und Kohle erzeugt. (D. R. P. 125 209.)

154. Neuere Verfahren der Calciumcarbidgewinnung.

Zur Herstellung von kalkfreiem Calciumcarbid läßt man die aus dem Schmelzofen tretende Carbidmasse in erhitzte, feinpulverige Kohle enthaltende Formen einlaufen, wodurch der vorhandene unangegriffene Kalk in einfacher Weise in Carbid übergeführt wird. (D. R. P. 185 824.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von großkörnigem, wenig hygroskopischem Carbid durch künstliche Kühlung des geschmolzenen Materiales, ist in D. R. P. 189 224 beschrieben.

Ein Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Calciumcarbid durch getrennte Einbringung von Kohle und Kalk in den elektrischen Ofen war in D. R. P. 194 880 geschützt.

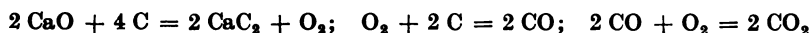
Eine Methode zur Herstellung von Carbid im elektrischen Ofen unter Verbrennung von Gasen, zweckmäßig des im Prozeß selbst entstehenden Kohlenoxydes, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennung nur innerhalb des neben der Kohlenmasse für sich aufgeschichteten Kalkes vor sich geht. (D. R. P. 195 189.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Carbid ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Vermeidung der Entstehung schädlichen Staubes den erforderlichen Ätzkalk durch Brennen des Kalksteinpulvers in einem Brennofen, der mit einer Mischvorrichtung verbunden ist, ausführt. (D. R. P. 202 954.)

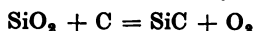
Bei der Herstellung von Calciumcarbid setzt man dem Kalk sofort nach dem Verlassen des Brennofens zur Ergänzung der auf dem Wege nach dem elektrischen Ofen verlorengehenden Hitze ein gepulvertes Gemisch von Braunstein, Aluminium, bituminöser Kohle, Calciumcarbid und chlorsaurem Kali oder anderen phosphorbindenden und hitzerzeugenden Zuschlägen zu. Die bituminöse Kohle ist ebenso wie Koks oder Holzkohle besonders geeignet, die Kohlenstoff-Kalkcharge zu binden und sie insofern günstig zu beeinflussen, als während des Prozesses weniger Rauch entwickelt und ferner dem elektrischen Strom ein geringerer Widerstand entgegengesetzt wird, als wenn man Anthracitkohle allein verwendet. (D. R. P. 205 259 und 205 260.) Vgl. auch D. R. P. 205 261: Flüssigerhaltung der aus dem Schmelzofen kommenden Carbidmasse zum Zwecke, um alle Teilchen des Rohmateriales umzuwandeln.

Zur Herstellung von Kalkstickstoff setzt man dem Calciumcarbid zur Verhinderung des Sinterns oder Schmelzens des Reaktionsproduktes Sand als Verdünnungsmittel zu. Die Menge des Zusatzes richtet sich vornehmlich nach dem Stickstoffdruck und beträgt etwa 40—45% bei einem Überdruck von 5—10 Atm. (D. R. P. 321 618.)

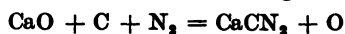
Bei der Carbidreaktion laufen die 3 Reaktionen:



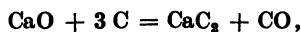
nebeneinander, und zwar tritt die erste im heißesten Ofenteil und die dritte im kältesten Teil ein, während die zweite in der Mitte liegt. Nach vorliegendem Verfahren sollen nun die beiden letzten Reaktionen ausgeschaltet werden, und man soll, um dies zu erreichen, die Beschickung der ersten Reaktion gemäß gestalten. Man verarbeitet demnach 24 Tl. von mit gelöschtem Kalk überzogener Kohle und 56 Tl. Calciumoxyd, also 43 Tl. Kohle auf 100 Tl. Kalk. Das Verfahren, das in gleicher Weise auch für die Darstellung von Carborundum (Bd. I [470]) nach der Gleichung:



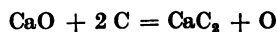
und von Calciumcyanamid [158] nach der Gleichung:



anwendbar ist, läßt sich im elektrodenlosen Ofen oder, wenn die Elektroden vom Sauerstoff nicht angegriffen werden, direkt anwenden, sonst müssen die Elektroden mit gelöschtem Kalk überzogen werden, oder man muß für den Sauerstoff einen Abzug schaffen. Die Grundlage des Verfahrens bildet die Voraussetzung, daß die Calciumcarbidbildung nicht, wie allgemein angenommen nach der Gleichung:



sondern:



verläuft. (A. P. 918 419.)

Zur Einschränkung des Elektrodenverbrauches bei der Calciumcarbidgewinnung aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen umgibt man die Elektroden selbst mit einem kalkarmen Kohle-Kalkgemisch und beschickt den Ofen in der weiteren Umgebung mit reinem Kalk oder kalkreichen Kohlekalkmischungen. Überdies ergibt sich als weiterer Vorteil die Entstehung eines hochwertigen, von Kohleeinschlüssen reinen Schmelzproduktes. (D. R. P. 283 276.)

Zur Herstellung von reinstem Carbid leitet man Acetylen in die blaue Lösung von Calciummetall in wasserfreiem, flüssigem Ammoniak und erhält so nach Moissan zunächst einen pulverigen Niederschlag von der Formel $\text{CaC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, der das fein verteilte Carbid in einer Form enthält, die seine Entzündung schon durch die Luftfeuchtigkeit bedingt. Man trocknet daher den ammoniakfeuchten Niederschlag in einem Vakuumofen bei 150° und gewinnt das Carbid dann als weißes Pulver. Bei Anwendung größerer Mengen von Calcium und flüssigem Ammoniak erhält man nicht wie oben eine blaue Lösung, sondern eine goldglänzende Paste, die beim Stehen in einer Acetylenatmosphäre allmählich in ein graues, an der Luft beständiges Pulver übergeht, das erhitzt ebenfalls reines Carbid liefert. Die so gewonnenen Präparate entwickeln mit Wasser

geruchloses Gas. Andere von **M. Dekay Thompson, L. R. Gonzalez** und **K. B. Blacke** versuchte Methoden der Carbidgewinnung aus Calcium und Kohlenstoff oder Calciumhydrid und Zuckerkohle oder Ruß ergaben keine günstigen Resultate. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 204.)

Zur Gewinnung von Bariumcarbid zwecks Herstellung von Acetylen und Barythydrat brennt man 100 Tl. schwefelsauren Barit und 34 Tl. Koks, pulvert das zusammen mit überschüssiger Kohle erhaltene Bariumsulfid aufs neue, mischt es mit 26 Tl. Eisen- oder Stahlabfällen und erhitzt das Gemenge im elektrischen Ofen. Das Produkt liefert mit Wasser 10 kg Acetylen und 100—120 kg krystallisiertes Barithydrat. (**D. R. P. 117 920.**) — Die Carbide anderer Metalle wurden im **I. Bande** (s. die einzelnen Metalle und die Register) aufgenommen.

155. Acetylenentwicklung.

Vogel, J. H., Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. Leipzig 1923. — **Caro, N., A. Ludwig** und **J. H. Vogel**, Handbuch für Acetylen in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht. Braunschweig 1904.

Die Einführung des Acetylens als Beleuchtungsgas ist so wie die Gewinnung des Calciumcarbides eine Zufallsentdeckung. **Wilson** suchte zur Aluminiumdarstellung nach einem starken Reduktionsmittel und erhitzte zu diesem Zweck ein Gemisch von Kalk und Teer in einem Schmelzofen auf hohe Temperatur. Beim Versuch, die gewonnene harte krystallinische Masse mit Wasser zu waschen, wurde dann die Gasentwicklung und die Brennbarkeit des Gases festgestellt. Das war im Frühjahr 1893; ein Jahr später war das neue Beleuchtungsmittel bereits eingeführt. Vgl. **F. P. Venable**, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1899, 153.

Aus 1 kg Carbid gewinnt man 290 l Acetylen und vermag daher mit 24 000 t Carbid dieselbe Lichtmenge zu erzeugen, wie sie bei Verbrennung von etwa 60 Millionen t Erdöl erhalten würde. Über Carbid und Acetylen in der Technik und im Laboratorium findet sich eine ausführliche Arbeit von **J. H. Vogel** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1906, 49.

Einige Reaktionen des Calciumcarbids und des Acetylens erörtert **O. Sandmann** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1902, 543.

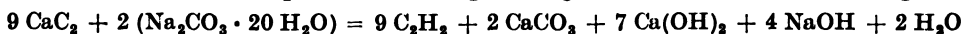
Über die Verwertung von Carbid und Acetylen zur autogenen Metallbearbeitung, zur Herstellung von Kalkstickstoff, zur Gewinnung von Ruß und Chlorderivaten (unter ihnen das Trichloräthylen als Ausgangsprodukt einer Indigosynthese), Aldehyd und Alkohol, zur Gewinnung cyclischer Verbindungen und zur Kautschuksynthese siehe das Referat über einen Vortrag von **Fraenkel** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, III, 318.

Auf der Hundertjahrfeier der Naturforscher und Ärzte, Leipzig 1922, sprach **Wohl** über die Verwertung des Acetylens zur Gewinnung von Glyoxal, Aldehyd und als Sprengstoffbestandteil, besonders über die Herstellung des Cuprens. (**Bd. II [73].**)

Von **H. Reckleben** und **J. Scheiber** ausgeführte, genaue Versuche ergaben, daß rohes, feuchtes Acetylen, Zinn, Rotguß, Neusilber, Aluminiumbronze, Lettermetall und Schnelloth unverändert läßt, daß dagegen Zink, Blei, Messing, Nickel, Eisen, Kunst- und Phosphorbronze im Gewicht um 0,4—14,4% zunehmen, wenn man sie in Form feinsten Pulver oder Feilspäne der Einwirkung des Gases aussetzt. Kupfer nimmt als einziges Metall unter denselben Verhältnissen 92% an Gewicht zu und färbt sich völlig schwarz, wobei eine organische Substanz (**Bd. II [73]**), aber kein Acetylenkupfer entsteht. Es empfiehlt sich daher, die genannten, angreifbaren Metalle für Acetylenleitungen nicht zu verwenden oder sie für diesen Zweck gut zu verzinnen. (**Chem.-Ztg.** 39, 42.)

Platin vermag besonders als Hydrosol, wenn auch nicht so große Mengen Acetylen aufzunehmen als Palladium, doch wird das adsorbierte Gas auf dem Platin langsam in höher molekulare Stoffe verwandelt, so daß die mit ihnen umhüllten Platinteilchen unwirksam werden. Die Hydrosole des Iridiums und Osmiums vermögen kein Acetylen zu adsorbieren. Nähere Angaben auch über die Hydrierung des Acetylens zu Äthylen mittels des Platinhydrosols und weiter zu Äthan von **C. Paal** und **A. Schwarz** finden sich in **Ber.** 48, 1195 u. 1202.

Zur Acetylenentwicklung auf trockenem Wege nach dem System von **Atkins** bringt man trockenes Carbid mit der entsprechenden Menge körniger Soda gemäß der Gleichung



zur Umsetzung und erhält ein von Ammoniak, Schwefel- und Phosphorwasserstoff freies, nicht polymerisiertes Gas, da die Reaktionstemperatur nicht über 95° steigt. Der zugehörige Apparat ist in *Génie civil* 1906, 236 beschrieben.

Zur Herstellung wasserstoff- und methanhaltigen Acetylens zersetzt man eine Mischung von Calcium- und Mangancarbid durch Wasser. (**D. R. P. 95 076.**)

Zur Erzeugung einer rußfrei brennenden Acetylenflamme mischt man dem Gas nach **D. R. P. 111 814** 0,4—1% Kohlensäure zu, in der Weise, daß man dem Entwicklungswasser kohlen saure Salze zusetzt.

Ein Gemenge von Acetylen und Kohlensäure erhält man durch Einwirkung von Wasser auf ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Carbid- und Kreidepulver mit Natriumbisulfat. (**R. D. P. 95 191.**)

156. Acetylenreinigung.

Besonders wichtig ist die Reinigung des Acetylen-gases wegen der Gasuhren, die unter dem Einfluß der im Acetylen vorhandenen sauer reagierenden und merkaptanartigen Produkte das Metall der Trockenröhren und die Imprägnierungsstoffe der Membranen stark angreifen und sie schnell zerstören. (K. Stommel, Journ. f. Gasbel. 47, 369.)

Zum Trocknen von Acetylen kann man direkt Calciumcarbid benützen und ersetzt so den in dem Gas enthaltenen Wasserdampf durch das infolge seiner Einwirkung auf das Carbid entstandene Acetylen. (D. R. P. 92 915.)

Die Ullmannsche Acetylenreinigungsmasse bestand aus mit Chromsäurelösung getränkter Kieselgur, während Frank eine Kupferchlorürlösung vom spez. Gewicht 1,14 anwendete und Lunge den Chlorkalk zur Acetylenreinigung einführte. Kaliumpermanganat und Bariumsuperoxyd nehmen zwar den Phosphorwasserstoff nahezu vollständig auf, lassen jedoch den Schwefelwasserstoff zum Teil passieren.

Außer den genannten Mitteln dienen auch Raseneisenerz, Chromsäure (Heratol), das Chlorkalkpräparat Acagin und das ähnlich zusammengesetzte Puratylene, ferner Schwermetallsalze, besonders Eisenchlorid, und die unter dem Namen Frankolin im Handel befindliche Kupferchlorürmasse zur Reinigung des Acetylen. Die Untersuchungsergebnisse über den Wert dieser Präparate, besonders des Heratols, veröffentlicht G. Keppeler in Journ. f. Gasbel. 1902, 779, 802 und 820.

Zum Reinigen von Acetylen bedient man sich nach D. R. P. 108 244 zunächst einer Chlorkalklösung und leitet das Gas nachträglich durch ein organisches Lösungsmittel (Eisessig, Alkohol, Benzol), das die durch die Behandlung mit Chlorkalk chlorierten Verunreinigungen absorbiert. Nach Zusatz 109 645 wird der Chlorkalk durch andere unterchlorigsäure Salze ersetzt.

Zum Reinigen von Acetylen leitet man das Gas nach D. R. P. 112 984 durch eine gekörnte Masse von Chlorkalk und Wasserglas, nach D. R. P. 108 973 gibt man dem Chlorkalk andere Zusätze (Chlorcalcium oder gelöschten Kalk), die der Reinigungsmasse nicht nur die nötige poröse Beschaffenheit verleihen, sondern auch geeignet sind, Schwefelwasserstoff, Ammoniakgas oder evtl. auftretendes Chlor zu binden.

Zur Reinigung von Acetylen-gas verwendet man einen Chlorkalk, der direkt oder nach Entfernung des Wassers die Zusammensetzung



besitzt, wodurch die Entwicklung von Chlor vermieden wird und ferner weder Chlorstickstoff, noch Chloracetylenknallgas noch Chlorat gebildet werden. Der entwässerte Chlorkalk kann gleichzeitig zur Trocknung des Acetylen dienen. Gegenüber dem Produkt des D. R. P. 108 973 besitzt das vorliegende Material den Vorzug, das aktive Chlor in größerer Konzentration zu enthalten. (D. R. P. 162 324.)

In einfachster Weise verfährt man nach A. Rossel und E. Landriset in der Weise, daß man in den Entwickler selbst pro Kilogramm Carbid 5—20 g Chlorkalk einträgt, der sämtliche Verunreinigungen, besonders den Phosphorwasserstoff und die Thioverbindungen, zurückhält. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 81.)

Auf dem IV. Int. Acetylenkongr. Lüttich 1905 empfahlen Bullier und Maquene zur Acetylenreinigung eine durch Zusammenreiben von Chlorkalk und krystallisiertem Glaubersalz erhaltene Masse. Nach G. Keppeler ist die Anwendung dieser Reinigungsmasse nicht zulässig, da die Bildung von Chlorknallgas und daher die Explosionsgefahr nicht völlig ausgeschlossen ist.

Zur Reinigung des Acetylen von Ammoniak führt man das Gas über mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke und dann durch Blöcke, die aus Kalk, Calciumsulfat und Natriumhypochlorit gebildet sind. Die beiden letzteren setzen sich unter Bildung von Glaubersalz und Bleichkalk um, und die poröse Masse ist dann geeignet, Chlor, Schwefel- und Phosphorwasserstoff des Acetylen zurückzuhalten. (Bullier und Maquenne, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1909.)

Zur Herstellung einer festen, hochporösen Reinigungsmasse für Acetylen-gas trocknet man einen mit Calciumcarbidstaub gemischten wässrigen Brei von Chlorkalk, Ätzkalk und Wasserglas. Der Carbidstaub bewirkt in seiner Zersetzung die Porosität der Masse, die dann durch das Wasserglas gebunden wird. Sie trocknet das Gas und hält zugleich Phosphor- und Schwefelwasserstoff zurück. (D. R. P. 191 403.)

Nach D. R. P. 116 058 reinigt man Acetylen durch 20proz. Chromsäurelösung oder durch eine Lösung von 30 Tl. Natriumbichromat und 10 Tl. konzentrierter Schwefelsäure in 30 Tl. Wasser. Eine kombinierte Behandlung, nämlich die Verwendung von Chlorkalk, dem man 10 bis 30% chromsaures Blei zusetzt, wird in D. R. P. 109 356 beschrieben.

Zur Reinigung von Acetylen-gas, besonders zur Ausscheidung des Phosphorwasserstoffes, leitet man es durch konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure, der zur Bindung des Phosphorwasserstoffes arsenige Säure zugesetzt ist. (D. R. P. 179 994.)

Nach D. R. P. 267 349 leitet man das Gas nach seiner Entbindung über absorptionsfähige Träger, die mit einer wässrigen Anschlenmung von z. B. 640 Tl. Eisenschlorürlösung (40° Bé), 8 Tl. Quecksilberchlorid, 2 Tl. gefälltem Mangandioxyd und 350 Tl. trockener Infusorienerde imprägniert sind. Man kann das Eisenchlorür durch 600 Tl. Eisenchloridlösung (45° Bé) und

90 Tl. gefälltes Eisenoxyd ersetzen, wenn man die Mischungen so lange der Luft aussetzt, bis die Eisenoxydreaktionen verschwunden sind. Die frisch orangefelben Pulver werden, wenn ihre Absorptionskraft erschöpft ist, gelbstichig weiß. Die Reaktionen, die sich bei der Oxydation des Phosphorwasserstoffes z. B. mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Quecksilberchlorid als Katalysator vollziehen, sind insofern komplizierter als die theoretischen Erwartungen es vermuten lassen, als flüchtige Chlorverbindungen frei werden, die mit dem zu reinigenden Acetylen gasförmiges Chloracetylen liefern, bei dessen Verbrennung Salzsäure entsteht, die den Organismus schädigt und die Wohnungseinrichtungsgegenstände verdirbt. Aus diesem Grunde ist die Beigabe eines Manganoxydes z. B. des gefällten Mangandioxyds ein Fortschritt bei der Reinigung des Acetylen-gases.

Zur Reinigung von Acetylen fügt man zu dem Gemisch aus Eisenchlorid und Eisenoxyd, das den Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff bindet, als Katalysator Kuperhydroxyd oder -chlorid zu. Das Ganze wird mit Kieselsäure und einer kleinen Menge Quecksilberchlorid gemischt und zur Erhöhung seiner reinigenden Wirkung einige Monate stehengelassen. (E. P. 181 571.)

157. Acetylenlösung. Carbidpatronen. Carbidstaubverwertung.

Als Acetylenlösungsmittel eignen sich am besten alle organischen Verbindungen (jedoch nicht Carbonsäuren), die Carbonylgruppen enthalten. Besonders geeignet ist der billig aus denaturiertem Spirit erhaltbare Acetaldehyd von 99—99,5% Reinheit. (J. H. James, Referat im *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1913, I, 132.)

Zur Herstellung des sog. Dissousgases leitet man Acetylen-gas unter Druck in ein in einem 10 l fassenden Stahlbehälter befindliches Gemenge aus Holzkohle- und Zementpulver, das mit 4,3 l Aceton durchfeuchtet ist. Unter einem Druck von 12 Atm. nimmt dieses Gemenge bei 20° 1290 l Acetylen auf, das bei Öffnung des Ventiles gleichmäßig entströmt. Der Zylinder erhält zweckmäßig einen bei 170° schmelzenden Sicherheits-Metallpfropfen, der in großer Hitze, z. B. bei einer Feuersbrunst bei 21,3 Atm. Innendruck herausgeschmilzt; das Acetylen brennt dann ruhig ab. (L. Kuchel, *Österr. Chem.-Ztg.* 1907, 117.)

Nach *Zeitschr. f. komp. Gase* 1919/20, 99 kann man nach diesem seit 15 Jahren erprobten Verfahren in einer mit Aceton getränkten porösen Holzkohle-Kieselgurzementmasse Acetylen ohne Explosionsgefahr auf 14 Atm. verdichten.

Über die Anwendungsgebiete des gelösten Acetylen, das unter 12 Atm. Druck pro Liter 290—300 ccm des Gases enthält (Eisenbahnwagenbeleuchtung, Signalwesen, Automobil- und Grubenbeleuchtung, autogene Schweißung usw.), berichtet S. Traubel in *Journ. f. Gasbel.* 1909, 141.

Ein Apparat zur Erzeugung von gelöstem Acetylen ist in D. R. P. 301 378 beschrieben. Nach dem Zusatzpatent verwendet man als Lösungsflüssigkeit das Gemisch eines Lösungsmittels mit Wasser. (D. R. P. 322 804.)

Zum Aufspeichern von gelöstem oder komprimiertem Acetylen-gas bedient man sich als Packungsmittel für den Behälter zum Absorbieren des flüssigen Lösungsmittels des Kapoks, eines Faserstoffes, der durch sein Aufschwellen die Bildung von freiem Gasraum verhindert. (D. R. P. 323 712.) — Vgl. Bd. II [243].

Die Herstellung von Carbidpatronen und Carbidbriketts mit Verwendung von Bitumen als Bindemittel ist in E. P. 24 922/1910 beschrieben.

Zur Herstellung von Calciumcarbidpatronen mischt man nach D. R. P. 107 574 bei etwa 100° 16 Tl. Glucose und 4 Tl. fettes Öl und setzt dem Gemenge bei etwa 180° 80 Tl. zerkleimertes, auf 300° erhitztes Carbid zu. Man formt die Masse noch heiß in Stangen und überzieht sie mit Firnis. Vor der Acetylen-erzeugung wird ein Teil der Schutzschicht entfernt.

Zur Herstellung von gepreßtem Calciumcarbid mischt man ihm nach D. R. P. 108 325 in der Wärme Zucker zu und preßt die derart mit einer Zuckerschicht umgebenen Carbidstücke in paraffinierte Formen.

Zur Herstellung von Carbidpatronen erhitzt man nach D. R. P. 120 275 80 Tl. Carbidpulver, 17 Tl. Zucker und 3 Tl. Kochsalz auf 195°, preßt den Teig in Formen und überzieht die erkalteten Stäbe mit einer dünnen Paraffinschicht.

Zur Herstellung eines Carbidpräparates befreit man nach D. R. P. 126 092 100 kg Melasse zunächst durch Erhitzen auf 110° vom Wasser, setzt nach dem Abkühlen auf 100° 10 kg Kaliumbichromatpulver zu und verrührt die glasgrüne Masse mit 20 kg Soda und 20 kg Bleiglätte. In dieses Gemenge trägt man Calciumcarbidstücke (250 kg) ein, die man mit einer Mischung von 51 kg reinem Petroleum, 17 kg Terpentindestillat und 850 g Campher imprägniert hat. Man mischt bei 70° und preßt in 50° warme Metallformen. Siehe auch D. R. P. 126 330.

Zum Schutz vor Feuchtigkeit und zur Verflüssigung der Rückstände des Carbides überzieht man die Carbidstücke nach D. R. P. 94 639 mit Zucker (Acetyolith).

Nach D. R. P. 254 305 überzieht man Calciumcarbid, um es gegen die Luftfeuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen, zweckmäßig in drehbaren Trommeln mit einer dünnen Schicht von Graphit, Ruß oder Retortenkohlenpulver.

Über die Erhöhung der Beständigkeit von zerkleinertem Calciumcarbid durch Überziehen der Teilchen mit einer Kohlenstoffschicht (gebildet aus Kohlenoxyd allein oder im Gemenge mit Kohlendioxyd) siehe **D. R. P. 263 296**.

Zur Herstellung eines durch Wasser nicht zersetzbaren Carbidpräparates zerkleinert man das Carbid in einer mit Leinöl oder einem anderen trocknenden Öl gefüllten Mühle unter Einhaltung bestimmter Wärmegrade und trocknet die Stücke. Die Körner sind gegen Wasser völlig unempfindlich und entwickeln nur mit Natronlauge Acetylen. (**D. R. P. 104 925**.)

Zur Verwertung des Carbidstaubes verrührt man ihn in das aus dem Schmelzofen kommende Calciumcarbid bzw. schichtet Schmelze und Staub stufenweise aufeinander, um einen Carbidblock von einheitlicher Beschaffenheit zu erhalten. Auf diese Weise ist es möglich, die beim Erstarren des Carbids erhaltene, zur Gaserzeugung besonders geeignete weichere Innenmasse, die beim Mahlen der Blöcke staubförmig zerfällt, nutzbar zu machen. (**D. R. P. 205 578**.)

Zur Nutzbarmachung kleiner Calciumcarbidkörner überzieht man das Material durch Erhitzen in einem Stickstoffstrom mit einer dünnen Schicht Calciumcyanamid. (**D. R. P. 257 891**.)

Vgl. **D. R. P. 110 662** und **115 225**. Ferner **D. R. P. 113 865**: Vermengung des Carbidabfalles mit Kohlenstaub, Teer, Fett, Harz oder Asphalt.

158. Literatur und Allgemeines über Kalkstickstoff.

Deutshl. Kalksalpeter, Kalkstickstoff 21 914 E.: 310 377; A.: 224 402 dz.

Kauffungen, F., Zur weiteren Kenntnis des Kalkstickstoffs, Cyanamids, Dicyandiamids und einiger bereits hergestellter Verbindungen. Zürich 1918.

Einen historischen Überblick über die Entwicklung der Kalkstickstoffindustrie und die Arbeiten von **Frank** und **Caro**, die zur Auffindung der Reaktion führten, bringt **Frank** selbst in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 835**. Vgl. **G. Erlwein, Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, 533**.

Die Industrien des Kalkstickstoffes und verwandter Verfahren beschrieb **N. Caro** auf dem 7. Internationalen Kongreß zu London. Ein ausführliches Referat über den Vortrag findet sich in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1178**. Eine weitere ausführliche, durch umfassendes analytisches Material gestützte Arbeit über den Kalkstickstoff, seine Verbindungen usw. veröffentlichte **N. Caro** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2405**.

Über die Entwicklung der Kalkstickstoffindustrie, besonders vom historischen Standpunkt aus, siehe **Chem. Industr. 1917, 55**. Vgl. **E. O. Siebner, Chem.-Ztg. 1913, 1057 u. 1073**.

Über die physiologischen Wirkungen des Kalkstickstoffes siehe die Angaben von **Siebner** in **Chem.-Ztg. 1920, 369 u. 382**.

Die Bildung des Kalkstickstoffes beruht auf der leichten Aufnahmefähigkeit des Stickstoffes seitens des Calciumcarbides zwischen 700° und 1000°. Die ersten Patente von **Frank** und **Caro** waren lediglich auf die Gewinnung von Cyaniden gerichtet, an die Gewinnung eines Düngemittels vom Werte des Ammoniaks war gar nicht gedacht worden. Aber eben für den genannten Zweck der Cyanidgewinnung waren die Verfahren wertlos, da sich, wie festgestellt wurde, bei der geringen damals möglichen Erhitzung aus Calciumcarbid und Stickstoff überhaupt keine, aus Bariumcarbid nur geringe Cyanidmengen bilden.

Über die Einwirkung von Stickstoff auf technisches Bariumcarbid [154] siehe die Arbeit von **O. Kühling** und **O. Berkold** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 193**.

Frank und **Caro** erkannten jedoch bald die Bedeutung der Temperaturfrage und das Wesen der Reaktion, die sich beim Überleiten sauerstofffreier Luft (durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft erzeugten Stickstoffes) über Calciumcarbid vollzieht. Es bildet sich nach der Gleichung



in lebhaft exotherm verlaufendem Vorgang das Calciumcyanamid als schwer schmelzbare, durch ausgeschiedenen Kohlenstoff schwärzlich gefärbte harte Masse von etwa 60% CaCN₂-Gehalt = 19–24% N.

Nach dem grundlegenden Patent **D. R. P. 108 971**, einem Zusatz zu den alten Cyanidpatenten [159], behandelt man die möglichst feinpulverisierten Metallcarbide in dünner Schicht bei Rot- bis Weißglut mit Stickstoff, löst die erhaltenen Massen in Wasser, leitet Kohlensäure ein und bringt so das Cyanamid in Lösung, während etwa gebildetes Cyanid zersetzt wird. Die entweichende Blausäure wird verwertet, aus der Lösung das Cyanamid abgeschieden oder auf Dicyandiamid weiterverarbeitet. (**D. R. P. 108 971**.)

Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Umsetzung wird wesentlich gesteigert durch Zusatz sog. „Aktivatoren“, wie CaCl₂, KCl, NaCl und Fluoriden, durch welche der Stickstoff auf das Carbid bei wesentlich niedriger Temperatur (610–800°) einwirkt. Man gelangt so zum sog. Stickstoffkalk (Pat. **Polzeninow**), während das ohne Zusatz erzeugte **Frank-Carosche** Produkt als Kalkstickstoff gehandelt wird. Die Hauptkosten der Kalkstickstofffabrikation bestehen in der Erzeugung des als Ausgangsmaterials verwendeten Carbids, während der zur Einleitung der Azotierung benötigte elektrische Stromaufwand ganz gering ist.

Der Kalkstickstoff enthält durchschnittlich 15—20% N, 55—60% CaO, 15—20% C und Verunreinigungen von Calciumcarbid, Schwefel- und Phosphorcalcium. Bei feuchter Lagerung finden infolge Zersetzungen durch Kohlensäure und Wasser Stickstoffverluste und Neubildung von giftigem, als Düngesalz unwirksamem, pflanzenschädlichem Diacyandiamid statt.

Über die anorganischen Verunreinigungen des Kalkstickstoffs schreibt **J. Baumann** in *Chem.-Ztg.* 1920, 275.

Das Calciumcyanid chemisch rein darzustellen gelingt nach Angaben von **A. Pincass**, wenn überhaupt, so doch nur mit großen Schwierigkeiten. Näheres in *Chem.-Ztg.* 1922, 347.

Über die Eigenschaften des Calciumcyanamids, seine Zersetzung durch Wasser, wobei der ganze Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird, wenn man die Reaktion mit überschüssigem Wasser durch sechsständiges Erhitzen auf 170—180° ausführt, ferner über die Löslichkeit der Stickstoffverbindungen des Calciumcyanamides in zimmerwarmem Wasser (nach 1 Stunde 80%, nach 6 Stunden 88—90%) und schließlich über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf in trockenem Stickstoff auf 800° erhitztes Calciumcyanamid, wobei zwar 5,56% Kohlensäure absorbiert werden, jedoch 12% des Stickstoffes verloren gehen, siehe die Referate über Arbeiten von **C. Manuelli** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 487.

Neuerdings wird vorgeschlagen, den Kalkstickstoffbetrieb mit dem Ammoniaksodaprozeß in der Weise zu kombinieren, daß man entweder aus dem Kalkstickstoff gewonnenes Ammoniak dem Sodaprozeß zuführt und aus den Laugen Salmiak gewinnt oder daß man das Ammoniak zusammen mit Kohlensäure mit den Abfalläugen in Reaktion bringt. Das gewonnene Ammoniumchlorid eignet sich als Mischdüngerbestandteil für Superphosphatprodukte, und auch das aus dem Kalkstickstoff gewinnbare Ammoniumbicarbonat bildet ein wertvolles Düngemittel. (**J. Baumann**, *Chem.-Ztg.* 1920, 158.)

Den Umfang der Kalkstickstoffindustrie im Jahre 1913 gibt folgende Tabelle:

Land	Zahl der Fabriken	Gründungsjahre	Produktion Tonnen	Arbeiterzahl
Deutschland	4	1905—1913	34 000	105
Norwegen	1	1909	23 000	80
Schweden	1	1912	8 000	50
Frankreich	1	1910	7 500	30
Italien	3	1905—1911	14 500	—
Dalmatien	2	1910—1912	31 500	50
Amerika	1	1910	14 000	40
Japan	1	1911	7 500	—
Schweiz	1	1910	7 500	50

159. Kalkstickstoff-Herstellungsv erfahren.

Die dem grundlegenden Kalkstickstoffpatent [158] vorangehenden Verfahren lauten, wie oben erwähnt wurde, auf die Gewinnung von Cyanalkalien. Es sind dies die folgenden 4 Patente:

Zur Gewinnung von Cyanalkalien erhitzt man die Carbide von Erdalkalien in Mischung mit Alkalien oder Alkalisalzen unter gleichzeitiger Wasserdampf- und Stickstoffzufuhr. Das entstehende Alkalicarbid setzt sich dann direkt mit Stickstoff und Dampf in Cyanalkali um, das durch bloßes Auslaugen der Schmelze gewonnen werden kann. Setzt man den betreffenden Carbiden Eisenpulver oder Eisenverbindungen zu, so kann man auf demselben Wege in einer Stickstoff- und Wasserdampf-atmosphäre im geschlossenen Gefäß Ferrocyanverbindungen erhalten. Man arbeitet z. B. mit Calcium- oder Bariumcarbid in röhrenförmigen Tonretorten bei Dunkelrotglut. (**D. R. P. 88 363.**) Nach einer Abänderung des Verfahrens wird die Verwendung von Wasserdampf entbehrlich, wenn man bei der Cyanbildung aus Carbiden, Oxyde, Carbonate, Oxydhydrate und Sulfate anwendet. (**D. R. P. 95 660.**) Die nach den genannten Patenten erhaltenen Reaktionsmassen können nach dem Zusatzpatent auch durch Verschmelzen mit den Oxyden oder anderen Verbindungen der Alkalien oder Erdalkalien in Cyanide übergeführt werden. (**D. R. P. 116 088.**) Nach dem letzten Zusatzpatent ersetzt man den freien Stickstoff durch gebundenen, leitet also z. B. Ammoniak über das Carbid, wobei der Stickstoff zur Bildung des Kalkstickstoffs verwendet wird, während reines Wasserstoffgas abgeht und weiter verwertet werden kann. (**D. R. P. 92 587.**)

Zur Vermeidung des Durchschmelzens der Retorten und des Zusammenbackens der Carbidmasse, wodurch der Stickstoffdurchgang erschwert wird, erhitzt man nur einen Teil des zu behandelnden Carbides auf die Reaktionstemperatur und den Rest auf niedrigere Hitzegrade. (**D. R. P. 227 854.**) Nach dem Zusatzpatent führt man den von dem Carbid zu absorbierenden Stickstoff dem Carbid entgegen derjenigen Richtung, in der die Absorptionsreaktion fortschreitet. (**D. R. P. 228 925.**) Weiter verhütet man die Berührung der schmelzenden Carbidmassen mit den Heizkörpern durch Anordnung mehrerer vertikaler Hohlräume oder Kammern, in denen die Körper untergebracht werden. Die Isolierung des die Carbidmasse enthaltenden Gefäßes wird durch eine poröse, von Sand, Kohle oder fertigem Kalkstickstoff gebildete Schicht bewirkt, in die

der Stickstoff eintritt und so von allen Seiten die Carbidmasse zu durchdringen vermag. (D. R. P. 241 852.)

Ein Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Kalkstickstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Carbidpulver in besonderem Ofen frei niederfallen läßt, dabei mit elektrischen Flammbögen oder Widerstandsstäben erhitzt und gleichzeitig Stickstoff unter Druck im Gegenstrom zuführt. (D. R. P. 246 077.)

Bei der Kalkstickstoffherstellung reinigt man den Stickstoff durch Passierung eines Sand-, Kalk-, Kohle-, Ziegelstein-, Asbest- oder Metalldrahtnetzfilters, das von dem Calciumcarbid umgeben ist oder in Röhren gefüllt wird, die den Stickstoff herbeiführen. (E. P. 16 643/1915.)

Zur Herstellung von Stickstoffverbindungen (Calciumcyanamid) aus Metallcarbiden verwendet man statt des bisher nötigen reinen Stickstoffes atmosphärische Luft zur Reaktion und führt diese auch im Luftstrom zu Ende. Zur Herbeiführung der nötigen Erhitzung der Carbidmasse vermischt man sie mit fertigem oder in Bildung befindlichem glühendem Calciumcyanamid. (D. R. P. 254 015.)

Zur Herstellung der Kohlenstoffverbindung $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{N}_6$, die durch kochendes Wasser oder Säuren in Ammoniak und Carbonate oder in Ammonium- und Metallsalze der angewendeten Säure zerfällt, leitet man Stickstoff durch das Gemenge von Kohlenstoff und Silicium-, Aluminium- oder Calciumoxyd, das im letzteren Falle die ungefähre Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{C}_3\text{N}_4$ besitzt. (A. P. 1 137 524.)

Zur Herstellung eines haltbaren, neutralen, stickstoffreichen Düngemittels, in dem sämtlicher freier Kalk in Nitrat und andere Salze umgewandelt wird, verwendet man die Abgase der Schwefelsäurefabrikation, die wegen ihres Gehaltes von 95% Stickstoff, 4% Sauerstoff, 0,12% Wasser, 0,8% Stickoxydgas N_2O_5 und 0,01% schwefliger Säure den sonst nur durch teure Trennungsverfahren aus der Luft gewinnbaren Stickstoff in billigster Form enthalten, und leitet diese Gase wie üblich über geschmolzenes Calciumcarbid, das sich im Drehofen, in der Muffel oder in elektrischen Wärmestrahlungsöfen befindet. (D. R. P. 273 111.)

Kalkstickstoff von poröser, koksartiger Beschaffenheit ohne eingesprengte Carbidklumpen erhält man, wenn man ein Gemisch von Carbid mit katalytisch und indifferent wirkenden Stoffen in Gegenwart von Stickstoffgas in einem Staffeiofen durchrührt. Durch starken Überdruck kann die Ausbeute gesteigert werden. (D. R. P. 338 275.)

Über die Darstellung von kohlenstoffreiem Kalkstickstoff siehe A. P. 982 288 und ferner:

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid und Stickstoff nach D. R. P. 274 472.

Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens zur ununterbrochenen Darstellung von Stickstoffverbindungen aus Metallcarbiden und Stickstoff in einem mit regulierbarer Außenkühlung versehenen Kanalofofen. (D. R. P. 285 699.) Vgl. D. R. P. Anm. 23 459, Kl. 12 k: Kanalofofenkonstruktion.

Verfahren zur ununterbrochenen Darstellung von Stickstoffverbindungen aus Metallcarbiden und Stickstoff in besonderer Ofenanlage. (D. R. P. 282 213.)

Die Bauart eines drehbaren Ofens zur ununterbrochenen Gewinnung von Kalkstickstoff ist im Norw. P. 35 192 beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcyanamid sind dadurch gekennzeichnet, daß man das Carbid auf eine bewegte Unterlage bedeckende indifferente Schicht, z. B. aus Calciumcyanamid, lagert und das gebildete Azotierungsprodukt dann von dieser Schicht abhebt. (D. R. P. 312 088.)

Siehe auch das kontinuierliche Kalkstickstoff-Herstellungsverfahren nach D. R. P. 319 798 u. v. a.

Über die Herstellung von Erdalkalicyanamiden s. a. [150] u. [151].

160. Zusätze zum Carbidgemenge. Stickstoffkalkgewinnung.

Über die Wirkung des Zusatzes von Calciumchlorid bzw. -fluorid auf die Umwandlung von Calciumcarbid in Calciumcyanamid und weitere Einzelheiten der Kalkstickstoffbereitung siehe F. Foerster und H. Jacoby, Zeitschr. f. Elektrochem. 1909, 820.

Zur Herstellung eines rund 20% Stickstoff enthaltenden Kalkstickstoffpräparates erhitzt man 62 Tl. Calciumcarbid und 18,7 Tl. Calciumchlorid in einer Stickstoffatmosphäre bis zur Rotglut, bei welcher Temperatur lebhaft Stickstoffabsorption stattfindet. (D. R. P. 163 320.)

Nach dem Kalkstickstoffgewinnungsverfahren des D. R. P. 299 142 bringt man den Stickstoff auf ein Gemisch von Calciumcarbid und Calciumchlorid oder -fluorid zur Einwirkung. Das äußerst fein gemahlene Gemisch wird in 40—100 cm Schichthöhe bei niederen Temperaturen der Behandlung unterworfen. (D. R. P. 299 142.)

Der Zusatz von Calciumchlorid beeinflußt die Kalkstickstoffbildung bei 800° wesentlich, während Flußpat erst bei 900° und dann ebenfalls sehr beschleunigend wirkt, wobei noch der Vorteil in Betracht kommt, daß Fluorcalcium nicht hygroskopisch ist. Schwächer wirken Halogenide, besonders die Chloride anderer Erdalkalien und Alkalien, während Calciumoxyd und -sulfat sowie auflockernde Stoffe (Seesand, Zuckerkohle) keinen wesentlichen Einfluß ausüben. (G. Bredig u. a., Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, 69.)

Durch Zusatz von 4% Kaliumcarbonat zum Calciumcarbid erhält man schon bei 900—950° im Stickstoffstrom Produkte mit 23% Stickstoffgehalt, die ohne diesen Zusatz erst bei 1100 bis 1150° gewonnen werden. (Gino Pollaci, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1908, 565.)

Zur Herstellung von Stickstoffverbindungen der Erdalkalimetalle leitet man Stickstoff über ein 900° heißes, pulveriges Gemenge von trockenem Calciumcarbid mit 10% Kalkstickstoff und erhält so schneller als mit reinem Carbid ein Produkt, das 20—24% Stickstoff enthält. In ähnlicher Weise erhält man auch Titanstickstoffverbindungen durch 2stündiges Erhitzen von 80 Tl. Titansäure mit 20 Tl. Holzkohle nebst 2 Tl. Natriumsulfat als Reaktionsbeschleuniger im Stickstoffstrom bei 1240°. (D. R. P. 203 308 und 203 750.)

Zur Einleitung der Reaktion zwischen Carbid und Stickstoff führt man in die Masse des Carbidpulvers ein frisch gewonnenes, noch heißes Stück Carbid ein. (E. P. 14 663/1915.)

Zur Herstellung von Stickstoffverbindungen aus Carbiden und Stickstoff setzt man dem feuerflüssigen auslaufenden Carbid bestimmte Mengen Halogensalze zu und leitet über die erstarrte, noch rotglühende, evtl. zerkleinerte Masse Stickstoff. Man spart so das Wiedererhitzen des Carbidgebisses und eliminiert aus dem Prozeß das Auftreten des gefährlichen Acetylgases. (D. R. P. 242 989.)

Zur Gewinnung von carbidfreiem Kalkstickstoff mischt man das Carbid mit auflockernenden Stoffen (Kohle, Kalkstickstoff, Papier, Holz), um den Zutritt des Stickstoffes zu erleichtern, ferner mit Alkali- oder Erdalkalisalzen oder Zuckerkohle, Stoffe, die die Absorption des Stickstoffes befördern, und erreicht weiter bei Anwendung auch einer äußeren porösen Schicht, z. B. beim Umlagern des Carbides mit fertigem Kalkstickstoff, daß das erhaltene Produkt völlig carbidfrei ist. (D. R. P. 258 342.)

Um bei der Herstellung von Kalkstickstoff aus Calciumcarbid und Stickstoff bei erhöhter Temperatur unter 1 Atm. Druck das Schmelzen und Sintern des Kalkstickstoffes zu verhindern, setzt man dem Gemisch Sand oder einen anderen indifferenten Stoff zu. (D. R. P. 321 618.)

161. Kalkstickstoff als Düngemittel.

Immendorff, H., und E. Kempfski, Calciumcyanamid (Stickstoffkalk oder Kalkstickstoff) als Düngemittel. Stuttgart 1907. — Neumann, M. P., Neue Erfahrungen über die Düngung mit Stickstoffkalk. Magdeburg 1906. — Lintner, E., und A. Münzinger, Kalkstickstoff als Düngemittel. Praktische Anleitung. Berlin 1915.

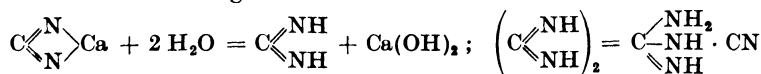
Über die Ammonifikation des Cyanamides unter dem Einflusse zersetzender Organismen, deren Isolierung und Feststellung in verschiedenen Erden, siehe F. Löhnis, *Zeitschr. f. Gärungsphysiol.* 5, 46.

Im Boden wird das an sich giftige Calciumcyanamid gelöst, unter Einfluß von Wasser und Kohlensäure in kohlensauren Kalk und freies Cyanamid gespalten; letzteres geht weiter durch katalysierende Bodenstoffe in Harnstoff und schließlich in Ammoniakcarbonat und Ammoniak über. Von großem Einfluß auf die Geschwindigkeit dieser Umsetzungen ist Bodenbeschaffenheit, Zeit der Düngung, Art der Unterbringung, Witterung und Fruchtart.

In D. R. P. 152 260 ist die Umsetzung des Kalkstickstoffes unter dem Einflusse von Feuchtigkeit, besonders bei Vermischung mit feuchter Ackererde, zum ersten Male beschrieben und zugleich darauf hingewiesen, daß jene stickstoffhaltigen Stoffe für Zwecke der Pflanzenernährung dienen können. In der Schrift finden sich ferner Vergleichsdaten aus Vegetationsversuchen, die mit Kalkstickstoff und anderen N-Düngemitteln ausgeführt wurden. Nach dem Zusatzpatent entfernt man aus dem Einwirkungsprodukt von Stickstoff auf Calciumcarbid das Metall, um eine Schädigung der Pflanzen bei Anwendung des Kalkstickstoffes zu verhüten. Man laugt zu diesem Zwecke das Produkt mit heißem Wasser aus, wobei das Cyanamid und seine Polymerisationsprodukte in Lösung gehen. (D. R. P. 154 505.)

Je weniger Calciumcyanamid in den Boden gebracht wird, um so vollständiger wird es durch die Bakterien in Ammoniak und Salpetersäure, die eigentlichen Pflanzennährstoffe, übergeführt, und je größer die Konzentration des Kalkstickstoffes im Boden ist, um so leichter werden die Bakterien abgetötet, es erfolgt keine Umsetzung zu Ammoniak, sondern es entsteht aus dem Cyanamid Dicyandiamid, ein allmählich wirkendes, jedoch starkes Pflanzengift. Auf die Keimung der Pflanzen hat dieses letztere Produkt allerdings keinen Einfluß, doch wird es gar nicht aufgenommen, und die Düngung hat demnach keinen Zweck. Sehr wesentlich ist auch Bodenart und Düngungsart bei Verwendung des Kalkstickstoffes. Er wirkt z. B. auf Lehmboden günstiger als auf Sandboden und kommt nur dann ganz zur Wirkung, wenn er etwa 14 Tage vor der Saat in den Boden gebracht wird. Während der Saat oder gar erst als Kopfdünger aufgebracht, verliert er etwa 20% seiner Wirkung. (M. Popp, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 2079.)

In Böden, bei denen der Kalk den Magnesiumgehalt bedeutend übertrifft, wirkt Kalkstickstoff häufig ungünstig, so daß die Ernteerträge hinter der Erwartung zurückbleiben. Es wurde daher angeregt, derartigen Böden, in denen der Kalk naturgemäß noch weiter angehäuft wird, Cyanamid vom Kalk getrennt zuzuführen. Die Umsetzung des Kalkstickstoffes mit warmem Wasser erfolgt nach den Gleichungen



über das Cyanamid zum Dicyandiamid, das über 0,025% gereicht, giftig wirkt, während Mengen von 0,01—0,025% einen sehr günstigen Einfluß besonders dann ausüben, wenn man in Kombination mit alkalischem Dünger die Düngung 3 Wochen vor dem Pflanzen vornimmt, um den Bodenbakterien Zeit zu geben schädliche Bestandteile zu zerstören. (K. Aso, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 87.)

Nach P. Mazé und Mitarbeiter sind hingegen speziell für Mais weder Cyanamid noch Dicyandiamid Nährstoffe, ersteres wirkt giftig, letzteres wird dann unwirksam, wenn der Handelsdünger erhebliche Mengen Calciumcyanamid enthält. (Zentr.-Bl. 1920, I, 759.)

Wenn der Kalkstickstoff beim Gemüsebau als Kopfdünger durchaus angewendet werden soll, muß man ihn zur Vermeidung schädlicher Wirkungen sofort mit der umgebenden Erde mischen. Vgl. Derlitzki in D. Zuckerind. 41, 377.

Nach A. Stutzer wird in Vegetation befindliche Gerste im Gegensatz zu Hafer beim Ausstreuen von Kalkstickstoff geschädigt, vermutlich wegen der aus ihm entstehenden Calciumoxydhydratlösung, gegen deren Wirkung die junge Gerstenpflanze sehr empfindlich ist. Für Hochmoorboden ist der Kalkstickstoff im Gegensatz zu früheren Anschauungen als Stickstoffdüngemittel sehr geeignet. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1933.)

Auf Sandböden wirken Stickstoffkalk und Kalkstickstoff ziemlich gleichwertig, auf Hochmoorboden jedoch im Verhältnis von 81 zu 100. Beide Düngemittel sollen niemals gleichzeitig mit der Saat, besonders bei Hafer, in den Boden gebracht werden. Kalkstickstoff eignet sich besonders bei Roggen nicht als Kopfdüngung und wird jedenfalls am besten einige Zeit vor der Bestellung aufgestreut. Setzt man Chilesalpeter gleich 100, so beträgt die Ausnutzung beim Kalkstickstoff für Sandboden 54, für Hochmoorboden 67; diese Zahlen müssen beim Ankauf berücksichtigt werden. (Br. Tacke und Fr. Brüne, Landwirtsch. Versuchsstat. 83, 1.)

Th. Pfeiffer und W. Simmermacher kommen zu dem Schluß, daß das bei der Umsetzung des Kalkstickstoffs im Boden entstehende Dicyandiamid höchstens als ein für die Pflanzen wertloser Ballast bezeichnet werden muß, die hohe, ihm nachgesagte Giftwirkung jedoch nicht besitzt. Da die Bildung des Dicyandiamides erst während der Lagerung der Kalkstickstoffprodukte eintritt, empfiehlt es sich jedenfalls, sie vor der Streuung auf ihren Gehalt an Dicyanverbindung prüfen zu lassen. Der Ernteertrag ging z. B. von 73% bei Verwendung des frischen Produktes auf 20% einer mehrjährig gelagerten Ware zurück, was nach M. Popp ausschließlich der Dicyandiamidbildung zuzuschreiben ist. Der Gehalt des Düngemittels an dieser Substanz soll 6,5% nicht übersteigen. (Zentr.-Bl. f. Agrik.-Chem. 1918, 299.)

162. Zersetzung und Stäuben des Kalkstickstoffes. Rückstandsverarbeitung.

Bei der Lagerung des Kalkstickstoffes tritt, wie erwähnt, fortschreitende Umsetzung des Kunstdüngers zu unwirksamen oder schädlichen Stoffen ein. Zur Vermeidung dieses einen Übels wird empfohlen, den Kalkstickstoff in geschlossenen, trockenen, möglichst kohlenstofffreien Räumen aufzubewahren. Lagernder Kalkstickstoff wird zur Abhaltung von Feuchtigkeit und Kohlensäure am besten durch eine Schicht Thomas mehl oder, wenn dieses nicht zur Verfügung steht, durch mehrere Lagen trockener Düngersäcke abgedeckt. Aber auch dann erleidet der Kalkstickstoff innerhalb Jahresfrist erhebliche Zersetzung unter Bildung von Dicyandiamid bis zur Menge von 33% des Gesamtstickstoffes. (D. Meyer und R. Gorkow, bzw. M. Popp, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 370 u. 49, 88.) Vgl. F. Weiske, Landw. Jahrb. 54, 601.

Neben der Neigung zu Umsetzungen stört bei der Verwendung des Kalkstickstoffes vor allem seine Eigenschaft der Staubbildung. Andererseits ist natürlich die möglichst feine Verteilung dieses wie jedes anderen von der Pflanze aufzunehmenden Mittels Bedingung für befriedigende Düngewirkung. Setzt man Chilesalpeter gleich 100, so geht die Wirkung des geteerten oder ungeteerten, jedoch als Mehl verwandten Kalkstickstoffes (gleich 85—98) auf 66% zurück, wenn er gekörnt ist. Jedenfalls muß das Calciumcyanamid, um voll zu wirken, möglichst frisch und hochprozentig gestreut werden. Ein kleiner Teerölzusatz ist von Vorteil. (D. Landwirtsch. Presse 4, 1761.)

Ein Beweis für die Schwierigkeit des Problems der Überführung von Kalkstickstoff in nicht staubende Form ohne Veränderung des Calciumcyanamides ist darin zu erblicken, daß ein Preis-ausschreiben des zuständigen Ministeriums aus dem Jahre 1920 ohne Erfolg blieb. Als bestes Mittel scheint sich die Behandlung des Materiales mit neutralem Öl zu bewähren.

Über Hautentzündungen und sonstige Krankheitserscheinungen, die durch das Stäuben des Kalkstickstoffdüngers hervorgerufen werden, wie auch über die zu ergreifenden Gegenmaßnahmen, siehe van Husen, Münch. med. Wochenschr. 66, 750. Vgl. Siebner, Chem.-Ztg. 1920, 369 u. 382.

Auf die Gefahren, die der Staub des Kalkstickstoffes gesundheitlich besonders bei solchen Arbeitern bedingt, die alkoholische Getränke genießen, weist F. Mach in Fühlings Landw. Ztg. 65, 185 hin.

Als rein mechanisches Verfahren wurde vorgeschlagen, das angefeuchtete Fertigprodukt zu briкетieren, die Ziegel zu zerschlagen und das Material zu körnen. Zum Körnen von Calciumcyanamid erwärmt man es in Pulverform mit 10—20% Wasser auf 60—100°, setzt dann unter Herabminderung der Temperatur auf 20—45° weitere 12% Wasser zu und preßt die Masse unter Walzen in körnige Form. Zwischen den beiden Wasserzusätzen kann man als Verdünnungsmaterial Calciumcyanamidstaub der vorhergegangenen Operation zusetzen. (E. P. 105 578/1916.) Dieses

Produkt enthält durchschnittlich 14,5% Stickstoff, entsprechend 46% Calciumcyanamid, 26% bis 27% gelöschten Kalk, 4% kohlensauren Kalk und 13% Kohle.

Haltbaren gekörnten Kalkstickstoff erhält man, wenn man das Ablöschen des Calciumcyanamides erst dann unterbricht, wenn mindestens 40% der im Kalkstickstoff enthaltenen Calciumverbindungen durch das Wasser zersetzt worden sind. (Norw. P. 32 850.)

Nach S. Hals ist dieses gekörnte Produkt nicht, wie behauptet wurde, wirksamer, wohl aber bewirkt die Anfeuchtung bei längerem Lagern der Masse Stickstoffverluste, die auf Polymerisation unter Bildung von Dicyanamid zurückzuführen sein dürften. Überhaupt ist die trockene oder feuchte Lagerung des Kalkstickstoffes entscheidend für die Aufrechterhaltung seines Stickstoffgehaltes. (Apoth.-Ztg. 31, 379.)

Die weitaus größte Zahl der Verfahren arbeitet jedoch mit Zusätzen organischer und anorganischer Natur, doch scheint, wie erwähnt, ein befriedigender Erfolg noch nicht erzielt worden zu sein.

Zur Aufarbeitung der bei der Zersetzung des Kalkstickstoffes mit Kohlensäure oder schwefeliger Säure hinterbleibenden kohlensauren Kalk, Calciumsulfid, Kohle und Verunreinigungen enthaltenden Rückstände mischt man sie, um ein Düngemittel zu erhalten, mit irgendwelchen aus dem Kalkstickstoff erhaltenen Stickstoffprodukten, z. B. mit Harnstoff. (E. P. 182 184.)

163. Kalkstickstoffgemenge mit anorganischen Stoffen.

Um das als Düngemittel verwendete Calciumcyanamid von seiner Giftwirkung und seiner Kaustizität zu befreien, mischt man es mit Schwefelsäure von 40—50° Bé, die man mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt hat. Die schwach saure Masse wird bei 40—50° getrocknet und gemahlen. Durch das Verfahren wird die Kaustizität des Ätzkalkes und Ammoniaks beseitigt, die Kohlenwasserstoffe werden entfernt, und es bildet sich eine salzartige Stickstoffverbindung, die von den Pflanzen leicht aufgenommen wird. (D. R. P. 210 808.)

Um die Kalkstickstoffpräparate am Stauben zu verhindern, behandelt man sie nach A. P. 1 042 746 mit 15—50% 3—25proz. Salpetersäure.

Oder man behandelt den rohen Kalkstickstoff zur Überführung in ein nicht stäubendes, nicht ätzend wirkendes, daher als Kopfdüngemittel verwendbares Produkt, mit Kohlensäure und einer geringen Wassermenge. (D. R. P. 235 754.)

Zur Herstellung stickstoffhaltiger Düngemittel vermischt man die freien Kalk und Salze des Cyanamides enthaltenden Einwirkungsprodukte des Stickstoffs auf Calciumcarbid mit sauren Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden und erhält so ein Produkt, in dem der Kalk vollständig gebunden ist, das nicht verstäubt und nicht hygroskopisch ist, und in dem sich der Stickstoff nicht wie sonst ausschließlich als Cyanamidsalz, sondern zum Teil in Ammoniak umgewandelt vorfindet. Dieses ätzkalkfreie Produkt läßt sich auch, ohne daß die wasserlösliche Phosphorsäure citratlöslich oder unlöslich werden könnte, mit Superphosphat mischen. (D. R. P. 219 982.)

Nach D. R. P. 243 226 vermischt man Kalkstickstoff, um ihn in nicht stäubendes Material zu verwandeln, mit Wasser und Chlorcalcium oder Chlormagnesium in solchen Mengen, daß sämtlicher freie, wie auch der durch die Carbidzersetzung gebildete, Kalk gebunden wird. Statt dieser Salze läßt sich auch mit Vorteil das bei der Aufschließung von Phosphaten mit Salzsäure gewonnene Produkt verwenden.

Auch durch Mischen von Kalkstickstoff mit dem schwefelsauerem Aufschließungsprodukt des Calciumphosphates erhält man ein nicht stäubendes Düngemittel. (E. P. 179 934.)

Nach Mitteilungen von A. Stutzer bewirken Kaliumchlorid, noch besser jedoch Mangan-carbonat und Eisenoxyd Umwandlung des Calciumcyanamides (Kalkstickstoffes) in der Pflanze zuträgliche und von ihr besser nutzbare Verbindungen. Speziell mit Eisenoxyd wurden Mehrerträge von 2—3 dz erzielt. (Mitt. d. D. Landw. Ges. 27, 166.)

Zur Herstellung eines nichtstäubenden, streubaren Kalkstickstoffdüngemittels trinkt man Torfstreuprodukte mit den Endlaugen der Kaliindustrie und vermischt die entstandene, nur wenig feuchte Masse mit Kalkstickstoff. Das Produkt ist ohne Ammoniakverlust lagerbar, es findet keine Umwandlung von Cyanamid in Dicyandiamid statt, und das Material neigt nicht zur Erhärtung. (D. R. P. 298 200.)

Zur Herstellung von haltbarem, gut streubarem Kalkstickstoffdünger mischt man den Kalkstickstoff mit Kalksalpeter bei dem Schmelzpunkt des letzteren (höchstens 50°) und zerkleinert die Masse dann in üblicher Weise. (D. R. P. 252 164.)

Man kann auch durch Verknoten von neutralem Kalkstickstoff mit Calciumnitrophosphat und pulverförmigen Füllmitteln ein nicht stäubendes körniges Produkt erzeugen. (Norw. P. 35 056.)

Zur direkten Erzeugung von staublos streubarem, körnigem Kalkstickstoff mischt man ihn (65 Tl.) mit 30 Tl. wasser- und chlorfreiem Natriumsulfat und versetzt das bröckelige Krystallmehl mit der zur Bildung der Krystallwasserbindung nötigen Wassermenge (30—35 Tl.). Die sehr voluminöse Masse sinkt zusammen und ist direkt verwendbar bzw. lagerungsfähig, wenn der von spurenweis vorhandenem Calciumcarbid herrührende Acetyleruch verschwunden ist. (D. R. P. 308 079.)

Zur Erzeugung eines nichtstäubenden Düngemittels befeuchtet man ein inniges Gemisch von Kalkstickstoff mit Dolomitsand mit einer schwachen Siruplösung. (D. R. P. 295 142.)

Nach A. P. 1 399 660 behandelt man Calciumcyanamid mit einem löslichen Silicat und zerkleinert die nunmehr beständige Masse.

164. Kalkstickstoffgemenge mit vorwiegend organischen Stoffen.

Zur Herstellung beständigen Kalkstickstoffes setzt man dem technischen Calciumcyanamid geringe Mengen in der Wärme flüssiger Fette oder Öle zu und vermeidet so die Wasseranziehung des gewöhnlichen Kalkstickstoffs und damit Abspaltung und Verlust von freiem Ammoniak. Die Hygroskopizität des Materials wird auf diese Weise nicht aufgehoben, so daß das Produkt auch nicht stäubt, wohl aber wird die bei der Aufnahme des Wassers eintretende Temperaturerhöhung gemindert und damit die Ursache der Ammoniakabspaltung beseitigt. (D. R. P. 225 179.)

Nach D. R. P. 231 646 wird das lästige Stauben des ätzend wirkenden Kalkstickstoffes verhindert, wenn man ihn bei Gegenwart von etwa 4—5% Wasser evtl. unter Zusatz von Öl, Chlorcalcium, Bicarbonat, organischer Säuren, Alkohole usw. stark preßt. Die gemahlene Masse stäubt dann nicht mehr.

Oder man setzt dem Kalkstickstoff während der Zerkleinerung trockenen Asphalt und nach einer anderen Ausführungsform auch Öl zu, verringert so mit wenigen Prozenten der Zusätze die Staubbindung auf ein Mindestmaß und erhöht die Beständigkeit des Kalkstickstoffs auch bei monatelanger Lagerung großer Vorräte. (D. R. P. 241 995.)

Bei der Vermischung des Kalkstickstoffs mit Schieferdestillatölen verfährt man nach D. R. P. 304 965 in der Weise, daß man die Öle zunächst mit sie leicht aufnehmenden gepulverten Stoffen mengt und die so gewonnene Mischung gleichmäßig in der Gesamtmasse des Kalkstickstoffs verteilt. Man setzt z. B. dem Kalkstickstoff 10% eines Gemisches von 7 Tl. Bitumenschiefer-Destillationsrückstand und 3 Tl. des Öles zu, das aus diesem Schiefer gewonnen wurde.

Auch 2—6% Carbolineum verhindern das Stäuben und Zusammenbacken des Kalkstickstoffdüngers, der durch diesen Zusatz zugleich keimtötende Eigenschaften erhält. (D. R. P. 312 493.)

Nach D. R. P. 226 340 befeuchtet man den Kalkstickstoff mit soviel Melasse, Sulfitablauge oder einer anderen, gelöste Kohlenhydrate enthaltenden Flüssigkeit, daß eine krümelige feuchte Masse entsteht, die entweder getrocknet oder direkt verbraucht wird. Die Kohlenhydrate verhindern nicht nur das Stäuben des Calciumcyanamides, sondern heben auch seine ätzende Wirkung auf die Pflanzen auf und wirken günstig auf das Wachstum der Bodenbakterien.

Die Wirkungsweise des Kalkstickstoffes als Düngemittel wird nach D. R. P. 242 522 erhöht, wenn man ihm Eisenoxyd, Aluminiumoxyd oder andere kolloidale Stoffe in der doppelten Menge des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffes zusetzt. Ein weiterer Zusatz von Melasse hat den Zweck, der Entmischung und dem Stauben des Düngemittels vorzubeugen. Der erstere wirksame Zusatz soll eine schnelle Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff auch in bakterienarmen Böden bewirken.

Die Bildung des schädlichen Dicyandiamides läßt sich ebenso wie das Stauben des ätzenden Kalkstickstoffes auch dadurch vermeiden, daß man ihn mit einem noch feuchten Gemenge von Phosphorit-, Thomas- oder Martinschlackenmehl und Kalisalzlösung oder Melasseschlempe mischt, die Masse in Brikettform bringt und diese Briketts auf dem Acker verteilt. Sie zerfallen auf dem feuchten Boden oder unter der Einwirkung des Regens in kürzester Zeit. (D. R. P. 313 414.)

Um Kalkstickstoff in eine nicht stäubende und wenig ätzende Masse zu verwandeln, mischt man die pulvertrockenen Rückstände der Sulfitablauge mit trockenem Kalkstickstoff, so daß das hygroskopische Pulver so viel Wasser anzuziehen vermag, daß ein carbidfreies, nicht stäubendes Produkt erhalten wird. Gegenüber dem Verfahren des D. R. P. 226 340 besteht hier der Vorteil, daß man von der Verwendung klebriger Flüssigkeiten ganz absehen kann und durch bloßes Zusammenmahlen des Kalkstickstoffes und des 12% Wasser enthaltenden Sulfitzellpechs allein auf Grund der Hygroskopizität des letzteren ein nicht stäubendes Produkt erhält. (D. R. P. 262 473.)

Auch durch Mischen von Kalkstickstoff mit in Kaliendlaugen getränkter Torfstreu erhält man ein nicht stäubendes, gut streubares Kalkstickstoffdüngemittel. (D. R. P. 298 200.)

165. Allgemeines über Metallnitride und Aluminiumnitrid.

Neben dem Verfahren der Oxydation des Luftstickstoffes im elektrischen Lichtbogen und der Methode der Stickstoffbindung durch Calciumcarbid ist in den letzten Jahren noch eine dritte Art der Stickstoffifizierung auf dem Wege der Metallnitridbildung bekannt geworden. Diese Nitride, gewonnen durch Überleiten von Stickstoff über hochoberhitzte, zweckmäßig mit Katalysatoren gemischte Elemente wie Bor, Silicium, Titan, Molybdän, Wolfram (bzw. ihre Oxyde), zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Metalloxyd und Ammoniak. Die Metallnitridbildung ist daher, wenn man den Endzweck der Arbeit ins Auge faßt, ein Verfahren der Ammoniaksynthese, die im folgenden Abschnitte zur Abhandlung gelangt. Im allgemeinen hätten die Nitridsynthesen nur theoretisches Interesse, da es unwirtschaftlich ist, wertvolle Metalle unter großem Energieaufwand zu nitrifizieren, um schließlich neben dem Ammoniak bedeutend weniger wertige Oxyde jener Metalle zurückzugewinnen. Die Verfahren gewannen daher erst an Interesse, als es gelang, die Nitride aus unreinen Mineralien zu erzeugen und dann als Nebenprodukt ein wertvolles reines Oxyd zu gewinnen, also mit der Nitridbildung eine Aufschließoperation zu vereinigen. Dies ist bei der Aluminiumnitridgewinnung der Fall, die daher allein praktisches Interesse besitzt.

Eine Anlage zur fabrikatorischen Herstellung von Aluminiumnitrid ist in A. P. 1 415 446 beschrieben.

Durch Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Kohle und Stickstoff im elektrischen Ofen auf 1700—1900° geht die stark exotherme Reaktion nach Gleichung



vor sich. Etwas Eisen wirkt katalytisch beschleunigend; die Bildung von Aluminiummetall und Carbid als Zwischenprodukte muß möglichst vermieden werden. Als Rohstoffe verwendet man gemahlene, mit Kohlenpulver innigst gemischten Bauxit; der Stickstoff wird als sauerstoff-freies Generatorgas zugeführt.

Die Aluminiumnitridbildung aus reinem Stickstoff, den man über 700° heiße entfettete Aluminiumbronze leitet, erfolgt unter Aufleuchten und nur dann quantitativ, wenn man die erstmalig erhaltene pulverisierte Masse noch einmal mit Stickstoff behandelt. (Fr. Flechter, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 1907, 322.)

Durch Erhitzen von Aluminium in einer Ammoniakatmosphäre erhält man das Nitrid amorph und schwammig in kaum oxydierbarer Form und von geringen Mengen Aluminium durch Behandlung mit Quecksilber leicht befrei-bar. Durch siedendes Wasser oder Ätzalkali-lösung wird Ammoniak entwickelt, Halogene zersetzen es in Stickstoff und die entsprechende Aluminiumverbindung. (Soflanopoulos, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 2156.)

Das rohe 22—26% N führende Nitrid wird meist zur Gewinnung reiner Tonerde mit Natron-lauge unter Druck gespalten, wobei Ammoniak entweicht, die Tonerde als Aluminat in Lösung geht, Kieselsäure und Eisenoxyd sich absetzen. Die beim Stehen sich ausscheidende reine Tonerde dient zur Aluminiumfabrikation, das Ammoniak wird weiter auf geeignete Stickstoffdünger verarbeitet.

Dem Boden direkt zugeführt, geht Aluminiumnitrid mit Wasser in Ammoniak und Aluminiumhydroxyd über.

Noch aussichtsreicher ist ein Verfahren, bei dem man das erhaltene Nitrid nicht mit Wasser, sondern mit Wasserstoff zersetzt, so daß neben Ammoniak eine Wasserstoffverbindung (Hydrid) des betreffenden Metalles entsteht [177], die im stetigen Fortgang mit Stickstoff wieder in Nitride übergeführt werden. Das Metall wirkt in dieser Methode als Katalysator, das Nitrid als Reaktionsvermittler.

Theoretische Untersuchungen über die Bildung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff bei bestimmten Temperaturen stellte W. Fraenkel an. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 19, 362.)

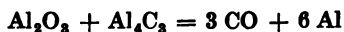
Über die Vorzüge des Serpekschen Verfahrens der Herstellung des mehr als 30% Stickstoff enthaltenden Aluminiumnitrides gegenüber dem Frank-Caroschen Verfahren, namentlich auch wegen der Gewinnung des für die Aluminiumerzeugung wichtigen Aluminiumoxydes als Nebenprodukt des Aluminiumnitrid-Umsetzungsverfahrens mit Natronlauge, siehe S. A. Teucker, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 341.

Ein Auszug aus dem ersten Vortrag, den Serpek in Paris über das Aluminiumnitrid und das Stickstoffproblem hielt, findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, III, 165. Vgl. *Österr. Chem.-Ztg.* 16, 104.

166. Herstellung des Aluminiumnitrids.

Die beste Methode zur Gewinnung von Aluminiumnitrid bietet nach F. Flechter und G. Oesterheld der Weg, in Stickstoffgas einen Lichtbogen mit Aluminiumelektroden zu erzeugen und das erhaltene metallhaltige Nitrid durch Erhitzen in verdünntem Wasserstoff vom Metall zu befreien. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 21, 50.)

Zur Darstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen erhitzt man ein Gemenge von Aluminiumcarbid und Kohle im Stickstoffstrom (nach einem Zusatzpatent im Stickstoff-Salz-säuregas- oder statt des letzteren Schwefeldioxydstrom) oder verarbeitet nach einem weiteren Zusatz das Aluminiumcarbid zusammen mit Stoffen, die durch Glühen von Tonerde mit Kohle im Stickstoffstrom erhalten werden, wodurch eine bessere Bindung des Gases eintritt. Gegenüber den älteren Verfahren, bei denen man von Aluminiumoxyd oder dessen Salzen ausging, bietet das vorliegende den Vorteil, daß man schon bei niedriger Temperatur im Gebläsefeuer arbeiten kann, so daß die Zersetzung der schon gebildeten Nitridverbindung vermieden wird. (D. R. P. 181 991, 181 992 und 188 702.) Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Umsetzung des Aluminiumoxydes mit dem Aluminiumcarbid, entsprechend der Gleichung



in der Weise, daß man die Mischung von Tonerde und Kohle bis zur teilweisen Umwandlung in Aluminiumcarbid erhitzt und dann erst den Stickstoff in kräftigem Strome einbläst. Das freierwende Aluminium tritt dann in diesem Stickstoffstrom, während es sonst träge reagieren würde, so kräftig in Reaktion, daß die Selbsterhitzung zur zeitweisen Fortführung des Prozesses auch ohne Stromzufuhr hinreicht. (D. R. P. 281 886.) Nach den weiteren Zusatzpatenten mischt man das Aluminiumcarbid zwecks besserer Stickstoffbindung vor der Einwirkung des Stickstoffes mit Kupfer, Eisen, Aluminium, Tonerde oder Aluminiumchlorid, oder verfäbrt in der Weise, daß man ein Gemisch von Tonerde und Kohle mit Kupfer oder Eisen im Stickstoffstrom bis zur teilweisen Bildung von Aluminiumcarbid erhitzt und die gepulverte Masse nochmals mit Stickstoff nach-

behandelt. Schließlich kann man dieses mit Stickstoff zu behandelnde Gemenge von Aluminiumcarbid und Aluminium auch durch Erhitzen einer Mischung von Tonerde, Kohle und Kalk erhalten; man setzt ihm dann Tonerde allein oder diese zusammen mit Kohle zu. (D. R. P. 285 218 und 285 669.)

Zur kontinuierlichen Herstellung von Aluminiumnitrid erhitzt man im elektrischen Induktionsofen ein Gemisch von Tonerde und Kohle in Gegenwart von Eisen und erhält so zunächst Aluminiumcarbid, das mit weiterer Tonerde im Sinne der Gleichung



unter Bildung von metallischem Aluminium reagiert, das sich mit dem Eisen aus der analog verlaufenden Reaktion zwischen Eisencarbid und Tonerde legiert und alsbald mit dem Stickstoff zu Aluminiumnitrid zusammentritt. Durch den stetigen Zusatz von Tonerde und Kohle an dem einen Ende des im Ofen umlaufenden flüssigen Eisencarbidstromes und Abziehen des gebildeten Aluminiumnitrides am anderen Ende bilden sich stetig Eisencarbid und Aluminiumcarbid vorübergehend zurück, und die Reaktion beginnt aufs neue. Das entweichende Kohlenoxyd dient als Heizstoff zum Trocknen und Vorwärmen des zugeführten Tonerde-Kohlengemisches. (D. R. P. 216 746.)

Zur Herstellung von Aluminiumnitrid erhitzt man Tonerde und Kohle in einer Stickstoffatmosphäre auf etwa 2000° und weniger, da die stärkste Nitridbildung schon bei Temperaturen eintritt, bei denen unter den vorhandenen Bedingungen weder Aluminium noch sein Carbid entsteht. (D. R. P. 224 628.)

Zur Herstellung von Aluminiumnitrid aus Tonerde schmilzt man Bauxit in einem Regenerativofen und mischt die Schmelze bei Gegenwart von Stickstoff, den man in die Masse einbläst, mit Kohle, die man vorher durch ein Luft- oder Sauerstoffgebläse zur hellsten Weißglut erhitzt hat. (D. R. P. 286 044.)

Zur Herstellung von Stickstoffverbindungen erhitzt man Stickstoff, Kohle und Metalloxyde in einem besonderen drehbaren elektrischen Widerstandsofen, dessen Widerstände zweckmäßig aus einer Mischung von Kohle und Nitrid bestehen, bzw. dessen Ofenfutter aus zusammengebackenem Nitrid erzeugt wird. Man bewirkt so eine gleichmäßige Wärmeverteilung, so daß sich nicht an lokal überhitzten Stellen eine schwer zersetzbare Carbidschicht bildet, die die Ausbreitung der Reaktion verhindert. (D. R. P. 238 840.)

Oder man erhitzt die Mischung von Tonerde und Kohle im Stickstoffstrom in einer besonderen Anordnung von Trommelöfen. (D. R. P. 239 909.)

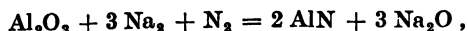
Eine Apparatanordnung bei Darstellung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff im elektrischen Ofen ist in D. R. P. 266 862 beschrieben.

Zur Herstellung von Aluminiumstickstoffverbindungen bzw. ihrer Gemische mit anderen Nitriden erhitzt man Gemische von Tonerde mit Kohle in Gegenwart von Oxyden, die Nitride zu bilden vermögen, mit Stickstoff. In erster Linie kommt als Oxyd die Kieselsäure in Betracht, die schon in Mengen von 5—10% die genannte Wirkung ausübt. Für besondere Zwecke oder neben der Kieselsäure können auch die Oxyde des Titans, Zirkons, Molybdäns usw. verwendet werden, die zwar teurer sind, jedoch beim Aufschluß des Nitrides wiedergewonnen werden. (D. R. P. 248 889.)

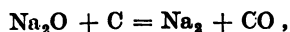
Zur kontinuierlichen Herstellung von Metallnitriden, namentlich Aluminiumnitrid, erhitzt man eine Mischung von Tonerde oder tonerdehaltigen Stoffen und Oxyden der nitridbildenden Elemente zusammen mit Kohle im Stickstoffstrom unter Zusatz von Soda, Pottasche, Calciumcarbonat, Schwerspat, Atzkalk oder Atzbaryt in der Weise, daß man das Verfahren in einem Schamottegefäß ausführt, das innen mit einer Kohlenschicht ausgekleidet ist, die man erzeugt, indem man vor Beginn des Prozesses Kohle ohne Luftzutritt in der Retorte glüht. Es werden so die Gefäßwandungen geschont, und es tritt auch bei höchstem Oxydgehalt kein Zusammenfließen, Schmelzen und daher Verschlacken des Materiales ein, sondern die Masse bleibt porös und gestattet dem Stickstoff freien Durchgang. Dadurch erhöht sich die Ausbeute an Aluminiumnitrid, und der große Zusatz an basischen Oxyden gestattet überdies das Arbeiten bei wesentlich niedrigerer Temperatur. (D. R. P. 284 581.)

Die Gewinnung von Aluminiumnitrid durch Verstäubung von aluminiumhaltigem Material und Kohlenstoff in einem hochoverhitzten Raum einem Stickstoffstrom entgegen bzw. aus einem durch Verbrennung von Kohle in Luft erhaltenen Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff, das man im elektrischen Flammofen hoch erhitzt, dem aluminiumhaltigen Material gemischt mit Kohlenstoff zuführt, ist in E. P. 101 091 und A. P. 1 217 842 beschrieben.

Zur Gewinnung von infolge seines hohen Stickstoffgehaltes und seiner alkalischen Reaktion direkt auf reine Tonerde und Ammoniak verarbeitbarem Aluminiumnitrid behandelt man Bauxit im Gemisch mit Natriumcarbonat und Kohle mit Stickstoff bzw. Generatorgas



wobei das entstehende Natriumoxyd, durch die Kohle reduziert, direkt wiederverwendbares metallisches Natrium gibt:



so daß 33 % der theoretischen Menge an Natriummetall zur Durchführung des Prozesses genügen.

Man vereinigt also Reduktion der Tonerde, Nitridbildung und Natriumdarstellung in einer Operation. (D. R. P. 295 573.)

Zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs leitet man das mehr oder weniger reine Gas über ein im elektrischen Ofen erhitztes Gemisch von Eisen, Kohle und Bauxit, dem man, um die Temperatur zu steigern, irgendein Oxydationsmittel, z. B. ein Nitrat, Chlorat oder Peroxyd, zusetzt. (D. R. P. 342 413.)

Zur Herstellung von Aluminiumnitrid erhitzt man ein Gemisch von Tonerde und Kohle im hochgespannten elektrischen Lichtbogen nach dem Gegenstromprinzip in einem dem fallenden Material entgegenströmendem Stickstoffstrom. (D. R. P. 322 285.)

Um Aluminiumnitrid herzustellen oder um überhaupt chemische Reaktionen durch elektrische Erhitzung zu bewirken, mischt man zylindrische, im vorliegenden Falle aus 3 Tl. Tonerde und 1 Tl. Kohlenmehl geformte Körper mit etwa der doppelten Menge einer neutralen, nahezu unerschmelzbaren Substanz und führt die aus dieser Masse erzeugten Briketts einem Stickstoffstrom entgegen zwischen strombeschickten Elektroden durch. (D. R. P. 337 326.)

167. Silicium- und Siliciumcalciumnitrid.

Zur Herstellung von Siliciumnitrid behandelt man eine bei der Reaktionstemperatur flüssige Siliciumlegierung, z. B. Siliciumeisen oder Aluminiumsilicid, mit Stickstoff und erhält das Nitrid dann nach völliger Umsetzung in zur Fabrikation von Stickstoffsauerstoffverbindungen geeigneter, feinverteilter Form. (D. R. P. 217 037.)

Oder man leitet Stickstoff und dampfförmiges Silicium, wie es bei seiner Gewinnung frei wird, bei hoher Temperatur zusammen. Es erfolgt dann fast quantitative Umsetzung, wobei das sich zum Teil kondensierte Silicium nicht stört, da die entstandenen Staubteilchen freischwebend die Reaktion nicht hindern. (D. R. P. 229 638.)

Durch Beimischung anderer Metalle, Oxyde, Hydroxyde oder Salze wird die Bildungstemperatur des Siliciumnitrides beim Überleiten von Stickstoff über ein Kieselsäure-Kohlengemenge so weit herabgemäßigt, daß man in gewöhnlichen Feuerungsöfen arbeiten kann. (D. R. P. 234 129.)

Nach dem Zusatzpatent erhitzt man die nach dem Hauptpatent erhaltenen Stickstoffverbindungen des Siliciums mit Lösungen von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen. (D. R. P. 236 342.) Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man die Siliciumstickstoffverbindungen durch solche, die zersetzliche Stickstoffverbindungen anderer Elemente mit Lösungen oder Suspensionen von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen enthalten. (D. R. P. 236 892.) Schließlich kann man die Siliciumstickstoffverbindungen in Gegenwart von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen mit Wasserdampf behandeln. Man mischt also z. B. die aus Kieselgur, Torfkohle und Stickstoff gewonnene kohlenarme oder von Kohle befreite, 32% Stickstoff enthaltende Verbindung feingemahlen mit der 1,4fachen Menge Ätznatron und leitet über das in einem Eisenrohr befindliche Gemisch bei 400° Wasserdampf. Die Zersetzung der Stickstoffverbindung unter Ammoniakentwicklung ist praktisch vollständig. (D. R. P. 241 510.)

Zur Bindung und Verwertung von Luftstickstoff behandelt man oxydische Rohmaterialien (Kieselsäureanhydrid oder Titansäure) unter Erhitzung und in Gegenwart von reduzierenden Mitteln (Halogen oder Schwefel), somit die gebildeten Halogen- oder Schwefelverbindungen unmittelbar oder nach Abtrennung von den Nebenstoffen unter Luftabschluß bei höherer Temperatur evtl. in Gegenwart von Kohlenoxyd mit Stickstoff. Das abgeschiedene Halogen bzw. der Schwefel werden dann, in freiem Zustande oder an vorhandene Reagenzien gebunden, in der ersten Stufe des Verfahrens wieder benutzt. (D. R. P. 249 246.)

Zur Reinigung der Stickstoffverbindungen des Siliciums, Aluminiums, Titans, Zirkons oder Berylliums behandelt man sie mit Säuren oder Oxydationsmitteln in so geringer Menge oder unter so milden Bedingungen, daß eine Einwirkung auf die Nitride nicht erfolgt. Man entfernt so die verunreinigenden Metallcarbide, Silicide und Phosphide, die bei der Aufbewahrung und beim Transport jener Stickstoffverbindungen zu Unglücksfällen Anlaß geben können. (D. R. P. 237 436.)

Zur Entfernung von Carbiden und Phosphiden aus stickstoffhaltigen Produkten, die durch Einwirkung von Stickstoff auf Metallcarbide erhalten wurden, behandelt man die Stickstoffprodukte mit Wasserdampf und beseitigt so die Ursache von Selbstentzündungen und Explosionen, die auf dem Gehalt der so gewonnenen Stickstoffverbindungen an Feuchtigkeit, Kohlenwasserstoffen bzw. Phosphorwasserstoff beruht. (D. R. P. 260 469.)

Zur Herstellung eines Düngemittels leitet man aus Luft abgetrennten Stickstoff über ein bei der Reaktionstemperatur nicht schmelzendes, sondern pulverförmig bleibendes Gemenge von Silicium mit Kalk, Barit, Magnesit oder Eisen in verschiedenen möglichen Zusammenstellungen. (D. R. P. 243 697.)

Zur Herstellung von stickstoffhaltigen Siliciumcalciumverbindungen von der Formel CaSi_2N_3 bis $\text{Ca}_{11}\text{Si}_{10}\text{N}_{10}$ bringt man Stickstoff und feinverteilter Calciumsilicid bei Temperaturen über 1000° zur Wechselwirkung, wobei man, um ein Zusammenschmelzen der Masse zu verhindern, fertiges Calciumstickstoffsilicid oder eine andere unerschmelzbare Substanz zusetzt. Man erhält so ein graues Pulver, das den Stickstoff fest gebunden enthält und nur mit kochendem Wasser langsam Ammoniak abspaltet. (D. R. P. 222 237.)

168. Andere Nitride. Molybdän- und Wolframstickstoffverbindungen.

Über einige Metallstickstoffverbindungen und ihre Stabilität siehe F. Fischer und F. Schröter, **Ber. 1910, 1465.**)

Zur Herstellung von Nitriden erhitzt man Sauerstoffverbindungen von Elementen, die wie Bor, Silicium, Magnesium, Titan oder Vanadium bei hoher Temperatur Stickstoff zu binden vermögen, im Luft- oder Stickstoffstrom im Gemenge mit Kohle und entzieht der Schmelze das gebildete Nitrid aus dem Ofen unterhalb der Elektrodenzone. (**D. R. P. 88 999.**)

Nach **A. P. 1 411 087** erhält man die Stickstoffverbindungen durch Behandlung von Titan-nitriden mit Wasserdampf im Vakuum bei 360—500°.

Ein Verfahren zur Herstellung von Metall- oder Metalloidnitriden durch Einwirkenlassen von Luft auf die erhitzten, Nitrid bildenden Gemische ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Luft zur teilweisen vorübergehenden Befreiung von Sauerstoff durch feste Membranen diffundieren läßt, so daß der Stickstoff sich mit dem Material vereinigt, ehe der Sauerstoff Zutritt. (**D. R. P. 197 893.**)

Das Verfahren der Bindung von Stickstoff und anderen gasförmigen Körpern, z. B. Wasserstoff, durch Alkali- oder Erdalkalimetalle, gekennzeichnet durch die Umsetzung der letzteren in die Endprodukte in zwei aufeinanderfolgenden Prozessen, ist in **D. R. P. 227 820** beschrieben.

Zur Herstellung stickstoffhaltiger Produkte aus Mineralien oder Bergarten unterwirft man sie (Feldspat, Quarz, Kaolin, Apatit, Kalkstein, Dolomit) der Einwirkung reduzierender Gase in Gegenwart von Stickstoff, extrahiert die gewonnenen Produkte mit Wasser, filtriert und gewinnt im Filtrat die löslichen Nitride verschiedener Stufen durch Neutralisieren, Niederschlagen oder Eindampfen. Aus Kalifeldspat erhält man so im elektrischen Ofen je nach der Menge des eingeführten Gasgemisches, der Schnelligkeit des Stromes und der Ofentemperatur, Blausäure, Cyanide und Cyanamide neben den Nitriden des Aluminiums, Siliciums und evtl. auch des Kaliums. (**D. R. P. 231 090.**)

Zur Erzeugung von Metallnitriden oder Cyanverbindungen aus Oxyden oder oxydbildenden Substanzen, Kohle oder Kohlenwasserstoffen und Stickstoff erhitzt man die feste Substanz in einem teilweise elektrisch geheizten Tunnelofen, durch den die Gase streichen. (**D. R. P. 280 686.**)

Zur Gewinnung von Metallnitriden schmilzt man Bor (oder Aluminium, auch manche seltene Erdmetalle reagieren) in feingepulvertem Zustande mit Cyankalium oder Cyannatrium und erhält so das Bornitrid als weißes, mit heißem Wasser unter Ammoniakbildung zersetzliches Pulver bzw. das Aluminiumnitrid Al_2N_3 , ein ebenfalls durch Säuren und Alkalien leicht zersetzliches, amorphes und gelbliches Pulver. (**A. C. Vournasos, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 135.**)

Zur Darstellung von Molybdän-Stickstoffverbindungen erhitzt man die oxydischen Verbindungen des Metalles mit Stickstoff bei Gegenwart reduzierender Gase unter Druck und erhält so Nitride, die durch Erhitzen im Vakuum reines metallisches Molybdän geben oder sich mit Wasserstoff oder Wasserdampf zu Ammoniak bzw. dem Oxyd umsetzen, das nach Rückverwandlung in das Nitrid wieder zur fortlaufenden Ammoniakdarstellung dienen kann. (**D. R. P. 246 554.**) Nach dem Zusatzpatent behandelt man die Molybdänsauerstoffverbindungen zuerst mit den reduzierenden Gasen allein und dann mit Stickstoff unter Druck bei erhöhter Temperatur und erzielt so schon bei relativ niedriger Temperatur weitgehende Stickstoffbindung. (**D. R. P. 250 877.**)

Zur Gewinnung von Wolfram-Stickstoffverbindungen behandelt man ein inniges Gemenge von 90 Tl. Wolframsäure und 10 Tl. Nickeloxyd bei 500—600° unter einem Druck von 100 Atm. mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff, bis das austretende Gas mindestens 1 Vol.-% Ammoniak enthält. (**D. R. P. 259 647.**) Auf analoge Weise werden Molybdän-Stickstoffverbindungen hergestellt. Man reduziert nach dem Zusatzpatent die reine gefällte Molybdänsäure bei Temperaturen unter 1000° am besten bei 700° mittels Wasserstoffs oder anderer reduzierender Gase (Kohlenoxyd, Wassergas und Kohlenwasserstoffe) und leitet sodann unter normalem Druck bei derselben Temperatur reinen Stickstoff allein oder im Gemisch mit Wasserstoff über das Metall. Nach dem zweiten Zusatz setzt man 90 Tl. Molybdänsäure einen Katalysator, z. B. 10 Tl. Nickeloxyd, zu und behandelt weiter unter Normaldruck bei 500—600° mit Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig oder nacheinander. (**D. R. P. 259 648** und **259 649.**)

Zur Herstellung von reinem Bornitrid bringt man gasförmiges Ammoniak und Borchlorid-dampf bei so hoher Temperatur zur Reaktion, daß die zuerst entstehende Additionsverbindung gasförmig bleibt, erhitzt dann das Produkt bis zur Spaltung weiter und erhält so neben Salmiak das Bornitrid in etwa 20 Proz. Ausbeute, bezogen auf das Borausgangsmaterial. (**D. R. P. 342 047.**)

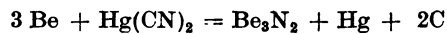
169. Erdalkali-, Zink-, Leichtmetall-, Erdnitride.

Metallisches Calcium vermag, am besten in Form 3—5 g großer Stücke, bei 400—500° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt, soviel Stickstoff aufzunehmen, daß es quantitativ in Calciumnitrid (Ca_3N_2) übergeht. Das erhaltene Nitrid läßt sich leicht zu einem kastanienbraunen Pulver mahlen. Das Maximum der Stickstoffaufnahme wird bei etwa 440° erreicht, sinkt dann von 650—800° etwa auf Null und steigt dann wieder oberhalb des Calciumschmelzpunktes (790—810°) beträchtlich an. (**R. Brandt, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 424.**)

Zur Gewinnung von Zinknitrid und Ammoniak läßt man ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff ohne Rücksicht auf seinen evtl. Gehalt an Kohlenoxyd bei 400—700° auf fein gepulvertes, auf Asbest, Bimsstein od. dgl. verteiltes Zinkoxyd einwirken, wobei man die entsprechend heißen Gase langsam, wenn nötig unter Druck, durch das Rohr leitet. Nach beendigter Umsetzung läßt man auf etwa 300° abkühlen, leitet Wasserdampf durch und fängt das Ammoniak auf. Zugleich entsteht wieder Zinkoxyd, das nach Entfernung des Ammoniaks sofort wieder mit Stickstoff behandelt werden kann. Als katalytisch wirkende Substanzen setzt man dem Zinkoxyd Palladium, Eisen, Uran oder Thoroxyd zu und erreicht so eine namhafte Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Beendigung der Bildung des Zinknitrides braucht nicht abgewartet zu werden, sondern man kann dauernd einen Strom von Wasserstoff und Stickstoff auf das Zinkoxyd einwirken lassen. (D. R. P. Anm. K. 53 861, Kl. 12 i.)

Zur Gewinnung von Berylliumnitrid kann man entweder von reinem Beryllium ausgehen, das sich bei 1530° in verdünntem Wasserstoff in 30 Minuten etwa zur Hälfte verflüchtigt, um sich dann in glänzenden Tröpfchen oder Kryställchen zu kondensieren und bei etwa 1000° leicht den Stickstoff des bei dieser Temperatur zum größten Teil zerfallenen Ammoniaks aufnimmt. Man kann aber auch das nach Lebeau gewonnene hochprozentige Berylliumcarbid bei 1250° mit Stickstoff oder bei 1950—2000° mit Ammoniak behandeln und erhält so in beiden Fällen krystallisiertes Berylliumnitrid, das bei raschem Erhitzen im Stickstoffstrom bei 2200° schmilzt, dann krystallinisch erstarrt und gegen siedendes Wasser, verdünnte Säuren und konzentrierte Alkalilaugen empfindlicher ist als Aluminiumnitrid. (Fr. Fichter und E. Brunner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 98, 84.)

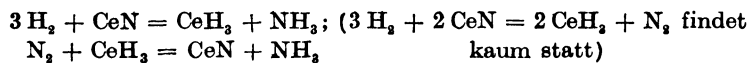
Über Herstellung von Berylliumnitrid durch Erhitzen von Berylliumpulver mit Kalium- oder Quecksilbercyanid nach der Gleichung



oder durch Überleiten von gasförmigem Cyan über das Metallpulver bei 800° oder durch Erhitzen von Berylliumcarbid im Gemenge mit Ammoniumnitrat siehe A. C. Vournasos, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 435.

Krystallisiertes Magnesiumnitrid erhält man nach C. Matignon und Lassieur durch Überleiten von Stickstoff über Magnesium, das bis zur beginnenden Verdampfung erhitzt ist. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 106.)

Zur Herstellung von Cernitrid als Ausgangsmaterial für die Ammoniakgewinnung erhitzt man Cerdioxyd mit Magnesium im Stickstoffstrom auf 600—700° und erhält eine feste Lösung von Cernitrid in Cermetall, die in absolut trockenem Zustande zwischen 200 und 300° im Wasserstoffstrom 1 Vol. proz. Ammoniak gibt, wobei mit einer gegebenen Menge von Cernitrid und Cerhydrür, entstanden nach den Reaktionen



dauernd Ammoniak erzeugt werden kann dadurch, daß man abwechselnd Wasserstoff und Stickstoff überleitet. (J. Lipski, Zeitschr. f. Elektrochem. 1909, 189.)

Zur Herstellung von Cernitrid, das einen vorzüglichen Katalysator [186] für die Ammoniaksynthese bildet, behandelt man grobe Cermetallstücke mit Stickstoff. In pulveriger Form besitzt das Präparat eine so große Verwandtschaft zum Sauerstoff und zur Feuchtigkeit, daß es sich an der Luft entzündet. (D. R. P. 276 986.)

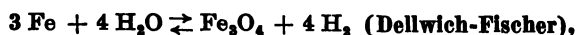
Wasserstoff.

170. Allgemeines über Wasserstoffgewinnung und -verwendung.

Eine Zusammenstellung der bis 1911 gebräuchlichen Verfahren über die technische Gewinnung des Wasserstoffs und ferner Angaben über seine Verwendung finden sich nach einem Vortrag von Lepsius in Verhandl. d. Ver. z. Beförder. d. Gew.-Fleißes 1912, 99. Vgl. A. Sander, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 2401.

Seit der raschen Entwicklung der Luftschiffahrt hat sich die Zahl der technischen Verfahren zur Darstellung möglichst reinen Wasserstoffgases vervielfacht. Die klassische Methode der Darstellung aus Zink, Eisen und Säure wird fast nur im Laboratoriumsbetrieb angewandt und liefert zudem ein mit übelriechendem Arsen- und Phosphorwasserstoff beladenes Produkt. Die Hauptmenge des heute im Handel befindlichen arsenfreien Wasserstoffes entsteht entweder bei der Chloralkalielektrolyse als wertvolles Nebenprodukt oder er wird in den eigens für Wasserstoffdarstellung konstruierten mehrzelligen Elektrolyseuren von Schmid erzeugt. Letztere zersetzen eine 10% Pottaschelösung und liefern bei 5,4 Volt Spannung pro Kilowattstunde 168 l H₂ aus 134 g Wasser. Der anfallende Wasserstoff enthält 99% H₂, 1% O₂ und kommt auf 150 Atm. komprimiert in 35 l = 5,4 cbm H₂ fassenden Stahlflaschen in den Handel.

Die chemischen Verfahren umfassen die lange bekannte Methode des Überleitens von Wasserdampf über bei 900° glühendes Eisenpulver und nachfolgender Regenerierung des entstandenen Eisenoxyduls durch Wassergas:

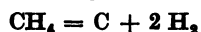


die Einwirkung von Natronlauge auf feinverteiltes Silicium:

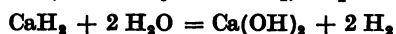


ferner die Zersetzung von Aluminiumspänen mit Natronlauge; mehrere Verfahren verwenden das technische 50% H_2 , 40% CO , 4% CO_2 , 6% N_2 enthaltende Wassergas, das von den Nebenbestandteilen nur unvollkommen befreit werden kann. Teils wird das Kohlenoxyd des Wassergases durch Überleiten des letzteren über Kalkhydrat bei 400—650° [$\text{CO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$] entfernt (Griesheim-Elektron), teils nach Frank-Caro durch Behandeln mit Calciumcarbid bei höherer Temperatur vorhandener Stickstoff zu Calciumcyanamid absorbiert, während Sauerstoff als CaO , Kohlenoxyd und Kohlensäure als CaCO_3 gebunden werden und der Carbidkohlenstoff als Graphit anfällt. Es resultiert ein 99—99,6proz. Wasserstoff. Bei einem physikalischen Verfahren geschieht die Trennung des im Wassergas enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenoxyds durch fraktionierende Kondensation (CO siedet bei -190° , H_2 bei -252°), wobei ein 97,5 bis 98,5proz. Wasserstoffgas resultiert.

Eine andere Wasserstoffdarstellungsweise geht von dem im Leuchtgas zu 27—32% enthaltenen Methan aus, das bei 1100—1200°, über Koks geleitet, nach der Gleichung



gespalten ein Ballongas von 80% H_2 -Gehalt liefert. Sehr reiner 98—99% Wasserstoff bildet sich nach dem Friedrichshafener Verfahren bei der Zerlegung von Acetylen, das unter 5 Atm. Druck elektrisch gezündet in Wasserstoff und feinsten Druckfarbenruß zerfällt. Zum Nachfüllen für auf der Fahrt befindliche Luftschiffe ist der durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Calcium hergestellte Hydrolith (Calciumhydrid CaH_2) empfohlen worden. Nach der Gleichung



gespalten, gibt 1 kg dieses Produkts 1 cbm reinen Wasserstoff. Ein anderes aus Aluminiumspänen, Quecksilberchlorür und Cyankalium bestehendes Präparat, der Hydrogenit, liefert bei seiner Zersetzung mit Wasser sogar 1,3 cbm H_2 pro Kilogramm.

Unter den Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff für Luftschiffüllung ist die katalytische Oxydationsmethode des Wassergaskohlenoxydes mit Wasserdampf und die folgende Trennung der Kohlensäure und des Wasserstoffes das wirtschaftlich vorteilhafteste Verfahren (Bamag).

Der für Luftschiffahrtzwecke verwendete Wasserstoff muß zur Erreichung eines maximalen Auftriebes (1000 cbm $\text{H}_2 = 1200$ kg Auftrieb) möglichst rein von spezifisch schwereren Beimengungen, wie Kohlenoxyd, Stickstoff, Äthylen und Luft sein. Von physikalischen Daten sind zu nennen: Dichte 0,069 (Luft = 1); Litergewicht 0,09 g; spez. Wärme 3,41; kritische Temperatur 244,5°; kritischer Druck 20° Atm.; Siedepunkt 252,5°.

Wasserstoff findet noch Verwendung zur Erzeugung hoher Temperaturen bei der autogenen Schweißung, zur Fetthärtung und Darstellung synthetischen Ammoniaks nach dem Haberschen Hochdruckverfahren usw.

Speziell für Zwecke der Fetthärtung gewinnt man den Wasserstoff nach drei Methoden: Man leitet Wasserdampf über glühendes Eisen und reduziert das gebildete Eisenoxyd mit Wassergas oder man trennt das Kohlenoxyd und den Wasserstoff des Wassergases durch Abkühlung oder man leitet schließlich Wassergas und Wasserdampf über 500° heißen Kalk und erhält so 97,5proz. Wasserstoff. (N. Schoorl, Seifens.-Ztg. 43, 687, 708 u. 725.) — Vgl. Bd. III [374].

Die verschiedenen Verfahren der Wasserstoffgewinnung im Kriege auf fahrbaren Gaserzeugern, aus Eisen und Schwefelsäure, Zinkstaub und gelöschtem Kalk, die bei Rotglut das Gas entwickeln, Aluminium und Natronlauge, Silicium und Natronlauge, die bei 80—90° lebhaft miteinander reagieren, Ferrosilicium und 35—40proz. Natronlauge (Silicolverfahren, die letzteren beiden Verfahren ohne äußere Wärmezufuhr, jedoch nur verwendbar, wo zur Kühlung des Gases reichliche Wassermengen zur Verfügung stehen), ferner aus Ferrosiliciumpulver und Natronkalk, die bei Luftabschluß unter Wasserstoffentwicklung verbrennen, aus Calciumhydrid, das mit Wasser das Gas entbindet, und schließlich aus aktiviertem (amalgamiertem) Aluminium, das ebenfalls mit Wasser reichlich Wasserstoff liefert, beschreibt A. Sander in J. f. Gasbel. 58, 687. Auch die für stationäre Anlagen in Verwendung stehenden elektrolytischen Verfahren der Wasserstoffgewinnung mit Eisenelektroden und alkalischen Elektrolyten, ferner die Gewinnungsarten aus porösem Eisenschwamm, der bei 800° mit Wasserdampf behandelt wird, und die verschiedenen Wasserstoffgeneratoren sind erwähnt.

Vorrichtungen zur Herstellung von Wasserstoff beschreibt O. Kausch in Chem. Apparatur 2, 125 u. 141.

171. Wasserstoffgewinnung aus Eisen und Wasser (Säure). Eisenmaterial.

Der aus Eisen und hochohittem Wasser unter hohem Druck entstehende Wasserstoff ist, da bei den zur Anwendung kommenden Temperaturen von 250—300° die schädlichen Verunreinigungen des Eisens (Kohle und Schwefel) nicht angegriffen werden, außerordentlich rein, er zeigt einen Gehalt von 99,95%. Die Reaktion kann außer durch Erhöhung der Temperatur und des

Druckes durch die Gegenwart von Kochsalz oder Eisenchlorür und Kupfer oder anderen elektrolytisch wirkenden Stoffen wesentlich beschleunigt werden. Da der Wasserstoff unter sehr hohem Druck gewonnen wird, fallen die Kosten für die Komprimierarbeit weg. (F. Bergius, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 627.)

Zur Darstellung von Wasserstoff reduziert und oxydiert man Eisenoxyd bzw. Eisen in Form schwefel-, arsen- und zinkfreier Eisenkiesabbrände abwechselnd mit Wasserdampf. (D. R. P. 220 889.)

Völlig reinen Wasserstoff erhält man direkt mit einer gewissen Spannung, wenn man Eisen mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure bei höherer Temperatur oder unter Druck behandelt. Das erhaltene Eisensulfat wird durch Glühen im Luftstrom in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid zerlegt, dieses in Schwefelsäure übergeführt und das Eisenoxyd zu Eisen reduziert. Es entstehen keine festen Abfallstoffe, die Wasserstoffentwicklung erfolgt rasch, und das Eisen wird in sehr feiner Form rückgewonnen. (D. R. P. 308 281.)

Bei der Wasserstoffgewinnung aus Eisen und Wasserdampf und zur Regenerierung des entstandenen Eisenoxides verwendet man als Eisenrohmaterial den durch Rösten von Spateisenstein an der Luft hergestellten Rostpat, der aus Eisenoxyduloxyd besteht und sich seiner hohen Porosität und Reinheit wegen für Zwecke der Wasserstoffgewinnung besonders eignet. (D. R. P. 232 847.)

Zur Herstellung von Wasserstoff bringt man in Hüttenwerken Wasserdampf mit Eisenabfällen aus verschiedenen Fabrikationszweigen bei erhöhter Temperatur zur Einwirkung, wobei diese Eisenabfälle in magnetisches Eisenerz (Eisenoxyd) umgewandelt werden, das dann an die Hochöfen, Martinöfen usw. weitergeht. (D. R. P. 280 964.)

Zur Herstellung von Wasserstoff läßt man Wasserdampf auf Grau- oder Weißgußeisenspäne in besonders bereiteter stückiger Form einwirken. Das amorphe, schichtig zusammengesetzte Eisenmaterial bildet in der Retorte ein völlig poröses massives Stück Eisen, das dem Dampf eine besonders große Angriffsfläche darbietet. (D. R. P. 289 207.)

Zur Zersetzung von Wasserdampf behufs Gewinnung von Wasserstoff bedient man sich am besten des nach Stahl u. Eisen 1911, 1391 aus sog. Eisenschlieg gewonnenen schwedischen Eisenschwammes (Bd. I [390]) oder anderer poröser Eisensorten, die durch Reduktion von Eisenerzen oder Eisenoxyden beliebiger Herkunft unter Einbettung in Kohle durch Erhitzung gewonnen werden. Diese Eisenschwämme werden bei der abwechselnd erfolgenden Oxydation und Reduktion, wie sie die Gewinnung des Wasserstoffes mit sich bringt, sehr hart, bleiben aber dauernd porös und reaktionsfähig. (D. R. P. 288 501.)

Zur Herstellung eines für die Gewinnung von reinem Wasserstoff im Dauerbetrieb geeigneten, feinen, kohlenstofffreien Eisenschwammes erhitzt man grobstückiges Eisenerz mit Reduktionsgasen, die gegenüber dem Kohlenoxyd vorwiegend Wasserstoff enthalten und frei sind von Kohlenwasserstoffen. Das Eisenoxyd zeigt nach der Reduktion infolge des ihm entzogenen Sauerstoffes sehr poröse Beschaffenheit und bildet dann innerhalb des dem natürlichen Gefüge nach erhalten gebliebenen Erzes, vermöge seiner großen Oberfläche in dem mit Gangart, Tonerde, Kieselsäure und anderen Erzbestandteilen durchsetzten widerstandsfähigen, feuerfesten Gerüst ein besonders geeignetes Kontaktmaterial. (D. R. P. 244 732.)

Nach D. R. P. 332 891 wird das Eisenmaterial, z. B. der Eisenschwamm, in Scheibenform mit starker Alkalilösung getränkt, worauf man die Scheiben trocknet und das so vorbehandelte Eisen nun erst zur Wasserstoffherzeugung mittels Wasserdampfes und reduzierender Gase abwechselnd oxydiert und reduziert.

Bei abwechselnder Behandlung von Mangan und Eisen enthaltenden Massen (Manganeisenerz) mit Wasserdampf und Reduktionsgasen erhält man hohe Wasserstoffausbeuten schon bei Temperaturen von 700—800°, also bei Hitzegraden, die 200° niedriger liegen als bei Verwendung von Eisenschwamm. Die Manganeisenerze nehmen überdies wegen des an ihrer Oberfläche befindlichen, oxydierend wirkenden Manganoxyduls fast keinen Kohlenstoff auf und scheinen auch giftfester gegen Schwefelverbindungen und Staub zu sein als Eisenschwamm. (D. R. P. 290 869.)

Es wurde auch versucht, Wasserstoffgas im Großen durch Zersetzung von Ferromangan mittels Schwefelsäure herzustellen. (Kollmann, Chem.-Ztg. 1878, 458.)

Ein Verfahren zur Verhütung des Verschlackens und Zusammenbackens erhitzter Eisenmassen bei der Herstellung von Wasserstoffgas ist durch den Zusatz, der beim Schmelzen oder Glühen von Aluminium erhaltenen Aluminiumasche gekennzeichnet. (D. R. P. 309 549.)

172. Weitere Eisen-Wasserdampfverfahren.

Ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Wasserstoff ist durch abwechselndes Überleiten von Wasserdampf über in geeigneten Kammern befindliches Eisen und von Reduktionsgasen über das bei der Einwirkung des Wasserdampfes aus dem Eisen gebildete Eisenoxyd gekennzeichnet. Man bewirkt gleichzeitig mit der Reduktion des Eisenoxids durch Wassergas eine Überhitzung des gesamten reduzierten Eisens durch Verbrennung eines Teiles des angewendeten Wassergases an verschiedenen Stellen der Kammern. (D. R. P. 249 269.)

Oder man leitet Wasserdampf durch geschmolzenes Eisen, das den Sauerstoff aufnimmt und nach seiner völligen Oxydation evtl. in demselben Gefäß durch Kohle wieder reduziert werden kann, so daß nur letztere erneuert zu werden braucht. (D. R. P. 226 453.)

Das Messerschmittsche Verfahren der Gewinnung von Wasserstoff in fast 99 proz. Reinheit aus Eisen und Wasserdampf gemäß D. R. P. 266 863 und 267 594 beschreibt F. Müller in Zeltschr. f. komprim. Gase 20, 4. Bei diesem Verfahren der Wasserstoffgewinnung durch Überleiten von Wasserdampf über Eisen, das aus Eisenoxyd durch Reduktion mittels Wassergases erhalten worden war, enthält der Wasserstoff stets Kohlenoxyd, das durch die Ausscheidung von Kohlenstoff während der Reduktion und nachfolgende Oxydation durch den Wasserdampf erzeugt wird. Um daher kohlenoxydfreien Wasserstoff zu gewinnen, reduziert man das Eisenoxyd mit einem Wassergas-Kohlensäuregemenge, in dem doppelt soviel Kohlensäure wie Kohlenoxyd vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Stickstoff oder Wasserdampf wird dann die Kohlenstoffabscheidung und demnach die Kohlenoxydbildung vermieden. (E. P. 12 698/1915.)

Über Herstellung von Wasserstoff aus Wasserdampf und eisenhaltigen Kontaktmassen siehe D. R. P. 277 500. Vgl. ferner:

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch wechselndes Überleiten von Reduktionsgas und Wasserdampf über erhitztes grobstückiges, bzw. nahe den Kammerwandungen kleinstückiges Eisengut in stehenden Kammern. (D. R. P. 291 022.)

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch Überleiten von Reduktionsgas und Wasserdampf über erhitztes Eisengut, dadurch gekennzeichnet, daß das nach dem ersten Anheizen erforderliche periodische Aufheizen des Eisengutes nur durch Luft erfolgt. (D. R. P. 294 039.)

Ein Oxydations- und Reduktionsgefäß zur Erzeugung von Wasserstoffgas aus Wasserdampf und Eisenerzen ist in D. R. P. Anm. B. 69 856, Kl. 12 i beschrieben. Vgl. die Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen nach D. R. P. 276 719.

Eine Wasserstoffanlage für wechselnde Behandlung von glühendem Eisen mit Wasserdampf und vorher gekühltem und gereinigtem Reduktionsgas ist in D. R. P. 289 208, ein Schacht-ofen für die Herstellung von Wasserstoff aus Eisen und Wasserdampf in D. R. P. 274 870 u. 291 902 beschrieben.

Die fortlaufende Zersetzung von Wasserdampf beim Durchtritt durch hochoerhitzten Brennstoff ist in D. R. P. 341 801 beschrieben.

Eine Anlage zur Erzeugung von reinem Wasserstoff durch Zersetzung von Wasserdampf mittels glühenden Eisens oder aus Wassergas und Kalikalk, bestehend aus Generator und Reaktionskammer, ist in D. R. P. 253 705 beschrieben.

Die Beschreibung weiterer Verfahren und Vorrichtungen zur Gewinnung von Wasserstoff neben Kohlensäure aus Kohle und Wasser, ferner in reiner Form aus Metallen, namentlich Eisen oder Eisenschwamm und Wasser in besonderen Anlagen findet sich in den D. R. P. 259 030, 254 593, 262 831, 258 053, 263 390, 263 391, 266 863, 267 594, 268 062, 268 339, 276 132, 277 501 u. a.

173. Eisen und andere Metalle und Legierungen mit Kontakt- und Zusatzstoffen.

Bei der Wasserdampfzersetzung mit Eisen setzt man ihm Kupfer, Blei, Vanadin oder ein anderes die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in der Hitze erleichterndes Metall zu (besonders wirksam ist Aluminium in der Menge von 5—10%) und erhält so reinsten, besonders für die Wolframdrahtindustrie geeigneten Wasserstoff, da die auf katalytischem Wege aus dem Reduktionsgaskohlenstoff entstehenden Kohlenwasserstoffe unschädlich gemacht werden. (D. R. P. 234 175.)

Zur Darstellung von Wasserstoff entzündet man in einem geschlossenen Gefäß ein Gemisch von Brennmaterial (Eisen, Kohlenstoff, andere Metalle und Metalloide) und einem Verbrennungs- oder Oxydationsmittel, das imstande ist, die Verbrennung auch im geschlossenen Gefäß zu unterhalten, mit gelöschtem Kalk, Alkoholaten, Kohlenhydraten oder Wasser selbst, die aus dem Gemisch Wasserdampf entwickeln oder sich selbst in der Wärme unter Entwicklung von Wasserdampf zersetzen. Die nach der Gleichung



vor sich gehende Reaktion wird in einer besonderen durch die Zeichnung der Schrift wiedergegebenen Vorrichtung ausgeführt. (D. R. P. 241 929.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Brennmaterial des Hauptpatentes (Metall, Metalloid oder Legierung) durch Ferrosilicium und verwendet als Oxydationsmittel Wasserdampf. Zweckmäßig setzt man zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, Regelung der Verbrennung und Erzielung einer leicht zu behandelnden Schlacke eine bestimmte Menge einer alkalisch wirkenden Substanz, z. B. Kalk zu. (D. R. P. 248 384.)

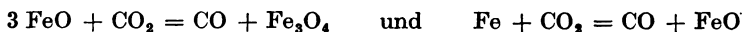
Zur Erzeugung von Wasserstoff behandelt man Ferrosiliciumpulver mit der zur Zersetzung des vorhandenen Phosphites hinreichenden Wassermenge und bringt die teigige, nunmehr mit Ätzalkalilösung zu vermischende Masse in den Wasserstoffgenerator. (A. P. 1 366 185.)

Zur Darstellung von Wasserstoff durch Zerlegung von Wasserdampf bedient man sich künstlicher Preßsteine, die aus einem Gemenge von Eisenoxyden mit den Oxyden oder Carbonaten der Erdalkalien und des Aluminiums oder ihren Gemischen, z. B. Calciumoxyd, mit mehr als 75% Magnesiumoxyd gebildet werden, und erhält so in dieser verdünnten Eisenoxydmasse ein widerstandsfähiges, wärmeaufspeicherndes Auskleidungsmaterial für die Reaktionsräume. (D. R. P. Anm. A. 22 488, Kl. 12 i.)

Nach **D. R. P. 303 952** brikketiert man das z. B. durch Erhitzen von Ferrinitrat erhaltene Eisenoxyd zusammen mit konzentrierter Aluminiumnitratlösung, erhitzt die Formlinge zur Austreibung der nitrosen Gase auf 400° und leitet dann über die auf höchstens 600° erhitzte Kontaktmasse zur Gewinnung des reinen Wasserstoffgases das Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisch.

Zur Herstellung von Wasserstoff erhitzt man Wasser im geschlossenen Gefäß in Berührung mit Metallen über den Siedepunkt und erhält so große Mengen reinsten Wasserstoffes mit Drucken von mehr als 100 Atm., so daß die Komprimierarbeit gespart werden kann. (**D. R. P. 254 593.**) Siehe auch die Beschreibung der Vorrichtung in **D. R. P. 277 501**. Nach dem Zusatzpatent bringt man den Wasserdampf unterhalb der Sinterungstemperatur der Metallmasse, zweckmäßig nicht über 500° , etwa bei 300° zur Anwendung und erhält so besonders bei Zumischung elektrolytisch leitender Salze (Kochsalz, Eisenchlorid) quantitative Ausbeuten an reinem, in hochkomprimiertem Zustande aus der Reaktion hervorgehenden Wasserstoff. (**D. R. P. 286 961.**) Vgl. **F. Bergius, Zeitschr. f. kompr. flüss. Gase 17, 33.**

Zur Wasserstoffgewinnung leitet man reinen, luftfreien Wasserdampf, auf etwa 1000° überhitzt, in der Weise über 800° heißes Kupfer und Eisen, daß der Wasserdampf zuerst auf das Kupfer und dann auf das Eisen einwirkt. Die erhaltenen Metalloxyde werden in der Weise regeneriert, daß man den noch unzersetzten Wasserdampf von der Oxydation durch Überleiten über 800° heiße Kohle (Stein-, Holz-, Gaskohle bzw. Koks usw.) in Wassergas verwandelt, dieses zuerst über das Eisenoxyd und dann über das Kupferoxyd leitet und die erhaltene Kohlensäure wieder über die 800° heiße Kohle zurückführt, wodurch jeweils das doppelte Volumen Kohlenoxyd entsteht, das dann wieder in der genannten oberen Reihenfolge mit den Metalloxyden in Berührung gebracht wird. Während sich also bei der Rückverwandlung von Eisenoxyd in Eisenoxydul und reines Eisen mit Kohlenoxyd Kohlensäure bildet, die dann wieder entsprechend der Gleichung



zu Kohlenoxyd reduziert wird, tritt die Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd bei der Reduktion von Kupferoxydul und Kupferoxyd zu reinem Kupfer mittels Kohlenoxyds nicht ein, wodurch sich die Grundlage des beschriebenen Prozesses ergibt. (**D. R. P. 279 726.**) Nach dem Zusatzpatent werden die Metalle auf wenigstens 400° erhitzt, und man verwendet wenigstens auf 200° überhitzten Wasserdampf, dem kleine Mengen Luft, Kohlensäure, Generatorgas, Wasser- oder Leuchtgas beigemischt sein können. Beim Überleiten über die Metalloxyde verwandelt sich das Kohlenoxyd in Kohlensäure und wird wieder, in die mit Kohle gefüllte Retorte zurückgebracht, das doppelte Quantum Kohlenoxyd. Die Regenerierung der erhaltenen Metalloxyde durch Reduktion erfolgt bei wenigstens 400° . (**D. R. P. 286 960.**)

Nach **F. P. 510 312** leitet man Wasserdampf zur Erzeugung von Wasserstoff durch schmelzendes Silber, das den Sauerstoff aufnimmt.

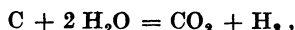
S. a. die Verfahren zur Gewinnung von Gasen und Gasgemischen für die Ammoniak-synthese in [182].

174. Wassergas. Wasserstoff aus Wassergas.

Wassergas, ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd, entsteht beim Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks oder Anthracit bei etwa 1000° ,



während sich bei niederer Temperatur auch Kohlensäure bildet:



so daß demnach die Temperatur für die Zusammensetzung des Endgemisches von ausschlaggebender Bedeutung ist. Das ideale Wassergas besteht aus gleichen Vol. Tl. (= 45 g: 623 g) H u. CO. Heizgas enthält 64 Vol. % Stickstoff, 24 Vol. % Kohlenoxyd und 12 Vol. % Kohlensäure. Luftgas (Generatorgas) besteht, wenn es aus reinem Kohlenstoff erzeugt ist, aus 65,6 Vol. % Stickstoff und 34% Kohlenoxyd.

Technisch arbeitet man zur Gewinnung des besonders zur Erzeugung hoher Temperaturen (für gewöhnliche Heizzwecke ist das Wassergas zu teuer) dienenden Gasgemenges nach zwei Verfahren: Entweder man erzeugt durch Einblasen von Luft in eine glühende Kokssäule, die sich in einem Schamottegenerator befindet, zuerst Luftgas, das ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff (Heißblasen), führt sodann Wasserdampf zu (Kaltblasen) und zieht das nunmehr gebildete Wassergas vom Luftgas getrennt ab, oder man treibt, wenn für Luftgas keine Verwendungsmöglichkeit besteht, Luft unter starkem Druck durch eine niedrigere glühende Koksschicht und erhält, da bei dieser Art des Heißblasens die Kohle zu Kohlensäure verbrennt, beim folgenden Kaltblasen die doppelte Menge Wassergas (2 cbm pro Kilogramm Koks), da die Luftgasbildung vermieden wird. (**Dellwick-Fleischer-Prozeß.**)

Die Wassergasflamme, in der zum Unterschied von der kälteren Leuchtgasflamme Platindraht schmilzt, dient zum Schweißen von Eisen, in carburiertem Zustande auch zur Heizung und Beleuchtung, vor allem aber zur Gewinnung von Wasserstoffgas. Durch Abkühlung des Gasgemisches auf unter -200° erhält man z. B. nach **D. R. P. 272 086** das bei -192° siedende Kohlenoxyd als Flüssigkeit, während der noch gasförmige Wasserstoff mit geringen Mengen Kohlenoxyd und Stickstoff (zusammen höchstens 2%) abgezogen und verwendet wird. Für

Luftfahrzwecke entfernt man das Kohlenoxyd durch Natronkalk; zur Ammoniaksynthese, die auf der Verwendung reinsten Wasserstoffgases beruht, setzt man Wassergas im Gemisch mit Wasserdampf unter dem Einflusse katalytisch wirkender Massen bei relativ niedriger Temperatur (450°) zu Wasserstoff und Kohlensäure um. Letztere kann durch Wasser unter Druck entfernt werden.

Die Einwirkung des Wasserdampfes auf glühenden Kohlenstoff geht wesentlich energischer vor sich, wenn man die Kohle mit löslichen Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder -hydraten tränkt. Das erhaltene Gas ist fast kohlenoxydfrei und gibt nach Entfernung der Kohlensäure reinen Wasserstoff. (D. R. P. 67 827.)

Zur Erzeugung von Wasserstoffgas leitet man Generatorgas, um es zu reinigen und seinen Stickstoffgehalt auf 40—50% herunterzusetzen, über 900—1200° heiße Briketts aus Kohle, Soda und Eisen und bringt das Gas dann nach Ausnutzung seiner Wärme mit Eisenerz in Kontakt. (E. P. 147 235/1918.)

Während man nach diesem Verfahren aus Wasserdampf und mit Alkalien imprägnierten Kohlen bei 500—600° ein kohlenoxydfreies Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff erhält, gewinnt man bei demselben Verfahren bei 800—900° unter richtiger Zuleitung des überhitzten Wasserdampfes sehr kohlenoxydreiches Wassergas, das, über Eisenoxyduloxyd (erhalten durch Oxydation von Eisen mit Wasserdampf) geleitet, im Sinne der Gleichungen



zerlegt wird. Die so bewirkte Eisenreduktion ist nach ihrer Beendigung der Beginn der Wasserstoffentwicklung, die nunmehr gleichmäßig einsetzt, wenn man bei 800° Wasserdampf zuführt. Technisch gestaltet man diese Methode der Erzeugung bzw. Regenerierung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemengen in der Weise zu einem Verfahren der kontinuierlichen Wasserstoffgewinnung, daß man schwammförmiges Eisen bei so niedriger Temperatur abwechselnd reduziert und oxydiert, daß das Metall nicht schmilzt. Zur ersten Beschickung wählt man zweckmäßig natürlich vorkommendes Eisenoxyd. (D. R. P. 73 978.)

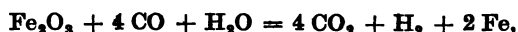
Zur Herstellung von Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder ihren Mischungen führt man Wasserdampf und Kohlendioxyd getrennt oder gemischt zusammen mit Schwefeldampf durch einen elektrischen Lichtbogen. (Norw. P. 85 597.)

Die Bildung von reinem Wasserstoff oder seinem Gemisch mit Stickstoff oder Kohlenwasserstoff erfolgt auch durch Umsetzung des in den Gasen enthaltenen Kohlenoxydes mit Wasserdampf und Kalk in vertikalen, mit Ätzkalk gefüllten Türmen bei 400—650°. (D. R. P. 263 649.)

Zur Herstellung von Wasserstoff arbeitet man wie üblich mit Braunkohle oder Holzkohle, kohlenoxydhaltigen Gasen, Wasserdampf und Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder -oxyden, jedoch unter erhöhtem Druck. So erhält man bei Verwendung von Ätzbaryt und Alkali nach Art des Wassergasprozesses unter 10 Atm. Druck schon bei wesentlich niedriger Temperatur als 600 bis 800° fast reinen Wasserstoff, während unter gewöhnlichem Druck nur ein wasserstoffreiches Wassergas entsteht. (D. R. P. 284 816.)

Zur Gewinnung von reinem Wasserstoff aus Wassergas leitet man dieses zur Bindung seiner weiteren Bestandteile über erhitztes Carbid, nachdem man es vorher mit Kalk und Kupferchloridlösung ganz oder zum Teil von Kohlensäure oder Kohlenoxyd befreit hat. (D. R. P. 174 324.)

Über die Wasserstoffgewinnung aus Eisenoxyd und Kohlenoxyd nach der Gleichung



ferner aus Wassergas, dem man auf osmotischem Wege oder durch Abkühlung oder durch Überleiten über Calciumcarbid das Kohlenoxyd entzieht, siehe I. Bay in Mon. scient. 1908, 727.

175. Wasserstoffgewinnung aus Wassergas mit Katalysatoren.

Ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus kohlenstoff-(kohlenoxyd-)haltigen Gasen und überschüssigem Wasserdampf, die man fortlaufend durch eine Kammer leitet, in der sich ein Oxyd von Eisen, Mangan, Kupfer, Blei, Zinn oder Zink befindet, ist in D. R. P. 85 203 beschrieben.

Zur Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenoxyd erhitzt man evtl. unter Druckverminderung Kalk und Kohle mit einem fein verteilten Metall im geschlossenen Behälter und regeneriert das Calciumoxyd durch Behandlung mit Wasser bzw. Wasserdampf. (D. R. P. 250 128.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Wassergas oder Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung durch Behandeln mit Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren (deren Art in der Patentschrift nicht angegeben ist), insbesondere für die Ammoniakkatalyse unter Druck, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit dem Gasgemisch, das vorher unter gewöhnlichem Druck von der Hauptmenge des Kohlenoxyds befreit wurde, unter Druck vornimmt. (D. R. P. 271 516.) Vgl. D. R. P. 268 929: Erzeugung von Wasserstoff aus Wasserdampf-Kohlenoxydgemischen durch katalytische Umsetzung.

Oder man leitet das aus Wasserdampf in einem mit Koks gefüllten 1000° heißen und evakuierten Generator erhaltene Wassergas mit überhitztem Wasserdampf über eine etwa 800° heiße, aus Rhodium- oder Palladiumasbest bestehende Kontaktmasse und trennt den Wasserstoff in der üblichen Weise von der beigemischten Kohlensäure. (D. R. P. 237 283.)

Zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenoxyd und Wasserdampf verwendet man Kontaktstoffe, die neben Nickel oder seinen Oxyden überwiegende Mengen von Eisen und dessen Oxyden enthalten, so daß Methanbildung verhütet wird. (D. R. P. 282 849.)

Zur Herstellung von Wasserstoff aus Wassergas durch katalytische Umsetzung des Kohlenoxydes mit Wasserdampf unter Verwendung von Eisen, Kobalt oder Nickel als Katalysatoren verwendet man die Metalle in fein verteilter Form, die man in der Weise erzielt, daß man sie aus den Metallsalzlösungen ausfällt und unter Zusatz anorganischer oder organischer Bindemittel zu porösen Stücken formt. Die Kontaktmasse ist schon bei 400—500° sehr wirksam. (D. R. P. 292 615.) Nach einem Zusatzpatent verwendet man Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltige Gasgemische anderer Zusammensetzung statt Wassergas oder Gasgemische ähnlicher Zusammensetzung. (D. R. P. 293 943.) Nach dem weiteren Zusatzpatent verarbeitet man Kontaktmassen, die durch Imprägnieren von Trägern mit verhältnismäßig geringen Mengen halogen- und schwefelfreier Nickelsalzlösung hergestellt werden. Diese Katalysatoren geben im Gegensatz zu Nickel- oder Kobaltchlorid bei der Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf vorzügliche Wasserstoffausbeute. (D. R. P. 297 258.)

Durch Überleiten von Wassergas konstanter Zusammensetzung über erhitztes Nickel kann man in besonderer Apparatur und bei den in D. R. P. 217 157 angegebenen Temperaturen auch Methan allein oder im Gemenge mit Wasserstoff erhalten.

Zur Herstellung von Wasserstoff leitet man ein stickstofffreies Gas, das 1 Tl. Kohlenoxyd und 4—5 Tl. Wasserdampf enthält, bei 500—550° über gebrannten Kalk, dem man 5% eines Metalloxydkatalysators zusetzt, und erhält so beim Arbeiten im Gegenstrom Kohlensäure, die mit dem Kalk Calciumcarbonat bildet und durch Zersetzung des Wasserdampfes Wasserstoff, den man sammelt und trocknet. (A. P. 1 173 417.)

Bei Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenoxyd-Wasserdampfgemischen verwendet man Kontaktmassen, die neben dem katalysierenden Metall Sauerstoffverbindungen des Chroms, Thoriums, Urans, Berylliums, Antimons als aktivierende Körper enthält. Man erzielt so auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten schon bei relativ niedriger Temperatur völlige Umsetzung, doch kann man die Massen auch bei höherer Temperatur gebrauchen, wenn man nicht über 600° arbeitet. Aus kohlenoxydreichen Gasgemischen führt man die Hauptmenge des Kohlenoxyds zuerst auf anderem Wege in Kohlensäure über. (D. R. P. 279 582.) Nach dem Zusatzpatent vereinigt man die katalysierenden Metalle oder Oxyde, wenn sie an sich relativ wenig wirksam sind, mit einem Metall, das hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften von jenen Katalysatoren stark verschieden ist. So arbeitet man z. B. mit einem Gemisch von Zinkoxyd und der doppelten Menge Chromoxyd (erhalten durch Zersetzung des Nitrates), das man in körniger Form in den Kontaktofen füllt, worauf beim Überleiten von Wassergas-Wasserdampf zwischen 400—600° eine befriedigende Umsetzung zu Kohlensäure und Wasserstoff erfolgt. (D. R. P. 293 585.) Nach dem weiteren Zusatzpatent setzt man weniger wirksamen katalytischen Metallen der Eisen-Gruppe zur Aktivierung Hydroxyde oder Salze des katalysierenden Metalles zu, verarbeitet also z. B. Eisenoxyd mit feuchtem Eisenhydroxyd zu einer Kontaktmasse oder ätzt Eisendrahtnetz mit Eisennitratlösung an, worauf durch weiteres mäßiges Erhitzen das noch vorhandene Nitrat völlig zersetzt werden kann. Diese Massen zeigen schon bei 500° eine bedeutend höhere Wirksamkeit als das Ausgangsmaterial. (D. R. P. 300 032.)

Die nähere Beschreibung dieses Wasserstoffgewinnungsverfahrens aus Wassergas und Wasserdampf mit Eisenoxyd und aktivierenden Zusätzen (Chrom- und Thoriumoxyde) als Kontaktmaterial findet sich in Zeltschr. f. kompr. Flüss. Gase 16, 187.

Zur katalytischen Bildung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Kohlenoxyd bedient man sich eines Katalysators, den man in der Weise erhält, daß man 3 Teile Cer nitrat und 1 Tl. Chromnitrat in Wasser löst, die Lösung heiß mit Ammoniak fällt, filtriert, einen Teil des Niederschlages völlig trocknet, ihn mit dem feuchten Anteil in Formen bringt und wieder trocknet. Über diesen Katalysator wird dann bei 450—550° das Wasserdampf-Wassergasgemisch geleitet. (D. R. P. 284 176.)

Bei der katalytischen Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenoxyd und Wasserdampf führt man kaltes Wasser in das den Kontaktraum verlassende Gasgemisch und verwendet das so erhaltene heiße Wasser zur Aufwärmung und Dampfabladung für die kalten kohlenoxydhaltigen, dem Kontaktofen zuzuführenden neuen Gase. (D. R. P. 337 153.)

176. Wasserstoffgewinnungsverfahren aus Metallen und Metalloiden (Legierungen).

Es wurde früher vorgeschlagen, den Wasserstoff für militärische Zwecke dadurch zu erzeugen, daß man ein trockenes Gemisch von Zinkstaub und Kalkhydrat in Blechbüchsen an Ort und Stelle in einem Röhrenkessel auf Rotglut erhitzte. (D. R. P. 39 898.) Dieses Verfahren fand keine weitere Verbreitung. (A. Sander, Chem.-Ztg. 35, 1278.)

Zur Herstellung eines Dauerpräparates zur Entwicklung von Wasserstoff aus Aluminium setzt man ihm statt der bisher verwendeten giftigen Salze, Sublimat und Cyankalium geringe Mengen Quecksilberoxyd und Ätznatron zu. Das Ätznatron bildet in wässriger Lösung mit Aluminium in nur einleitender Nebenreaktion so viel Wasserstoff als nötig ist, um das Quecksilberoxyd zu Metall zu reduzieren. Dieses tritt dann zu Beginn der Hauptreaktion (Wasserstoffbildung aus Aluminium und Wasser) mit dem Aluminium zu einem Metallpaar zusammen, das die Wasser-

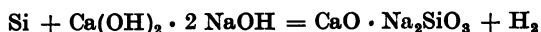
zersetzung bis zum völligen Verbrauch des Aluminiums bewirkt. Das Präparat ist in der Menge von 1 kg befähigt, 1—1,2 cbm Wasserstoff, das ist die 1500fache Größe seines eigenen Volumens an Gas, zu entwickeln. (D. R. P. 229 162.)

Zur Steigerung der Wasserstoffentwicklung aus Wasser und aktiviertem Aluminium bewirkt man diese Aktivierung ganz oder zum Teil in der Wärme. (D. R. P. 294 010.)

Zur Erzeugung einer Legierung, die mit Wasser Wasserstoff entwickelt, verschmilzt man zuerst 80 Tl. Aluminium (78—98 Tl.) mit 14 Tl. Zink (15—1,5 Tl.) und 6 Tl. Zinn (7—0,5 Tl.) und gießt diese Legierung A als flache Platte aus. Man bestreicht sie nun mit so viel eines Zink- oder Zinn-Quecksilberamalgame, als 0,12—0,025 Tl. Quecksilber für 1 Tl. Legierung entspricht, und zwar mit einer Stahlbürste bei hoher Temperatur, jedoch unterhalb des Quecksilbersiedepunktes. Man erhitzt die Platte nun weiter, ohne jedoch das Quecksilber zu verdampfen, bis das Material nicht mehr zähe, also biegsam, sondern brüchig ist und nach einigen Minuten Liegens an der Luft nicht weiß bleibt, sondern schwarz wird. Je ein Gramm des so erhaltenen, luftdicht aufzubewahrenden Materials gibt mit der 20—50fachen Menge heißen Wassers in 2—4 Minuten 1200—1300 ccm Wasserstoff. (D. R. P. 259 530.)

Zur Erzeugung von Wasserstoff setzt man dem Einwirkungsgemenge von Silicium und Alkalilauge zur Erhaltung der Alkalität bzw. zur Entfernung der auf dem Silicium niedergeschlagenen Oxydschicht Kalk zu und erhält so, vermutlich wegen der Umsetzung des primär gebildeten Natriumsilicates unter Bildung von Calciumsilicat, das sich jedoch nicht auf dem Silicium ablagert, ebensowenig wie eine Fällung des Ätznatrons in Form von Kalknatronsilicat stattfindet, fast theoretische Ausbeuten des in stürmisch verlaufender Entwicklung entbundenen Gases. (D. R. P. 216 768.)

Zur Herstellung von Wasserstoff leitet man die Umsetzung eines trockenen Gemisches von Aluminium- oder Zinkpulver oder ihren Legierungen oder Silicium als Ferrosilicium oder Kohlenstoff einerseits mit trockenem Alkali- oder Erdalkalihydrat und evtl. anderen Metalloxydhydraten, andererseits in Gegenwart indifferenten Stoffe (Infusorienerde) durch Erhitzen der Mischung an einer Stelle mit Hilfe einer Zündpille ein und läßt die Reaktion unter dem Einflusse der freierwerdenden Reaktionswärme bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung selbsttätig vor sich gehen. Zur Ausführung dieses Jaubertschen Hydrogenitverfahrens verwendet man z. B. ein Gemisch von Natronkalk und Ferrosilicium, das entzündet nach der Gleichung



aus 1 kg des Gemenges 270—230 l Wasserstoff liefert. 50 kg Hydrogenit verbrennen, wenn man zum Schluß der Reaktion zum Ersatz des entweichenden Konstitutionswassers etwas Wasserdampf zugibt, mit einer Zündpille entzündet, in 10 Minuten ab. (D. R. P. 236 974.)

Nach D. R. P. 241 929 entzündet man in einem geschlossenen Gefäß ein Gemisch von Brennstoffmaterial (Metall, Metallloid oder Legierungen) mit Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Körpern, die wie z. B. gelöschter Kalk, Alkoholate, Kohlenhydrate oder auch Wasser geeignet sind, die Verbrennung auch bei Luftabschluß aufrecht zu erhalten. Die Vorrichtung, die es gestattet, den Wasserdampf ganz oder zum Teil auch von außen zuzuführen bzw. unter einem Druck zu arbeiten, der größer ist als die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet, ist in der Schrift bzw. im Zusatzpatent D. R. P. 241 712 beschrieben.

Zur Entwicklung von Wasserstoffgas aus Silicium und Ätzalkalilösungen bewirkt man die Auflösung des Ätzalkalis und die Anwärmung der Flüssigkeit bis zu der zur Umsetzung mit Silicium erforderlichen Temperatur durch die Einwirkung von Aluminium oder seinen Legierungen mit Calcium, Natrium oder Silicium auf das das Ätzalkali enthaltende Wasser. (D. R. P. 241 669.)

Dieses Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Silicium, Ferrosilicium oder Siliciumspiegel und heißer Ätznatronlauge ist in D. R. P. 262 635, in besonderer, den Luftabschluß ermöglichender Vorrichtung in D. R. P. 315 091 beschrieben.

Eine Besprechung des Verfahrens der Entwicklung vom Wasserstoff bei der Reaktion zwischen Ferrosilicium und einer Lösung von Ätznatron bringt E. R. Weaver in Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 232.

Das Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Wasserstoff und Wasserglas aus Silicium, der sog. Silicolprozeß



ist wegen des hohen Siliciumpreises unwirtschaftlich, wohl aber nach der Modifikation von H. Le-large, der 50—80 proz. Ferrosilicium verwendete, geeignet, große Mengen Wasserstoff zu liefern, der für die Ölhärtung dienen kann, während das Wasserglas der Seifenindustrie zur Verfügung gestellt wird. Auch andere Siliciumlegierungen, wie Mangansilicium oder auch Silicospiegel, werden durch 30—40 proz. Natronlauge in dem genannten Sinne zersetzt, wobei die Reaktionswärme genügt, so daß Außenerhitzung unnötig ist. (Ref. in Zentr.-Bl. 1919, IV, 178.)

Zur Darstellung von Wasserstoff bringt man eine konzentrierte Alkalihydratlösung auf Silicium, Aluminium oder deren Legierungen mit Eisen oder Mangan zur Einwirkung. Um die Dichte des Gemisches zu verringern, setzt man der Alkalilauge Paraffin oder unverseifbares Fett (Vaselin) zu und erhält die Konzentration der Reaktionswärme während der ganzen Operationsdauer konstant, indem man das verschwindende Wasser immer wieder ersetzt. Die beispielsweise mit dem Fett und dem Silicium verrührte Lauge liefert eine sehr leichte Emulsion, die ein 5—6 mal größeres

Volumen hat als die konzentrierte Lauge selbst. Während man ohne Emulgierung pro Quadratmeter der Entwickleroberfläche eine Wasserstoffentwicklung von höchstens 50 cbm erzielt, lassen sich pro Stunde unter denselben Bedingungen, jedoch bei Verwendung der Emulsion, 150—200 cbm Gas erzeugen. (D. R. P. 272 609.)

177. Calciumhydrid- und elektrolytische Verfahren.

Zur Wasserstoffherstellung kann man sich auch des Hydroliths, einer Verbindung von Wasserstoff mit Calcium bedienen. Das Präparat liefert mit Wasser (ähnlich wie der Oxyolith Sauerstoff entwickelt) das 1000—1150fache Volum Wasserstoffgas, so daß ein Fesselballon mit 500 cbm Fassungsraum, der bisher drei Apparatwagen mit je 8—10 Wasserstoffbomben zur Füllung bedurfte, nunmehr mit 500 kg Hydrolith gefüllt werden kann, zu dessen Transport zwei Pferde genügen, während jene drei Wagen der Zugkraft von 18 Pferden bedürfen. (F. Krull, Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 1233.)

Zur Herstellung von Calciumhydrür mit fast theoretischer Ausbeute schmilzt man metallisches Calcium in einem Stahliegel und leitet in das geschmolzene Metall Wasserstoff ein, der stürmisch aufgenommen wird, so daß man schon in 5 Minuten ein Hydrür von 85% CaH_2 erhalten kann. Da die Verbindung exotherm ist, bedarf die Reaktion nach ihrer Einleitung nur geringer äußerer Wärmezufuhr. (D. R. P. 188 570.)

Zur Herstellung von Hydriden aus Metallsalzen bringt man eine, das hydridbildende Metall enthaltende Legierung geschmolzen mit Wasserstoff in Berührung und führt gleichzeitig die gleiche Menge des als Hydrid austretenden Metalles durch Elektrolyse von Metallsalzen der Legierung wieder zu. Man vermeidet so die kostspielige Herstellung der Metalle in reinem Zustande und erneuert die verbrauchte Legierung in dem Maße, als sie zersetzt wird. (D. R. P. 191 595.)

Zur Gewinnung von Wasserstoffkalk CaH_2 schmilzt man Calciumoxyd unter Wasserstoffzufuhr und Absaugung der entstehenden Nebenprodukte im elektrischen Flammenbogen und kühlt das gebildete Calciumhydrür im Wasserstoffstrom ab. Statt Atzkalk kann man auch Calciumchlorid oder -carbonat verwenden. (D. R. P. 311 987.)

Auf einfacherem Wege gewinnt man Calciumhydrid durch Einleiten von Wasserstoff in auf 550—780° erhitztes Calciumchlorid. Bei der Reaktion entweicht Salzsäuregas, das zur Bildung neuer Mengen Calciumchlorides aus kohlen-saurem Kalk verwendet wird. (D. R. P. 333 305.)

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Wasser auf Calciumhydrid sind in D. R. P. 198 303 beschrieben.

Wie zur Sauerstoffbereitung [121] kann man das Calciumhydrid mit Alkalisuperoxyden im Gemenge mit anderen Stoffen zur Wasserstoffbereitung benutzen. Das Gemenge des Hydrides und der Peroxyde ist bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit beliebig lange haltbar. (D. R. P. 218 257.)

Die Apparate zur elektrolytischen Gewinnung des Wasserstoffes für Luftfahr- und Schweißzwecke sind in Elektrochem. Zeitschr. 1908, 230 u. 248 beschrieben.

Zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff oder Sauerstoff setzt man dem betreffenden alkalischen Elektrolyten neben stark emulgierend wirkender Seife noch Eisenoxyd zu und erhält so die Gase in sehr reiner Form, da die Emulsion die gasförmigen Nebenprodukte zurückhält. (D. R. P. 231 545.)

Die Konstruktion eines Elementes für filterpressenartige Wasserelektrolysiervorrichtungen aus saumlosem Asbesttuch zwischen zwei Weichholzrahmen ist in D. R. P. 277 434 beschrieben. Vgl.: Elektrolytische Zersetzungszone mit filterpressenähnlichem Zusammenbau zur Gewinnung von Gasen, insbesondere Wasserstoff und Sauerstoff, nach D. R. P. 288 766.

Ein elektrolytisches Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff ist in E. P. 102 974/1916 beschrieben.

Zur Gewinnung von Wasserstoff neben Kupfersulfat elektrolysiert man verdünnte Schwefelsäure mittels einer Kupferanode in einer durch ein Diaphragma in zwei Teile geteilten Zelle. (D. R. P. 317 691.)

Zur Reinigung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas von beigemengtem Sauerstoff bzw. Wasserstoff leitet man die Gase über auf Trägern niedergeschlagenes Kupfer und Silber oder deren Verbindungen oder Gemische mit Silicium, Cer und Zirkon. (D. R. P. 329 177.)

Der elektrolytisch gewonnene Wasserstoff hat gegenüber dem nach anderen Verfahren hergestellten Gas den Vorteil, daß er kein Kohlenoxyd, jenes starke Katalysatortgift, das kaum zu entfernen ist, enthält. (Seifens.-Ztg. 1921, 1003.)

178. Kohle- und Kohlenwasserstoff-Wasserdampf-Wasserstoffgewinnungsverfahren.

Nach dem Verfahren von Tessié du Mothay und Maréchal erhitzt man ein Gemenge von Alkalihydraten (Natronhydrat, Kalkhydrat, Baryhydrat) mit Kohle (Holzkohle, Koks, Anthracit) bis zum Rotglühen, wodurch sich ein Gemisch von Wasserstoffgas und Kohlensäure bildet, aus dem man die Kohlensäure wie üblich entfernt. (Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 1396.)

Zur gleichzeitigen Gewinnung von komprimiertem Wasserstoff und von Carbonaten erhitzt man z. B. 500 Tl. Torf oder einer Kohlenart mit 300 Vol.-Tl. einer 20proz. Ätzalkalilösung 6 bis 8 Stunden unter Druck auf 350°, bläst den Wasserstoff ab und erhält als Rückstand konzentrierte Sodälösung. (D. R. P. 328 637.)

Zur Gewinnung von Wasserstoffgas neben Kohlensäure bringt man Kohle, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd oder andere Kohlenstoffverbindungen mit überschüssigem, in so hohem Grade überhitztem Wasserdampf zur Wechselwirkung, daß die Zersetzungstemperatur dauernd aufrecht erhalten wird, und gestaltet den Betrieb in der Weise zu einem stetigen, daß man die Endprodukte noch während der Reaktionsperiode von den noch aufeinander einwirkenden Stoffen in bekannter Weise trennt. (D. R. P. 224 862.)

Zur Herstellung von Wasserstoffgas bringt man entsprechend der Gleichung



Calciumcarbid mit Wasserdampf bei so hoher Temperatur zur Reaktion, daß neben dem Wasserstoff Kohlenwasserstoffe nicht gebildet werden. Die gleichzeitig entstehende Kohlensäure beseitigt man durch das bei einer vorhergehenden Operation entstehende Calciumoxyd. (D. R. P. 220 486.)

Zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf leitet man Acetylen mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur über Kalk, der stets in genügender Menge (1 Atom C auf 1 Atom Ca) vorhanden sein und mit dem Gasgemisch in innigste Berührung gebracht werden muß. Schon bei dunkler Rotglut erhält man so technisch reinen, weder Acetylen noch Kohlenoxyd enthaltenden, für Zwecke der Luftschiffahrt verwendbaren Wasserstoff. (D. R. P. Anm. Sch. 84 724, Kl. 12 I.)

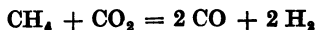
Vgl. das Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff und Ruß durch Zersetzung von Acetylen allein oder im Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen bei 500° in besonderer Apparatur, D. R. P. 255 788 und D. R. P. 257 715; Gewinnung reinen Wasserstoffes aus Dämpfen von Erd- oder Teerölen bei 1200 oder 1350°. Nach dem Zusatzpatent verwendet man als Ausgangsmaterial statt der flüssigen entweder natürliche oder künstliche gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie letztere in der Leuchtgas- oder Generatorgasindustrie erzeugt werden. (D. R. P. 289 065.)

Zur Erzeugung von Wasserstoff spaltet man einen auf 500—900° erhitzten Kohlenwasserstoff in einer 1100—1300° heißen Zersetzungskammer. (A. P. 1 863 488.)

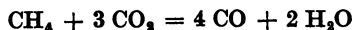
Bei der Herstellung von Wasserstoff aus Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen oder neben C und H noch O enthaltenden organischen Verbindungen erhitzt man das Gemenge der Stoffe nur so kurze Zeit evtl. mit Kontaktstoffen, daß neben H fast ausschließlich Kohlensäure entsteht, deren Umsetzung mit H oder Kohlenwasserstoff zu Kohlenoxyd infolge zu rascher Abkühlung kaum vor sich gehen kann. (D. R. P. 220 406.)

Zur Herstellung von Wasserstoff leitet man ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen (Methan oder Naturgas) und Wasserdampf über rotglühendes, auf feuerfestem Träger verteiltes Nickel bzw. Nickeloxyd als Katalysator. Man erhält so unter Vermeidung des leicht brüchig werdenden Nickeldrahtnetzes ein an Kohlenwasserstoff armes oder freies Gas, das nach Entfernung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes zur katalytischen Ammoniakherstellung geeignet ist. (D. R. P. Anm. B. 69 729, Kl. 12 I.)

Zur Herstellung von Wasserstoff leitet man Wasserdampf und den Dampf von Kohlenwasserstoffen oder auch Leuchtgas über dunkelrotglühende, feinverteiltes Nickeloxyd bzw. Nickel enthaltende Träger aus hochgebrannter Magnesia. Unter Ausnutzung der bei vorheriger oder gleichzeitiger Verbrennung von Heizgasen im Reaktionsraum entstehenden und der abziehenden Gase zur Heizung bzw. Vorheizung erhält man so ein an Kohlenwasserstoffen armes oder freies Gas, das sich nach Entfernung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes für die katalytische Ammoniakherzeugung eignet. (D. R. P. 296 866.) Das nach der Gleichung



oder vorherrschend nach



vor sich gehende Wasserstoffgewinnungsverfahren aus Kohlenwasserstoff, Wasserdampf und einem Nickelkatalysator kann in der Weise abgeändert werden, daß man den Wasserdampf ganz oder zum Teil durch Kohlendioxyd ersetzt, so daß man durch nachträgliche Behandlung des Reaktionsgemisches bei niederen Temperaturen mit geeigneten Katalysatoren noch eine Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser zu Kohlensäure und Wasserstoff bewirken kann. (D. R. P. 306 801.) Vgl. D. R. P. 300 761.

Über die Erzeugung von Wasserstoff und Stickstoff-Wasserstoffverbindungen aus Hochofengasen, die man bei Gegenwart von Eisenoxyd oder anderen Katalysatoren mit Wasserdampf behandelt siehe E. P. 152 975.

Hierher gehört schließlich auch die Reaktion der Bildung reinsten Wasserstoffgases aus Kohlenoxyd und Ätzalkalien. Sie beruht auf der Umsetzung des nach der Gleichung



zuerst entstandenen ameisensauren Natrons mit überschüssigem Ätznatron nach der Gleichung



so daß bei etwa 300° sehr reiner Wasserstoff neben Soda entsteht. (A. Sander, Chem. Ztg. 85, 1273.)

179. Wasserstoff reinigen, verdichten, Wirksamkeit erhöhen.

Die zur Ausführung der Ammoniaksynthese [182] dienenden Gase müssen besonders bei Anwendung von Unedelmetallkatalysatoren peinlichst genau von Kohlenoxyd, Schwefel, Phosphor, Arsen und ihren Verbindungen, auch von Wasser, befreit werden. Nur dadurch erzielt man eine befriedigende Ausbeute an Ammoniak. Die Reinigung erfolgt durch Filtrieren, Waschen oder Überleiten der Gase über Absorptionsmittel, z. B. erhitztes Nickel (um das Kohlenoxyd zu Methan zu reduzieren), oder über den Katalysator, der bei niedriger Temperatur nur die verunreinigenden Bestandteile bindet und nach seiner Regenerierung dann bei höherer Temperatur die Elemente vereinigt. So behandelt man die Gase z. B. zur Entfernung des Schwefels nach Beseitigung des Kohlenoxyds in der Wärme unter Druck bei Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe. (D. R. P. 254 844 und 279 954.)

Zur Herstellung des zur Ammoniaksynthese nötigen, nicht die geringsten Mengen Kohlenoxyd enthaltenden Wasserstoffes behandelt man das unreine Gas unter Druck bei geeigneten Temperaturen mit Ätzalkalilösung und vermag so auch Spuren von Kohlenoxyd zu entfernen, was mit Kalkhydrat oder Kupferchlorür auch dann nicht möglich ist, wenn man entsprechend D. R. P. 85 229 unter Druck arbeitet. (D. R. P. 254 043.)

Zur Absorption von Kohlenoxyd aus Gasgemischen, die frei von Sauerstoff sind, mittels ammoniakalischer Kupferoxydullösungen führt man so viel Sauerstoff zu, daß eine Abscheidung von Kupfer aus der Lösung vermieden wird, wodurch bei der katalytischen Umsetzung des Kohlenoxydes mit Wasserdampf die Verstopfung der Leitungen durch abgeschiedenes Kupfermetall vermieden wird. (D. R. P. 288 450.)

Zur Entfernung kleiner Kohlenoxydmengen aus Wasserstoffgas behandelt man das Gemisch in eisernen Apparaten mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung, die mit Hilfe schwächerer Säuren (Kohlensäure oder organische Säure) oder auch praktisch ohne Säuren hergestellt wird und kein Halogen enthält. Am besten arbeitet man unter Druck. (D. R. P. 289 694.)

Zur Absorption von Kohlenoxyd eignet sich eine aus 100 g Chromsäure und 5 g gemahlenem Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser und 100 g Infusorienerde gebildete Paste, mit der man Bimssteinstücke od. dgl. imprägniert. Für technische Zwecke wird unter dem Namen Hopcalite I ein Gemisch von 50% Mangansuperoxyd, 30% Kupferoxyd, 15% Kobaltoxyd und 5% Silberoxyd in den Handel gebracht, das auch als Füllmaterial für Gasmaskeneinsätze Verwendung fand. Herstellungsverfahren, Eigenschaften und Untersuchungsmethoden der Hopcalitemasse beschreiben A. B. Lamb und Mitarbeiter in Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 218.

Um Sauerstoff aus Gasgemischen zu entfernen leitet man sie über glühendes Zirkon oder Titan, deren hierbei gebildete Oxyde bei diesen Temperaturen (etwa 1000°) durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd nicht reduziert werden. Das Verfahren hat den Vorteil, daß neben völliger Entfernung des Sauerstoffes die Bildung von Wasserdampf vermieden wird, besonders dann, wenn, was stets der Fall ist, Fettdämpfe oder Wasserstoff in dem zu reinigendem Gase vorhanden sind. (D. R. P. 279 132.) — Vgl. [95].

Über die Entfernung von Arsenwasserstoff aus rohem Wasserstoffgas, das man von unten in einen mit dem Gemisch von 2 Tl. trockenem Chlorkalk und 1 Tl. feuchtem Sand gefüllten Zylinder leitet, siehe die preisgekrönte Methode von O. Wentzki in Chem. Ind. 1908, 405.

Zur Reinigung von Wasserstoff oder kohlenoxydfreien wasserstoffhaltigen Gasen von Schwefel behandelt man das Gas unter etwa 50 Atm. Druck bei 150—225°, je nach der Schwefelmenge mit 10—50proz. Natronlauge. (D. R. P. Anm. B. 71 911, Kl. 12 I.)

Zur Gewinnung von reinem Wasserstoff läßt man überhitzten Dampf auf elementaren Schwefel bei mindestens 500° C einwirken und beseitigt die schweflige Säure aus den Gasen. (A. P. 1 425 578.)

Zur Befreiung des für die Ammoniaksynthese nötigen Gasgemisches von Wasserdampfspuren leitet man es im komprimierten Zustande zuerst über erwärmten Palladiumasbest und dann über gebrannten Kalk. (D. R. P. 259 871.)

Zur Herstellung eines Trockenmittels für Gase verschmilzt man Calcium- oder Magnesiumchlorid oder ein Gemenge beider im Verhältnis 1 : 3 mit Kochsalz und erhält so nicht zerfließende, feste Stücke, die die Apparbestandteile nicht verstopfen und im Apparat selbst durch Überleitung erwärmter Luft wieder regeneriert werden können. (D. R. P. 247 951.)

Im Vakuum getrocknetes Lycopodium (Bärlappsamen) besitzt die Eigenschaft, Gase je nach ihrer Dampfspannung in mehr oder weniger starker Weise auf seiner Oberfläche zu verdichten und dann beim stufenweisen Erhitzen in der Reihenfolge ihrer Verdampfungspunkte wieder abzugeben. Auf Grund dieser Tatsache vermag man Gasgemische zu trennen. (D. R. P. 286 365.)

Zur Erhöhung der Wirksamkeit von Wasserstoff für katalytische Reaktionen setzt man ihm geringe Mengen Luft, Sauerstoff oder andere Stoffe zu, die imstande sind, mit ihm, während des Überleitens über den Katalysator in Reaktion zu treten. Bei der Herstellung von Tetrahydronaphthalin genügen z. B. schon 2% Sauerstoff oder Luft als Beimengung zum Wasserstoff. (D. R. P. 301 364.)

S. a. die Verfahren in [182].

180. Ballongas.

Eine ausführliche Arbeit über die Darstellung der Ballongase, besonders über die Gewinnung des Wasserstoffes nach den bekannten Verfahren veröffentlicht **A. Sander** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* **24**, 193.

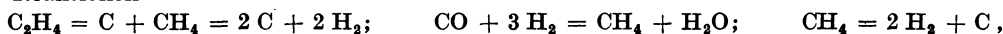
In welchem hohem Maße die deutsche Gastechnik im Kriege eine große Zahl anderer Industrien beeinflusste und wie die Gase selbst zur Bildung neuer Industrien beitrugen, beschreibt **A. Sander** in *Zeitschr. f. kompr. flüss. Gase* **20**, 1.

Über die fabrikatorische Herstellung des Dessauer Ballongases mit einem Gehalt von 80,7% Wasserstoff, 6,9% Methan, 7,3% Kohlenoxyd und 5,1% Stickstoff und einer Dichte von 0,2—0,3 bringt **W. v. Oechelhäuser** Mitteilungen in *J. f. Gasbel.* **1910**, 693.

Zur Füllung der Fesselballons genügt die Auftriebskraft des Leuchtgases vom spez. Gewicht 0,43, das pro Kubikmeter bei 30° 0,488 kg wiegt und einen Auftrieb von 0,677 kg besitzt. Für die steuerbaren Luftschiffe des Krieges wurde ausschließlich reines Wasserstoffgas vom spez. Gewicht 0,07 benutzt, das pro Kubikmeter (bei 30°) 0,081 kg wiegt und die wesentlich höhere Belastungsfähigkeit (Auftrieb) von 1,084 kg aufweist.

Über die industrielle Verwertung des aus der Erdgasquelle in Patrolia (Texas) gewonnenen, unentflammaren und wenig diffundierenden Heliums zur Ballonfüllung siehe **Gohlke**, *Umschau* **23**, 487.

Zur Erzeugung von Ballongas leitet man Leuchtgas über katalytisch wirkende Stoffe von großer Oberfläche (Koks, Eisen usw.) bei etwa 1000—1200°, um zunächst die Kohlenwasserstoffe zu zersetzen, von da über evtl. auf Tonscherben niedergeschlagenes fein verteiltes Nickel oder Kobalt, so daß sich das Kohlenoxyd bei etwa 250—300° mit dem überschüssigen vorhandenen Wasserstoff in Methan und Wasserdampf umsetzt und erhitzt das durch Abkühlen vom Wasserdampf befreite verbleibende Methan-Wasserstoffgemenge abermals durch Überleiten über 1000 bis 1200° heißen Koks, so daß sich das Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff spaltet. Man erhält nach Entfernung des mitgerissenen Kohlenstoffes technisch reinen Wasserstoff als Resultat der Reaktionen



der im Volumen die ursprünglich angewandte Gasmenge um etwa ein Fünftel übertrifft. (**D. R. P.** **226 609**.)

Zur Erzeugung von Ballongas leitet man Leuchtgas zwecks Spaltung der in ihm enthaltenen Kohlenwasserstoffe abwechselnd mit Luft durch die glühende Brennstoffschicht eines Generators, den das Gas von oben nach unten durchströmt, so daß es zuletzt mit den am höchsten erhitzten Brennstoffschichten in Berührung kommt. Wenn keine Volumvermehrung des Gases mehr eintritt, unterbricht man die Gaseinleitung und bläst den Generator wieder heiß. (**D. R. P. Anm. B.** **54 621**, **Kl. 12 i**.)

Um Leuchtgas für Luftschiffahrtzwecke zu reinigen, befreit man es zunächst wie üblich von Kohlensäure, zersetzt es dann durch Berührung mit weißglühendem Koks und entzieht dem Gas schließlich das Kohlenoxyd. Der so gewonnene Wasserstoff hat ein spez. Gewicht von 0,085 bis 0,097 und eignet sich auch zum Schweißen und Schneiden von Metallen. (**D. R. P. Anm. B.** **63 231**, **Kl. 26 a**.)

Zur Verhinderung des Leimigwerdens der Ballonstoff-Kautschukimprägnierung (**Bd. II [320]**, **[323]**) mischt man dem gewöhnlichen Traggas bis zu 3%, also ohne den Auftrieb wesentlich zu verringern, Ammoniak oder aromatische Basen zu. (**D. R. P.** **303 966**.)

In *Chem.-Ztg.* **39**, 325 tritt **A. Sander** dem Vorschlage entgegen, an Stelle von Wasserstoff Ammoniakgas zur Füllung von Luftballons zu verwenden und weist darauf hin, daß, abgesehen von dem geringen Auftrieb des Ammoniaks, der nur die Hälfte jenes des Wasserstoffes beträgt, beim Durchfahren feuchter Luftschichten sehr viel Ammoniak infolge seiner großen Wasserlöslichkeit verlorenginge, ferner der Lacküberzug der Ballons zerstört würde und das auf gleichen Auftrieb berechnete Ammoniak etwa 23 mal teurer ist als Wasserstoff, dem es nur insoweit gleicht, als es mit der Luft ein explosives Gemenge liefert.

Stickstoff-Wasserstoffverbindungen.

181. Allgemeines, ältere und elektrische Verfahren der Ammoniaksynthese.

Es gibt zwei Wege zur Gewinnung des Ammoniaks und seiner Verbindungen: Der eine, zeitlich später beschrittene, geht von den Elementen aus, die nach der **Haberschen** Synthese direkt vereinigt werden, bzw. von synthetisch hergestellten Stoffen, und führt dann vom Luftstickstoff zu Zwischenprodukten von Art des Luftsalpeters, der Cyanid- und Cyanamidverbindungen der Metallnitride, die für sich technische Bedeutung besitzen oder nur zum Zwecke der Ammoniakgewinnung erzeugt werden. Der zweite Weg leitet von stickstoffhaltigen Naturprodukten, besonders von der Kohle (Torf, Schlempe, Harn, Abfallstoffe), zu deren Destillationsprodukten, aus denen die Base dann abgeschieden wird. Wenn auch die bei der Verkokung der Kohle oder anderer organischer Substanzen als Nebenprodukt gewonnenen Stickstoffverbindungen nur in

sehr geringem Prozentsatz in den Ausgangsmaterialien enthalten sind, ist doch die absolute Menge des abgeschiedenen Ammoniaks recht beträchtlich und deckte früher immerhin einen ansehnlichen Teil des Bedarfes.

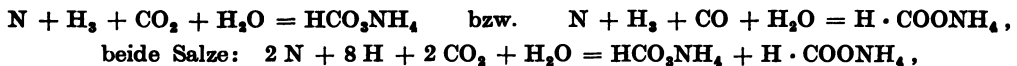
Diese zweite Reihe von Verfahren läuft parallel mit den Methoden der Cyanidgewinnung, soweit diese Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen aus Kohle hergestellt werden, und beide fallen zusammen, wenn man je nach den Arbeitsbedingungen z. B. aus Schlempe Cyanalkalien [184] oder Ammoniak [205] gewinnt.

Die synthetischen Verfahren und die Ammoniakherstellungsprozesse aus synthetisierten Produkten werden im Anschluß an die Stickstoffmetallverbindungen zuerst abgehandelt, dann folgen erst die Methoden der zweiten Reihe, die den Übergang zur Wirtschaftsdüngung und zu den Mischdüngern bilden.

Ältere Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak sind z. B. in D. R. P. 11 489, 12 864, ferner in E. P. 1890/1880 und 4888/1879 beschrieben. So sollten aus mit Kalk von Kohlensäure befreiten Feuergasen und dem aus Wasserdampf und glühendem Koks erhaltenen Stickstoff unter dem Einflusse durchschlagender elektrischer Funken Ammoniak gewonnen werden, oder man leitete die durch Erhitzen von alkalischen Nitraten erhaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukte mit Wasserdampf über glühende Kohlen oder versuchte auch die stickstoffreichen Feuergase hoch erhitzter bituminöser Schiefer mit Dampf und Salzsäuregas zu Salmiak umzusetzen. Nach einem seltsamen Verfahren (E. P. 3712/1881) soll man Ammoniak in der Weise gewinnen können, daß man in einen mit granuliertem Zink und Natronlauge gefüllten Zylinder Luft, Wasserdampf und Stickoxyd einleitet.

Ein ähnliches Verfahren scheint in dem neuen E. P. 155 818 vorzuliegen. Man befreit mit Dampf gesättigte Luft durch eine 950° heiße Brennstoffschicht vom Sauerstoff, kühlt die Gase auf 600° ab und spaltet die Stickstoffmoleküle in einer besonderen aus Stahlrohren bestehenden feuerfest ausgekleideten Vorrichtung in freie Atome. Diese Gase werden dann in einem mit Koks und Kalkstein beschickten, auf 700 bis 800° erhitzten Konverter mit dem Wasserstoff dissoziierten Wasserdampfes, dessen Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff verbindet, in Wechselwirkung gebracht, so daß Ammoniak entsteht, das aus den auf 90° abgekühlten Konvertergasen abgeschieden wird.

Das Verfahren des D. R. P. 74 275 beruht auf der Vereinigung von 1 Vol. Stickstoff, 3 Vol. Wasserstoff, 2 Vol. Kohlendioxyd bzw. Kohlenoxyd bzw. Wasser und 1 Mol. Wasser zu Ammoniumbicarbonat bzw. Ammoniumformiat, wobei Wärme erzeugt wird. Man erhält so nach den Gleichungen:



unter dem Einfluß platinierter poröser Körper die beiden Salze schon bei Temperaturen zwischen 40 und 60° bzw. 80 und 130° und kann so durch abwechselndes Überleiten von Luft und Wasserdampf über Koks und folgende Entfernung des Kohlendioxyds oder Kohlenoxyds (je nach dem Salz, das man zu erhalten wünscht) in porösen Röhren die Vereinigung der mit Wasserdampf zu sättigenden Gase erzielen.

Zur Herstellung von Ammoniak leitet man Mischgas oder Wassergas von der etwaigen Zusammensetzung 12 Tl. Wasserstoff, 44 Tl. Kohlenoxyd und 4 Tl. Kohlensäure zusammen mit 40 Tl. Stickoxyd unter 80° (da sich sonst aus dem Kohlenoxyd Ammoniumformiat bilden würde) über Platinschwamm als Katalysator und läßt zur Steigerung der Ausbeute auf 12 Vol.-% Ammoniak gleichzeitig dunkle elektrische Entladungen auf das Gasgemisch einwirken. (D. R. P. 157 287.)

Nach D. R. P. 299 751 leitet man Stickstoff und Wasserstoff durch Kontakträume, die in geeigneter Anordnung Elektroden enthalten, zwischen denen man gleichzeitig bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck dunkle, elektrische und Funkenentladungen auf das Gasgemisch einwirken lassen kann.

Ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft und dem Wasserstoff des Wassers mittels poröser Stoffe und elektrischer Ströme ist mit der zugehörigen Apparatur in D. R. P. 17 070 beschrieben.

Vgl. auch die Ammoniaksynthese nach E. P. 1700/1880: Einwirkung elektrischer Funken auf ein Gemisch von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff.

Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen durch elektrische Entladung sind ferner in 800 741 beschrieben.

Siehe weiter die Angaben des F. P. 453 207, denen zufolge man beim Überleiten eines durch elektrische Entladungen ionisierten Stickstoff-Wasserstoffgemenges über auf Asbest niedergeschlagenes Platin Ammoniak erhalten soll. Hervorhebenswert ist auch deshalb, weil später Haber im Uran den besten Katalysator fand, die Angabe von Hlawati, daß sich Uranpecherz, Monacit und andere radioaktive Stoffe dazu eignen, die Bestandteile des vom Kohlenoxyd befreiten Generatorgases zu Ammoniak zu vereinigen. Aber auch diese Vorschläge konnten nicht praktisch verwertet werden, da man über das Wesen der Kontaktreaktion zu wenig und von den sog. Kontaktgiften gar nichts wußte. Unbewußt hatte zwar Woltereck schon beim Über-

leiten des Gasgemisches über schwach rotglühendes Eisen sauerstoffabgebende Stoffe zugesetzt, da er beobachtet hatte, daß diese die nach einiger Zeit aussetzende Wirkung des Katalysators wieder neu beleben, doch glaubte er, wie aus den Angaben seines D. R. P. 146 712 deutlich hervorgeht, an eine chemische Wirkung des Eisens und damit auch der Zusätze.

182. Moderne Ammoniaksynthese. Gasgemische gewinnen, vorwärmen, Zusätze.

Ein Referat über den denkwürdigen Vortrag Habers, die Vereinigung des elementaren Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff betreffend, findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, III, 323. Vgl. *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, I, 473.

Über die grundlegenden Laboratoriumsversuche für die synthetische Darstellung des Ammoniaks aus den Elementen, auf denen weiterbauend die Badische Anilin- und Sodafabrik das Verfahren ausgearbeitet hat, berichten F. Haber und R. Le Rossignol in *Zeitschr. f. Elektrochem.* 19, 53.

Die Herstellung des synthetischen Ammoniaks in den Oppauerwerken der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik ist nach einem Original, das zuerst in einer französischen und dann in einer englischen Zeitschrift erschien (!), ausführlich mit Beigabe von Apparatzzeichnungen beschrieben in *Chem.-Ztg.* 1921, 529.

Wie im vorstehenden Kapitel dargelegt wurde, waren die grundlegenden Versuche zur Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zum Teil schon im vorigen Jahrhundert ausgeführt worden (siehe auch die Arbeit von Cavendish [123]).

Zu technisch verwertbaren Resultaten gelangten jedoch erst Haber und seine Schüler durch das genaue Studium der bei der Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff unter dem Einflusse verschiedener Drucke und Temperaturen herrschenden Gleichgewichtsverhältnisse. So, wie gleichartige Studien Paulings den Methoden der Luftverbrennung erst Lebensfähigkeit verliehen [123],

1 Vol.-Tl. Stickstoff und 3 Vol.-Tl. Wasserstoff geben unter Atmosphärendruck bei Rotglut nur 0,5% Ammoniak, d. h. bei dieser hohen Temperatur überwiegt der Zerfall der Base, der auch nur wenig verhindert wird, wenn man, wie Perman es zuerst bewußt tat, katalytisch wirkende Metalle zusetzt. Bei niederen Hitzegraden findet überhaupt keine Vereinigung der Elemente statt, höhere Temperaturen, wenn auch nicht bis zur Rotglut reichend, sind jedenfalls auch bei Anwendung von Katalysatoren nötig. Anders wird das Bild beim Arbeiten unter Druck. Dieser begünstigt die Bildung des Ammoniaks jedoch nur dann, wenn man Drucke von 150—250 Atm. anwendet, die man bis dahin in der Technik nie zur Wirkung gebracht hatte. (D. R. P. 238 450, grundlegendes Patent Habers.) So steigt die gewonnene Ammoniakmenge von 13% bei 536° und 200 Atm. auf 14% bei 740°, 20% bei 672° und 41% unter 1000 Atm. Druck. Die Druckerhöhung scheint vor allem die Reaktionsgeschwindigkeit der Gase zu erhöhen. (G. Claude, *Zentr.-Bl.* 1920, II, 637.) Vgl.: Synthetische Darstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff mittels erhitzter Katalysatoren, wobei unter dauerndem Druck gearbeitet wird. Die weitere Anordnung wird durch das Zusatzpatent aufgehoben. (D. R. P. 235 421 und 252 275.)

Unter den zahlreichen Reaktionsbeschleunigern fand Haber in einem kohlenstoffhaltigem Uran, wie man es durch Erhitzen von Uranoxyd und Kohle im elektrischen Flammbogen gewinnt, den geeignetsten Katalysator, der als feines stickstoffhaltiges Pulver schon bei Hitzegraden unter 500° außerordentlich wirksam ist. Mit diesen Erkenntnissen war wohl das Problem theoretisch gelöst, in der Praxis ergab sich jedoch noch eine Fülle von Schwierigkeiten, die erst nach Übertragung des Verfahrens in den Großbetrieb beseitigt werden konnten. So mußten z. B. die Reaktionsgefäße aus besonderem Material gefertigt werden, da Eisen durch die heißen, stark komprimierten Gase in kurzer Zeit zerstört wird, besonders dann, wenn es Kohlenstoff enthält, der sich in heißem Wasserstoff löst. Aber auch kohlenstofffreies Eisen bietet nicht genügenden Schutz gegen Explosionen durch Verbrennung der Wände des Gefäßes, so daß es nötig wurde, den ganzen Apparat in eine druckfeste Kammer einzuschließen.

Schließlich erkannte man auch erst im Verlauf der Ausarbeitung den Einfluß, den geringe Beimengungen anderer Gase auf den Verlauf der Reaktion auszuüben vermögen. Namentlich die Gegenwart geringster Sauerstoffmengen vergrößert die Explosionsgefahr des komprimierten Wasserstoffes, andererseits setzen Spuren von Schwefel, die in den Gasen vorhanden sind, als Kontaktgift die Ausbeuten stark herunter, namentlich wenn man mit Eisen als Katalysator arbeitet. Vgl. [179].

Das gewonnene Ammoniak wird durch Verflüssigung oder Absorption ständig entfernt, und es verbleibt ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, dem man im kontinuierlichen Betrieb stetig neue Gasgemischmengen zuführt, so daß sich fortdauernd Ammoniak bildet. Zur Absorption dient wie bei allen Ammoniakverwertungsverfahren Salzsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Bisulfat usw., und man gewinnt so Ammonsulfat mit 20,7% N, Chlorammon mit 24,2—25,3% N, Ammonbicarbonat mit 16,7—17,3% N, Natriumammoniumsulfat mit 7,9—9,7% N. Auch Harnstoff mit 43—46,6% N und salpetersaurer Harnstoff mit 32,7—34,0% N lassen sich auf diesem Wege darstellen.

Zur Abscheidung des synthetisch gewonnenen Ammoniaks aus dem Gasgemisch führt man das Ammoniak in Salznebel über und schlägt das Ammoniumsalz elektrisch mit hochgespanntem Gleichstrom auf einer Abscheideelektrode nieder. Das vom Ammoniak befreite Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff wird der Reaktion wieder zugeführt. (D. R. P. 343 320.)

Nach **D. R. P. 342 622** benutzt man bei der Ammoniaksynthese nicht normalen, sondern ionisierten Stickstoff, den man mit naszierendem Wasserstoff zur Vereinigung bringt. Die Ionisierung des Stickstoffes erfolgt durch die Entladung hochgespannter Elektrizität, die Vereinigung der beiden Gase in einem besonders eingerichteten Schachtofen, dessen Konstruktion in der Schrift beschrieben ist.

Zur Gewinnung von Stickstoff-Wasserstoffgasgemischen in einem einzigen Ofen leitet man ein Luft-Wasserdampfgemenge zur Oxydation zuerst durch den für die Stickstoffgewinnung benützten Hilfsstoff (Kupfer) und bei dem Reduktionsprozeß das Reduziergas zuerst durch den für Wasserstoffgewinnung angewendeten Hilfsstoff (Eisen), so daß also die beiden Hilfsstoffe, die übrigens für die Stickstoffgewinnung gleichartig, also nur Eisen sein können, in umgekehrter Reihenfolge von den beiden Gasen durchströmt werden. (**D. R. P. 238 569.**)

Ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und Stickstoff bzw. Gemischen beider Gase aus Wasserdampf und Luft und Eisen ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus Metallen oder Metalloxyden bestehende Kontaktmasse bei Rotglut stufenweise erst durch Dampf und dann durch Luft oxydiert wird, wodurch in einem Arbeitsgang zuerst Wasserstoff aus Wasserdampf und dann Stickstoff aus Luft hergestellt werden, die man dann, in passendem Verhältnis gemischt zu Synthesen, verwenden kann. (**D. R. P. 291 603.**)

Ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff oder Stickstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dampf bzw. Luft zwecks Entziehung des Sauerstoffes über Kontaktmassen leitet, wobei die Gase oder Dämpfe quer zur Längsrichtung des Kontaktraumes durch diesen hindurchgeleitet werden. (**D. R. P. 307 651.**)

Geeignete Gemische für die Ammoniaksynthese erhält man aus Wasserstoff, der durch Einwirkung von Wasser auf Sulfide, wie Kiese oder Blenden, bei erhöhter Temperatur erzeugt wird und Stickstoff, den man durch Einwirken von Luft auf Sulfide bei erhöhter Temperatur gewinnt. Die bei der Reaktion entstehenden Schwefligsäuregase bindet man mittels Basen zu Sulfiten, mit deren Lösungen man dem Gasgemisch die letzten Spuren Sauerstoff entzieht. (**D. R. P. 340 758.**)

Nach dem Verfahren des **A. P. 1 425 579** erhält man Wasserstoff oder Wasserstoff-Stickstoffgemische, wenn man Wasserdampf, Luft und Kohlenwasserstoffdämpfe bei hoher Temperatur über Chromeisenoberflächen leitet.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff-Stickstoffgemischen, insbesondere zur Herstellung von Ammoniak unter Anwendung des bekannten Wasserstoffgewinnungsverfahrens aus Wassergas durch Abscheidung des Kohlenoxyds und Kohlendioxyds mittels Kondensation, ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlenoxyd zur quantitativen Verbrennung des Sauerstoffes der Luft verwendet und den so gewonnenen Stickstoff mit dem aus Wassergas gewonnenen stickstoffhaltigen Wasserstoff mischt. (**D. R. P. 298 911.**)

Das zur Ammoniaksynthese dienende Stickstoff-Wasserstoffgemisch reinigt man von vorhandenem Kohlenoxyd und Sauerstoff durch Überleiten der Gase über einen auf Temperaturen unterhalb der Bildungswärme des Ammoniaks (etwa 400–450°) erhitzten Eisenkatalysator. (**E. P. 177 494.**) — Vgl. [179].

Ein zur Ammoniaksynthese geeignetes Stickstoff-Wasserstoffgemisch wird durch eine Reihe bekannter Verfahren hergestellt, deren Kombination in **Norw. P. 35 049** erläutert wird.

Ein Verfahren zur getrennten Vorwärmung der für die Stickstoffverbrennung dienenden Reaktionsstoffe ist in **D. R. P. 326 228** beschrieben.

Zur Stickstoffverbrennung in einer Wasserstoff- oder Kohlenoxydflamme erzeugt man in ihr durch Zusatz von 1–2% Kohlenwasserstoffe feinverteilten, leuchtenden Kohlenstoff und steigert so die Ausbeute. (**D. R. P. 324 264.**)

183. Gefäßmaterial.

Über die Durchdringlichkeit gußeiserner Wände für Wasserstoffgas auch bei gewöhnlicher Temperatur siehe **Cailletet, D. Gewerbeztg. 1868, Nr. 46.**

Beim Arbeiten mit Wasserstoff, speziell bei der Ammoniaksynthese, versieht man das Druckgefäß an den mit dem Wasserstoff in Berührung kommenden Innenwandungen mit einer Schicht kohlenstofffreien Eisens als billigstes Material oder kleidet es auch mit Nickel oder Silber aus, die zwar mechanisch nicht genügend fest, aber gegen Wasserstoff sehr widerstandsfähig sind, und sorgt im weiteren dafür, daß der durch die Gefäßwand tretende Wasserstoff ohne großen Widerstand entweichen kann. (**D. R. P. 254 571.**) Nach dem Zusatzpatent stellt man die Wandung des innen liegenden Reaktionsgefäßes aus gegen Wasserstoff chemisch nicht widerstandsfähigem, mehr oder weniger kohlenstoffhaltigem, technischem Eisen her. (**D. R. P. 256 296.**)

Das zur Ausführung der Ammoniaksynthese dienende Druckgefäß des **E. P. 177 777** besteht aus sehr kohlenstoffarmem Eisen, das etwa 0,018% Silicium, 0,09% Schwefel, 0,098% Kohlenstoff und 0,93% Mangan enthält.

Zum Schutz der heißen, eisernen, drucktragenden Wand des Reaktionsgefäßes gegen den Angriff durch Wasserstoff versieht man das eiserne Gefäß innen mit einer nicht gasdicht anliegenden Auskleidung und leitet in den Zwischenraum Stickstoff ein, was in der Weise geschehen kann, daß man das Gas an geeigneter Stelle in den inneren Gasstrom eintreten läßt. (**D. R. P. 265 295.**)

Nach **D. R. P. 275 156** kann man, allerdings nur bei Drucken von 30 Atm., jedes Eisenmaterial mit oder ohne Kohlenstoffgehalt, auch Edelstahl, als Gefäßmaterial verwenden, wenn man die Temperatur der drucktragenden Eisenwände durch Isolierung, Kühlung oder Abstrahlung auf 450° oder weniger herabmindert. Bei diesen Hitzegraden reagiert der Wasserstoff weder mit dem Eisen noch mit Kohlenstoff.

Beim Arbeiten mit Wasserstoff unter Druck und hohen Temperaturen, insbesondere bei der Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen verwendet man drucksichere, heizbare Eisengefäße, die innen mit einem passenden, dünnwandigen Aluminiumrohr ausgekleidet sind, in welchem sich wieder ein dünnes, aus kohlenstoffarmem Eisen hergestelltes Rohr befindet. Bei geeigneter Verbindung der Rohre und nach der Verschraubung vermag dann der Wasserstoff, während des Erhitzens, das innere Eisenrohr zu passieren, während dieses den Stickstoff, der das Aluminiumrohr angreifen würde, zurückhält. Auf diese Weise wird das starkwandige Gefäß selbst vor der schädigenden Einwirkung des Wasserstoffes bewahrt. (**D. R. P. 286 666.**) Nach dem Zusatzpatent wird das innere, gegen chemische Einwirkung und Diffusion von Wasserstoff widerstandsfähige Gefäß aus Silber hergestellt. (**D. R. P. 287 958.**)

Als Innenmaterial für ein druckfestes doppelwandiges Gefäß mit eiserner Außenwandung eignet sich Glas, Quarz oder glasiertes Porzellan, die gegen chemische Einflüsse und Wasserstoffdiffusion beständig sind. Dadurch, daß man in den Zwischenraum der Doppelwandung ein ruhendes, indifferentes Gas oder eine Flüssigkeit einführt, die zum Druckausgleich dienen, kommt der Wasserstoff nur mit dem inneren Reaktionsgefäß, nicht aber mit der heißen äußeren drucktragenden Wandung in Berührung. (**D. R. P. 286 853.**) Nach dem Zusatzpatent wählt man als druckaufnehmendes Mittel die gegen Wasserstoff praktisch widerstandsfähige, undurchlässige **Wood'sche** Legierung, die man in dem eigentlichen eisernen Druckbehälter schmilzt, worauf man ein zweites, dünnwandiges, unten geschlossenes Gefäß aus für Gase porösem Stoff, z. B. unglasiertem Porzellan oder Magnesia oder kohlenstoffarmem Eisen einfügt, nach dem Aufschrauben des Deckels das Gefäß unter Druck setzt und von außen auf die gewünschte Temperatur bringt. (**D. R. P. 290 877.**)

Auch eine Anwärm- und Heizvorrichtung für ätzende Gase, Dämpfe oder Laugen, besonders bei der direkten Ammoniakgewinnung, besteht aus einer Kombination von beheiztem Metallbehälter und Quarzgefäß. (**D. R. P. 286 606.**)

Nach **D. R. P. 291 582** verwendet man zur Erzeugung der gegen heißen Wasserstoff beständigen Gefäße kohlenstofffreie oder -arme Stahlsorten, vor allem legierte Edel- oder Spezialstähle, die nickelfrei oder nickelarm sind. Die Festigkeit der zur katalytischen Herstellung von Ammoniak dienenden Gefäße bleibt auch erhalten, wenn man als Material einen Stahl wählt, der neben nicht zu geringen Mengen von Chrom, Vanadin, Wolfram oder Molybdän noch verhältnismäßig viel Kohlenstoff und nicht zuviel Nickel enthält. Nach einer weiteren Abänderung des Verfahrens werden die heißdrucktragenden Arbeitsbehälter aus nickelreichen Edelstählen erzeugt, die überdies eines oder mehrere der genannten Zusatzmetalle, also z. B. 5% Nickel und 5% Wolfram, enthalten. (**D. R. P. 298 199** und **306 333.**)

Über die Ausführung der **Haberschen** Ammoniaksynthese in elektrischen Röhrenöfen aus verschiedenen Metallegierungen (geprüft wurden etwa 400), unter denen sich eine Eisenmolybdänlegierung als die beste erwies, siehe die ausführlichen Angaben von **M. Guichard** in **J. f. Gasbel. 1920, 189.**

184. Katalysatoren (-träger): Os, Ru, U, Pt, W, Mo.

Die Aktivierung von Kontaktmassen für die katalytische Ammoniakoxydation ist in **D. R. P. 304 232** beschrieben.

Über Beiträge verschiedener Autoren zum Studium der Ammoniakkatalysatoren finden sich zwei kurze Referate in **Chem.-Ztg. Rep. 1922, 374.**

Unter den zahlreichen Katalysatoren der Ammoniaksynthese sind die besten **Ferromolybdän** (gewonnen durch Reduktion einer eingedampften Lösung von Ammoniummolybdat und Eisennitrat oder durch Ausfällung der sauren Metalllösung mit Wasserstoff bei 1000°), ferner Nickel und Kobalt und schließlich Uran als trockenes Pulver allein verwendet. Ferromolybdän gibt 4% Nickel und Kobalt 3% Ammoniakkonzentration, wenn der Druck auf 100—150 Atm. gehalten wird. (**Chem.-Ztg. Rep. 1921, 189.**)

Die ersten Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese waren **Osmium** und das billigere **Uran**, von denen das letztere im Hochdruckgemenge von Stickstoff und Wasserstoff zu einem sehr feinen Pulver zerfällt, das bei 500° katalytisch wirkt. Die Laboratoriumseinrichtung zur Ausführung der Ammoniaksynthese in den ersten Anfängen beschreibt **F. Haber** in **Zeitschr. f. Elektrochem. 1910, 244.**

Bei der Verwendung von feinverteiltem **Osmium** als Katalysator erhält man aus 3 Vol.-Tl. Wasserstoff und 1 Vol.-Tl. Stickstoff unter einem Druck von 175 Atm. und einer Temperatur von 550° 8 Vol.-% Ammoniak. (**D. R. P. 223 408.**) In besonders guter Form erhält man das Metall, wenn man es nach dem Zusatzpatent **D. R. P. 272 637** aus den Alkalisalzen seiner Sauerstoffverbindungen auf dem Träger niederschlägt.

Zur Herstellung eines Katalysators für die Ammoniaksynthese tränkt man **Meerschaumkörner** mit einer Lösung von **Kaliumosmiat** (oder rutheniumsaurer Kali) in verdünnter Kali-

lauge und verdampft das Wasser evtl. im Vakuum. Der Träger enthält dann 2—5% Kaliumosmiat. (D. R. P. 292 242.)

Oder man verwendet Ruthenium oder dessen Verbindungen als Katalysator und erhält dann bei 450° und 80 Atm. Druck ein Gasgemisch mit 11—12 Vol.-%, und bei 175 Atm. Druck mit 20 Vol.-% Ammoniak. (D. R. P. 252 997.) Als Kontaktträger bedient man sich nach D. R. P. 289 105 vorteilhaft der (auf das Ruthenium bezogen) 10—20fachen Menge von Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat, das dem aus der wässrigen Lösung niedergeschlagenen Rutheniumsalz nach dem Trocknen des mit ihm beladenen Trägers im Stickstoff-Wasserstoffstrom in katalysatorischer Hinsicht besonders hohe Wirksamkeit verleiht. (D. R. P. 289 105.)

Es wurde ferner empfohlen, als Kontaktmassenträger Chromoxyd zu verwenden, das man durch Glühen von reiner Chromsäure an der Luft darstellt, in der Weise, daß man das Chromoxyd mit der wässrigen Lösung des Kontaktmetallsalzes tränkt, die Masse dann im reinen, trockenen Stickstoff-Wasserstoffstrom trocknet und bei erhöhter Temperatur evtl. unter Druck im Kontaktofen zur Katalyse benützt. Man erzielt so mit (auf den Katalysator berechnet) der 10—20fachen Menge Chromoxyd dieselben Resultate, wie mit der sonst verwendeten Magnesia. (D. R. P. 288 496.)

Ein anderer Katalysator, der schon unterhalb 500° wirksam ist, bietet sich im Uran als Metall, Legierung oder Nitrid, die man entweder für sich oder mit Graphit, Ton, Asbest, Quarz oder anderen indifferenten oder ebenfalls katalytische Eigenschaften besitzenden Stoffen verwendet. So bewirkt z. B. Uranmangan die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff in besonders vollkommener Weise. (D. R. P. 229 126.)

Uran und Osmium eignen sich jedenfalls am besten, Ruthenium, Cer und Mangan geben weniger gute Resultate, Wolfram steht in der Mitte. Vgl. die Angaben von A. Bernthsen, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 10.

Bei Verwendung des Platins als Katalysator überzieht man die Oberfläche unporöser Kontaktträger nur teilweise mit Kontaktmetall, so daß es seine Wirkung nur in abgeschwächter Form geltend machen kann. Dabei ist die Wahl der Konzentration von der Wirkung des betreffenden Metalls abhängig, so daß man z. B. Platin in geringerer, die katalytisch schwächer wirksamen Metalle Kupfer, Nickel oder Eisen in höherer Konzentration anwendet. Dementsprechend wählt man auch die Temperaturen, bei denen man die Gase mit den Kontaktkörpern in Reaktion bringt, arbeitet also mit Platin in höherer, mit den anderen Metallen in niedrigerer Temperatur und erzielt in beiden Fällen im gleichmäßig verlaufenden Prozeß gute Ausbeute. (D. R. P. 238 137.)

Als Katalysator für die Ammoniakoxydation eignet sich eine nicht starre Platinkontaktmasse mit untergelagerter körniger Schicht feuerfester oxydischer Massen, deren Konstruktion in D. R. P. 334 975 beschrieben ist.

Die Anwendung von Wolfram oder einer Wolframlegierung in möglichst großer Oberfläche, z. B. auf Asbest niedergeschlagen, als Katalysator bei der Ammoniaksynthese zwischen 500—800°, wurde in D. R. P. 254 934 vorgeschlagen.

Nach weiteren Angaben wurde das Wolfram, seine Legierungen oder die bei 600° beständigen Verbindungen auf Kieselsäure als Träger fixiert. Man erhitzt z. B. alkalifreies wolframsaures Ammonium oder Wolframoxychlorid in einer Ammoniakatmosphäre rasch auf 800°, füllt das in der Regel stickstoffhaltige Wolfram in den Kontaktofen und verwendet es für die Ammoniakherstellung bei 600° unter Druck. (D. R. P. 259 996 und 260 756.)

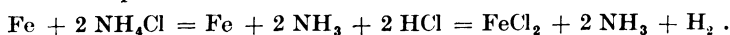
Nach D. R. P. 246 377 verwendet man Molybdän oder seine Verbindungen, und zwar leitet man nach dem Zusatzpatent Wasserstoff und Stickstoff zwischen 500—600° abwechselnd über das Molybdän oder die aus Molybdänsäure oder -chlorid durch Behandlung mit Ammoniak erhaltenen Molybdänstickstoffverbindungen (Molybdännitrid). (D. R. P. 260 010.)

Bei der Anwendung von Molybdän oder seinen Gemischen mit anderen Metallen als Katalysator bei der Ammoniaksynthese wird nach einem anderen Verfahren abwechselnd Wasserstoff und wasserstoffhaltiger Stickstoff (1—3 Vol.-% Wasserstoff) angewendet, wobei es sich auch hier empfiehlt, nicht eine vollständige Überführung des Metalles in die Stickstoffverbindung oder eine vollständige Reduktion dieser zu Metall oder seiner Wasserstoffverbindung zu vollziehen, da meist nur eine beschränkte Menge Stickstoff leicht aufgenommen und abgegeben wird. Man arbeitet am besten zwischen 400—700°. (D. R. P. 265 294.)

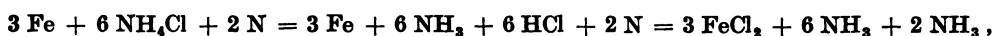
Schließlich sei noch erwähnt, daß man bei Ausführung der Ammoniaksynthese mittels elektrischer Entladung in Gegenwart von Kontaktsubstanzen diese aus feinverteilten Metallen oder Legierungen unter Benützung von Gelatose, Leim oder Eiweiß gewinnt. Den so erhaltenen Metallkatalysatoren (siehe auch Bd. I [382 ff.]) setzt man gegebenenfalls noch Oxyde des Eisens, Nickels, Urans oder Wolframs, ebenfalls in feinsten Verteilung, zu, und vermag die Elemente so bei niedriger Temperatur und bei gewöhnlichem oder geringem Druck unter dem Einfluß elektrischer Entladungen zu vereinigen. (D. R. P. 289 795.)

185. Eisen-, Mangan-, Titan-(Platin-)katalysatoren.

Statt vorgebildeten Wasserstoff und Stickstoff durch Katalysatoren zu vereinigen, kann man auch naszierenden Wasserstoff verwenden, den man aus Salmiakdämpfen und Eisenstäben bei höherer Temperatur erhält:



Bei Gegenwart von Stickstoff verläuft die Reaktion unter erhöhtem Druck in anderem Sinne



so daß Eisenchlorür entsteht, aus dem mit den 6 Mol. Ammoniak wieder Salmiak und Eisen gewonnen werden können. In jedem Einzelprozeß gewinnt man unter relativ niedriger Temperatur und niederem Druck 23—24% Ammoniak. (H. Hampel und R. Steinau, Chem.-Ztg. 1918, 594.)

Zur Gewinnung von Ammoniak leitet man ein mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigtes Gemenge eines freien Wasserstoff enthaltenden Gases mit Luft über 300—400° heißes krystallinisches Eisenoxydul, das sich in einem Eisenrohr befindet, mit einer Minutengeschwindigkeit von 340 ccm des Gases und erhält so in 2 $\frac{1}{2}$ Stunden 6,3% Ausbeute, berechnet auf den Wasserstoffgehalt des Leuchtgases. Das Gemenge von 26,05 l Luft und 25,48 l Leuchtgas (letzteres muß mittels verdünnter Schwefelsäure von Ammoniak und Stickoxyden befreit werden), wird beim Einleiten in siedendes Wasser mit Wasserdampf gesättigt. (D. R. P. 146 712.) — (Verfahren von Woltereck [181].)

Über die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen schon bei 600° beim Überleiten des Gasgemisches über reines Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd siehe auch D. R. P. 247 852.

Oder man verwendet als Kontaktmasse reines Eisen bzw. Eisennitrid, zu dessen Herstellung man reines Eisenoxyd im raschen Ammoniakstrom schnell auf 800° erhitzt, bzw. die Reduktion nach dem Zusatzpatent bei höheren Temperaturen ausführt. Besonders geeignet ist das z. B. nach Richards, Zeltschr. f. anorg. Chem. 28, 245, gewonnene reine Eisen, das mit Sauerstoff oxydierend geschmolzen und nach dem Erstarren zerkleinert, bei 800—900° im reinen H-N-Gemisch rasch reduziert wird. (D. R. P. 256 855 und 259 702.)

Neuerdings verwendet man metallisches Eisen, das evtl. vorher zur teilweisen Bildung von Eisenoxydul und Eisenoxyd in geeigneter Weise vorbehandelt wurde, unter evtl. Zusatz anderer wasserstoffbindender Metalle als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese und arbeitet unter Bedingungen, die zur primären Bildung von Wasserstoffsperoxyd führen. (D. R. P. 310 623.)

Zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen bedient man sich als Kontaktkörper der durch Erhitzen unter möglichsten Luftabschluß erhaltbaren Zersetzungsprodukte der Alkali- oder Erdalkalisalze von Eisencyanwasserstoffsäuren, wobei schon bei relativ niedrigen Drucken und Temperaturen Ausbeuten bis zu 17 Vol.-% Ammoniak erzielt werden. Nach dem Zusatzpatent bildet man die Kontaktkörper unterhalb 500° evtl. unter erhöhtem Druck im Stickstoff-Wasserstoffstromen oder in einem Strom eines der beiden Gase. (D. R. P. 285 698 und 286 719.)

Über Eisenkatalysatoren siehe auch das nächste Kapitel.

Oder man verwendet Mangan als Katalysator, dessen bleibende Wirksamkeit man dadurch erhöht, daß man das in Reaktion tretende Stickstoff-Wasserstoffgemisch vor der Verwendung vollständig von freiem und gebundenem Sauerstoff, also auch vom Wasserdampf, befreit. (D. R. P. 254 006.)

Zur Herstellung eines zur katalytischen Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff oder von Stickstoff und Sauerstoff dienenden indifferenten, porösen Kontaktkörpers tränkt man einen porösen Stoff mit der Lösung eines Titansalzes (zur N-Bindung) und mit der Lösung eines oder mehrerer Salze von Metallen der Platingruppe, trocknet und reduziert die Metallsalze in bekannter Weise durch Erhitzen in einem Strom von Wasserstoff oder Ammoniakgas. (D. R. P. 275 668.)

Bei der Bindung von Stickstoff an Wasserstoff oder an Sauerstoff verwendet man als Katalysatoren Titan (für den Stickstoff) und ein Platinmetall (für Wasserstoff oder Sauerstoff) zur Bildung von Ammoniak bzw. bei höherer Temperatur und höherem Druck zur Erzeugung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. Die Metalle werden wie üblich auf porösen Stoffen niedergeschlagen. (D. R. P. 275 848.) Nach dem Zusatzpatent läßt man auf das Gasgemisch zuerst den elektrischen Funken einwirken und leitet es dann durch die Kontaksubstanz, die zur Wasserstoffbindung Platinmetalle, zur Stickstoffbindung Titan enthält, und abwechselnd zur Bindung der Gase auf die nötige Temperatur erhitzt wird. Nach vollendeter Absorption erhitzt man dann die Kontaksubstanz auf eine Temperatur, bei der die aktiven Gase wieder abgespalten werden. Nach einer dritten Ausführungsform unterwirft man das Stickstoff-Wasserstoffgemisch bei Erwärmung der Kontaksubstanz, jedoch nicht über 500°, einem der jeweiligen Temperatureinwirkung entsprechendem Druck. (D. R. P. 277 054.) Nach dem Zusatzpatent mischt man Titan und Platinmetall im Verhältnis der Atomgewichte und erhält so die doppelte Ausbeute an Ammoniak, wie mit einer Kontaktmasse, die gleiche Teile der Metalle enthält. (D. R. P. 283 447.) Vgl. D. R. P. 283 824 und 303 241: Stickoxyd durch Ammoniakoxydation [181].

Nach D. R. P. 272 638 verwendet man ein Gemisch von Natronkalk oder dgl. und metallischem Titan oder Vanadin als Katalysatoren, die weniger empfindlich gegen die Kontaktgifte sind als Eisenmetalle. (D. R. P. 272 638.)

Als Katalysator für die Ammoniak- und Stickoxydsynthese eignet sich nach D. R. P. 328 945 das Titanearbid, das man durch Erhitzen von Rutil mit Kohle im Graphittiegel bis nahe zum Schmelzpunkt gewinnt und dem man dadurch eine große Oberfläche erteilt, daß man es langsam abkühlen läßt.

186. Andere Metalle, Metalloide, Erdmetalle, ihre Verbindungen und Gemische.

In einer ganzen Reihe von Patenten waren und sind der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik Erfindungen ihrer Chemiker geschützt, die sich auf Kontaktmassen erstrecken, die außer den Elementen der Eisengruppe Verbindungen der Alkalien, alkalischen Erden oder Erdmetalle enthalten. Der Zusatz dieser Oxyde, Hydroxyde oder Salze muß besonders dann relativ erhöht werden, wenn Metalloide (Schwefel, Phosphor, Arsen oder Bor) in dem Kontaktgemisch oder in den Metallen der Eisengruppe vorhanden sind. (D. R. P. 249 447.) Man erhitzt z. B. die Metalle oder Verbindungen der Eisengruppe in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff oder im Vakuum oder in indifferenten Gasen auf so hohe Temperaturen, daß man im wesentlichen Oxyde erhält, die dann evtl. reduziert werden. (D. R. P. 254 437.) Auch reduziertes Eisenoxyduloxyd, das man durch Oxydation eines Gemenges von technischem Eisenoxyd mit 5% Pottasche im Luftstrom bei 1200° erhält, eignet sich, ebenso wie andere schwefelhaltige Eisensorten, z. B. pyrrithaltiger Magnetit, nach wiederholter Oxydation und folgender Reduktion in Wasserstoffstrom bei 500° als Katalysator bei der Ammoniaksynthese. (D. R. P. 268 612.)

Andere Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese sind nach den Zusatzpatenten an Stelle der Oxyde usw. von Alkalien usw. diese Stoffe im Gemenge mit anderen Beimengungen. — Z. B.: Eisenoxyd getränkt mit Zirkonnitratlösung oder zerkleinerter natürlicher Magneteisenstein oder Eisenglanz, ferner 50 proz. Ferromolybdän, zerkleinert, durch Erhitzen an der Luft oxydiert, dann Lithium-Manganitrid und zahlreiche weitere Kombinationen von Metallen verschiedenster Art (Aluminium, Cer, Eisenmetalle, Erdalkalimetalle usw. mit Schwermetallen, Eisenmetallen, Erdalkalimetallen usw.). Auch elektrolytisch dargestelltes Cermetal, dem in kleinkörniger Form etwa 2% Kaliumnitrat beigemengt sind, oder Osmium oder Thorium mit verschiedenen Beimengungen geben, wenn sie sämtlich in Wasserstoff bzw. Wasserstoff-Stickstoffstrom reduziert werden, wesentlich höhere Ausbeuten an Ammoniak als einzelne der Komponenten für sich verwendet. (D. R. P. 258 146, 260 992, 261 507, 262 823.)

Man arbeitet mit Katalysatoren der angegebenen Metalle in Mischung, so daß gewisse Stoffe vorwiegend oder ausschließlich Wasserstoff, andere vorwiegend oder ausschließlich Stickstoff enthalten bzw. aufzunehmen vermögen und bewirkt die Kontaktreaktion, wenn gleichzeitig Fremdstoffe vorhanden sind, die die Reaktion begünstigen und andererseits auch andere, die sie durch Giftwirkung stören, bei so niedriger Temperatur, daß ein Rückgang der Ausbeute nicht oder nur langsam erfolgt. Man kann also dadurch die der Giftwirkung fähigen Elemente verhindern, in das Kontaktmetall einzugehen, wenn man bei möglichst niedriger, von der Natur, Menge und Bindungsweise der Giftstoffe und der günstig wirkenden Stoffe abhängiger Temperatur arbeitet. (D. R. P. 276 133.)

Schließlich verwendet man nach einem weiteren Zusatzpatent Mischungen von katalysatorisch wirkenden Metallen, von denen die einen ebenfalls vorwiegend Wasserstoff und die anderen vorwiegend Stickstoff aufzunehmen vermögen, also z. B. Kombinationen von Molybdän mit Eisen oder Nickel oder von Titan mit einem Platinmetall. (D. R. P. 268 430.)

Die Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, die man abwechselnd über Metalle oder deren Hydride oder Nitride leitet, bei Gegenwart eines Metallkatalysators, der der rechten Vertikalreihe einer der Hauptgruppen I—V des periodischen Systems angehört, ist in D. R. P. 326 928 beschrieben.

Nach den D. R. P. 283 824, 287 009, 298 912 und 303 241 dienen als Kontaktmaterial Wismut oder Tellur bzw. deren Verbindungen neben anderen Metallen oder ihren Verbindungen, bzw. man ersetzt Wismut und Tellur durch Blei, wenn jene vorhandenen Metalle Edelmetalle sind. Wismut und Tellur vermögen Stoffen, die an und für sich kaum katalytisch wirken, hohe Aktivität zu verleihen, Blei und Tellur sind widerstandsfähiger gegen Kontaktgifte als Wismut. Man trinkt z. B. poröses Eisen-, Mangan- oder Ceroyd mit 5—10% gelöstem Bleinitrat oder mit 5% Ammonium- oder Natriumtellurit, trocknet und erhitzt die Trägermasse zur Zersetzung der Metallverbindungen und zur Abscheidung fein verteilten Stoffes in den Poren. (D. R. P. 303 241.)

Oder man verwendet als Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese Kontaktmassen, die wie z. B. Zink oder eine Zinklegierung schon bei niedriger Temperatur (ab 200°) wirksam sind, wenn man sie in großer Oberfläche, also z. B. als Zinkstaub, auf Asbest ausgebreitet anwendet. (D. R. P. 250 085.)

Zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Druck bei erhöhter Temperatur verwendet man als Katalysator Cernitrid, das man durch Einwirken von Stickstoff auf grobe Cermetalstücke herstellt. Dieses grobkörnige Material besitzt eben in dieser Form, im Gegensatz zu den meisten anderen Katalysatoren, die in feinsten Verteilung Anwendung finden, besondere katalytische Eigenschaften und ist befähigt, bei 100 Atm. Druck und Gasgeschwindigkeiten von 60 l pro Stunde in einem Kontakttraum von nur 4 cm Inhalt Ammoniakkonzentrationen von 1½—2 Vol.-% zu erzeugen. Bei geringerer Gasgeschwindigkeit erhält man dieselbe Konzentration schon bei 35—40 Atm. und 550°, während unter den sonst gleichen Bedingungen bei 80 bis 90 Atm. 3 Vol.-% Ammoniak Ausbeute erzielt werden. Es gelingt demnach mit diesem Katalysator, der übrigens in-pulvriger Form gar nicht existenzfähig ist, da sich das Cernitrid in feiner Form an der Luft entzündet, leicht, 6 Vol.-% des Gasreaktionsgemisches in Ammoniak umzuwandeln, da sich aus vier Raumteilen des Gasgemisches nur zwei Raumteile des Ammoniakgases bilden. (D. R. P. 276 986.)

Über die Eigenschaften und die katalytische Wirkungsweise des Urancarbid auf eine strömende Druckgas Mischung von Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak und über die Gewinnung reinen Ammoniaks aus den Elementen unter sehr hohem Druck siehe **F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 21, 241.**

Ein anderes Kontaktmaterial ist das Cercarbid (Carbide anderer seltener Erden), das beim Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff bei 600° unter Druck in eine stickstoffhaltige, ebenfalls gut katalysierende Verbindung übergeht. (**D. R. P. 259 872.**)

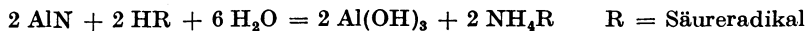
Zur Herstellung von Katalysatoren, die sich zur Ausführung der Ammoniaksynthese unter Atmosphärendruck bei Temperaturen zwischen 250 und 600° eignen, läßt man Aluminium oder Magnesium auf ein Metalloxyd (Lithium, Uran, Erdalkalimetall, Titan, Beryllium, Molybdän oder Vanadium) einwirken, das beim Erhitzen im Stickstoffstrom durch Wasserstoff leicht zersetzbar pulverförmige Nitride liefert. Es bildet sich reines, feinpulvriges, reduziertes Metall, das sich auf dem als Träger dienenden Oxyd des reduzierenden Metalles niederschlägt. Zugleich entstehen bei der Reduktion des Metalloxydes Metallnitride, die den Katalysator noch wirksamer machen, und es ist daher zweckmäßig, um diese Nitridbildung zu fördern, die Masse nach der Reduktion des Oxydes in reinem Stickstoff oder in Luft abkühlen zu lassen. (**E. P. 140 061.**)

187. Ammoniakgewinnung aus Aluminiumnitrid.

Die Ammoniakgewinnung aus Aluminiumnitrid kam als selbständige Methode erst in Betracht, nachdem es gelungen war, das Nitrid mit hohem Gehalt an Stickstoff direkt durch Einwirkung von Stickstoff auf das Tonerde-Kohlengemisch bei relativ niedriger Temperatur zu erzeugen. [**165.**] Besonders vorteilhaft war das Verfahren gegenüber der verlassenen **Birkeland-Methode** dadurch, daß statt des Stickstoffes Generatorgas mit 77% N und 23% CO angewendet werden konnte.

Zur Ammoniakgewinnung neben löslichen Aluminiumverbindungen behandelt man die bei der gleichzeitigen Überführung von Aluminium und anderen nitridbildenden Elementen in Nitride erhaltbaren Mischnitride mit Säuren oder Basen in beschränkter Menge oder in milder Form und bewirkt so nur die Zersetzung des Aluminiumnitrides, während die Stickstoffverbindungen der anderen Elemente auch dann unangegriffen bleiben, wenn das zur Verwendung kommende Mittel imstande wäre, auch sie aufzuschließen. Nach dem Zusatzpatent können die Aluminium-Stickstoffverbindungen an Stelle der Stickstoffverbindungen anderer Elemente sonstige Beimengungen enthalten, man kann also, wenn man diese verunreinigten Aluminium-Stickstoffverbindungen zunächst mit Wasser oder Wasserdampf behandelt, auch aus rohem Bauxit mit etwa 1,5 Molekül Alkalilauge auf je ein Molekül des in dem Rohprodukt enthaltenen Aluminiumnitrides, Ammoniak und sehr reine, für die Aluminiumfabrikation geeignete Tonerde gewinnen. Nach dem weiteren Zusatzpatent beschränkt man die Laugenmenge so weit, daß die entstandene Aluminiumverbindung ganz oder zum Teil ungelöst bleibt, so daß man ein Gemenge von gelöstem Aluminat und ungelöster Aluminiumverbindung erhält, die sich zur Herstellung von Aluminiumdoppelsalzen eignet. Man braucht in diesem Falle nur Säure oder saure Salze und etwa noch fehlendes Alkali zuzusetzen. (**D. R. P. 235 300, 235 765 und 235 766.**)

Zur Herstellung von Ammoniumsalzen behandelt man Aluminiumstickstoffverbindungen mit der zur Umwandlung des Stickstoffes in Ammoniumsalz eben erforderlichen oder sie nicht wesentlich überschreitenden Menge einer Säure oder eines säureabspaltenden Aluminiumsalzes oder mit einer Säure, die mit Aluminium kein beständiges Salz bildet. Auch wenn man von Mischnitriden ausgeht, erhält man entsprechend der Gleichung



Aluminiumsalz, das weiter mit unzersetztem Nitrid unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Ammoniumsalz reagiert. (**D. R. P. 235 868.**)

Schließlich nimmt man die Behandlung mit Basen unter evtl. Vorbehandlung der Aluminiumstickstoffverbindungen mit Wasser oder Wasserdampf in Gegenwart von löslichen Salzen vor, die die Abspaltung des Ammoniaks erleichtern, so daß schon geringe Mengen der Basen genügen, um eine völlige Abgabe des Ammoniaks herbeizuführen. (**D. R. P. 236 395.**)

Serpek verfährt bei der Ammoniakgewinnung aus Aluminiumnitrid in der Weise, daß er die Stickstoffverbindung mit Alkalialuminatlösung behandelt. (**D. R. P. 272 674.**) Dadurch, daß diese Lösungen in so geringer Menge verwandt werden, daß ihr Alkali nicht genügt, um sämtliches Metall des Nitrides in $\text{AlO} \cdot \text{OK}$ zu verwandeln, kann man auch schwache Betriebslaugen verwenden und spart so Eindampfarbeit.

Zur stetigen Gewinnung von Ammoniak im Kreislaufprozeß bildet man durch Erhitzen von Magnesium, Aluminium oder Titan im Stickstoffstrom deren Nitride und spaltet aus ihnen mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure Ammoniak ab. Um aus dem Nitrid das Metall zu regenerieren, bildet man zwei Salze, die elektrolytisch zerlegt reines Metall und daneben die Elemente geben, aus denen sich die Salze zusammensetzen, arbeitet also z. B. mit Chlorwasserstoff. (**D. R. P. 321 617.**)

Die ununterbrochene Herstellung von Alkali- oder Erdalkalialuminat und Ammoniak aus Aluminiumnitrid mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden in einer zur Kugelmühle ausgebildeten stählernen Drehofenröhre ist in **D. R. P. 327 400** beschrieben.

Siehe auch die Arbeit von **C. Matignon** über Synthese des Ammoniaks aus dem Aluminiumnitrid, dessen technische Gewinnung und die dazu dienenden Ofenkonstruktionen in *Chem.-Ztg.* 38, 909.

188. Ammoniakgewinnung aus anderen Metall- und aus Metalloidnitriden.

In **D. R. P. 18 392** ist erstmalig die Ammoniaksynthese aus Borstickstoff und Wasserdampf beschrieben. Das Stickstoffbor wurde nach **E. P. 4338/1879** durch Überleiten von Stickstoff über mit Borsäure getränkte und mit einer Kalk- oder Magnesiaschicht bedeckte, hocherhitzte Kohle gewonnen. — Vgl. [168].

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Cyanstickstofftitan kocht man dieses mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure oder verschmilzt es mit der fünffachen Menge Alkalibisulfat bzw. erhitzt es mit der dreifachen Menge Bisulfat und der dreifachen Menge Wasser unter Druck auf 350—400° und entzieht dem Gemenge das Ammoniumsulfat auf übliche Weise. (**D. R. P. 202 563.**) Nach dem Zusatzpatent behandelt man Cyanstickstofftitan mit oxydierenden Mitteln in Gegenwart von Kontaktkörpern, die imstande sind, Ammoniak in Stickoxyde überzuführen. (**D. R. P. 203 748.**) Oder man ersetzt nach einer Abänderung des Verfahrens das Cyanstickstofftitan durch Titanitrid, das man mit 20proz. Natronlauge und der zur Oxydation erforderlichen Menge von Kupfer- oder Eisenoxyd, Braunstein oder Kohlenensäure im Autoklaven unter Druck auf 180° erhitzt, worauf das Ammoniak abgeblasen wird. Zu demselben Ziel gelangt man durch Erhitzen von Titanitrid mit der zehnfachen Menge Natriumbisulfat auf 350—400° unter fortlaufendem Zusatz kleiner Wassermengen, bis alles Nitrid verschwunden ist. Nach dem ferneren Zusatz verwendet man als oxydierendes Mittel Wasserdampf in Gegenwart von an sich nicht oxydierend wirkenden Salzen oder Oxyden und erhitzt z. B. Cyanstickstofftitan mit der dreifachen Menge Soda oder Calciumchlorid oder der halben Gewichtsmenge Ätznatron im Wasserdampfstrom auf 300—400°. (**D. R. P. 204 204** und **204 475.**)

Zur Gewinnung von Ammoniak erhitzt man Titan-Stickstoffverbindungen mit Schwefelsäure auf so niedrige Temperatur, daß ihre oxydierende Wirkung noch nicht zur Geltung kommt. (**D. R. P. 204 847.**)

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Titanoxyd und Ammoniak erhitzt man das titanhaltige Erz mit Holzkohle und Soda im Stickstoffstrom auf 1850° unter gleichzeitigem Dampfeinleiten und erhält so Ammoniak und als Rückstand das Titanat, das durch hydrolytische Spaltung, z. B. mit Säure, in Titanoxyd übergeführt wird. (**E. P. 175 989.**)

Nach **Norw. P. 35 191** behandelt man zur Ammoniakgewinnung die Stickstofftitanverbindungen mit Wasserdampf im Vakuum bei evtl. Gegenwart von Sauerstoff, so daß die Reaktionstemperatur herabgemindert und die Reaktionsprodukte sofort entfernt werden.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Luftstickstoff im Kreislaufverfahren erwärmt man Bariumnitrid mit Wasserstoff, evtl. unter erhöhtem Druck, bis zur Ammoniakbildung und regeneriert das Nitrid nachfolgend durch Überleiten von Stickstoff in der Wärme. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß die Wasserstoffadditionsverbindungen des Bariumnitrides im Gegensatz zu jenen des Calciums schon bei niedriger Temperatur unter Ammoniakbildung reagieren, wobei sich Bariumhydrür bildet, das mit Stickstoff wieder Nitrid gibt. Letzteres ist nicht rein, sondern enthält wechselnde Mengen von Ba, H und N, ist aber stickstoffreicher als das bei der Behandlung in Wasserstoff erhaltene Produkt. (**D. R. P. 311 234.**)

Zur Herstellung von Ammoniak im Kreislaufprozeß behandelt man Magnesium, Aluminium oder Titan im Stickstoffstrom zwecks Bildung eines Nitrides, spaltet dann mit Wasserstoff oder Salzsäure Ammoniak ab und bildet zur Regenerierung des Metalles aus dem Nitrid zwei Salze, die zusammen elektrolysiert reines Metall und gleichzeitig jene Elemente liefern, aus denen sich die Salze folgend wieder bilden können. (**D. R. P. 321 617.**)

Zur Gewinnung von Ammoniak leitet man Stickstoff mit Ammoniumverbindungen, die in Berührung mit Metallen in der Hitze unter erhöhtem Druck Wasserstoff abzuspalten vermögen, denen man Salze von Metallen zusetzt, über derartige katalytisch wirkende Metalle, die leicht Nitride bilden. (**D. R. P. 310 761.**)

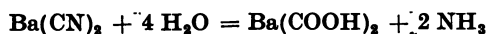
Zur Herstellung von den Gesamtstickstoff als Ammoniumsalz an verdünnte Säuren abgebenen Silicium, Erdalkali und Stickstoff enthaltenden Produkten erhitzt man ein Gemenge von Silicid mit überschüssigem Kalk (mindestens 33% des Silicides) und Calciumchlorid im Stickstoffstrom auf 800—850° und treibt das Ammoniak mit Wasserdampf ab. Daneben kann evtl. aus dem unvollkommen ausgenützten Silicium Wasserstoff hergestellt werden. (**D. R. P. 311 767.**)

189. Ammoniakgewinnung aus Cyaniden und Rhodaniden.

Die ersten Angaben über die technische Gewinnung von Ammoniak aus dem Luftstickstoff über das Cyanbarium machten **Margueritte** und **de Soudeval** in *Dingl. Journ.* 159, 372: Kohlen-saurer Baryt, Eisenfeile, Kohlentierpech und Sägespäne werden in einer irdenen Retorte anhaltend geglüht. Durch die poröse Ätzbarytmasse wird nun Luft geleitet, die vorher durch eine Schicht glühender Kohlen hindurchgegangen ist, wodurch Kohlenoxyd und Stickgas erzeugt wurden, die Cyan bilden, das sich mit dem Baryt zu Cyanbarium verbindet. Die Masse wird in einem eisernen Zylinder mit Wasserdampf von 300° behandelt, der sich mit dem Cyanbarium zu Ammoniak umsetzt.

Zur Gewinnung von Ammoniak empfiehlt L. Mond eine brikettierte Mischung von Bariumcarbonat und Kohle (im Verhältnis 32 : 8 mit 1 Tl. Pech und Zusatz geringer Alkalimengen) in einer Stickstoffatmosphäre zu erhitzen und die gebildeten Cyanverbindungen mittels Dampfes zu zersetzen. Die Apparatur ist in D. R. P. 21 175 beschrieben. Vgl. *Dingl. Journ.* 250, 323.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Bariumcyanid mit Wasser oder Dampf fällt man aus der Aufschwemmung des bariumoxydhaltigen Cyanides in Wasser zunächst einen Teil des gebildeten Bariumhydrates durch Abkühlung aus, wobei die Temperatur niedriger sein soll als jene, die durch die Reaktion des Oxydes mit Wasser zu Hydrat erhalten wird. Die Reaktion nach der Gleichung



verläuft dann zwischen 150 und 200°, entsprechend einem Druck von 15 Atm., unter Bildung von Formiat als Nebenprodukt, auch mit dieser geringen Menge Bariumhydrat, wobei man nach vorliegendem Verfahren mehr als 80% des Hydrates aus der Aufschwemmung des bariumoxydhaltigen Cyanides im Wasser vor der Autoklavenbehandlung entfernen und in jenen Teil der Apparatur einführen kann, wo die Behandlung mit Kohlenstoff und Stickstoff vor sich geht. (D. R. P. 300 812.)

Zur Gewinnung von Ammoniak zersetzt man die heiße, im Stickstoffstrom erhitzte Alkali-Erdalkalimetall-Kohlenmasse im Druckgefäß, das mit inertem Gase gefüllt ist, mit Wasser. (Norw. P. 85 050.)

Nach einem F. P. vom 27. Dez. 1876 soll man durch Zersetzung des in der Rohpottasche (aus Melasseschlempe oder Wollwaschwässern) enthaltenen Cyankaliums mit Wasserdämpfen 1—4% vom Pottaschegewicht Ammoniak erhalten können.

Zur Gewinnung von Ammoniak, aus den bei der Destillation von organischen stickstoffhaltigen Stoffen entstehenden Cyanverbindungen führt man den wasserdampfhaltigen Cyangasen nach Entfernung des Ammoniaks unter Erwärmung Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff im Überschuß zu. Wenn die Gase arm an Cyan oder Blausäure sind, wäscht man sie zuerst mit Ammoniakwasser und behandelt diese Gase dann wie beschrieben. (D. R. P. 328 829.)

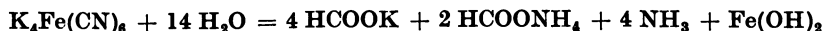
Über Herstellung von Ammoniak in einem elektrischen Schachtofen, in dem der allmählich nach unten sinkenden Beschickung aus Kohle und Alkalien oder Erdalkalien von oben Luft zugeführt wird, wobei die Gase mit den gebildeten Cyaniddämpfen unterhalb der Zone höchster Hitze abgeleitet, in einen Kühler gehen, in dem das Cyanid durch Wasserdampf in Ammoniak und Carbonat zerlegt wird, siehe D. R. P. 92 810.

Zur Gewinnung von Ammoniak und Ameisensäure zersetzt man Alkali- oder Erdalkalicyanide oder die cyanhaltige Schmelze aus Calciumcyanamid mit Alkalien und Kohle durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 130—200° in einem Gefäß, das die Berührung der Reaktionsmasse mit Metallen ausschließt. Man arbeitet daher, um die Bildung der unlöslichen Metalcyanide zu vermeiden, in emaillierten oder kupfernen oder mit Glaseinsätzen versehenen Autoklaven. (D. R. P. 248 797.)

Zur Herstellung von Ammoniak aus Alkali- oder Erdalkalicyaniden läßt man Stickstoff oder sein Gemisch mit Kohlenwasserstoff und Wasserdampf, und zwar abwechselnd Stickstoff und z. B. Naphthalin mit Wasserdampf, auf ein dichtes, in nicht porösen Stücken zur Verwendung gelangendes Gemisch von Salzen oder Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien mit kieselsäure- oder tonerdefreier Kohle einwirken, so daß schichtweise Cyanide entstehen, die dann jedesmal mit Wasserdampf zersetzt werden. (D. R. P. 247 451.)

Zur Herstellung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen (Pyridin- oder Cyausalzen), läßt man diese unter Rotglut, z. B. bei 200°, auf Massen einwirken, die hydratische Eisenoxyde enthalten, und vermag so den zur Verfügung stehenden Stickstoff zu 80% in Ammoniak überzuführen. (D. R. P. 275 188.) Nach dem Zusatzpatent bewirkt man zur Erzielung möglichst geringer Wärmeverluste die Beheizung der stickstoffhaltigen Massen durch die von ihrem Ammoniakgehalt unter möglichster Aufrechterhaltung ihres Wasserdampfgehaltes befreien und entsprechend vorgewärmten Gase nach einem bekannten Kreislaufverfahren. (D. R. P. 285 854.)

Zur gleichzeitigen Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure erhitzt man 135 Tl. Ferrocyankali mit 260 Tl. Wasser im eisernen Druckkessel auf etwa 200°, hält bei dieser Temperatur bis keine Druckzunahme mehr erfolgt, und gewinnt so nach der Gleichung



nach dem Abblasen des Ammoniaks und Absaugen des Eisenschlammes eine reine Lösung von Kaliumformiat. (D. R. P. 281 044.)

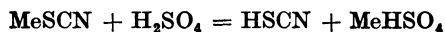
Über die Bildung von Ammoniak aus stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen mit eisenoxydhydrathaltigen Massen (Wiesenerz, Berlinerblau, Kaliumferrocyanid) bei höchstens 350°, wobei 46—62% des vorhandenen Stickstoffs umgewandelt werden, während bei 400° und mehr die Ausbeute erheblich sinkt, siehe F. Schreiber, *Chem.-Ztg.* 1911, 943.

Ein Verfahren zur Ammoniakgewinnung aus kontinuierlich mittels der Reaktion zwischen Kohle und Alkali- oder Erdalkalimetallen im Stickstoffstrom erzeugten Cyaniden ist dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Zerlegung der Cyanide mit Wasser verbleibenden Rückstände unter Druck bei erhöhter Temperatur mit Kohlensäure bzw. Ameisen- oder Essigsäure (wenn mit Erdalkalien gearbeitet wird) behandelt werden, um so die als Verunreinigungen vorhandene

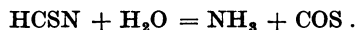
Kieselsäure, Tonerde u. dgl. aus deren Verbindungen mit den Alkali- bzw. Erdalkalisalzen abzuscheiden. (D. R. P. 321 662.)

Nach D. R. P. 335 240 erzeugt man, wie üblich, die Cyanide durch Überleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Alkali- oder Erdalkalimetall mit Kohle und erhitzt die Masse zur Ammoniakgewinnung im Druckgefäß unter Luftabschluß in Gegenwart eines indifferenten Gases, um die Knallgasbildung aus dem entstehenden Wasserstoff zu verhindern.

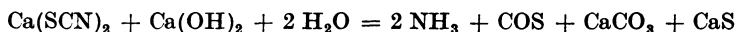
Zur Verarbeitung von Rhodanverbindungen auf Ammoniak verfährt man entweder nach den älteren Verfahren von Burgevin und Burkheiser oder nach neuen Verfahren von Ch. Carpenter bzw. William in folgender Weise: Man behandelt die in Form von Rhodansalzen vorliegenden Verbindungen bei einer bestimmten Temperatur mit Schwefelsäure, wobei nach der Gleichung



zunächst Rhodanwasserstoff entsteht, der bei Gegenwart eines Überschusses von Schwefelsäure unter Einwirkung von Wasser in Ammoniak und Kohlenoxysulfid zerfällt



Letzteres wird durch den Wasserdampf teilweise in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff gespalten. Man soll so 98% des Stickstoffes in Ammoniak überführen können. Nach dem Williamschen Prozeß dampft man die Ammon- oder Calciumrhodanid enthaltende Masse zur Trockne, vermischt mit überschüssigem gelöschten Kalk, überdeckt mit einer etwa 6 cm dicken Kalkschicht, erhitzt auf mindestens 550° und erhält so nach der Gleichung

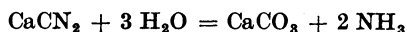


ebenfalls in 98% Ausbeute Ammoniak, während sich das Kohlenoxysulfid beim Passieren der Kalkschicht unter Bildung von Schwefelcalcium zersetzt. (Ref. in Zeitsehr. f. angew. Chem. 28, 56.)

Zur Gewinnung von Ammoniak durch Behandlung des aus der im ungereinigten Kohlengas enthaltenen Blausäure gewonnenen Ammoniumsulfocyanides mit Schwefelsäure vollzieht man die Hydrolyse bei mehr als 50° und unter solchen durch Vorversuche zu ermittelnden Bedingungen der Konzentration und Mengenverhältnisse, daß weder ein Niederschlag entsteht, noch stickstoffhaltige Produkte entweichen. Man arbeitet z. B. mit 25—30 proz. Sulfocyanidlösung und dem 1,5fachen Volumen 70—80 proz. Säure bei 80—110°. (D. R. P. 321 661.)

190. Ammoniakgewinnung aus Cyanamidverbindungen (Kalkstickstoff).

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Cyanamidsalzen behandelt man diese bzw. die nach D. R. P. 108 971 erhaltenen Reaktionsmassen bei höherer Temperatur mit Wasserdampf oder Wasser unter Druck und erhält so nach der Gleichung



97% des vorhandenen Stickstoffes als Ammoniak wieder. Man kann auf diese Weise indirekt den zur Bildung des Cyanamidsalzes nötigen Luftstickstoff in Ammoniak überführen. (D. R. P. 134 289.)

Zur Herstellung von Ammoniak aus Kalkstickstoff zersetzt man sein Gemenge mit Wasser in einem Gegenstromapparat durch Wasserdampf von 2—3 Atm. Druck, vermeidet so die Bildung von Dicyandiamid und bewirkt mit niedrigem Druck und bei geringer Temperatur völlige Zersetzung des Kalkstickstoffes. (D. R. P. 236 705.)

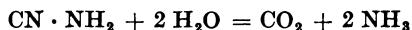
Ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus Kalkstickstoff und Wasserdampf ist dadurch gekennzeichnet, daß die durch Erhitzung mit Dampf oder direkte Feuerung erzielte, für die Abspaltung des Ammoniaks nötige Temperatur von ungefähr 180° durch den Druck einer Flüssigkeitssäule von entsprechender Höhe erhalten wird. (D. R. P. 251 934.)

Ein anderes Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumsulfat ist durch die Zersetzung von Kalkstickstoff mit Wasserdampf und durch die stete Zuführung des mit Wasser angerührten Kalkstickstoffes in eine besondere Vorrichtung zum Abtreiben des Ammoniaks gekennzeichnet. (D. R. P. 268 185.)

Zur Verarbeitung von Kalkstickstoff auf Dicyandiamid und Ammoniak trennt man die wässrige Kalkstickstoffanschwemmung vom Schlamm, gewinnt aus der Lösung durch Krystallisation Dicyandiamid und verarbeitet die Krystallisationsmutterlauge zusammen mit dem Schlamm in üblicher Weise auf Ammoniak. (D. R. P. 318 136.)

Zur Herstellung von Ammoniak verreibt man Calciumcyanamid mit der gleichen Menge konzentrierter Calciumchloridlösung zu einer Paste, die bald zu einem festen Stein erstarrt, zerschlägt diesen in eigroße Stücke, erhitzt sie in einer Retorte und fängt das quantitativ übergehende Ammoniak auf. (D. R. P. 198 706.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Kalkstickstoff erhitzt man diesen bei Gegenwart von Soda oder Ätznatron mit Wasser unter Druck, wobei, wie die Reaktionsgleichung



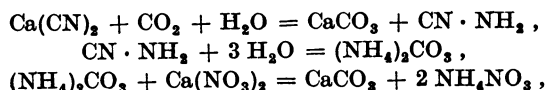
ergibt, das Alkalihydrat oder -carbonat den Verlauf der Reaktion nicht ändert, sondern nur

beschleunigt und im Falle als Ätznatron angewendet wurde, die gebildete Kohlensäure absorbiert. Beim Dicyanamid verläuft die Reaktion analog. (D. R. P. 277 525.)

Zur Gewinnung von Ammoniak neben Ätzkali aus Kalkstickstoff läßt man die seinem Ätzkalkgehalt entsprechende Mengen Alkalicarbonat in Gegenwart von Wasser ohne Druckanwendung auf den Kalkstickstoff einwirken. Die dabei eintretende Kautisierung unter Bildung von Calciumcarbonat und Ätzkali ist mit so starker Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit verbunden, daß bei 40° C ohne Druckanwendung ein starker Ammoniakstrom auftritt. Steigert man die Temperatur auf 80–100° C, so erhält man innerhalb 2–3 Stunden quantitative Ammoniakausbeute. (D. R. P. 290 071.)

Zur Zersetzung des Kalkstickstoffes zwecks Ammoniakgewinnung unter Ausnützung seines Kalkgehaltes bewirkt man diese Zersetzung mit Wasser oder Wasserdampf in Gegenwart von solchen Mengen Ammonsalzen, daß der Kalkgehalt des Kalkstickstoffes eben verbraucht wird. (D. R. P. 301 321.) Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Zersetzung der Cyanamide oder Nitride der Alkalien und Erdalkalien in Gegenwart von Ammoniumsalzen, die man in solcher Menge zusetzt, daß entsprechend dem Vorhandensein von freiem oder gebundenem Alkali oder Erdalkali gleichzeitig wertvolle Ammoniumsalze entstehen. So erhält man z. B. aus Bariumcyanamid und Salmiak außer dem Ammoniak noch Bariumchlorid bzw. bei Zusatz von Ammonsalpeter Bariumnitrat. (D. R. P. 302 461.)

Zur Gewinnung von Ammoniumsalzen erhitzt man Kalkstickstoff oder das aus ihm mit warmem Wasser erhaltbare Dicyandiamid nach Vorbehandlung mit Kohlensäure bei Gegenwart von mit Ammoniumcarbonat umsetzbaren Salzen, besonders der Erdalkalien und des Magnesiums und von die Bildung von Harnstoff bewirkenden Katalysatoren mit Wasser auf Temperaturen über 100° unter Druck und erhält so nach den Gleichungen



da sich das zunächst gebildete Ammoniumcarbonat mit jenen Salzen unter Abscheidung der Metallcarbonate umsetzt, die den Salzen entsprechenden Ammoniumsalze. (D. R. P. 299 141 und 300 141.)

Nach F. P. 504 325 taucht man die aus dem Ofen kommenden großen Cyanamidstücke in Wasser, bringt sie sodann in den Ofen zurück und erhitzt zur kontinuierlichen Entwicklung des Ammoniaks.

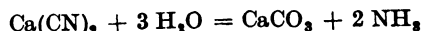
Zur Gewinnung von trockenem Ammoniak behandelt man erhitztes, aufgewirbeltes Kalkstickstoffpulver nach dem Gegenstromprinzip mit überhitztem Wasserdampf in besonderer Vorrichtung. (D. R. P. 311 959.) Nach dem Zusatzpatent arbeitet man in der Weise, daß man überhitzten Wasserdampf von unten in einen mit Kalkstickstoff gefüllten, mit Rührvorrichtungen versehenen Etagenofen einleitet. (D. R. P. 321 204.)

Zur Herstellung von Ammoniak aus Cyan- und Cyanamidverbindungen erhitzt man diese zusammen mit Kalksalpeter in Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf und erhält so durch Verseifung des erhaltenen Rückstandes mit Salpetersäure nach dem Eindampfen ein hervorragendes Düngemittel, in dem der gesamte Kalksalpeter und der ganze Kalkgehalt wieder gewonnen werden, ebenso wie man auch den ganzen Stickstoffgehalt des Cyanamides als Ammoniak erhält. (D. R. P. 244 452.)

Zur Entfernung des in dem aus Calciumcyanamid gewonnenem Ammoniak stets enthaltenen Phosphorwasserstoffes erhitzt man das Ammoniakgas bei Gegenwart von auf Kohle niederschlagenem Silber als Katalysator mit Luftsauerstoff. (F. P. 498 114.)

Mechanische Verfahren bzw. Apparatkonstruktionen zur Zersetzung von Kalkstickstoff zwecks Gewinnung von Ammoniak sind in D. R. P. 299 621 und 303 842 beschrieben.

Bei der Verseifung des Kalkstickstoffes zur Gewinnung von völlig trockenem Ammoniak



unter dem Einflusse überhitzten Wasserdampfes arbeitet man z. B. in einem mit Rührwerk versehenen Etagenofen, wie er in D. R. P. 321 204 beschrieben ist. Vgl. auch das Hauptpatent D. R. P. 311 959.

Ein Verfahren zur Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus Kalkstickstoff beschreibt H. Sulzer in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 25, 1268. Man erhitzt eine Kalkstickstoff-Rohschmelze mit Kohle und Soda, enthaltend 100 Tl. N als Blausäure, berechnet mit der 50–60fachen Menge Wasser auf 190°, destilliert ab, schließt das Druckkesselventil wieder, erhitzt weiter 10 Minuten, destilliert wieder $\frac{1}{3}$ ab und wiederholt den Vorgang, bis das ganze Ammoniak abgeblasen ist. Aus dem eingetrockneten Alkaliformiatrückstand wird dann die freie Ameisensäure abgeschieden. Man erhält aus 100 Kalkstickstoff, 20 Holzkohle, 85 Soda und 160 Schwefelsäure, 94 Ammoniumsulfat und 65,5 kg Ameisensäure. Das erhaltene technische Formiat wird im Vakuum entwässert und mit Ersparnis der nach D. R. P. 169 730 verwendeten Ameisensäure direkt durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt. (D. R. P. 247 490.) – Vgl. [668].

Die Arbeit Sulzers enthält zahlreiche Einzelheiten und analytische Daten über die Umwandlungsprodukte des Kalkstickstoffes. Sie ist darum von besonderer Bedeutung, weil die Verwendung des Calciumcyanamides als Düngemittel immer mehr in den Hintergrund tritt. Dadurch verliert seine Gewinnung an Interesse, da der indirekte Weg zur Ammoniakherstellung aus Kalkstickstoff naturgemäß teurer ist als die direkte Ammoniaksynthese.

191. Allgemeines über Ammoniakgewinnung aus Leuchtgas.

Deutschl. Salmiakgeist, Ammoniakwasser $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 22 475; A.: 14 094 dz.

Eine zusammenfassende Arbeit über die Gewinnung von Ammoniak nach dem Stande der 90er Jahre von L. Mond findet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, 518. — S. a. [68], [185], [197].

Über die geschichtliche Entwicklung der direkten Verfahren zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium aus Gasen beim Durchleiten durch Schwefelsäure oder Umsetzung mit Schwefeldioxyd (Addle), ferner durch Waschen mit saurer Lauge im Kreislaufprozeß und Eindampfen der Lösung in Bleipfannen zur Bildung von festem Ammoniumsulfat (Mond), die Fortführung und Verbesserung der Methoden durch Brunck (Kopper, D. R. P. 181 846) und C. Otto & Co. siehe O. Ohnesorge, Stahl und Eisen 1910, 118.

Der Stickstoffgehalt der Steinkohle beträgt 1,75—2,0%; er steigt mit dem Alter der Kohle. Die höchsten Gehalte an Stickstoff besitzen die Backkohlen des Ruhrgebiets, Oberschlesiens und Englands. Unbekannt ist, in welcher Form der Stickstoff in der Steinkohle enthalten ist; seine Herkunft aus Pflanzenalbuminoiden ist nicht unwahrscheinlich. Bei der in Kokereien und Gasanstalten erfolgenden Vergasung der Kohle werden 11—17% des Stickstoffs unter Zusammentritt mit Wasserstoff als Ammoniak entbunden, 30—65% des Stickstoffs bleiben selbst bei lang andauerndem Erhitzen im Koks zurück, 16—55% gehen als Stickoxyde ab, 0,2—4% bleiben in Form von Pyrol-, Pyridin- und Chinolinverbindungen im Gasteer, und ein Teil entweicht als elementarer Stickstoff. (Eine Anlage zur Abdestillierung des Pyridins aus Ammonsulfatlösungen ist in A. P. 1 414 441 beschrieben.) Je nach der Natur der Kohlen und Art des Erhitzens werden etwa $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{5}$ des Gesamtstickstoffs als Ammoniak gewonnen; 100 kg Steinkohlen liefern durchschnittlich 1—1,2 kg Ammonsulfat = 0,25—0,3 kg Ammoniak. Zur Erhöhung dieser Ausbeuten kann während und nach der Entgasung Wasserdampf in die Retorten geblasen werden, wodurch einmal die Vergasungstemperatur erniedrigt und damit der bei 900—1300° schon stark einsetzende Zerfall des Ammoniaks in seine Elemente hintangehalten wird und zweitens durch Bildung von Wasserstoff aus dem Wasserdampf günstige Entstehungsbedingungen für Ammoniak geschaffen werden.

Die im Ofen entwickelten Gase passieren zur Abscheidung gröberer Verunreinigungen die Hydraulik und werden der Teereinigung zugeführt.

Dann folgt die Ammoniakgewinnung (nach dem älteren Verfahren) durch Niederschlagen mit feinversprühtem Wasser in Rieseltürmen oder Standardwäschern mit rotierendem Holzgitterwerk. Das Gas wird bis auf einen Gehalt von 5—10 g pro 100 cbm ausgewaschen. Die auf diesem Wege erhaltene wässrige Lösung ist das sog. Gaswasser. Dieses gelbliche, 1—3% Ammoniak enthaltende Gaswässer der Gasanstalten und Kokereien („Ammoniak-“, „Gaswasser“) enthält zahlreiche Ammoniaksalze: 90% dieser Ammonsalze sind leicht zersetzliche, durch einfaches Kochen austreibbare Verbindungen, wie $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)\text{CN}$, während der Rest, die schwer spaltbaren Ammonsalze der Schwefel-, Thioschwefel-, Rhodanwasserstoff- und Salzsäure durch Kalkmilchzusatz zersetzt werden. In Kolonnenapparaten, ähnlich denen der Spritdestillationen, wird dem nach unten fließenden Gaswasser durch entgegengeblasenen Dampf und nachfolgendes Kochen mit Kalkmilch das Ammoniak entzogen. Die Ammoniakdämpfe gehen in rohe Schwefelsäure von 42—45 Bé, während CO_2 , H_2S , HCN und andere Nebengase entweichen und weiterhin z. B. nach Claus auf Schwefel oder Cyanverbindungen verarbeitet werden. Das sich aus der Lösung ausscheidende Ammonsulfat enthält 24,5—25,2% NH_3 , im Handel meist nur 20—21% NH_3 .

Dieses ältere Verfahren bedingt erheblichen Wasserverbrauch, lästige Abwässer, ziemlich viel Dampf zur Destillation des Gaswassers und verbraucht große Kalkmengen. In neuerer Zeit gelang es nun, durch Waschen des im Gase enthaltenen Ammoniaks mit Schwefelsäure direkt festes Ammonsulfat herzustellen. Die Absorption des Kokereigas erfolgt bei 80° in Schwefelsäure von 60° Bé, nachdem vorher die Teernebel durch Teerbstrahlapparate herausgewaschen sind. Die Teerscheidung durch innige Berührung von Teer oder teerigem Gaswasser mit dem Gase ist besonders wichtig, da das auskrystallisierende Ammonsulfat durch Teerverunreinigungen klebrig und von unangenehmer Farbe würde. Das sich abscheidende Ammonsulfat wird periodisch aus der Mutterlauge maschinell entfernt, zentrifugiert und soll ohne vorherige Trocknung direkt lagerfähig sein. Andere Verfahren erreichen Teerabscheidung aus dem Gas durch Kühlung desselben auf 30—35°; dadurch scheidet sich der Teer und ein Teil des mit NH_3 beladenen Wassers ab. Oder die Gase werden in Kolonnenapparaten bei 80° mit warmem Teer berieselt.

Um sich vom Bezug der Schwefelsäure frei zu machen, richteten sich neueste Versuche auf die Dienstbarmachung des Schwefelgehalts der Steinkohle. Der als hauptsächlichstes Vergasungsprodukt des Schwefels sich bildende Schwefelwasserstoff muß in schweflige Säure übergeführt werden, mit Hilfe derer das Ammoniak gebunden werden soll. Hierher gehören das Feldsche Polythionatverfahren, wobei eine Lösung von Tetrathionat sowohl H_2S wie NH_3 unter Bildung von Thiosulfat, Schwefel und Ammonsulfat bindet; die Methode von Burkheiser, nach der das teerbefreite Gas über Raseneisenerz streicht, das Schwefelverbindungen zu SO_2 und SO_3 oxydiert, die sich mit NH_3 zu Sulfit oder Sulfat verbinden. Auf anderem Wege gelingt die Herstellung von Ammonsulfat aus Destillationsgasen durch Waschen mit Zink-, Mangan-, Nickel-, Kobaltsulfatlösung und Trennen der Metallsulfate vom Ammonsulfat durch Filtration; Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus dem Gaswasser, Verbrennen desselben zu SO_2 usw. S. z. B. das Verfahren zur Reinigung von rohem Leuchtgas durch Umsetzung seines Schwefelwasserstoffes mit saurer Ammonsulfitlösung und Gewinnung des Ammoniaks als Ammonsulfat neben Schwefel. (D. R. P. 290 509.) — S. die Abschnitte „Schwefel“ und „Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen“.

192. Ammoniakgewinnung im Generator- (Kokerei-) und Hochofenbetrieb.

Während bei den im vorstehenden Kapitel genannten Verfahren das Ammoniak durch äußere Erhitzung (durch trockene Destillation der Kohlen) gewonnen wird, erfolgt die Stickstoffabtrennung im Generator- und Hochofenprozeß durch direkte Vergasung.

Im gewöhnlichen Generatorgasbetrieb, der im wesentlichen CO , CO_2 und Wasserstoff mit wenig NH_3 erzeugt, liegt letzteres in zu verdünntem Zustande vor; aber bei Zufuhr von Wasserdampf ergeben sich Ausbeuten von 29—67% NH_3 des Gesamtstickstoffs der Kohle. Dieses von Mond ausgearbeitete Verfahren der Vergasung mit überschüssigem Wasserdampf eignet sich auch für minderwertige Brennstoffe, wie Kohleabfälle oder Torf. Nach Caro erhält man nach dem Mondgasverfahren aus 1 t Kohle 40—50 kg Ammonsulfat gegen 10—12 kg im Kokereibetrieb.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak bei dem Betrieb von Gasgeneratoren, bei dem die Schwelgase und die Klargase vor der Weiterverarbeitung auf Sulfat zur Erwärmung der ersteren durch die letzteren zusammengeführt werden, ist in D. R. P. 264 898 beschrieben.

Zur Erhöhung der Ammoniakausbeute bei Gaserzeugern mit Nebenproduktengewinnung verarbeitet man den Brennstoff im Gemenge mit gelöschtem Kalk unter Zufuhr reichlicher Wasserdampfmenge mit der Vergasungsluft. Das Calciumhydroxyd dürfte katalytisch wirken und die Verbindung des naszierenden Wasserstoffes mit dem Stickstoff des Brennmaterials herbeiführen. (D. R. P. 322 588.)

Die Bindung des Ammoniaks in Gasen läßt sich nach E. P. 162 314 durch eine Aluminiumsulfat enthaltende Trockenmasse bewirken, die man durch Erhitzen von Schiefer oder Ton mit Koks und Schwefel im Generator erhält.

Bei Anwendung eines großen Überschusses an Ätzkalk, der die restlose Vergasung des Kohlenstoffes und die Bildung großer Mengen Wasserstoff zur Folge hat, erhält man bei 1145° 40% des im Koks enthaltenen Stickstoffs als Ammoniak. Setzt man Nickel als Katalysator zu, so erreicht die Ammoniakausbeute ihr Maximum schon bei 630° , worauf sie abfällt, da bei höherer Temperatur das gebildete Ammoniak unter dem Einfluß des Nickels wieder zersetzt wird. (K. Glaser, Feuerungstechn. 1917, 3.)

Ein Verfahren zur Erhöhung der Ammoniakausbeute beim Vertrieb von Gaserzeugern ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu vergasende Kohle mit Metallsalzen oder deren Lösungen versetzt wird, die dann beim folgenden Erhitzen stärkere Bindung des atmosphärischen Stickstoffes bewirken. Beim folgenden Eindringen von Wasserdampf werden die Metall-Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen verseift, worauf das gebildete Ammoniak abgeleitet und wie üblich gewonnen wird. (D. R. P. 312 426.)

Über das indirekte und direkte Verfahren der Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus Koksofengasen und die zugehörigen Apparate berichtet W. Meyn in Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 59, 15.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Generatorgasen bewirkt man die Reaktion zwischen den Bestandteilen (Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasser) unter voller Ausnützung der Wärme und gleichzeitiger Gewinnung von Kohlensäure dadurch, daß die Zufuhr des Wassers erst dann erfolgt, wenn das Kohlenoxydstickstoffgemisch seinen Generatorraum verlassen hat. (D. R. P. 281 317.)

Zur Bildung von Ammoniak und anderen flüchtigen Stickstoffverbindungen zersetzt man in einem Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff ersteres durch einen erhitzten Katalysator, bläst die Stickstoffverbindungen mit Wasserdampf ab und absorbiert sie durch Einleiten des Dampfstromes in Schwefelsäure. (A. P. 1 408 754.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus glühendem Koks in den man überhitzten Wasserdampf einleitet, so daß der Wasserstoff im Entstehungszustande auf den Koks einwirkt und sich daher mit dem stets frisch herangeführten Koksstickstoff verbinden kann, ist in D. R. P. 301 979 beschrieben.

Zur Bindung des Kokereiammoniaks leitet man den Gasstrom durch eine 85° warme, gesättigte, wässrige Natriumbisulfatlösung, die man während des Durchleitens des Ammoniak-

Luftstromes durch Zusatz von weiterem Bisulfat als konzentrierte Lösung ständig auf Konzentration erhält, bis 12,4% Ammoniak, entsprechend dem Doppelsalz Natrium-Ammoniumsulfat, aufgenommen sind. Man saugt das Salz zur Vermeidung der Bildung an verkitend wirkendem Glaubersalz noch in der Hitze möglichst schnell ab, bzw. kristallisiert es um. (F. Fischer und H. Niggemann in *Zentralbl.* 1919, II, 559.) Das Verfahren ist in F. P. 497 465 beschrieben. Durch Erhitzen des Doppelsalzes auf 350–600° kann man auch direkt konzentriertes Ammoniak gewinnen.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus entstäubten Kohlendestillations- und Generatorgasen unter Zuführung von schwefliger Säure und Oxydation ist gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung des Gases mit der 60–80° warmen schwefligen Säure mit Ozon behandelt wird, worauf man die Dämpfe kondensiert, vom abgeschiedenen Schwefel filtriert und die Ammoniumsulfatlauge eindampft. (D. R. P. 314 598.)

Die Ammoniakgewinnung aus Hochofengasen, die prozentual sehr wenig Ammoniak enthalten, während die Hauptmenge des Kohlenstickstoffs bei der Verbrennung in elementarer Form entweicht, findet nur in Schottland statt. Dort werden die Hochofen mit einer nicht backenden Kohle geheizt, die im Hochofenprozeß verkockt beträchtliche Mengen Ammoniak, und zwar pro t 10 kg Ammonsulfat liefert. Die Jahresproduktion betrug 1912 22 000 t $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Über Gewinnung von Ammoniak aus Hochofengasen siehe die E. P. 1877 u. 2709 von 1882 und 4758 u. 5523 von 1881, ferner E. P. 152 975 [178]. — Vgl. auch [203, 204].

193. Ammoniakabscheidung aus Gas, Teer, Gaswasser.

Ältere Verfahren der Ammoniak- bzw. Ammonsulfatgewinnung aus Gasreinigungsmasse bzw. Gaswasser sind z. B. in D. R. P. 15 206 und E. P. 1310/1880 beschrieben.

Über ein Verfahren zur Verarbeitung des Gaswassers nach einer Methode, die auch für kleine Gaswerke wirtschaftlich ist, siehe D. R. P. 324 582.

Über das Arbeitsprinzip einer Ammoniumsulfatanlage siehe *Journ. of Gaslight*, 119, 449.

Das halbdirekte Verfahren zur Aufarbeitung des Rohleuchtgases bzw. -teeres auf Ammoniumsulfat hat den Vorteil, daß das Auswaschen des Ammoniaks mit Wasser wegfällt, die vom Teer befreiten Gase direkt in Schwefelsäure geleitet und hier vom Ammoniak befreit werden können. Bei dem direkten Verfahren entfernt man den Teer bis auf geringe Mengen schon aus den heißen Rohgasen und leitet diese dann in Schwefelsäure. Eine Besprechung dieser Methoden und die Schilderung ihrer Entwicklung von C. Heck findet sich in *Stahl u. Eisen* 83, 777 u. 817.

Ein Ammoniakgewinnungsverfahren aus Leuchtgas, das, durch feuchten Torf strömend, an diesen Ammoniak und seine Salze zugleich mit dem Schwefelwasserstoff abgibt, ist in D. R. P. 70 791 beschrieben.

Um aus Gaswasser rhodanfreie Ammoniaksalze zu gewinnen, fällt man es mit der aus Eisen und Schwefel- oder Salzsäure erhaltenen Lösung, neutralisiert das Filtrat und führt es in die Gaswaschapparate zurück, bis bei Wiederholung des Vorganges ein Wasser mit 8–10% Ammoniak erhalten wird, das man mit Chlor oder Chlorkalk behandelt, neutralisiert und eindampft. (D. R. P. 73 560.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser zersetzt man dieses mit Kalk und gespanntem Dampf und treibt das erhaltene Gemenge von Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nach Kondensation des Wasserdampfes durch Kalkmilchwäscher, in denen neben der Kohlensäure ein Teil des Schwefels aufgenommen wird, der sich jedoch im weiteren Verlauf bei höheren Temperaturen wieder verflüchtigt. Das von der Kohlensäure befreite Gasgemisch wird dann gekühlt und zur völligen Abgabe des Schwefels durch kalte Kalkmilch geleitet. (D. R. P. 95 421.)

Ein Verfahren zum Auswaschen von Ammoniak aus Kohlendestillationsgasen durch Säuren, bei dem man die Abscheidung von Wasser oder Teerprodukten während der Waschung vermeidet und erst nachträglich das Gasgemisch fraktioniert abkühlt, um die in ihm enthaltenen Teerprodukte in verschiedene Fraktionen zu trennen, ist in D. R. P. 214 070 beschrieben.

Zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Leuchtgas treibt man den Schwefelwasserstoff aus dem Gaswasser ab und setzt ihn nach seiner Überführung in schweflige Säure dem Gase zum Zwecke der Ersparung von Schwefelsäure wieder zu. (D. R. P. 235 157.)

Zur Ausscheidung und trockenen Gewinnung von Ammonsulfat aus Gasen verwendet man als Absorptionsmittel ein Gemenge von Braunkohlenstaub und der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure. Dieses Gemisch ist noch pulvrig und bewirkt, da es viel Schwefelsäure in hochkonzentrierter Form enthält, die völlige Abscheidung und Aufnahme des Ammoniaks. Die geringe Braunsteinmenge wird durch die Reaktionswärme völlig oxydiert, und man gewinnt ein völlig reines, von fremden Bestandteilen freies Salz. (D. R. P. 244 924.)

Zur Gewinnung des in den Gas- und Waschwässern der Gasanstalten und Kokereien enthaltenen Ammoniaks behandelt man die Wässer mit in die Abtreibkolonne eingebrachten Schlacken oder Koksgrus oder Asche. (D. R. P. 291 088.)

Zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gips und Gaswasser treibt man das bei der Reaktion nicht umgesetzte Ammoniak des Gaswassers aus der entstehenden Sulfatlauge aus und führt es zwecks Aufnahme weiterer Kohlensäure in den Gasstrom der Destillationsanlage zurück. Man vermeidet so Ammoniakverluste infolge ungenügender Gipszufuhr. (D. R. P. 299 622.)

Zur direkten Gewinnung des Ammoniaks aus Destillationsgasen in Form von teerfreiem Sulfat scheidet man den Teer vor dem Säurebad des Gases durch Einleiten hochgespannter

Elektrizität in das Gas aus und spart so die Kosten für Kraft, Dampf und Kalk bei der Verarbeitung des Kondenswassers. (D. R. P. 245 235.)

Die Konstruktion eines Sättigungsgefäßes zur Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Destillations- bzw. Generatorgasen sowie aus ammoniakhaltigen Dämpfen ist in D. R. P. 288 497, jene eines Tauch-Saugfilters zur Gewinnung des Ammoniumsulfates aus ammoniumsulfathaltigem Calciumcarbonatschlamm in D. R. P. 281 174 beschrieben.

Zur Beseitigung der Abwässer bei der Gewinnung von Ammoniak aus Leuchtgas konzentriert man die ammoniakhaltigen Kondensate nach Entfernung des flüchtigen Ammoniaks in einem Turm mit Luftdurchzug und entnimmt diesem Turm einen Teil des konzentrierten Kondensates als Fertigfabrikat, während das übrige zum Kühlen der Rohgase verwendet wird. Man spart so den Kalk für die Abspaltung des gebundenen Ammoniaks und fremdes Kühlwasser. (D. R. P. 307 652.)

Ein Verfahren zur Gewinnung von zur Reinigung von Leucht- und Koksogas geeignetem reinem Ammoniak aus Ammoniakwasser durch Einleiten von Dampf ist durch besondere Druckregulierung in der Destilliervorrichtung gekennzeichnet, wodurch die sauren Gase in anderer Höhe aus dem Apparat entfernt werden als das Ammoniak. (D. R. P. 321 660.)

Über ein Verfahren zur Reinigung roher Ammoniakflüssigkeit durch Benzol siehe E. P. 168 162.

194. Literatur und Allgemeines über die Verfahren von Feld und Burkheiser.

Über die Entfernung des Schwefels aus dem Leuchtgas durch Kalk, nach dem Thionat- und Polythionatverfahren von W. Feld und nach dem Burkheiser-Verfahren, zwei Methoden, die zugleich das Ammoniak mitgewinnen, ferner die trockene Reinigung von Schwefelwasserstoff und Cyan durch Eisenoxydhydrat, siehe O. Pfeiffer in Wasser u. Gas 6, 200. — Vgl. [68 ff.]

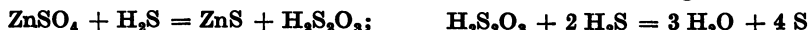
Eine zusammenfassende Arbeit von A. Sander über die Bedeutung des Feldschen Polythionatverfahrens für unsere Schwefelwirtschaft und über seine wissenschaftlichen Grundlagen findet sich in J. f. Gasbel. 62, 65.

Nähere Angaben über dieses Verfahren der Bindung von Ammoniak allein oder zusammen mit Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsulfat und freiem Schwefel macht W. Feld selbst in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 705.

Siehe auch die Angaben von F. Raschig über das Walther Feldverfahren in Zeitschr. f. angew. Chem. 1920, I, 260.

Die nähere Beschreibung des Burkheiserschen Verfahrens zur Gasreinigung und Nutzbarmachung des Schwefels findet sich in Chem.-Ztg. 34, 986.

Das Feldsche Verfahren bezweckt die Entfernung und Nutzbarmachung des Schwefels und Ammoniaks aus dem Leuchtgase. Man arbeitet z. B. in der Weise, daß man das Gas durch eine Lösung von Zinkthiosulfat leitet, das im Betriebe selbst durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Zinkoxydbrei dargestellt wird. Entsprechend den Gleichungen

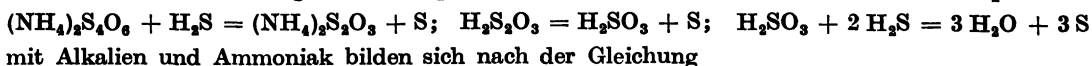


geht das Zinksulfid als Thiosulfat in Lösung, der Schwefel bleibt in Suspension und wird, wenn bis zu 15% angereichert, filtriert, um zu Schwefeldioxyd verbrannt zu werden und dann wieder zur Herstellung des Zinkthiosulfates zu dienen. (D. Stavorinus, J. f. Gasbel. 1900, 705.)

Das Feldsche Polythionat-Verfahren beruht auf folgenden Grundlagen: Eine Lösung von Ammoniumtetrathionat reagiert mit dem Ammoniak und Schwefelwasserstoff des Rohgases nach der Gleichung



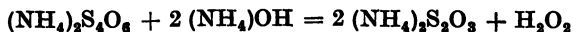
unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Ammoniumthiosulfat. Mit Schwefelwasserstoff allein entstehen die gleichen Endprodukte mit Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt:



mit Alkalien und Ammoniak bilden sich nach der Gleichung



Thiosulfat neben Trithionat, wobei Wasserstoffsuperoxyd, das nach der Gleichung



als Zwischenprodukt entsteht, nachgewiesen wurde. Bei der technischen Durchführung behandelt man die erhaltene Thiosulfatlösung mit schwefliger Säure und bildet so Tetrathionat, das in den Kreislauf zurückgeht und, wenn die Laugen genügend angereichert sind, durch Kochen in Ammoniumsulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd zerfällt, von denen letztere beide in den Betrieb zurückgehen, während die Sulfatlauge eingedampft wird. Es wurde berechnet, daß bei allgemeiner Einführung des Verfahrens in Deutschland jährlich 130 000 t Schwefel erzeugt und rund 500 000 t 60grad. Schwefelsäure frei würden, die von der Ammoniumsulfatindustrie jährlich für ihre Zwecke verbraucht wird. (A. Sander, Chem.-Ztg. 1917, 657.)

Die Vorzüge des **Feldschen** Verfahrens zur Gewinnung von Ammoniumsulfat mit Hilfe des in den Kokereigasen enthaltenen Schwefels sind nach **J. Reichel** folgende: Man vermag aus schwefelreichen Kohlen ohne Zufuhr von Schwefelsäure bis zu 80% Ammoniumsulfat zu erhalten. Die Schwefeldioxydbildung wird verringert, weil das unter den Öfen zur Verbrennung gelangende Gas ärmer an Schwefelwasserstoff ist. Bei Durchführung dieses Polythionatverfahrens werden 38% von dem gesamten Schwefelwasserstoff des Gases ausgewaschen, wodurch sich die Ammoniakausbeute von 1,75 auf 2,30, die Cyanausbeute von 0,44 auf 0,90 kg pro t vergaster Kohle erhöht und bei einer jährlichen Vergasung von 62 000 t Kohlen 40 000 M. (Goldwährung) Mehrgewinn erzielt werden. (Stahl u. Eisen 33, 982 u. 1028.)

Das Prinzip des **Burkheiser**-Verfahrens zur Leuchtgasreinigung beruht auf der Absorption des Schwefelwasserstoffes durch ein besonders präpariertes Raseneisenerz, Oxydation des entstandenen Schwefeleisens bei höherer Temperatur zu Ferrihydroxyd und Schwefeldioxyd. Letzteres vereinigt sich mit dem Ammoniak des Gases in wässriger Lösung zu einem Gemisch von Ammoniumsulfid und -sulfat, d. i. das sog. **Burkheiser**sche Salz des Handels, das aus der gesättigten Lösung ausfällt.

Die Vorteile des **Burkheiser**schen Verfahrens zur Gewinnung von Ammoniumsulfat mit Hilfe des in den Kokereigasen enthaltenen Schwefels sind nach **J. Reichel** folgende: Die Ammoniaksalzgewinnung läßt sich bei schwefelreichen Kohlen ohne Zufuhr von Schwefelsäure, allein durch die Umwandlung des im Gase enthaltenen Schwefelwasserstoffes durchführen. Der Cyanstickstoff gibt direkt wertvollen Ammoniakstickstoff, wodurch eine Erhöhung der Ammoniakausbeute erzielt wird. Die Bildung von Schwefeldioxyd fällt weg, weil die unter den Öfen verbrennenden Kokereigase, die auch zu Leuchtzwecken verwendbar sind, keinen Schwefelwasserstoff enthalten, wodurch die Lebensdauer der Apparate erhöht wird. (Stahl u. Eisen 33, 982 u. 1028.)

195. Einige Einzelverfahren von Feld und Burkheiser.

Zum Ausfällen von Ammoniak aus Destillationsgasen, die bei geringem Gehalt von Kohlen-säure mit ihr angereichert werden, entzieht man ihnen zuerst den Schwefelwasserstoff und leitet die Gase dann in einen Waschturm, der mit einer starken Lösung von Alkali-, Erdalkali-, Magnesia-, Mangan- oder Zinkferrocyanid berieselt wird, so daß sich schwer- oder unlösliche Ammoniumdoppelsalze bilden. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens wäscht man das Gas mit einer alkalischsalzfreien Waschlösung bei einer Temperatur, bei der die Gase kein Wasser auszuscheiden vermögen, bzw. setzt der Waschlösung außer jenen Salzen noch ein Salz zu, das die Löslichkeit des Doppelsalzes verringert. Man kann unter Beobachtung der in der umfassenden Patentschrift hervorgehobenen Einzelheiten Ammoniak und Cyan gemeinsam bzw. aus cyanfreien Gasen das Ammoniak allein in einer einzigen Operation auswaschen und in unlösliche Form bringen. (D. R. P. 214 662.)

Zum Auswaschen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure aus Gasen und Dämpfen bringt man beide Gasarten gleichzeitig oder nacheinander auf feuchte suspendierte oder gelöste Sulfite, Thiosulfate oder Polythionate solcher Metalle zur Einwirkung, deren Sulfide wie jene des Zinks, Mangans und Eisens einerseits unlöslich sind, und andererseits durch schweflige Säure allein oder in Gegenwart von Schwefel, Sauerstoff, basischen, neutralen oder sauren Verbindungen zersetzt werden. Nach einer Ausführungsform zersetzt man die Metallverbindungen vor, während oder nach der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes zur Zersetzung gebildeter Metallsulfite mit Ammoniak, bzw. behandelt die Metallverbindungen in dem Fall, als jene Gase auch Ammoniak enthalten, während oder nach der Behandlung mit den Gasen mit Luft, um die Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure zu oxydieren und so Ammoniumsulfat zu gewinnen. Zweckmäßig arbeitet man während oder nach der Wechselwirkung zwischen den Gasen und den Metallverbindungen in der Wärme. (D. R. P. 237 607.)

Zur Gewinnung von Schwefel und Sulfaten aus Polythionatlösungen behandelt man sie abwechselnd mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff oder beiden Gasen und soviel schwefliger Säure, daß das vorhandene Thiosulfat nur unvollständig zu Polythionat oxydiert wird und stets noch zum Teil in unveränderter Form vorhanden bleibt. Dabei soll nicht mehr als 1 Mol. Polythionat auf 2 Mol. Thiosulfat entstehen. 11 weitere Ausführungsformen in der Schrift. (D. R. P. 272 475.)

Zur Bindung von Ammoniak aus Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten bringt man diese mit gelöster oder gasförmiger schwefliger Säure bei Gegenwart von so viel freiem Schwefel in Berührung, daß das Ammoniak in Form von Thiosulfat, Polythionat und Sulfat oder Gemischen dieser Salze gebunden wird. Auf diesem Wege wird das Ammoniak bei mittelbarer Bindung durch schweflige Säure ohne Verwendung von Schwefelsäure und ohne Verlust von Ammoniak über Thiosulfat und Polythionat in Sulfat übergeführt, der gebildete Schwefel vor der Salzbildung vom Sulfat getrennt und die unmittelbare Bildung von Ammoniumsulfat vermieden. (D. R. P. Anm. F. 31 742, Kl. 26 d.)

Nach einem weiteren Patent der **Feldschen** Verfahren vollzieht man die Gaswaschung mit nicht regenerierter, mit nur wenig regenerierter Lauge aufgefrischter, höchstens 20° warmer Thionatlauge. Das Gas enthält dann noch alles Ammoniak, das man wie üblich durch Schwefelsäureabsorption entfernen kann, ist jedoch völlig schwefelwasserstofffrei. (D. R. P. 325 652.)

Zur Darstellung von schwefligsaurem bzw. schwefelsaurem Ammoniak bei der Gasbereitung leitet man das entteerte Gas über eine auf die Temperatur, bei der der Schwefel sich jeweilig oxydiert, erhitzte, sauerstoffübertragende Substanz, z. B. Raseneisenerz, und regeneriert den Sauerstoffträger absatzweise oder stetig, indem den Gasen entsprechende Luftmengen zugesetzt werden. (D. R. P. 212 209.) Nach dem Zusatzpatent nimmt man das aus dem bei der Abkühlung des Gases ausgeschiedenen und evtl. unter Zusatz von Kalk in üblicher Weise erhitzten Ammoniakwasser gewonnene Ammoniak durch einen hochehitzten Luft- oder Gasstrom auf und führt ihn dann dem Schwefelwasserstoff enthaltenden Gas wieder zu. (D. R. P. 215 907.) Nach dem weiteren Zusatz wird hinter dem die Masse enthaltenden Reiniger ein hochehitzter Kontaktraum angeordnet, durch den die überschüssig angewendete Wiederauffrischungsluft strömt, nachdem sie die Schwefelverbindungen des Reinigers zu Schwefeldioxyd oxydiert hat, und bewirkt die Umwandlung des letzteren in Schwefeltrioxyd durch die im Raum vorhandenen Kontaktmassen (Platinasbest oder Eisenoxyd). (D. R. P. 223 713.) Schließlich bringt man das Gas und die zur Wiederauffrischung dienende Luft im Wechsel nach Verlassen des Kontaktraumes mit einer Waschlüssigkeit in Berührung, die die Umsetzung des an sie abgegebenen, noch ungebundenen Ammoniaks mit der ihr gleichfalls übertragenen noch freien Säure vermittelt, ohne daß Gas und Luft selbst miteinander in Berührung kommen. Weitere Ausführungsformen in der Schrift. (D. R. P. 217 315.)

Zur Gewinnung von Ammoniumsulfid oder -sulfat aus Ammoniak und schweflige Säure enthaltenden Gasen bringt man die SO_2 -haltigen Verbrennungsgase mit den ammoniakhaltigen Destillationsgasen in derselben Waschflüssigkeit in Berührung, erspart also die Mischung der Träger dieser Stoffe und bewirkt, daß die stetig von neuem neutral bzw. alkalisch werdende Flüssigkeit auch sehr verdünnte Gase in Reaktion zu bringen vermag. (D. R. P. 236 757.)

Zur Herstellung von schwefelsaurem Ammon bringt man Kohlensäure auf ein Gemisch von Gaswasser und Gips unter Druck zur Einwirkung und erzielt so glatte und schnelle Umsetzung. Der durch Erhitzen der filtrierten Lösung angetriebene Schwefelwasserstoff wird über Raseneisenerz geleitet. (D. R. P. 299 752.)

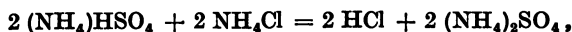
196. Ammoniakgewinnung aus Ammoniumsalzen.

Zur Gewinnung von Ammoniak neben Salzsäure und Chlor verflüchtigt man Salmiak bei mindestens 350° unter Mitwirkung eines metallischen oder oxydischen Katalysators in solcher Menge, daß das entbundene Chlor von dem Metall vollständig gebunden wird, während man das entweichende Ammoniak auffängt. Erhitzt man dann nach Verdrängung der letzten Ammoniakreste durch ein viertes Gas das Chlorid im selben Apparat auf $5\text{--}600^\circ$ unter Luftzufuhr, so wird Chlor frei, das beliebig verwertet werden kann. Zugleich bildet sich das Metalloxyd zurück, und der Prozeß kann wieder beginnen. (D. R. P. 40 685.)

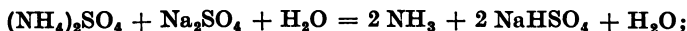
Auch durch Überleiten von Salmiakdämpfen über neutrale Metallsilikate, -borate oder -phosphate kann man Ammoniak entbinden. Zugleich entsteht das betreffende saure Metallsalz, das im Sauerstoffstrom Chlor abspaltet, während das neutrale Salz sich rückbildet. (D. R. P. 40 686.)

Bei der Gewinnung von Ammoniak, Salzsäure und Chlor aus Salmiak kann man die Verflüchtigung des letzteren durch Zusatz von Zinkchlorid, Druckverminderung oder Einleiten von Wasserdampf oder Kohlensäure wesentlich befördern. Wenn dann unter dem Einfluß der Metalloxyde das gesamte Ammoniak entwichen ist, werden die gebildeten Chloride und Oxychloride zur Entfernung der Salzsäure im Vakuum erhitzt, worauf man durch Einleiten von Luft oder Dampf das Chlor zur Abspaltung bringt. Über die Apparatur siehe außer D. R. P. 47 514 auch 45 740.

Zur Herstellung von Ammoniak und Salzsäure erhitzt man Salmiak mit Bisulfat



entwickelt dann aus dem Gemenge der beiden Sulfate durch Erhitzen im Wasserdampfstrom Ammoniakgas und erhält saures Sulfat



das wieder zur Zerlegung von Ammoniak dienen kann. (D. R. P. 49 503.)

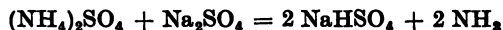
Auch durch Erhitzen von Salmiak mit Manganoxydoxydul auf etwa 350° kann man das Ammoniak austreiben und dann durch Überleiten trockener, heißer Luft über den auf 400° erhitzten Rückstand ein Gas erzeugen, das 9—12% Chlor enthalten soll. Der verbleibende Rückstand wird, wenn er ausgenutzt ist, nachdem man ihn durch Waschen von seinem Kochsalzgehalt befreit hat, mit Salmiak gemischt dem Betriebe wieder zugeführt. (E. P. 14 001/1887.)

Siehe auch das Ammoniak-, Chlor- und Salzsäuregewinnungsverfahren aus Chlorammonium nach D. R. P. 73 716.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Salmiak und Magnesia leitet man durch die dauernd mit den Reagenzien beschickte und dauernd entleerte Reaktionskammer, ihrer Wegrichtung entgegen, unter geringer Saugwirkung ein inertes Gas, das vorher mäßig erwärmt wird. (D. R. P. 115 249.)

Zur Herstellung von Ammoniak und Chlor oder Chlorwasserstoffsäure aus Salmiak erhitzt man das Ammoniumchlorid mit Cer-, Thor-, Didym-, Lanthan- oder Yttriumoxyden oder -oxychloriden zuerst auf niedrige Temperatur zur Austreibung des Ammoniaks und dann in einer oxydierenden Atmosphäre oder mit Wasserdampf auf höhere Temperaturen, wodurch Chlor bzw. Salzsäure abgespalten wird. (D. R. P. 202 350.)

Das Verfahren des D. R. P. 30 198 zur Gewinnung von Ammoniak aus Ammoniumsulfat unter gleichzeitiger Verwertung der Schwefelsäure beruht auf der Umsetzung des krystallisierten Doppelsalzes jener Verbindung mit Natriumsulfat bei 350—370° im Sinne der Gleichung



bei Gegenwart von Wasserdampf.

Zur Gewinnung von reinem Ammoniak bringt man unreine Ammoniakgase und saures Ammoniumsulfat zur Wechselwirkung und erhitzt das erhaltene unreine Ammoniumsulfat zunächst zweckmäßig unter Lufteinleiten so hoch, daß die in ihm enthaltenen organischen Stickstoffverbindungen Sulfat ergeben und die Kohlenstoffverbindungen sich verflüchtigen, worauf man das Produkt durch Erhitzen auf 3—400° in saures Ammoniumsulfat, Pyrosulfat und reines Ammoniak überführt, von denen die ersteren beiden wieder der Einwirkung unreinen Ammoniakgases ausgesetzt werden. Das anfänglich angewendete saure Ammonsulfat kann auch durch Alkalisulfat ersetzt werden, jedenfalls spart man bei diesem Verfahren, das auch zur Reinigung von käuflichem Ammoniumsulfat oder dessen Doppelsalzen mit Kalium- und Natriumsulfat dienen kann, den größten Teil des bisher verwendeten Kalkes, da von ihm nur die zur Zersetzung der flüchtigen Ammoniumverbindungen nötigen Mengen gebraucht werden. (D. R. P. 222 918.)

Bei der Gewinnung von Ammoniak aus Ammoniumsulfat kann man bei Temperaturen von wenig über 100° als Nebenprodukt Schwermetallsalze gewinnen, wenn man über das erhitzte Gemisch des Sulfates mit dem Metallsalz einen Luftstrom überleitet. Aus Eisenoxyd-, -hydroxyd oder -carbonat erhält man so als Nebenprodukt Eisensulfat. (D. R. P. 308 396.)

Über Herstellung von Ammoniak aus Natronsalpeter und Kohlenwasserstoffen siehe D. R. P. 75 610.

Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen, z. B. Nitrat- und Nitritlösungen, zur Darstellung von Ammoniak und Natronlauge genügen schon geringe Mengen Wasserglas als Zusatz, um den Angriff auf die Eisenelektroden und dadurch erhebliche Stickstoffverluste zu vermeiden und die Stromausbeute zu erhöhen. (D. R. P. 321 771.)

197. Ammoniumsalze: Ammoniumsulfat und -bisulfat.

Deutschl. Ammonsulfat $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 225 285; A.: 747 233 dz.

Die neuzeitliche Entwicklung der Ammoniumsulfatgewinnung schildert W. Bertelsmann in Chem. Ind. ¶89, 88. — S. a. die Ammoniakgewinnungsverfahren der vorstehenden Kapitel.

Ammonsulfat ist neben Soda und Schwefelsäure ein Haupterzeugnis der chemischen Industrie. Nach Habers Schätzung stammten 1913 von der 1 500 000 t betragenden Weltproduktion an Ammonsulfat:

aus Kokereien und Gasanstalten	1 290 000 t = rund	83%
„ Kalkstickstoff, Schlempe	20 000 t = „	1%
„ synthetischem NH_3	30 000 t = „	2%
„ Schieferschwelereien	100 000 t = „	7%

Das Verhältnis über den durchschnittlichen Erlös der Gasanstalten und Kokereien aus ihren verschiedenen Produkten in Prozent des Gesamterlöses ist:

Gas	75%	—
Koks	20%	72%
Teer	2%	5%
NH_3	3%	15%
Cyan	0,3%	—
Benzol	—	8%

Bei der Herstellung von Ammoniumsulfat setzt man dem Ammoniakbildungsbad 80% der erforderlichen Säure in konzentriertem Zustande kontinuierlich zu, verdünnt die restlichen 20% im Verhältnis 2 : 2,4 mit Wasser und führt diese verdünnte Säure in den zur Waschung des Abdampfes dienenden bleiernen Absorptionsapparat, um die abgehenden Dämpfe vollständig auszunützen. Man schont so den Apparat, da diese dünne Säure Blei bei der zur Verwendung gelangenden Höchsttemperatur von 109° nicht angreift. (D. R. P. 203 809.)

Zur unmittelbaren Herstellung von 70proz. Ammoniumsulfatlösungen, deren Salz in völliger Reinheit abgeschieden werden kann, setzt man eine konzentrierte oder gesättigte Ammoniumcarbonatlösung mit Gips um. Der Gips braucht nicht feingemahlen zu sein, da die Reaktion sich durch Versetzen des Gips-Ammoniumcarbonatgemenges mit der zur Lösung des gebildeten Ammoniumsulfates auch nicht ausreichenden Wassermenge dennoch, wenn auch langsamer mit haselnußgroßen Stücken des Materiales vollzieht. (D. R. P. 253 553.) Nach dem Zusatzpatent leitet man in eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung Ammoniakgas und Kohlensäure in äquimolekularen Mengen ein, worauf man das gebildete Ammoniumcarbonat mit Calciumsulfat umsetzt und durch Erhitzen auf höhere Temperatur das entstandene Ammoniumsulfat in Lösung bringt und vom Kalk trennt. Man erhält so aus dem Reaktionsgemisch ohne Konzentrierung direkt reines Salz. (D. R. P. 270 532.)

Verfahren und Vorrichtung zur Umsetzung von Ammoniumcarbonat und Gips zu Ammoniumsulfat durch Behandlung des Gipses mit Ammoniak und Kohlensäure enthaltenden Destillationsgasen sind in D. R. P. 299 621 und 333 117 beschrieben.

Zur Herstellung von Ammoniumsulfat setzt man Calciumsulfat mit Ammoniumcarbonat um. Unreiner Gips wird vorher gebrannt, wodurch bei der folgenden Abtrennung des Kalkschlammes von der Sulfatlösung die Filterzeit wesentlich verkürzt wird. (D. R. P. 300 724.)

Nach dem Verfahren des D. R. P. 304 344 erhält man aus CO_2 und NH_3 oder Ammoncarbonat mit Gips oder SrSO_4 Ammonsulfat und Alkalisulfat in der Weise, daß man den aus der Reaktionsflüssigkeit abgeschiedenen Kalk oder Strontian mit sauerem schwefelsaurem Alkali nach folgender Gleichung zerlegt:



Die so regenerierte Kohlensäure sowie $\text{Ca}(\text{Sr})\text{SO}_4$ sind für die nächste Charge bestimmt, während man die eisen- und ammoniumsulfathaltige Natriumsulfatlauge mit Alkali in der Wärme vom Eisen und Ammoniak befreit, filtriert und durch Eindampfen auf reines wasserfreies Na_2SO_4 verarbeitet, das entweichende Ammoniak wird aufgefangen. Dieser Prozeß geht ohne äußere Wärmezufuhr und bei gewöhnlichem Druck vonstatten und ermöglicht die kreisläufige Wiederverwendung des $\text{Ca}(\text{Sr})$ -Ions und der freiwerdenden CO_2 .

Nach D. R. P. 336 767 leitet man in einen anfangs gekühlten, später auf 50° Wärme gehaltenen dünnen wässrigen Gipsbrei 2–3% Ammoniak ein und führt dann bei einer Temperatur von 60° solange Umsetzung erfolgt, Kohlensäure zu, so daß in der schließlich noch 0,3–0,5% Ammoniak enthaltenden Lösung Ammonsulfat entsteht. Die Kohlensäure und Ammoniak enthaltenden Abgase des Kessels werden in einem ebenso beschickten zweiten Kessel, dessen Inhalt höchstens 45° warm ist, geführt, der dann bei der nächsten Operation die Stelle des ersten Kessels vertritt.

Zur Herstellung von Ammoniumsulfat behandelt man Magnesiumsulfat mit überschüssigem Ammoniak und trennt das löslichere Ammoniumsulfat von dem entstandenen Ammoniummagnesiumsulfat durch Krystallisation. Letzteres kann durch abermalige Einwirkung von Ammoniak in Ammoniumsulfat und Magnesiumhydrat zerlegt werden. Die Umsetzungen mit Ammoniak werden zweckmäßig unter Druck vorgenommen. (D. R. P. 292 218.)

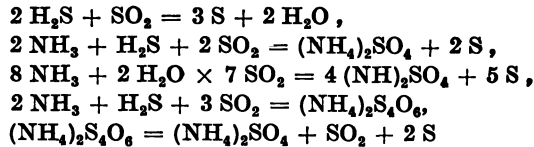
Zur Verwertung von Natriumbisulfat behandelt man es mit Gaswasser oder anderen ammoniakhaltigen Stoffen oder Dämpfen und erhält so schwefelsaures Natronammoniak, das durch fraktionierte Krystallisation in schwefelsaures Natron und Ammonsulfat zerlegt werden kann. (D. R. P. 82 443.)

Zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Leuchtgas stumpft man eine gesättigte, heiße Bisulfatlösung unter Aufrechterhaltung der Sättigung bis zu dem Grade, daß sich nur Glaubersalz ausscheidet, mit dem ammoniakhaltigen Gase ab und bringt die Lösung nach Abtrennung des Natriumsulfates zur Krystallisation. Man erhält so 18–20proz. krystallwasserarmes Ammoniumsulfat mit Ersparnis der Schwefelsäure und unter geringem Wärmehaufwand. (D. R. P. 298 042.)

Nach D. R. P. 299 131 erhitzt man ein wässriges Gemenge von Kalkstickstoff und Natriumbisulfat, filtriert, dampft die gewonnene Natriumsulfat-Ammoniumsulfatlauge bis zur praktisch völligen Ausscheidung von wasserfreiem Natriumsulfat, dessen Gewinnung die Fabrikationskosten decken soll, ein, und verarbeitet die vom Glaubersalz filtrierte Ammonsulfatlösung wie üblich. — Vgl. [190].

Zur Gewinnung von Natriumcarbonat und Ammoniumsulfat behandelt man die mit Ammoniak gesättigte wässrige Lösung von Bisulfat unter geringem Überdruck mit Kohlensäure und erhält so Ammoniumbicarbonat, das sich mit Teilen des Natriumsulfates zu Ammoniumsulfat und Natriumbicarbonat umsetzt. Letzteres wird abgepreßt und wie üblich in Soda oder Ätznatron verwandelt, die Mutterlauge werden fraktionierte krystallisiert, um das Ammoniumsulfat zu gewinnen und das nicht zersetzte Natriumsulfat abzuscheiden. Man gewinnt 55% des Natriums als Carbonat, aus der Lauge 66% des vorhandenen Sulfates als Glaubersalz und in der schließlichen Ablauge durch Konzentration das Ammoniumsulfat. (D. R. P. 322 601.)

Nach D. R. P. 300 388 behandelt man zur direkten Gewinnung von Ammoniumsulfat und Schwefel Leuchtgas, das noch Schwefelwasserstoff enthält, in der Wärme, mit schwefliger Säure, scheidet unter Mitwirkung der bei der eingestellten Temperatur eintretenden Taupunktsniedrigung die Ammoniaksalze und den Schwefel mechanisch ab und kocht die Lauge, um das Sulfat zu bilden. Einzelheiten über die chemischen Vorgänge des Verfahrens, die sich in den Gleichungen



zusammenfassen lassen, finden sich in der ausführlichen Schrift. — Vgl. auch [68 ff.] u. [195].

Ein Verfahren zur Herstellung des an Stelle von Schwefelsäure zu Aufschließzwecken verwendbaren Ammoniumbisulfates durch Erhitzen von Ammoniumsulfat mit heißen Flammgasen unter rascher Entfernung des geschmolzenen Bisulfates aus der Reaktionszone ist in D. R. P. 315 622 beschrieben.

198. Ammoniumsulfit(-bisulfite)-oxydation zu -sulfat.

Zur Gewinnung von Ammoniumsulfat oxydiert man Ammoniumsulfit im feuchten Zustande in einem geschlossenen heizbaren Behälter bei 30—70° durch einen entgegengeführten Luftstrom im kontinuierlichen Betrieb. (D. R. P. 245 873.)

Zur Gewinnung von Ammoniumsulfat behandelt man Ammoniumsulfit mit genügend Feuchtigkeit enthaltender Luft oder entsprechend feucht gehaltenem Sauerstoff. (Norw. P. 30 822.)

Vgl. das Verfahren zur Oxydation von Ammoniumsulfit zu Sulfat in Lösung mittels sauerstoffhaltiger Gase in besonderem Apparat nach D. R. P. 283 161.

Bei der Oxydation von Ammoniumsulfit zu Sulfat läßt man den Sauerstoff bzw. die Luft unter erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur auf Ammoniak und Schwefligsäuregas einwirken und erhält so bei 100° und einer Atmosphäre Überdruck 55% SO₃ (in Form von Sulfat), in dem schweflige Säure bzw. Sulfid nicht mehr nachweisbar sind. (D. R. P. 255 439.)

Zur Herstellung von Ammoniumsulfat durch Oxydation von Ammoniumsulfit im stetigen Betriebe trennt man ersteres in dem Maße, als es unter der Einwirkung von Luft entsteht, sofort durch Sublimation des Sulfits ab, worauf man die Sulfidämpfe wieder kondensiert und so weiterarbeitet bis völlige Umsetzung erreicht ist. Die Ausführung des Verfahrens in einem besonderen in der Schrift beschriebenen Apparat erübrigt sich übrigens, wenn man das Salz für Düngezwecke braucht, da nach Wieler, D. Landw. Presse 39, 847 das sog. Burkheisersche Salz [194], ein Gemenge aus 1 Tl. Sulfid und 2 Tl. Sulfat, dem reinen Sulfat an Düngewirkung überlegen ist. (D. R. P. 256 341.)

Zur Gewinnung von Ammoniumsulfat stellt man zunächst aus schwefliger Säure und Tonerde eine Lösung von Aluminiumsulfid her, oxydiert dieses bei Anwesenheit von Alkalisulfat zu Sulfat und benutzt die Lösung als Washwasser für ammoniakhaltige Gase oder Dämpfe, wodurch die gelöste Tonerde vollständig ausgefällt wird. Lösung und Niederschlag werden dann wieder mit schwefliger Säure gesättigt, wobei wieder Aluminiumsulfid gebildet wird, man oxydiert, benutzt die ammoniumsulfathaltige Sulfidlösung dann wieder zum Waschen des ammoniakhaltigen Gases und so fort, bis der Gehalt der Lösung an Ammoniumsulfat ihr Eindampfen gestattet. Man kann auch Lösungen, die Ammoniumsulfid und gleichzeitig basisches oder saures Aluminiumsulfid enthalten, der Oxydation unterwerfen und diese Lösung mit Ammoniak behandeln oder die Sulfatgewinnung direkt mit dem Verfahren des D. R. P. 31 151 zur Reinigung von Kohlendestillationsgasen durch Aluminiumsulfid vereinigen. (D. R. P. 256 400.)

Oder man vereinigt direkt Ammoniak mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser, wobei zunächst eine komplizierte Verbindung entsteht, die Ammoniak und Schwefeldioxyd im Verhältnis 1 : 2,73 enthält (als Neutralsulfid bezeichnet), vollständig neutral ist und ohne Zersetzung zu erleiden erhitzt und konzentriert werden kann. Die Lösung dieser Verbindung wird dann in Türmen vorgewärmter Luft entgegengeführt und zugleich leitet man Ammoniak zu, dessen Menge so geregelt ist, daß die während der Oxydation frei werdende schweflige Säure eben neutralisiert wird. (D. R. P. 268 497.)

Zur Gewinnung von Ammoniumsulfatlösungen aus Lösungen von Ammoniumsulfid behandelt man diese mit nitrosen Gasen. Man arbeitet in der Weise, daß man die z. B. durch abwechselndes Einleiten von Schwefeldioxyd und Ammoniak in Gaswasser oder durch Sättigung neutraler Ammoniumsulfidlösung mit Schwefeldioxyd erhaltene saure Ammoniumsulfidlösung mit einem Gehalt von 37% SO₂ mit Lösungen von Ammoniumthiosulfat- oder polythionat in solchen Mengen vermischt, daß das Gemisch nach der Oxydation 44—46% Schwefelsäure als saueres Ammoniumsulfat enthält. Diese Lösung wird in einem Turm mit einem Gemisch von Luft und nitrosen Gasen oxydiert, die während des Verfahrens unter Bindung an Schwefelsäure wiedergewonnen werden. (D. R. P. Anm. F. 33 287, Kl. 12 k.)

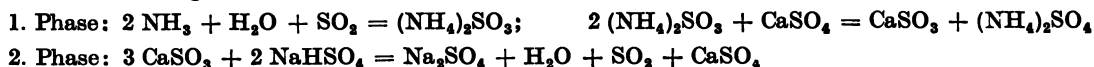
Zwei weitere Verfahren zur Überführung von Ammoniumbisulfid in Ammoniumsulfat sind dadurch gekennzeichnet, daß man das Bisulfid durch einen druckfesten, örtliche Erhitzung auf Reaktionstemperatur zulassenden Apparat leitet bzw. zur gebildeten Sulfatlösung nach evtl. Abtrennung des Schwefels Ammoniumbisulfidlösung zufügt, das ausgefallene Ammoniumsulfat entfernt und die Lauge, die nunmehr Sulfat, Bisulfid und evtl. auch Sulfid enthält, in den Betrieb zurückführt. (D. R. P. 270 379 und 270 574.)

Zur Überführung von Ammoniumbisulfid, evtl. gemischt mit neutralem Ammoniumsulfid, in Ammoniumsulfat erhitzt man jenes bei Gegenwart von Schwefel, Selen, Tellur oder deren Ver-

bindungen, z. B. Ammoniumselenit, oder auch von Eisensalzen als Katalysatoren auf etwa 120°. Die Umwandlung verläuft ruhig. Die Verwendung von Schwefel hat den Vorteil, daß durch diesen Katalysator keine Fremdstanz eingeführt wird. Nach dem Zusatzpatent vollzieht man diese oxydative Umwandlung mit Sauerstoff bzw. Luft in Reaktionsräumen, die mit Kohle oder anderen sauerstoffübertragenden Körpern beschickt sind, und arbeitet in alkalischer bzw. ammoniakalischer Lösung. Aus den so erhaltenen gesättigten oder sogar übersättigten Ammoniumsulfatlösungen läßt sich das feste Salz dann leicht in reiner Form abscheiden. (D. R. P. 273 306 und 273 315.) Nach dem weiteren Zusatzpatent erzielt man schon mit gewöhnlicher Luft rasch eine vollständige Oxydation des Ammoniumsulfites zu Sulfat, wenn man die Luft unter Druck einwirken läßt. (D. R. P. 276 490.)

Bei der Oxydation von Ammoniumsulfid zu -sulfat durch Luftsauerstoff setzt man zweckmäßig zur Übertragung des Sauerstoffes geringe Mengen eines sich leichter und schneller als Alkalisulfid oxydierenden Erdalkalisulfates zu. In der praktischen Ausführung läßt man die Sulfidlösung unter gleichzeitiger Luftzufuhr über Gips rieseln. (D. R. P. 316 502.)

Zur Darstellung von Ammoniumsulfat behandelt man Erdalkalisulfat (Gips) und neutrales oder saures Ammoniumsulfid mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlauge und zerlegt das aus der Reaktionsflüssigkeit abgeschiedene Sulfid mit Säuren oder sauren Salzlösungen, entsprechend den beiden Gleichungen



(D. R. P. 279 953.) Dieses Verfahren beschreibt in seinen Einzelheiten **Bambach in Feuerungstechnik 1917, 125.**

Zur Gewinnung von in Gasen, Dämpfen und Brüden enthaltenem Ammoniak als hochkonzentrierte Ammoniaksalzlösung verwendet man Chlorwasserstoff- oder besser noch Schwefligsäuregas in der Weise, daß man in einer warmen, mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre, unter Vermeidung von Kühlung, das gebildete Ammoniumsulfid in Form einer konzentriert wässrigen Lösung zur Ausscheidung bringt und dann das in dem Gasstrom noch vorhandene dissoziierte Sulfid durch autogene Oxydation unter Mitwirkung der vorhandenen Wasserdampf tensionsunterschiede in Sulfat umwandelt. Man vermag so nicht nur aus ammoniakhaltigen Gasen, sondern auch aus sehr dünnen Ammoniaklösungen oder reinen ammoniakhaltigen Wasserdämpfen (Zuckerfabriks- und Gasmasserverarbeitungsammoniak) auf billige Weise das Ammoniak in hochkonzentrierte Form zu bringen. (D. R. P. 281 095.)

199. Ammoniumsulfat reinigen und weiterbehandeln.

Das Ammoniumsulfat des Handels ist je nach den Verunreinigungen, besonders der verwendeten Schwefelsäure, verschieden gefärbt. So z. B. grau durch Teer oder auch durch den geringsten Kupfer- oder Bleigehalt der benutzten Schwefelsäure; das durch Kupfer verursachte Grau verliert sich wieder (CuS wird CuSO_4), während jenes, das vom Blei herrührt, beim Lagern nicht schwächer wird (PbS). Cyanverbindungen (Eisengehalt der Säure) färben das Salz blau, Rhodanverbindungen rot, wobei die Farbe in dem Maße, als die Oxydation des Eisenoxyduls fortschreitet, beim Lagern stärker hervortritt. Der gelbe Ton rührt von dem Arsengehalt der Schwefelsäure her oder bei arsenfreier Säure vom Cadmiumsulfid. (K. Leo, Stahl u. Eisen 84, 439.)

Die Bildung schwarzer Ammoniumsalze ist durch das Vorhandensein von Eisen in der Schwefelsäure bedingt, da, wenn beim Einleiten des ungewaschenen, ammoniakhaltigen Gases oder der Ammoniakdämpfe in die Säure durch Störungen die Lösung alkalisch wirkt, der vom Gas mitgeführte Schwefelwasserstoff mit dem Ferrosulfat schwarzes Schwefeleisen gibt und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cyan sich unlösliches Diammoniumferrocyanid niederschlägt. Die Vermischung beider gibt dann den Farbstoff, der das Sulfat schwarz färbt. Wenn gleichzeitig Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch die Schwefelsäure unter Schwefelabscheidung eintritt, erhält man Färbungen von hellem Gelb bis zu tiefem Schwarz. (J. van den Bossche, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 16.)

Zur Entfärbung des unter Benutzung des Schwefelgehaltes der Kohlendestillatongase aus diesem hergestellten neutralen Ammoniumsulfates behandelt man es mit ammoniak- oder harnsäurehaltigen Flüssigkeiten, wodurch die Eisenrhodanverbindungen im Ammoniumsalz zersetzt werden und dieses dauernd seine Farbe verliert. Die Entfärbungsflüssigkeit kann leicht regeneriert werden. (D. R. P. 266 192.)

Da die Verunreinigungen, die die Färbung des Ammoniumsulfates bedingen, auf der Oberfläche der Krystalle liegen, gelangt man zu einem weißen Salz, wenn man das Rohsalz mit schwach saurer gesättigter gleichtemperierter Ammoniumsulfatlösung wäscht. Die Waschlösung kann nach der Filtration wieder benützt werden. (E. P. 152 766/1919.)

Zur Vermeidung der bei den üblichen Auswaschverfahren durch die aus der Zentrifuge in den Sättigungskasten zurücklaufende Flüssigkeit verursachten störenden Veränderungen in der Konzentration und Menge des Säurebades deckt man bei Herstellung von Ammoniumsulfat das Rohprodukt mit ammoniakalischer Deckflüssigkeit und neutralisiert so während des Waschens gleichzeitig die im Rohsalz vorhandene Säure. (D. R. P. Anm. W. 30 730, Kl. 12 k.)

Zur Gewinnung von Ammoniumsalsen leitet man ammoniakhaltige Industriegase zugleich mit so viel Kohlensäure durch Eisenlauge, daß alles Eisen als Carbonat ausgefällt wird und man eisenschon, vom Eisen gut filtrierbare Ammoniumsalslösungen gewinnt. (D. R. P. 814 284.)

Zur Gewinnung ungefärbt bleibender Ammoniumsalsen aus wenig gefärbten Rohsalzen erhitzt man diese, ohne daß die Ammoniumsalsen sich verflüchtigen, und führt so die später die Färbung erzeugenden, wasserlöslichen Verunreinigungen (Rhodanammonium) in unlösliche Stoffe über (Persulfocyan oder ein schwarzes Pulver), von denen man die Salze durch Umkrystallisieren reinigt. (D. R. P. Anm. H. 78 772, Kl. 12 k.)

Die Neutralisation des rohen Ammoniumsulfates geschieht nach E. P. 177 726 mit dem aus Ammoniakabwässern der Gasfabriken erhaltenem Ammoniak.

Vgl. das Verfahren zur Entfernung des sich aus Unreinigkeiten der Säure bei der Darstellung von Ammoniumsulfat bildenden Schaumes in einem besonderen Überlaufgefäß nach D. R. P. 260 817.

Zur Gewinnung von beim Lagern nicht zusammenbackendem Ammoniumsulfat schleudert man das zentrifugierte, durch aufgespritztes Wasser von Schwefelsäure befreite Salz nochmals unter gleichzeitiger Einwirkung trockener Luft. (D. R. P. 223 098.)

Zur Verhinderung des Zusammenballens und Erhärtens von schwefelsaurem Ammoniak während der Lagerung mischt man es gleich nach der Fabrikation mit einem neutralen Kali- oder Natronsalz, z. B. einem Sulfat oder Chlorid, wodurch ein grauweißes, trockenes, leicht streubares Pulver erhalten wird, das die Säcke nicht angreift und sogar in Papiersäcken gelagert werden kann. (D. R. P. 305/715.)

Zur gleichzeitigen Entsäuerung und Trocknung des Ammoniumsulfates behandelt man das rohe, mechanisch von der Lauge befreite Salz mit gasförmigem Ammoniak. (D. R. P. 254 014.)

Oder man leitet nach A. P. 1 412 549 durch zu reinigende rohe Ammoniumsulfate unter Druck Trockendampf hindurch.

Um aus heißen konzentrierten Ammoniumsulfatlösungen oder einem Brei dieses Salzes gut streubares Düngesalz zu erhalten, setzt man die 95° heiße Lösung unter Vakuum und schleudert den Rückstand ab, wenn die Temperatur auf 50° gefallen ist. Man erhält so große beständige Krystalle, auch wenn man von Salmiak- oder Salpeterlösungen ausgeht. (D. R. P. 332 116.)

Eine neuzeitliche Anlage zur Herstellung von Salmiak und Salmiakgeist beschreibt G. Illert in Chem. Apparatur 1922, 77.

Verfahren und Zentrifuge zur Gewinnung von neutralen Ammoniumsulfat sind in E. P. 188 089 beschrieben. Vgl. E. P. 181 884: Behandlung von gesiebttem, technischem Ammoniumsulfat zur Neutralisation und Trocknung im Gegenstrom mit Ammoniak, Dampf und Heißluft.

200. Ammoniumchloridgewinnung.

Deutschl. Salmiak $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 1 839; A.: 28 787 dz.

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Salmiak und Cyan soll es nach E. P. 5945/1885 genügen, Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende Massen gemischt mit Kochsalz in einem Strom von Wasserdampf, Schwefeldioxyd und Luft zu erhitzen.

Über die Bildung von Salmiak durch Behandlung der Gaswässer mit Calciumchloridlösung, Abtrennung der Salmiaklösung vom gebildeten Kalk und Eindampfen der ersteren zur Krystallisation siehe D. R. P. 2224.

Nach einem anderen Vorschlage laugt man eine gebrauchte Gasreinigungsmasse, die nach D. R. P. 46 135 aus Calciumoxychlorid bestehen soll (erhalten aus 65 Tl. pulverig gelöschtem Kalk, 40 Tl. Wasser, 80 Tl. 30grad. Calciumchloridlauge und 100 Tl. Koksstaub), mit Ammoniakwasser aus, gewinnt aus den ersten entweichenden Dämpfen das mit Eisenchlorid Berlinerblau gebende Cyanammon, dampft die Laugen auf 40° Bé ein und gewinnt den Salmiak durch Krystallisation. Man kann auch die Laugen zur direkten Ammoniakgewinnung mit Kalkmilch zersetzen und den Rückstand mittels Kohlensäure auf Schwefelwasserstoff verarbeiten. (D. R. P. 47 817.)

Zur direkten Abscheidung von reinem Salmiak kühlt man die aus Destillationsgasen gewonnenen Ammoniumsulfatlaugen, wenn sie bis zu 12—15% mit Ammoniumchlorid angereichert sind, vorsichtig auf 50—70° ab und bewirkt so die Abscheidung des Chlorides vor dem Sulfat in nahezu chemisch reiner Form. (D. R. P. 239 997.)

Zur Herstellung von Ammoniumchlorid aus den Gasen der trockenen Destillation von Brennstoffen behandelt man das bei hoher Temperatur abfallende Kondenswasser mit Salzsäure und Alkali- oder Erdalkalichloriden und gewinnt den Salmiak durch Eindampfen oder Sublimieren. An Nebenprodukten können Schwefel, reine feinverteilte Kohle und Kohlenstoffverbindungen gewonnen werden. (D. R. P. 271 421.) Nach dem Zusatzpatent benutzt man das bei hoher Temperatur anfallende Kondensationswasser als Mischkühlwasser für die heiße Entteerung der zur direkten Ammoniumsulfatgewinnung dienenden heißen Destillationsgase, vor ihrer Entteerung, evtl. unter Säurezusatz. (D. R. P. 292 804.)

Um Chlorammonium herzustellen setzt man dem zu destillierenden Brennstoff außer Erdalkalichlorid noch Kieselsäure und freie Salzsäure zu. (Norw. P. 34 600.)

Zur Gewinnung von Ammoniumchlorid aus Brennstoffen behandelt man diese vor dem Verkohlen, um den gesamten Stickstoff frei zu machen, mit Calciumchlorid und wäscht das gebildete Ammoniumchlorid aus den 100—450° heißen Gasen durch Waschen mit Teeröl aus. (E. P. 148 784.)

Bei der Umsetzung von Kochsalz mit Ammoniumsulfat in heißer wässriger Lösung zu Salmiak wählt man eine solche Konzentration, daß die heiße Lauge neben überschüssigem Kochsalz einen Salmiakgehalt von weniger als 75 Tl. auf 100 Tl. Wasser aufweist. Man filtriert dann heiß von dem durch den Kochsalzüberschuß ausgeschiedenen Sulfat, filtriert dann nach dem Erkalten von ausgeschiedenem Salmiak und behandelt die Mutterlauge nach Zusatz von Ammoniumsulfat wieder mit überschüssigem Kochsalz. (D. R. P. 196 260.)

Zur Gewinnung von technisch reinem Salmiak verrührt man bei 103° äquivalente Mengen Ammoniumsulfat, Kochsalz und so viel Wasser, daß nach der Umsetzung eine gesättigte Lösung erhalten wird, scheidet bei derselben Temperatur das Natriumsulfat aus, fügt etwas Wasser oder Salmiaklösung zum Filtrat, kühlt dieses auf 30° ab und zentrifugiert zur Gewinnung des Ammoniumchlorides, das nur noch mit Wasser gedeckt oder mit Salmiaklösung gewaschen zu werden braucht. (D. R. P. 226 108.)

Zur Herstellung von Ammoniumchlorid sättigt man eine Lösung von 368 Tl. feingemahlenem Kochsalz in 843 Tl. Schwefelsäure von 36,2% H_2SO_4 -Gehalt unter Rühren mit Ammoniakgas, filtriert heiß vom ausgeschiedenen Glaubersalz und läßt die Mutterlauge krystallisieren. Die Endlauge wird von neuem mit Schwefelsäure und Kochsalz versetzt und gibt mit Ammoniak neue Mengen Sulfat und Salmiak. (D. R. P. 290 747.)

Zur Umsetzung von Carbid-Stickstoffverbindungen in Ammoniumverbindungen [189] erhitzt man z. B. das Calciumcyanamid mit Kochsalz oder Kaliumchloridlösung auf Temperaturen über 100° oder auf niedere Temperaturen, wobei man dann gleichzeitig einen elektrischen Gleichstrom auf das Reaktionsgemisch einwirken läßt und erhält so aus Kalkstickstoff und Kochsalz direkt absublimierendes Ammoniumchlorid und zugleich bei starker Erhitzung Soda oder Pottasche. (D. R. P. 305 082.)

Zur unmittelbaren Gewinnung von festem Ammoniumchlorid behandelt man neutrales oder saures, trockenes oder gelöstes Ammoniumcarbonat mit wasserfreiem Salzsäuregas. Die abfallende Mutterlauge wird zweckmäßig durch Zufuhr von wasserfreiem Ammoniak angereichert, worauf man durch Einleiten von Kohlensäure die Umsetzung zum Ammoniumcarbonat herbeiführt und die beim Neutralisieren des letzteren entbundene Kohlensäure zur Überführung des in die Mutterlauge aus einem früheren Prozeß neu zugeführten Ammoniaks in dessen Carbonat verwendet. (D. R. P. 323 088.)

Nach D. R. P. 326 619 vereinigt man Ammoniak- und Salzsäuregas zur Herstellung von festem Chlorammonium in zerstäubter Form mit so wenig Wasser, daß dieses, ehe es zur Kondensation gelangt, durch die Reaktionswärme verdampft wird.

Die gleichzeitige Gewinnung von Salpeter u. Salmiak ist in [127] beschrieben.

201. Ammoniumchloridgewinnung mit Soda- und Kaliendlaugen. Reinigung.

Neuerdings geht man, um bei der Salmiakgewinnung die Verwendung des Chlorwasserstoffes zu umgehen, vom Kochsalz aus und wählt als Fabrikationsweg die Darstellung der Ammoniak soda, verfährt also in der Weise, daß man bei diesem Prozeß nicht wie sonst das Ammoniak regeneriert und die Salzsäure als Calciumchlorid ablaufen läßt, sondern die beiden Stoffe zu Salmiak vereinigt. Frühere Vorschläge zur Aufarbeitung der beim Ammoniak sodaprozeß abfallenden Salmiaklaugen sind in E. P. 2048, 3673, 7525/1884 u. a. Patenten beschrieben.

Die Aufarbeitung der beim Ammoniak sodaprozeß abfallenden Salmiaklauge auf reines Ammoniumchlorid und Carbonate ist in A. P. 1 398 135 beschrieben.

Die Gewinnung von reinem Salmiak aus Mutterlaugen der Ammoniak-Sodafabrikation, die Salmiak, Kochsalz, normales und saures Ammoniumcarbonat enthalten, durch Behandlung mit Ammoniak und folgendes Ausfrieren der Lauge ist in D. R. P. 335 532 beschrieben.

Die Herstellung von Salmiak beim Ammoniak sodaverfahren, mittels im Kreislauf wirkenden synthetisch gewonnenen Ammoniaks, ist in E. P. 144 659 beschrieben.

Zur Gewinnung eines Düngemittels unter Verwertung der Endlauge der Kalifabriken führt man diese Lauge in einem System von Türmen fein versprühtem Ammoniakgas entgegen und gewinnt so, bei Ausnutzung der unten abfließenden Lauge, in wiederholtem Vorgange, bis zu ihrer Sättigung Chlorammonium. Die Magnesia der Kaliendlaugen absorbiert die empyreumatischen Stoffe, die Salmiaklauge selbst ist nur durch geringe Mengen Alkalichlorid verunreinigt. (D. R. P. 292 209.)

Zur Darstellung von Ammoniumchlorid bzw. salmiakhaltigen Düngemitteln löst man das Doppelsalz aus Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid und 6 aq in so viel Wasser oder stark verdünntem Alkohol, daß eine Zersetzung in beim Erkalten sich ausscheidendes Ammoniumchlorid und neben unzersetztem Doppelsalz in der Mutterlauge gelöst bleibendes Magnesiumchlorid eintritt. Nach Filtration des Ammoniumchlorides dampft man die Mutterlauge zwecks Abscheidung des unzersetzten Ammoniummagnesiumchlorides ein und zersetzt das Doppelsalz durch warmes Wasser bzw. verrührt es mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Mengen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. (D. R. P. 292 174.)

Zur Darstellung von Ammoniumchlorid aus Ammoniak und Magnesiumchlorid zersetzt man das Doppelsalz von Ammoniummagnesiumchlorid in wässriger Lösung mit überschüssigem Ammoniak, filtriert vom abgeschiedenen Magnesiumhydrat, behandelt das Filtrat abermals mit Ammoniak und wiederholt diese Operationen, bis die gewünschte Salmiakausbeutung erreicht ist. Man arbeitet zweckmäßig zur Zersetzung des Doppelsalzes mit großem Ammoniaküberschuß unter Druck im geschlossenen Apparat und bringt so die Umwandlung schon bei der zweiten Fällung bis auf 70—80%. Die Zahl der Fällungen richtet sich übrigens nach den allgemeinen, durch die ortsüblichen Löhne und Kohlenpreise gegebenen Grundlagen des betreffenden Fabrikbetriebes. (D. R. P. 295 509.)

Durch Umsetzung von Ammoniumsulfat und Kaliendlaugen erhält man das als Düngemittel geeignete, nicht hygroskopische, schwer lösliche Ammoniummagnesiumsulfat, von dem sich nur 20 Tl. (gegen 75 Tl. Ammoniumsulfat) in 100 Tl. Wasser lösen im Gemenge mit Ammoniumchlorid. (D. R. P. 294 857.)

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Aluminiumhydroxyd und Ammoniumsulfat setzt man Aluminiumsulfat und Kaliumchlorid in gesättigter Lösung mit Ammoniak um, entfernt das gebildete Kaliumsulfat aus der teilweise eingedampften Lösung möglichst weit durch Auskrystallisieren, filtriert von Aluminiumhydroxyd und dampft die Salmiak und Kaliumsulfat enthaltende Lösung zur Trockne ein. Das Ammoniumchlorid sublimiert bei dem nun folgenden Erhitzen ab und das Kaliumsulfat bleibt als Rückstand. (D. R. P. 299 781.)

Zur Herstellung von Salmiak läßt man auf über 150° erhitzte oder geschmolzene Chloride in Gegenwart von Wasserdampf Ammoniak oder ammoniakhaltigen Gase gleichzeitig mit Kohlensäure einwirken und setzt zur Beschleunigung der Reaktion Eisenpulver, Eisenoxyd, Tonerde oder andere Katalysatoren zu. Zweckmäßig treibt man vor der Ammoniakwirkung einen Teil der Salzsäure aus den Chloriden durch Wasserdampf allein aus. Man erhält so Alkali- oder Erdalkalihydroxyde bzw. Oxyde bzw. Carbonate, besonders wenn man das Kochsalz oder die Alkalichloride zur Verdampfung bringt und in dem Ammoniak-Wasserdampfgemisch zum Nebel kondensieren läßt. Unerwünschte Nebenreaktionen werden durch Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeschaltet. Das Verfahren eignet sich auch zur Gewinnung von Magnesia aus Magnesiumchlorid (Bd. I [461]) oder zur Kalireinigung im Schmelzfluß [27]. (D. R. P. 306 354.)

Auch im normalen Hochofenbetrieb kann man größere Mengen von Ammonsalzen erhalten. Zur Ausbeuteerhöhung, z. B. an Salmiak, imprägniert man die in den Hochofen einzuführende Kohle mit einem Gemisch von Quarzsand, Wasser und Kochsalz oder Calciumchlorid. (Schwed. P. 49 502.)

Zur Erhöhung der Ausbeute bei der Stickstoffgewinnung im Hochofen löscht man den zur Beschickung des Ofens dienenden Koks mit Ablaugen der Kali- und Sodaindustrie in solcher Konzentration ab, daß die vom Koks aufgenommene Chlormenge dem Stickstoffgehalt des Kokses äquivalent ist, so daß man direkt Salmiak gewinnt. (D. R. P. 319 550.)

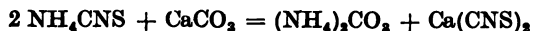
Nach einem Verfahren der 80er Jahre destilliert man Salmiak um ihn zu reinigen mit Magnesia, erhitzt das gebildete Magnesiumchlorid zur Zersetzung und Salzsäuregewinnung im Dampfstrom weiter, und leitet die zurückbleibende Magnesia wieder in den Betrieb zurück.

202. Ammoniumcarbonat und -bicarbonat.

Deutschl. Ammoniumcarbonat $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 3505; A.: 1214 dz.

Zur Herstellung von Ammoniumcarbonat leitet man in im geschlossenen Gefäß befindliche Ammoniaklösung Kohlensäure, erhitzt, wenn die Flüssigkeit die Stärke von 20° Bé erreicht hat, unter weiterer Kohlensäurezufuhr und destilliert das Carbonat ab. In demselben Patent wird zur Gewinnung von Ammoniak die Zersetzung von Ammonsulfat mit Magnesia empfohlen. (E. P. 6152/1888.)

Zur Verarbeitung von Gaswasser auf Ammoniumcarbonat destilliert man es über Kalkstein oder Dolomit und erhält so durch Zerlegung der nichtflüchtigen Ammoniumsalze im Sinne der Gleichung



ein etwas Schwefelammonium enthaltendes Carbonat, das zur Entfernung des ersteren in konzentriert wässriger Lösung mit Kohlensäure behandelt wird, worauf man das gefällte Ammoniumbicarbonat nach Abtrennung von der Mutterlauge, die mit Schwefelsäure auf Ammonsulfat weiter verarbeitbar ist, durch Sublimation reinigt. (D. R. P. 26 683.)

Zur Gewinnung von Ammoniumcarbonat aus Gaswasser bindet man seine Sulfide zunächst z. B. an Zinkcarbonat, schüttelt das Wasser dann zur Entfernung der riechenden Stoffe mit fettem Öl, hebt dieses ab, destilliert das so gereinigte Gaswasser und leitet die Dämpfe zur Bindung weiterer Verunreinigungen durch geglühte Holzkohle (bzw. vorher durch trockene Soda als Trockenmittel), wobei das Kohlenfilter zur Verhütung vorzeitiger Kondensation des Ammonsalzes warmgehalten wird. Schließlich werden die Dämpfe in geeigneten Kammern kondensiert. (D. R. P. 70 977.)

Ein Verfahren der Reindarstellung von kohlensaurem Ammoniak aus wässrigen Destillationsprodukten von Kohlen z. B. aus Gaswasser ist ferner in D. R. P. 83 556 beschrieben.

Zur Herstellung von festem Ammoniumcarbonat leitet man Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf durch ein über die Zersetzungstemperatur des Carbonates erhitztes eisernes enges Rohr und führt die 200° heißen Gase dann in eine gekühlte Sublimationskammer, in der sich das Carbonat an gekühlten Platten ablagert. (D. R. P. 237 524.) Nach dem Zusatzpatent erhält man die zur Reaktion benötigte Wärme beim Durchleiten der Kohlensäure oder des Ammoniaks oder beider durch 60—90° heißes Wasser. (D. R. P. 246 017.) Nach dem weiteren Zusatzpatent verringert oder vermehrt man die Menge des zugeführten Wasserdampfes je nachdem, ob man ein an Ammoniak höher- oder niederprozentiges Salz erhalten will. Der Ammoniakgehalt schwankt dann, während der Kohlensäuregehalt des Salzes annähernd 50% bleibt, zwischen 20 und 40%. (D. R. P. 252 276.)

Zur Gewinnung von sublimierten Ammoniumsalzen mischt man Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf vor dem Eintritt der Gase in die Sublimationskammer auf mechanischem Wege und beschleunigt so den Prozeß, der bei getrennter Zuführung der Komponenten in die Kammer nur langsam und unvollständig verläuft. (D. R. P. 250 378.)

Zur Herstellung von festem Ammoniumcarbonat leitet man Kohlensäure und Ammoniak in erwärmtes Wasser, das den unteren Teil einer Sublimationskammer ausfüllt, und gewinnt im oberen Teil das unter starker Erwärmung des Wassers absublimerende kohlen-saure Ammoniak. Nach dem weiteren Patent kühlt man nicht, wie in vorstehender, Vorschrift die ganze Kammer, sondern nur ihren oberen Teil und hält den Reaktionsraum warm. (D. R. P. 285 498 u. 285 531.)

Beim Einleiten von Ammoniak und Kohlensäure in erwärmtes Wasser zur Gewinnung von Ammoniumcarbonat entsprechend dem A. P. 1 004 361 überschichtet man das Wasser mit fettem Öl, um das Mitreißen von Wasserteilchen zu verhindern und andererseits die in dem Material evtl. vorhandenen empyreumatischen Stoffe zurückzuhalten. (D. R. P. Anm. H. 55 925, Kl. 12 k.)

In einer ausführlichen Abhandlung erörtert W. Gluud in Chem.-Ztg. 1922, 693 die Vorteile der Verwendung und Erzeugung von Ammoniumbicarbonat für Dünge-zwecke. Nach Gluud ist das Ammoniumbicarbonat das Düngesalz der Zukunft.

Zur kontinuierlichen Herstellung einer warm gesättigten Ammoniumbicarbonatlauge behufs Gewinnung von krystallisiertem Ammoniumbicarbonat führt man der zu sättigenden Ammoniaklösung in einem Kolonnenapparat kontinuierlich nach dem Gegenstromprinzip Kohlensäure entgegen. (D. R. P. 286 241.)

Zur Herstellung von beständigem, geruchlosem Ammoniumbicarbonat behandelt man das krystallinisch gefällte Produkt in entsprechend angefeuchtetem Zustande mit Kohlensäure unter dem Druck von einigen Atmosphären. (D. R. P. 318 827.)

Zum Trocknen von geschleudertem Ammoniumbicarbonat führt man der Salzmasse im geschlossenen Rührwerkapparat so viel Ammoniakgas und Kohlensäure zu, daß nach der Gleichung



aus dem noch in dem Salze befindlichen Wasser Ammoniumbicarbonat gebildet wird. Die mit den Chemikalien in Berührung kommenden Apparatbestandteile müssen aus Aluminium oder Magnalium hergestellt sein. (D. R. P. 289 300.)

Um bei Anwendung von Ammoniumbicarbonat als Düngemittel Stickstoffverluste durch Ammoniakabspaltung an feuchter Luft zu verhindern, setzt man dem evtl. auch mit Superphosphat gemischten Düngesalz, das zweckmäßig in einem Strom trockener Kohlensäure getrocknet wurde, Stoffe zu, die, wie Gemenge von Bicarbonaten, mit saueren oder normalen Salzen allmählich Kohlensäure entwickeln, die ihrerseits dann die Ammoniakabspaltung aus dem Ammoniumbicarbonat verringert oder ganz aufhebt. (D. R. P. 336 100.)

Zur Erhöhung der Haltbarkeit setzt man dem Ammoniumbicarbonat Glaubersalz oder nach dem Zus. Pat. 10% Magnesiumsulfat am besten in Form von Kieserit zu. (D. R. P. 310 055 u. 310 056.)

203. Ammoniakgewinnung aus Torf und Schwelschiefer, allgemein.

Über Torf, seine Bildung, Zusammensetzung, Entwässerung, Verkohlung usw. s. a. Bd. II [118—122].

Die Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium und von Kraftgas aus Torf beschreibt A. Frank, in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1597.

Über Ammoniakgewinnung aus Torf, besonders aus einem Material mit seinem natürlichen Wassergehalt, siehe N. Caro, Chem.-Ztg. 1911, 505 u. 515.

Eine Übersicht über die patentierten Verfahren zur Verwertung des Torfes, insbesondere zur Ammoniakgewinnung, bringt O. Kausch in Braunkohle 1910, 221.

In neuester Zeit wurden große Anstrengungen gemacht, aus dem in mächtigen Lagern auch in Deutschland vorhandenen Torf industriell Ammoniak zu gewinnen. Der frische wasserhaltige Torf enthält 32—44,4% Wasser, 30,3—41,5% C, 2,7—3,9% H, 17,6—18,8% N + O, 0,16—0,25% S, den Rest Asche; auf Trockensubstanz berechnet 54,5—61,2% C, 4,9—5,7% H, 27,8—31,7% O + N. Zur Verarbeitung der Torflager Deutschlands kamen von vornherein nur Methoden in Frage, die von dem nassen Rohprodukt ausgingen, da eine vorhergehende Trocknung des Torfes aus wirtschaftlichen Gründen ausscheidet. Ferner können nur jene Verfahren in den Wettbewerb mit eintreten, bei denen die wertvollen Bestandteile des Torfes restlos gewonnen

werden. Vom Mondgasprozeß ausgehend, bei dem man durch Generatorvergasung der Kohlen im Luft-Wasserdampfstrom neben dem technisch wertvollen Mischgas 3—4% Ammonsulfat gewinnt, unternahm es Frank und Caro, nassen Stichtorf mit 50% Wassergehalt in derselben Weise zu verarbeiten und gewannen so das Torfkraftgas (Schweger Moor bei Osnabrück) und 70% des im Torf enthaltenen Stickstoffes als Ammonsulfat, dessen Verkauf allein die Kosten der Anlage decken soll.

Diesem Verfahren überlegen schien jenes von Woltereck, nach dem man Luft und Wasserdampf durch mit Torf beschickte Retorten, die auf 450° erhitzt sind, leitet, und durch Zufuhr kalter Luft dafür sorgt, daß keine Temperaturüberschreitung vorkommt. Man gewinnt bei diesem Verfahren neben Ammoniak auch Essigsäure und Paraffin, also Nebenprodukte, die nach der Methode von Frank und Caro nicht entstehen und daher das Verfahren rentabler gestalten. Allerdings vertritt Caro den Standpunkt, daß wegen des geringen Stickstoffgehaltes des Torfes (durchschnittlich 1,2%) die Aufarbeitung nur durch die Gewinnung und Ausnutzung des Kraftgases rentabel ist. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 51.)

Wie die Verarbeitung des Torfes auf Kraftgas und Ammoniak hat auch die nicht unbedeutende Ammoniakmengen liefernde schottische Schieferschwelerei nur lokale Bedeutung. Diese Industrie hat zum Hauptzweck die Gewinnung von Schwelteeer, der Paraffin, Gasöl, Naphtha, Kreosotöl und Asphalt neben Ammoniak führt. Der Schiefer wird bei etwa 450° verschwelt, worauf man nach der Verschmelzung unter Temperaturerhöhung auf etwa 700° Wasserdampf über den Schwelrückstand bläst. Der etwa zu 1% im bituminösen Schiefer vorhandene Stickstoff wird zu 60—80% als NH_3 ausgebracht. Jahresproduktion 1920: 61 000 tons NH_3 . — Vgl. [III 257].

204. Einzelverfahren.

Die Aufarbeitung der Bruch- und Grünlandmoore mit etwa 3,8% Stickstoff auf Ammoniumsulfat ist in D. R. P. 2709 beschrieben.

Über Gewinnung von Ammoniak aus Torf oder tierischen Abfällen unter beträchtlicher Dampfersparnis, durch Mischen des Dampfes vor seinem Eintritt mit nicht oxydierenden Gasen (Wassergas), die die Rolle des Dampfüberschusses übernehmen, das Ammoniak nach seiner Bildung vor Wiederzersetzung zu schützen, siehe D. R. P. 71 408.

Ein Verfahren der Torfverarbeitung zwecks Ammoniakgewinnung beruht auf der Tatsache, daß bei niedriger Schweltemperatur der größte Teil des Stickstoffes im Koks zurückbleibt und bei der folgenden Vergasung im Strom heißer feuchter Luft in Ammoniak übergeführt werden kann. (D. R. P. 62 589.)

Die Gewinnung von Ammoniak aus Torfkoks durch Zersetzung der stickstoffhaltigen Kohle mittels Wasserdampfes ist in D. R. P. 87 081 beschrieben. Nach einer Abänderung des Verfahrens leitet man die Schwelgase und die Gase aus dem stickstoffhaltigen Koks auf zwei Wegen ab und behandelt sie gesondert in der Weise, daß man die teer- und staubhaltigen Koksgase zuerst wäscht, worauf man ihnen das Ammoniakgas entzieht, während die Schwelgase einen Entstaubungsprozeß durchmachen und dann für sich aufgearbeitet werden. (D. R. P. 98 706.)

Zur Gewinnung von Ammoniak leitet man Luft- und Wasserdampf bei höchstens 500° über Torf und erzielt so eine allmähliche, flammenlose Verbrennung des Kohlenstoffes unter Bildung von Wasserstoff, der sich mit dem Luftstickstoff zu Ammoniak vereinigt. Die älteren Verfahren, z. B. D. R. P. 8238, arbeiteten bei höheren Temperaturen und erzielten, wenn überhaupt eine Ammoniakbildung stattfand, eine sehr geringe Ausbeute. (D. R. P. 175 401.) Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man den Torf durch andere kohlenstoffhaltige Materialien (Koks, Braun-, Steinkohle, Holz) und leitet nach dem weiteren Zusatzpatent nach eingetretener Bildung des Ammoniaks zur besseren Regulierung der auf höchstens 500° fixierten Temperatur statt des Luft-Wasserdampfgemisches ein Gemenge von Luft und feinverteiltem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in den Reaktionsraum. (D. R. P. 180 141 und 176 616.)

Das Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Luftstickstoff durch Überleiten von Luft und Wasserdampf bei Temperaturen nicht über 500° über bis zu 65—70% Wassergehalt entwässerten Torf ist in D. R. P. 205 006 beschrieben.

Zur Ammoniakgewinnung leitet man Luft zusammen mit Wasserdampf über Torf oder andere kohlenstoffhaltige Materialien, die auf etwa 400—500° erhitzt sind, und bringt die nach Entfernung des Teers, Ammoniaks, der Essigsäure und anderer Reaktionsprodukte nur noch aus Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf bestehenden Austrittsgase, unter Vermeidung von Wärmeverlust, unterhalb der Reaktionszone in den Ofen zurück, wo sie mit der nötigen Menge Luft vermischt werden. (D. R. P. 220 670.)

Zur Herstellung von Ammoniak aus Torf vergast man das Material in Generatoren mit einem Gemenge von Luft und überschüssigem Wasserdampf (nicht weniger als 0,5 t pro Tonne des zu verarbeitenden Materials und einem Druck von nicht weniger als 250 mm Wassersäule) derart, daß Entgasung und Vergasung nicht getrennt werden und daß das Luft- und Wasserdampfgemenge in allen Teilen des Generators vorhanden ist. (D. R. P. 238 829.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Torf, der 40—60% Wasser enthalten kann, in einer Ausbeute von 80—90% des in ihm enthaltenen Stickstoffes neben großen Mengen brennbarer Gase vergast man den Torf in Generatoren unter Zuführung von wenig Luft und viel Dampf bei 250°. (D. R. P. 255 291.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus getrocknetem und darauf in Generatoren vergastem Torf verwendet man naß verkohlten und dann in einer Filterpresse und in einer mechanischen Presse oder durch Verbrennungsgase entwässerten Torf. Der nach D. R. P. 161 676, 169 117 und 172 102 naß verkohlte und darauf durch Pressen entwässerte Torf mit einem Wassergehalt von 80% ergibt ein brauchbares Material zur Ammoniakgewinnung. (D. R. P. 257 091.) — Vgl. Bd. II [121].

Aus pflanzlichen Abfallstoffen kann man nach D. R. P. 357 370 in der Weise Ammoniak und organische Verbindungen gewinnen, daß man das Material mit der aus zugesetzter Soda und beigegebenem Calciumoxyd oder -hydroxyd während des Prozesses gebildeten Kochlauge bis zur völligen Lösung der Pflanzenstoffe kocht.

Um die Ausbeute an gebundenem Stickstoff zu erhöhen setzt man dem Torf oder anderen trocken zu destillierenden organischen Stoffen Quarzsand und Alkali oder Erdalkalichloride zu. (Norw. P. 33 321.)

Wenn man bei der Verschmelzung oder Vergasung des Torfes oder anderer krümeliger oder mulmiger Brennstoffe Sodalösung oder Wasserglas als Bindemittel zur Brikettierung verwendet und dann auf Temperatur erhitzt, bei denen die Alkaliverbindung zersetzt wird, kann man wertvolle stickstoffhaltige Nebenerzeugnisse gewinnen. (D. R. P. 332 507.)

Über Ammoniakgewinnung aus Kohlen oder bituminösen Schiefen durch Überleiten von Wasserstoffgas über das erhitzte Material siehe D. R. P. 27 200.

Zur Erhöhung der Ausbeute an Ammoniak bei der Destillation bituminöser Schiefer vollzieht man den Destillationsschluß bei Gegenwart von Wasserdampf und Luft. (E. P. 4902/1885.)

Ein Ofen zur Herstellung von Ammoniak durch Schwelen bituminöser Stoffe bei niedriger Schweltemperatur ist in D. R. P. 290 577 beschrieben.

Vgl.: Ofen zur Herstellung von Ammoniak durch Schwelen bituminöser Stoffe bei niedriger Schweltemperatur der im Innern Wasserröhren trägt, die 2 nebeneinander liegende Räume schaffen, wodurch ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist und eine erhöhte Ammoniakausbeute resultiert. (D. R. P. 284 178.)

205. Ammoniakgewinnung aus Schlempe.

Bei allen tierische Abfälle verkohlenden Industrien (Knochenkohle, Cyankali) tritt als Nebenprodukt Ammoniak auf. Mit Erfolg werden aber auch aus der 1—1,5% N enthaltenden Zuckerrübenschlempe in größerem Maßstabe (3—4000 t jährlich) durch Verkohlungs der eingedickten Masse neben wertvollen, darin aufgespeicherten Kali- und Kalksalzen [15], [134], [218] Ammonialsalze gewonnen.

Das Problem der Ammoniakgewinnung als Nebenprodukt in der Zuckerfabrikation erörtert A. Rueff in Tschechoslow. Zeitschr. f. Zuck.-Ind. 44, 239 ff.

Über die Frage der Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt der Zuckerfabrikation vgl. z. B. D. R. P. 281 095; über die Art der praktischen Lösung des Problems siehe E. Donath, Österr. Chem.-Ztg. 18, 112.

Ältere Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasse oder den Abfallprodukten der Zuckerfabrikation sind in D. R. P. 13 871, 15 513, 17 869, 18 549, 17 874, 14 433, 15 702, 15 751 u. a. beschrieben; über die Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore bzw. tierischer Abfälle s. a. D. R. P. 18 051 und E. P. 4369/1881.

Zur Ammoniakgewinnung aus Melasseentzuckerungsabfallaunen glüht man ein inniges Gemenge der eingedickten Laugen mit geglühter Tonerde in Eisenretorten, leitet die gebildeten Gase über rotglühende Kalkstücke, die sich in einer Vorlage befinden, und von da durch Wasser in eine andere Vorlage, in der sich Schwefelsäure befindet, die über 80% des Ammoniaks aufnimmt. Die nunmehr abgehenden Gase besitzen Heizwert und werden dementsprechend verwendet. Der Destillationsrückstand wird bis zur Erschöpfung der Tonerde mit neuen Mengen Ablauge weiterverwendet und schließlich auf Aluminat aufgearbeitet. Als Nebenprodukt gewinnt man, da die Zersetzung des Alkalialuminates durch Sättigen der Lösung mit Kohlensäure bewirkt wird, Natriumbicarbonat. (D. R. P. 86 400.)

Die Überführung flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen in Ammoniak mittels Aluminatkontaktmassen, also z. B. durch Brikettierung von Schlempekohle mit Bauxit und folgendes Glühen der erhaltenen Ziegel, ist in D. R. P. 89 147 beschrieben.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasseschlempe erzeugt man zunächst aus 1,5 Tl. Bauxitmehl und 1 Tl. Schlempekohlenmehl durch Brikettierung, Trocknung bei 100° und Brennen bei Rotglut eine Glühmasse, die im wesentlichen aus Kaliumaluminat und überschüssiger Tonerde besteht und zu 100 Tl. zusammen mit 30 Tl. frischem Bauxit 100 Tl. der auf 40° B_e eingedickten Schlempe zugesetzt wird, wobei frischer Bauxit und Lauge bzw. deren Asche ebenfalls im Verhältnis wie 1,5 : 1 stehen sollen. Das Gemenge wird warm gekollert, wobei man zur Erleichterung des folgenden Trocknens noch etwa 5% der Lauge Sägemehl oder Torfmüll zusetzt, das abgekühlte, plastisch gewordene Gemenge in Ziegelform bringt, bei etwa 110° trocknet und die Steine nunmehr in Retorten glüht. Füllt man bei der ersten Einführung des Materials die Retorten mit Kaliumaluminat und Tonerde in Stückform, so durchstreichen die Gase diese glühende Masse,

und es bildet sich aus den erzeugten flüchtigen Stickstoffgasen Ammoniak, das wie üblich gewonnen wird. Die calcinierte, feingemahlene Glühmasse wird wieder mit Bauxit bzw. Abfalllaugen vermischt. (D. R. P. 98 397.)

Oder man glüht das aus Koks und auf 85° Bé eingedampfter Melasseschlempe erhaltene Produkt unter Wasserdampfzufuhr und leitet das Gemenge des Dampfes und der anfänglich gebildeten flüchtigen Stickstoffbasen durch den als Kontaktkörper wirkenden unteren glühenden Teil der Retorte, um die Vereinigung der Bestandteile zu Ammoniak zu bewirken. (D. R. P. 78 442.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasseentzuckerungsablaugen mischt man die auf 30° Bé eingedampfte Lauge mit granuliertem Koks und erhitzt allmählich im wasserdampfhaltigen Luftstrom. Schon bei 100° beginnt die Ammoniakentwicklung, sie ist bei 150° sehr beträchtlich, bei 300° werden bereits 50% der Stickstoffverbindungen in Ammoniak übergeführt, bei 500° ist die Zersetzung beendet. Ein passender Apparat ist in der Schrift beschrieben. (D. R. P. 105 688.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Brennereirückständen trocknet man die eingedickte Schlempe mittels eines erhitzten Luftstromes ein, wobei man zweckmäßig zur Zersetzung der organischen Alkaliverbindungen Harze zusetzt, und destilliert den Rückstand im Luftstrom bei 700°. Es bilden sich aus dem Harz und den stickstoffhaltigen Substanzen Seifen, wodurch die Basen frei werden und bei der Destillation leicht in Ammoniak übergehen. (D. R. P. 209 114.)

Zur Gewinnung von Ammoniak und flüchtigen Fettsäuren vergärt man Brennereischlempe, Torfauszüge, Melasse oder Wollentfettungsabwässer bei einer Alkalität, die 4—8 g Pottasche im Liter entspricht, in Gegenwart von Luft bei 38—42° mit Bakterien, die man erhält, wenn man Gartenerde oder Bierhefe mit sterilisierter alkalischer Melasseschlempe eine halbe Stunde auf 90° erwärmt. Man arbeitet in der Weise, daß man 1 hl der Flüssigkeit mit 60 bis 100 g Aluminiumsulfat, 20—50 g Superphosphat und 10 kg Preßhefe oder Gartenerde 48 Stunden unter starker Lüftung auf 40° hält, mit Melasseschlempe auf das 3—5fache Volumen vergrößert und 48 Stunden stehenläßt. Man setzt dann abermals die 4—5fache Menge Schlempe zu, läßt abermals 50—60 Stunden bei 40—43° stehen, ergänzt evtl. die verlorengene Alkalität und erhält so eine Bakterienkultur, die die Rolle der Kunsthefe bei der alkoholischen Gärung spielt. 5—10 Tl. dieser Kultur werden dann zum Anstellen von 100 Tl. Melasseschlempe verwendet. Man gewinnt so unter Beobachtung der in der Schrift beschriebenen Einzelheiten des Verfahrens 4,5—5,4 g Ammoniak pro Liter einer Schlempe vom spez. Gew. 1,026—1,032, das man direkt und ohne Zugabe von Alkali abdestillieren kann, und weiter pro Hektoliter der Schlempe 3,5 bis 5,5 kg Essig-, Propion- und Buttersäure, zu deren Abscheidung man die von Ammoniak befreite Flüssigkeit auf 40—50° Bé eindampft und mit der berechneten Menge Schwefelsäure destilliert. (D. R. P. 215 581.)

Zur Herstellung von Ammoniumsulfat bei der Trockendestillation der Rückstände der Weindestillation oder der Zuckerfabrikation führt man die in den Ammoniakdämpfen gleichzeitig enthaltenen Methylamine in einer mit einem Gemisch der Salze und sonstigen Rückstände der Weindestillation beschiekten Retorte durch Erhitzen auf 500—700° in Ammoniak über. (D. R. P. 270 325.)

206. Ammoniakgewinnung aus Abwässern, Urin, Seeschlick.

Ammoniak kann weiterhin auch aus anderen tierischen und pflanzlichen Abfällen gewonnen werden. Als Harnstoff, Carbamid und harnsaurer Ammoniak kommt es im Harn der Säugetiere, Vögel und Reptilien vor. Durch Fermente geht der Harnstoff in kohlen-saurer Ammoniak über. Verwesende, am Meeresboden sich ansammelnde organische Materien, sog. Seeschlick, geben bei der Destillation mit Alkalien, Magnesia, Erdalkalicarbonaten 40% ihres Stickstoffs als NH_3 ab; Klärschlamm aus städtischen Abwässerreinigungen liefert neben brennbarem Heizgas beim Vergasen 1% Ammoniak.

Nach B. Waeser könnte aus dem Harn von 60 Mill. Deutschen jährlich 360 000 t Ammonsulfat hergestellt werden, das ist etwa zwei Drittel der gesamten Jahresproduktion an diesem Salz im Betrage von 549 000 t.

Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern, Fäkalien, Lederabfällen, Torfmoor usw. sind in D. R. P. 14 210, 10 957, 13 594 und 13 718 beschrieben.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern wurde ferner vorgeschlagen, die Flüssigkeiten im Vakuum zu erhitzen und den Dämpfen das mitgerissene Ammoniakgas zu entziehen bzw. die mit Kalk versetzten Sielwässer nach der Klärung unter so starker Druckverminderung mit Wasserdampf zu behandeln, daß der Siedepunkt 30° nicht überschreitet. (D. R. P. 28 436 und 27 148.) Vgl. auch D. R. P. 27 084.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Abwasser versetzt man dessen organische Stoffe in möglichst rasche Fäulnis und absorbiert das ausgetriebene Gas in Schwefelsäure. (A. P. 342 287.)

Ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Ammoniak aus städtischen Kanalisationsabwässern, die nur 50—60 mg Ammoniak im Liter enthalten, durch Einblasen eines heißen Luftstromes, ist in D. R. P. 151 980 beschrieben.

In Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 1061 beschreibt E. L. Knoedler eine Destillationsanlage zur Verwertung der außerordentlich verdünnten ammoniakhaltigen Abwässer, und die Aufarbeitung

dieser Lösungen, die nur 1% freies und 0,05% gebundenes Ammoniak enthalten, mit so geringem Verbrauch an Kalkmilch, daß das Verfahren rentabel wird.

Nach E. P. 1086/1880 sollte Harn, in dünner Schicht über erwärmte Flächen fließend, durch einen strömenden Luftstrom von Ammoniak und Ammoniumcarbonat befreit werden. Vgl. [207], [218].

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Urin mischt man die bei dessen Erhitzen entweichenden Dämpfe mit Luft oder Kohlensäure und leitet sie durch Schichten von porösem Calciumsulfat oder anderen Calcium- oder Magnesiumsalzen oder -doppelsalzen. Man erhält so aus dem gebildeten Ammoncarbonat im einfachsten Falle Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat, von denen man das erstere durch Erhitzen der Masse wieder zu Ammoniumcarbonat rückbildet, das entweicht und kondensiert wird. (D. R. P. 17 386.)

Zur Ammoniakgewinnung aus Harn und stickstoffhaltigen Abwässern elektrolysiert man die Flüssigkeit einige Stunden in der Kathodenabteilung einer Zelle, impft sie dann mit reinkultierten, harnstoffzersetzenden Mikroorganismen, z. B. Milchsäurebazillen in ureasenhaltigen Flüssigkeiten und elektrolysiert die vergorene Flüssigkeit noch einmal zum Zwecke, die in den Bakterienleibern enthaltenen Stickstoffsubstanzen ebenfalls in Ammoniak zurückzuführen. Als ureasenhaltige Flüssigkeit eignet sich ein Extrakt von Robiniasamenpulver. Die erste Elektrolyse ist nötig, um der Überwucherung der zugesetzten Reinkulturen durch die schon vorhandenen Bakterien vorzubeugen. (D. R. P. 300 342.) Nach einer Abänderung des Verfahrens ordnet man die Klärteiche von Fabrikabwässern als Kathodenabteilungen und mit den Kathodenteichen in Verbindung stehende Nebenteiche als Anodenabteilungen an und erzeugt auch so nach Impfung der elektrolysierten Abwässer mit Harnstoff zersetzenden Mikroorganismen Ammoniak. (D. R. P. 302 582.)

Zur Gewinnung von Ammoniumverbindungen aus Harn erhitzt man ihn mit oder ohne gleichzeitigen Kalkzusatz mit Kaliendlaugen und erhält so nach der Gleichung



nach Eindampfen im Vakuum und Zusatz von Kalk unter Zersetzung des Salmiaks Ammoniak, das in Schwefelsäure aufgefangen wird. (D. R. P. 313 271.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man eine über die zur Umwandlung des Harnstoffes in Salmiak hinaus notwendige Endlaugemenge und scheidet das entstehende Ammoniumchlorid als Doppelsalz mit Magnesiumchlorid ab, so daß nach Entfernung dieses Salzes durch Eindampfen und Filtrieren die restierende chlorfreie Lauge in die Wasserläufe entlassen werden kann. (D. R. P. 316 757.)

Die direkte Destillation des Harnes ist allerdings, wenn man Kessel benutzt, kostspielig, und bei Anwendung von Kolonnenapparaten schwierig, weil die Schleimstoffe die Teller füllen, so daß als einzige Möglichkeit der Aufarbeitung die von M. Pöpel angegebene Arbeitsweise in Betracht kommt, nach der man den von den Fäces getrennten Harn zum Niederschlagen der Phosphorsäure und der Schleimstoffe zuerst mit Kalkmilch versetzt und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit dann erst im Kolonnenapparat destilliert. (Chem.-Ztg. 43, 95.) Vgl. [218].

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick erhitzt man ihn im Gemisch mit Alkalien, Erdalkalien oder Magnesia oder deren Carbonaten unter Überleiten von Wasserdampf und erhält so etwa 10% des angewendeten Schlickes an Ammoniumsulfat. (D. R. P. 115 462.)

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick erhitzt man ihn zur Erzielung höherer Ausbeuten und eines festen Destillationsrückstandes nicht, wie in D. R. P. 115 462 beschrieben, allein, sondern im Gemenge mit Kohle und destilliert wie üblich aus Koks- oder Retortenöfen. (D. R. P. 137 453.)

Verfahren und Vorrichtungen zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick durch Destillation in besonderen Öfen sind auch in D. R. P. 142 505 beschrieben.

Wirtschafts- und Mischdünger.

Stall- und Abfalldünger.

207. Allgemeines über Stallmist, Harn-, Fäces-, Kompost- und Gründüngung.

Deutschl. Tierblut, Stalldünger u. a. $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 356 358; A.: 98 662 dz.

Deutschl. Hornspäne Düngemittel $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 13 728; A.: 39 407 dz.

Über die Wirkung von Stallmist und Handelsdünger siehe die ausführliche Arbeit in *Ernähr. d. Pflanze* 12, 47 ff.

Zu den Saatendüngern zählt man Stalldünger, Jauche, menschliche Fäkalien, Kompost- und die Gründüngung.

Der bei allen Wirtschaften mit größerer Viehhaltung wichtigste Hauptdünger ist der aus Kot, Harn und Streu bestehende Stalldünger, der sich für alle Bodenarten, mit Ausnahme der Niederungsmoore, eignet. Die Zusammensetzung des Stalldüngers hängt ab von der Tierart,

der Art der Fütterung und Einstreu, der Art der Behandlung und Aufbewahrung sowie der Dauer der Lagerung. Stickstoff und Mineralstoffe, wie Phosphorsäure, Kali, finden sich bei ausgewachsenen Tieren ganz, bei heranwachsenden oder milchgebenden Tieren zum größten Teil in den ausgeschiedenen festen Exkrementen und im Harn wieder. Der wertvollste Bestandteil des Stalldüngers ist der Harnstickstoff. Der Gehalt frischen Harns an Stickstoff ist beim Schwein 0,64% N, Schaf 1,58% N, Pferd 1,52% N, Rindvieh 1,60% N. Außerdem enthält Mist aber Pflanzennährstoffe, wie Phosphorsäure, Kali, Kalk, neben kleinen Mengen Magnesia, Sulfate und Chlor-salze, so daß trotz großer Schwankungen in der Zusammensetzung ein und derselben Düngerart dem Kulturboden mit dem Stalldünger die wichtigsten Pflanzennährstoffe zugeführt werden. Die Phosphorsäure des Stallmistes wird besser ausgenutzt als die des Thomasmehls.

Frischer feuchter Stalldünger ist reicher an löslichem Stickstoff gegenüber länger gelagertem, stickstoffarmem Dünger. Verluste an düngefähigen Verbindungen sind zurückzuführen auf Ammoniakverdunstung, die dadurch entsteht, daß der tierische Harn nach der Abscheidung gärt und dabei kohlen-saurer Ammoniak bildet, das weiterhin gespalten, als Kohlensäure und gasförmiges Ammoniak entweicht. Nebenher wird ein Teil des so entstandenen Ammoniaks durch Luftsauerstoff zu Salpeter oxydiert, der durch Bodenbakterien zersetzt als freier Stickstoff in die Luft entweicht. Auch gehen wertvolle Stickstoffverbindungen, Harnstoff, Ammoniak, Salpeter durch die Tätigkeit von Pilzen in unlösliche Eiweißverbindungen über. Zur Vermeidung dieser Verluste durch Ammoniakverdunstung, Entweichen freien Stickstoffs und Übergang löslicher Stickstoffverbindungen in unlösliche Eiweißkörper muß der vom Stall abfließende Harn für sich luftabgeschlossen, möglichst isoliert gelagert werden. Ferner kann durch eine Unterlage aus älterem Stalldünger die Kohlensäureentwicklung im Düngerhaufen begünstigt und damit ein Verdunsten von Ammoniak vermieden werden. Von chemischen Mitteln zur Konservierung des Stalldüngers sind anzuführen Säuren, wie Schwefel-, Phosphorsäure, und Salze, wie Superphosphatgips, Kainit, Bisulfat. [210.]

Die ausgezeichnete Wirkung des Stalldüngers beruht nicht allein auf seinem Gehalt an Pflanzennährstoffen, sondern seine verwesende organische Substanz versorgt den Boden auch mit Humus; der Stallmist erzeugt ferner bei der Zersetzung der in ihm enthaltenen organischen Substanzen Wärme, die das Pflanzenwachstum fördert, er lockert schwer bindige Böden auf, ruft zahlreiche bakteriologische Prozesse im Boden hervor, hält schließlich Feuchtigkeit und Nährsalze zurück und macht durch seine Humus bildende Kraft einen Boden erst zum Ackerboden. Unter gewöhnlichen Verhältnissen einer normalen Stalldüngung nützt die Pflanze den im Stallmist enthaltenen Stickstoff und Phosphorsäure zu etwa 25%, das Kali zu etwa 50% aus.

Wie bei den tierischen Abscheidungen ist auch bei den menschlichen der Harnstickstoff der wertvollste Bestandteil. Menschlicher frischer Harn enthält 0,60% N, 0,17% P_2O_5 , 0,20% K_2O , 0,01% CaO, 3% cyanische Substanz. In häuslicher Wirtschaft ist die empfehlenswerteste Sammelmethode das ländliche Torfstuhlverfahren, wobei die Harnsammelgrube mit einem Bodenbelag von Torfstreu versehen ist und nach jedem Gebrauch eine Handvoll Torf nachgestreut wird. Die Verarbeitung größerer Fäkalienmengen ist wegen der hohen Kosten unrentabel. — Vgl. [206], [213].

Sehr lesenswerte kritische Bemerkungen zu unserer Düngernot nebst einem Beitrag über den Phosphorsäuregehalt der Jauche bringt E. Deussen in Chem.-Ztg. 1922, 826. Verfasser kommt zu dem Schluß, daß ganz im Sinne der Auffassung Liebig's einzig und allein die Schwemmkanalisation die Ursache unserer Düngernot sei. Allein aus der Tatsache, daß 1000 Menschen im Laufe von 24 Stunden 17 kg Ammoniak (als Harnstoff), 3 kg Kali, 2,5 kg Phosphorsäure (als P_2O_5), 0,5 kg Kalkmagnesia und 16 kg Natron produzieren, die sämtlich durch unsere Klosett-einrichtung als Pflanzennährmittel verlorengehen, geht hervor, welche Werte hier in Betracht kommen. Kunstdünger können höchstens als Zusatz zur normalen Düngung verwandt werden, diese aber sollen die Grundlage der Pflanzenernährung bilden.

Kompostdünger wird hergestellt durch Häufung von tierischen Abfällen, Blut, Eingeweiden, Knochen, Haaren, Federn, verdorbenen Nahrungsmitteln, Kehrriech, Asche, Ruß, Schlamm usw.; sein wertvollster Bestandteil ist Stickstoff. Die etwa meterhohen Haufen werden alle 2—3 Monate umgelegt; Kompostdünger kann erst nach monatelanger, ja jahrelanger Lagerung verwendet werden.

Die als guter Ersatz für Stalldüngung bekannte, beim alten „Fruchtwechselbau“ mit Hilfe der „Brache“ und des Kleebaus erfolgende Gründüngung erstrebt durch Einackern grüner Pflanzen eine Anreicherung des Kulturbodens an Stickstoff und organischer Substanz. Obwohl sie dem Boden keinen neuen Stickstoff und Phosphorsäure zuführt, hat sie für Sandboden Bedeutung. Manche Grünpflanzen, besonders Unkräuter von Art des Gänsefußes und der Vogelmiere, sind reich an Stickstoff und Kali, so daß sie als wertvolle Düngemittel gelten. Getrocknet können sie auch als Futtermittel in Betracht. (M. Kling, Landw. Vers. Stat. 85, 488.) Auch werden Gründüngungen von Stalldünger, Kali und Phosphorsäure, für Kleearten auch Kalk empfohlen. Die Ausnutzung des Gründüngerstickstoffs beträgt bei flachem Unterbringen 32,29% N, bei tiefem Unterbringen 22,4—25,6% N.

208. Torf-, Moor-, Kompostdünger.

Die in den Moor- und Torfmassen enthaltenen Nährstoffe werden, wenn sie noch genügend zersetzungsfähig sind, am besten in der Weise nutzbar gemacht, daß man sie durch Kompostierung der Masse mit Ätzkalk an diesen bindet. Die durch das Ablöschen des Kalkes mit

dem wasserhaltigen Material freiwerdende Wärme zermürbt die Pflanzenfaser, und es beginnt Ammoniak zu entweichen, das durch Aufbringen frischer Massen gebunden wird. Das so erhaltene Düngemittel verbessert in erster Linie die physikalische Beschaffenheit des Bodens und reichert ihn allmählich mit organischen Stoffen an. (Rippert, Tonind.-Ztg. 1918, 229.)

Nach G. Bitter ist die Moorerde wie kaum eine andere Substanz geeignet, Wasser und Ammoniak zu binden, so daß bei Verwendung von Torfstreu als Einstreumaterial oder als Abdeckstoff für Komposterde eine derartige Salpeteranreicherung bewirkt werden könnte, daß der Landwirt instande wäre, den größten Teil seines Salpeterbedarfes selbst zu erzeugen. (Landw. Ztg. 1918, 16.)

Zur Aufbereitung des Torfes für seine Verwendung als Düngemittel oder zu einer Vorbereitung zur Pottaschegewinnung läßt man ihn im Gemisch mit Schlempe bis zur Zersetzung der Ulminsäure vergären, worauf man die zum Teil von der Feuchtigkeit befreite und im physikalischen Verhalten veränderte Masse durch Pressen bis auf einen Wassergehalt von 15—20% entwässern kann. (E. P. 162 788.)

Nach D. R. P. 165 976 wird ein künstliches Düngemittel aus einem Gemenge von mit Alkalien behandeltem Torf mit Alkalisilikaten oder Phosphaten hergestellt. Nach dem Zusatzpatent macht man die humosen Stoffe statt durch ätzende Alkalien durch Zusatz von Dinatriumphosphat löslich und führt so dem Düngemittel gleichzeitig eine gewisse Menge Phosphorsäure zu. (D. R. P. 209 157.)

Nach D. R. P. 220 213 wird die saure Reaktion der Moorerde, die sie bisher zu Düngezwecken ungeeignet machte, durch inniges Vermischen mit kohlen saurem Kalk oder mit citratlöslichen Silikaten, sofern sie keinen freien Ätzkalk enthalten, aufgehoben. Die so gemischte Moormasse kann ohne weiteres zur Düngung verwendet werden.

Zur Herstellung von Düngemitteln trocknet man nach A. P. 1 048 454 ein Gemenge von Mist, Torf, Phosphat und verdünnter Schwefelsäure nach 48stündigem Stehen und soll so ein wirksames Produkt erhalten, in dem der Stickstoff des Torfes durch die Schwefelsäure in einer von den Pflanzen leicht resorbierbaren Form vorliegt.

Nach D. R. P. 265 689 trocknet man zur Herstellung eines Düngemittels Torfstreu mit Sulfitablauge bei etwa 120° in rotierenden Trommeln ein.

Zur Umwandlung von Torf in ein für Gartenbau und Landwirtschaft geeignetes Produkt vermischt man 1000 Tl. Torf mit 35% Feuchtigkeit mit je 100 Tl. Ammoniumsulfat und Pottasche und 50—200 Tl. Calciumcarbonat. Ein weiterer Zusatz von Kalisalzen oder auch von Phosphaten steigert den Düngewert. (E. P. 14 487/1918 und 17 848/1915.)

Zur Herstellung eines Düngemittels mischt man 1000 Tl. Torfmehl mit 50 Tl. Kalkstickstoff und 50—200 Tl. Kalksteinmehl unter evtl. Zusatz von Kalisalzen. (E. P. 152 779/1919.)

Die Herstellung eines Düngemittels aus Torfmehl und soviel Ammoniumsulfat als nötig ist, um die Humussäuren des Torfes im Ackerboden zu neutralisieren, ist in E. P. 173 276/1922 beschrieben.

E. Haselhoff spricht übrigens der Verwendung dieser Düngergemische aus Torf und Nährsalzen jeden besonderen Vorteil ab, da durch Versuche festgestellt wurde, daß diese teuren Mischungen von Torf und Chilesalpeter, Superphosphat und Kaliumchlorid geringere Düngewirkung besitzen als die reinen Salze. (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1905, 68.)

Zur Herstellung eines Düngemittels behandelt man in feuchtem Zustande unter Druck carbonisierten Torf mit den bei der Carbonisation gewonnenen oder mit Generator- oder anderen ammoniakhaltigen Gasen, und bewirkt so, daß das Ammoniak von der bei der Naßverkohlung gebildeten und von der zur Reaktionsbeschleunigung zugesetzten Säure chemisch gebunden wird. (D. R. P. 321 859.)

Zur Bereitung eines Kompostdüngers werden 400—600 Tl. Kräuter, Unkraut, Laub aller Art usw. an einem bedeckten Orte auf Haufen geworfen und nach 5—8 Tagen tüchtig durcheinandergearbeitet, so daß das Innere nach außen zu liegen kommt; die Masse kommt in Gärung, und nach Verlauf von wieder 8 Tagen hat sie statt der früher grünen eine schmutzig gelbe Farbe angenommen. Nun kommt die Masse in eine Lösung von 2 Tl. Schwefelsäure und 2 Tl. Salzsäure, in 12 000 Tl. Wasser, in der die verrotteten Vegetabilienstoffe 2—4 Wochen lang liegen bleiben. Auch trockene vegetabilische Substanzen, wie Sägemehl, Torfstaub, Gestrüppe aller Art, können zu demselben Zweck verwendet werden, nur müssen sie mit schon fertigem flüssigen vegetabilischen Dünger befeuchtet werden, ehe man sie auf Haufen wirft; auch ist es in diesem Falle zweckmäßig, mehr Säure zu der Mischung zu nehmen. (Dingl. Journ. 145, 396.)

Oder man schichtet z. B. mit kaustischen oder kohlen sauren Alkalien durchfeuchtete humose Stoffe zu Haufen, die man wiederholt umsticht und so lange lagern läßt, bis durch den unter Temperaturerhöhung vor sich gehenden Fermentationsprozeß Zersetzung der Stoffe eingetreten ist. Das Produkt wird zerkleinert und getrocknet. Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man der Masse vor der Haufenbildung Silikate oder Phosphate zu, bzw. ersetzt die Alkalien durch Dinatriumphosphat. (D. R. P. 165 128.)

Ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus feinst gesiebttem Hausmüll und Kalkmilch oder gebranntem oder gelöschtem Kalk ist in D. R. P. 176 389 beschrieben.

209. Humuspräparate, Bakterientorf.

Über den Einfluß der Humussäure in Form von Torfmüll in natürlichem und in ausgelaugtem, also säurefreiem Zustande auf das Wachstum der Bakterien veröffentlicht H. Kühl seine Untersuchungsergebnisse in Apoth.-Ztg. 1909, 176.

Unter dem Sammelnamen Humusstoffe versteht man die Zersetzungsprodukte verschiedener organischer Stoffe pflanzlicher Art mit hohem Kohlenstoffgehalt, dunkler braunschwarzer Farbe und charakteristischen Kolloideigenschaften, die sich besonders in der Quellung und im großen Adsorptionsvermögen äußern. Untersuchungsergebnisse über diese Humusstoffe veröffentlicht S. Oden in *Kolloid-Zeitschr.* 14, 123. Vgl. P. Ehrenberg und F. Bahr, *Journ. f. Landw.* 1913, 427.

Beiträge zur Kenntnis der Humussubstanzen bringt R. Niklauz in *Zeitschr. f. Moor-kult. u. Torfverwert.* 1908, 285.

Über die Verwendung des in seiner Wirkung stark überschätzten Waldhumus in der Landwirtschaft siehe die Ausführungen von P. Ehrenberg und F. Bahr in *Journ. f. Landw.* 61, 324.

Nach D. R. P. 163 446, 170 880 u. 171 379 werden die Humussäuren als Düngemittel fabrikmäßig aus dem Holzteer oder aus Holzteerölen dadurch hergestellt, daß man die Teerprodukte oxydiert und die entstandenen Oxydationsprodukte in Alkalilauge löst.

Zur Verbesserung des Acker-, Garten- oder Waldbodens verwendet man diese als Rückstand bei der Destillation von Holzteer und Holzteerölen mit sauerstoffhaltigen Gasen erhaltenen alkalilöslichen Produkte evtl. unter Zusatz von Nährsalzen oder Düngemitteln. Die humosen Düngemittel werden in einer Form gewonnen, die geeignet ist, den Kolloidgehalt des Bodens zu erhöhen und seine Durchlässigkeit für Salze zu vermindern. (D. R. P. 237 583.)

Nach D. R. P. 228 966 wird ein Humusextrakt gewonnen durch Extraktion humoser Stoffe (Torfmoor, Torf, Torfmehl usw.) mit Lösungen alkalisch reagierender Stoffe, wie Ätzalkali, Soda, Dinatriumphosphat u. dgl. Der eingedampfte Auszug wird zum Bestäuben der Pflanzen verwendet. Vor seiner Verwendung werden ihm noch Pflanzennährstoffe, wie Phosphate oder Stickstoffverbindungen, zugesetzt, ebenso Körper, die, wie beispielsweise das Wasserglas, die kolloidalen Eigenschaften des Extraktes erhöhen. Nach dem Zusatzpatent werden die so hergestellten alkalischen Humusextrakte zusammen mit Pflanzennährstoffen und Carbolinum als Düngemittel und Schädlingsvertilgungsmittel verwandt. (D. R. P. 267 308.)

Zur Gewinnung eines trockenen Humusdüngemittels behandelt man Hochmoorboden zuerst mit Ätzalkali, dann mit Wasserglas, unterwirft die Masse einem achtwöchentlichen Fermentationsprozeß, laugt das Gemisch mit Wasser aus, wobei etwa 33% in Lösung gehen und dampft den Extrakt zur Gewinnung des Trockenpräparates ein. Nach Haselhoff haben diese Düngemittel jedoch kaum einen größeren Wert als jenen, der ihrem Nährstoffgehalt entspricht, so daß diese Humusdünger für den Markt nicht in Betracht kommen. (*Landw. Jahrb.* 47, 345.)

Nach D. R. P. 247 119 erhält man Körper von humussäureartiger Zusammensetzung, die zur Verbesserung bebauten Bodens dienen, aus den Rückständen der Zuckerfabrikation, aber auch aus Sulfitcelluloseablauge oder Holzteerprodukten durch Einleiten von Luft, Sauerstoff oder ozonhaltiger Luft in die warmen Massen. Sie unterscheiden sich von den nach D. R. P. 237 583 hergestellten ähnlichen Produkten dadurch, daß sie auch ohne Zusatz von Alkali wasserlöslich sind.

Zur Gewinnung von Salzen wasserlöslicher Säuren aus Torf erhitzt man die zerkleinerte Masse mit basisch wirkenden Stoffen unter Druck. (D. R. P. 349 086 und 350 923.)

Bei Düngungsversuchen mit sog. Humusextrakt erhielt Hiltner je nach der Pflanzenart verschiedene Resultate und stellte fest, daß die Humusdüngung auf die Tätigkeit der Knöllchen anregend wirkt, so daß bei Senf 0,004% Humus genügen, um das Wachstum in einem sonst ungeeigneten Boden zu sichern. (*Landw. Jahrb. f. Bayern* 1913, 511.)

Zur Bereitung eines Torfdüngers impft man Niederungsmoor, der einen Zusatz von 2 bis 5% Pottasche und etwas Melasse erhält, mit Kompost oder Sauerfutter oder besser noch mit Reinkultur, die frei ist von stickstoffzerstörenden Bakterien. Ein derartiges Präparat ist das durch seinen hohen Gehalt an Nitroorganismen und durch seine erfolgreiche Wirkung auch beim Anbau von Nichtleguminosen ausgezeichnete Handelspräparat Guanol. (*Vogel, Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1919, 292.) — Vgl. [92] und [218].

Sehr gute Resultate wurden mit Bakterientorf, einem Humusdünger, auf armen Böden erzielt, die nur Ammoniumsulfat und Superphosphat erhalten hatten. Mit Kartoffeln zeigten sich in den beobachteten Fällen Wachstumsunterschiede von 88,3–91% und ganz erhebliche Erntezunahmen. Auf Böden, die an sich schon reich an organischen Stoffen sind, waren keine Erfolge zu verzeichnen. (W. B. Bottomley, Ref. in *Angew. Chem.* 30, 53.)

210. Literatur und Allgemeines über Stickstoffverluste der Wirtschaftsdünger. Strohdüngung.

Über Gewinnung, Behandlung und Anwendung von Stallmist und Jauche siehe *Chem.-Ztg.* 1916, 317. Vom chemisch-technischen Standpunkt interessieren nur die Mittel, derer man sich bedient, um die während der Lagerung des Wirtschaftsdüngers unvermeidlichen Stickstoffverluste auf ein Minimum zu beschränken.

Ältere, exakte Arbeiten über die Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe mit besonderer Beziehung auf die Konservierung des Stallmiststickstoffes finden sich in *Landwirtsch. Versuchsstat.* 48, 189 und 247.

Zahlenmäßige Angaben über die Bindung des Jauchenstickstoffs durch humose Braunkohle, Torf, Schwefelsäure, Bisulfat, Superphosphat, Kainit, Formaldehyd, Schwermetallsalze machen

O. Lemmermann und H. Wießmann in Landw. Jahrb. 1918, 297. Der Arbeit kommt besonderer Wert zu, weil es sich um ein Problem von größter Bedeutung handelt. Schätzt man doch den Wert, des alljährlich in Deutschland aus dem Stalldünger in die Luft entweichenden Stickstoffs auf 500 Mill. M. (Goldwährung), so daß es sich wohl lohnt, der Zersetzung des Harnstoffes und der Hippursäure des Harns durch Bakterien und deren Fermente zu kohlenurem Ammon, das leicht Ammoniak abgibt, vorzubeugen. Vollkommene Konservierung wurde, wie aus der umfassenden Arbeit hervorgeht, durch Aufsaugung der Jauche mit 50—60% lufttrockener Braunkohle mit 80% Trockensubstanz erzielt. Von den chemischen Stalldüngerkonservierungsmitteln kommt man neuerdings ab, da sie nur in großer Menge angewendet wirksam sind und dann das Wachstum der für die Zersetzung der organischen Substanz außerordentlich wichtigen Düngerbakterien behindern.

Der Jauchestickstoff ist dem Werte nach ziemlich nahestehend den anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln. Er kommt jedoch nur dann zur vollen Geltung, wenn die Jauche sofort nach der Abtrennung genügend mit Boden bedeckt und dadurch von der Luft abgeschlossen wird. Eine Erdschicht von 15 cm Dicke hat sich als ausreichend erwiesen. Nach **F. Honcamp und E. Blanck** ist eine Konservierung der Jauche durch stickstoffbindende Mittel erwünscht, soweit nicht Schwefelsäure und Phosphorsäure in Frage kommen. Die Aufsaugung der Jauche durch Torfstreu wird nicht als vorteilhaft angesehen. (**Ernähr. d. Pflanz. 1917, 7 u. 15.**) Vgl. auch die Angaben von **M. Gerlach**, der in **Zeitschr. f. Spiritusind. 1918, 238** empfiehlt, die aufgefahrene Jauche zur Erhöhung der Düngewirkung sofort einzuackern.

Nach **E. Blanck** ist die wesentliche Ursache der Stickstoffverluste bei der Aufbewahrung der Jauche deren Verdunstung, so daß die Anwendung von Konservierungsmitteln, wie z. B. Phosphorsäure, weit weniger Erfolg hat als Maßnahmen, die man trifft, um die Konzentration der Flüssigkeit auf dem ursprünglichen Stand zu erhalten. Auch während des Aufbringens der Jauche und nicht erst nachträglich im Boden sind Stickstoffverluste zu befürchten; sie nehmen auch bei altem Harn bei sofortigem, tiefem Unterbringen der Flüssigkeit im Boden erheblich ab, besonders, wenn man vorher die Neutralisation der Jauche mittels Schwefelsäure bewirkt. (**Landwirtsch. Versuchsstat. 1918, 173, 271 und 309.**)

Auch **A. Piekariki** kommt zu dem Schluß, daß der Stickstoffverlust der Jauche eine direkte Funktion der Wasserverdunstung ist, so daß man den Harn der Tiere am besten dadurch konserviert, daß man ihn mit Wasser verdünnt in dicht abgedeckten Sammelbehältern aufbewahrt. Auf Grund dieser Erkenntnis ist es auch möglich, feste Exkremate unter Zugabe von Wasser normal zu verrotten, wodurch ein Dünger resultiert, der ebenso humus- und bakterienreicher auf den Boden einwirkt wie mit Jauche festgehaltener Stalldung. (**Zeitschr. f. Spiritusind. 1917, 351.**)

Nach **O. Nolte** sind auf Grund theoretischer Erwägungen die Jauchestickstoffverluste nicht auf Wasserverdunstung, sondern auf die Verflüchtigung der Kohlensäure zurückzuführen, die sich dauernd durch Harnstoffvergärung oder Harnoxydation ständig bildet und ständig Ammoniak mitreißt. Die Verhinderung der Kohlensäureentwicklung muß daher das Ziel von Verfahren sein, die die Vermeidung von Stickstoffverlusten bezwecken. (**Landwirtsch. Versuchsstat. 1918, 187.**)

Chemische Konservierungsmittel haben demnach nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn sie die Kohlensäurekonzentration in der Harnflüssigkeit verringern. In diesem Sinne hat sich Schwefelsäure sehr gut, Gips weniger (70proz. Ammoniakverbindung) bewährt; humusreiche Kohle leistete gute Dienste. (**Landwirtsch. Versuchsstat. 96, 309.**)

Verrottender Stalldünger verliert auf jeden Fall Stickstoff, da die ganze Bakterienflora des Düngers an seinem Abbau mitwirkt. Aus diesem Grunde haben auch Konservierungsmittel gar keinen Einfluß, da auch beim Verschwinden einzelner denitrifizierender Bakterienarten noch genügend andere zurückbleiben, die die Stickstoffabspaltung bewirken. Im kleinen ausgeführte Versuche haben übrigens ergeben, daß das Anfeuchten des Stallmistes mit Jauche keinen besonderen Erfolg hat, und daß man mit Wasser ebenso zum Ziele kommt. (**Landwirtsch. Versuchsstat. 42, 429.**)

Jedenfalls haben alle Verfahren der Stallmist-, besonders der Jauchekonservierung zwecks Verhütung von Ammoniakverlusten, den Nachteil, daß durch die Chemikalien wichtige, zum größten Teil unbekannte Stoffe, die vielleicht als Kontaktmaterialien den Hauptwert der Stallmistdüngung ausmachen, abgetötet werden. Auch beraubt man, wenn man Jauche und Fäkalien trennt, erstere der wichtigen Bakterienherde des Kotes, denen ihre Salze zur Nahrung dienen. Vgl. **P. Hörenz, D. landw. Presse 1921, 239.**

Zum Unterschied vom verrottenden Stroh des Stalldüngers wirkt frisches Stroh, auf den Acker gebracht, ungünstig, da es den Stickstoffgehalt des Bodens vermindert, vermutlich weil es die leicht aufnehmbaren Stickstoffverbindungen denitrifiziert. Nach etwa 4 Monaten hört der ungünstige Einfluß des Strohes auf. Im normalen Ackerboden befinden sich die leicht assimilierbaren Kohlenstoffverbindungen im Minimum, so daß sich Ammoniak und Salpetersäure ansammeln können. Bringt man nun Stroh oder andere stickstoffarme Pflanzensubstanz auf den Acker, so vermehren sich die Mikroorganismen, und es kann ein Stickstoffminimum entstehen, das bis zur Zerstörung der Kohlenstoffquellen anhält. So erklärt es sich, daß die ungünstige Wirkung des Strohes nach einigen Wochen wieder verschwindet. Rascher kann man sie zum Schwinden bringen, wenn man gleichzeitig mit dem Stroh Stickstoffdünger auffährt. (**O. Rahn, Zeitschr. f. techn. Biolog. 1919, 172.**) Vgl. **O. Lemmermann und A. Einecke, Landwirtsch. Versuchsstat. 93, 209.**

211. Stallmistkonservierung mit Säuren oder Salzen.

Über die saure Behandlung tierischer Abfallstoffe zur Konservierung des aus ihnen bereiteten Düngers siehe die Angaben von **Th. Meyer in Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 742.**

Zur Vermeidung der beim Aufbewahren von Stalldünger auftretenden Stickstoffverluste wird er nach **A. P. 874 926** in frischem Zustande mit einem verdünnten Gemenge gleicher Raumteile Schwefelsäure und Salzsäure behandelt.

Die Stickstoffverluste sollen nach einer Angabe im **Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 32, 15** bei Anwendung von Schwefelsäure, die überdies in den Händen Unberufener Schaden anrichten kann, nur scheinbar vermieden werden können insofern, als saure Mittel die Abspaltung des Stickstoffes in elementarer Form, also unkontrollierbar, bewirken.

Zur Konservierung von Dünger versetzt man ihn nach **D. R. P. 121 673** mit einem Gemenge von Bisulfat und Tricalciumphosphat, so daß bei der Umsetzung freie Phosphorsäure entsteht, die den Düngerstickstoff in Ammoniumphosphat überführt und zu gleicher Zeit in Verbindung mit der auftretenden Wärme die schädlichen Mikroben tötet.

Zur Herstellung eines streu- und kehrbaren Ammoniakbindemittels für Viehställe, Aborte u. dgl. behandelt man Sägemehl oder andere cellulosehaltige Stoffe mit oder ohne Zusatz von Asche, Sand oder Schlacke mit Bisulfaten oder Abfallschwefelsäure unter Zusatz von Öl, Fett, Harz oder Teer. Dieser Zusatz wasserunlöslicher Stoffe verhindert die ungünstige Wirkung der sauren Bestandteile auf die Hufe der Tiere und auf die Stallböden, ohne dabei das Bindungsvermögen des Bisulfates für Ammoniak aufzuheben. (**D. R. P. 272 531.**)

Nach **Vogel** eignen sich zur Jauchenkonservierung bzw. zur Vermeidung von Stickstoffverlusten 5% einer Mischung von Bisulfat und Gips. (**Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1918, 201.**)

Über die Behandlung von angesäuertem Stalldünger mit Wasserglas zwecks Festigung der Masse siehe **Dingl. Journ. 123, 476.**

Die Stalldüngerbehandlung mit Eisenvitriol wurde in **Dingl. Journ. 117, 150** empfohlen. Der Zusatz von 0,04% des Eisensalzes soll bei Weizen eine Erntesteigerung um 33% bewirken haben, die Ausbeuteerhöhung bei Wiesenheu betrug gar das Fünffache gegenüber der gewöhnlichen Düngung.

Als Konservierungsmittel für Stallmist wurde auch der Entsäuerungskalk der Blenderröstung, der einen Gehalt von rund 38% CaO, 1% SO₃, 32% SO₂ und 4% in Säure unlösliche Stoffe enthält, vorgeschlagen. Sein Bindungsvermögen für Ammoniak ist zwar geringer als jenes des Gipses, doch übertrifft er diesen, wenn es sich um Erzielung von Geruchlosigkeit in Fäulnis übergehender Stoffe handelt, er wird also wohl am besten zur Desodorierung von Schlachthausabfällen oder Abortgruben geeignet sein. (**Th. Pfeiffer, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 502.**)

H. Immendorff vergleicht im **Journ. f. Landw. 41, 1** den Wert und die Wirkungsweise der verschiedenen Konservierungsmittel von Stalldünger. Besprochen wird die Wirkungsweise von Gips bei Gegenwart oder Abwesenheit von Phosphaten, jene der Staßfurter Abraumsalze, besonders des Kainits oder Carnallits und des kohlensauren Kalkes.

Nach experimentellen Feststellungen von **F. E. Bear** und **A. C. Workman** genügen 134 kg Gips dann, wenn genügend Wasser zu seiner Durchfeuchtung vorhanden ist, um den Stickstoff in 1000 kg Stalldünger zu binden. (**Tonind.-Ztg. 1921, 843.**)

Die Anwendung der heutigen Kaliendlaugen (damals Salinenmutterlaugen) zur Konservierung des Stalldüngers wurde erstmalig 1850 von **Calloud** vorgeschlagen. (**Dingl. Journ. 115, 387.**)

Besonders gewisse Kalirohsalze, namentlich Bergkieserit und gewöhnlicher Kieserit, eignen sich zur Jauchekonservierung. Schon 10%, vielleicht bei weiterer Ausarbeitung des Verfahrens noch geringere Mengen der Rohsalze genügen, um 97,24% des ursprünglich vorhandenen Stickstoffes vier Wochen lang festzuhalten. Nicht behandelter Kuhharn hatte in derselben Zeit 58,84% seines Stickstoffgehaltes verloren. (**W. Mayer, Kali 13, 95.**)

Zur Erhöhung des Düngewertes von Jauche oder Stalldünger setzt man dem Material pro 1000 Tl. etwa 25 Tl. wasserfreies Calciumchlorid als Lösung oder aufgestreut zu und vermag so 95% des vorhandenen Ammoniumcarbonates in Salmiak überzuführen. Der Zusatz wird schon im Stalle gegeben, um die Stickstoffverluste in den Gruben zu verhindern. (**D. R. P. 308 658.**)

Die Eigenschaft des Calciumchlorides, 50% und mehr Ammoniakgas zu binden und beim Erwärmen wieder abzugeben, wurde seinerzeit von **Knab** dazu benutzt, Ammoniak aufzuspeichern und zu transportieren.

Dem Gips und Kainit überlegen sind als Stallmistkonservierungsmittel vor allem die Superphosphate, die in reiner Form auch den Superphosphatgips in der ammoniakbindenden Kraft übertreffen. So eignet sich z. B. nach **Gerlach** als Konservierungsmittel für die getrennt aufzufangende frische Jauche am besten Superphosphat. (**Ver. d. Zuckerind. 1915, 547.**)

Man braucht pro Kubikmeter Jauche 70–90 kg Phosphat in Teilgaben und erhält so einen Calciumcarbonat enthaltenden Schlamm, der zugleich die durch die Jauche unlöslich gewordene Phosphorsäure einschließt. Letztere kann abgeschieden werden, sonst dient auch der Schlamm als solcher als Düngemittel. Vom Gips braucht man pro Kubikmeter 1 Ztr., Formaldehyd 0,75%, doch ist auch diese geringe Menge noch zu teuer. (**Gerlach, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 187.**)

Auch die Behandlung des Stalldüngers mit 12–13% Phosphorsäure enthaltendem Superphosphatgips ist geeignet, Stallmist zu konservieren und die sonst nach 4 Monaten der Lagerung

etwa 47% betragenden Stickstoffverluste auf 7,2% herabzumindern. Allerdings ist so viel Superphosphat nötig, daß der Dünger stets sauer bleibt, da nur in diesem Falle das abgespaltene Ammoniak gebunden werden kann. (Immendorff, 76. Naturforsch.-Tg. Breslau 1904.)

Nach anderen Angaben (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 32, 15) sind jedoch Kainit und Superphosphatgips in Mengen von 1,5—2 kg auf 1000 kg Lebendgewicht der Tiere als Düngerkonservierungsmittel wirkungslos.

212. Stallmistkonservierung mit anderen Mitteln. Jauchenstickstoffabscheidung.

Über Konservierung und Verbesserung des Stallmistes durch Zusatz von Knochenmehl und stark aufsaugendem Streumaterial siehe Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 30.

Nach Bobierre (Dingl. Journ. 142, 309) ist ein Zusatz von fein gepulverter Knochenkohle zu dem Stalldünger, besonders bei der Düngung von kieseltonigem Boden, besonders geeignet, dem Ammoniakverlust des Guanos vorzubeugen; auch ein Zusatz von Holzkohlenpulver und gewöhnlicher Ackererde oder mit Schwefelsäure vorbehandeltem Knochenmehl (ebd. S. 318) haben einen günstigen Erfolg.

Nach Rocet, Dingl. Journ. 182, 240 breitet man den Stallmist zur Erhöhung seiner Wirksamkeit und um ihn zu konservieren, in 20 cm hoher Schicht aus, überdeckt ihn mit einer 4 cm hohen Schicht von gepulvertem Mergel und setzt diese Schichtungsweise während mehrerer Monate fort. Der so zubereitete Stallmist ist fast geruchlos und scheidet keine flüssigen Bestandteile ab.

Als Düngerkonservierungsmittel wird nach D. R. P. 91 371 ein Gemenge gereinigter Asche verschiedener Herkunft mit so viel Schwefelsäure empfohlen, daß die in der Asche enthaltenen Basen (Tonerde, Eisenoxyd, Natron und Kali) in saure Sulfate übergeführt werden. Das erhaltene Gemisch wird mehrere Wochen gelagert, um auch den Kalk vollständig an Schwefelsäure zu binden.

Die Verbesserung des Stalldüngers durch abwechselndes Schichten des Materials mit gesiebter Asche ist schon in einem brit. Pat. aus dem Jahre 1848 beschrieben.

Ein regelrecht mit Stroheinstreu ohne Jauchezusatz mit einem Gehalt von 75% Wasser gelagerter Stallmist bedarf keiner Konservierung, besonders darf nicht Kalk zugesetzt werden. (O. Reitmaier, Chem. Zentralbl. 73, II, 1339.)

Torfstreu konserviert den Stalldünger wesentlich besser und vermag 2—3 mal soviel Flüssigkeit aufzusaugen als Stroh. Torf verzögert überdies die Gärung des Mistes, bindet Ammoniak und erzeugt Dünger, der im Durchschnitt etwa 15% Mehrertragnis an Kartoffelknollen bringt als Strohstallmist. (M. Sutthoff, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 33, 14.)

Man muß übrigens zwischen dem gewöhnlichen und dem nur wenig zersetzten Moostorf unterscheiden. Nur der letztere besitzt das hohe Aufsaugvermögen und die Binfähigkeit für Ammoniak, die ihn zur Verwendung als Streudünger und zur Stickstoffbindung aus Wirtschaftsdünger und aus der Luft verwendbar machen. Mit Ammoniak gesättigter Moostorf soll nach H. Minssen dem Chilesalpeter an Düngewirkung nur wenig nachstehen. (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 462.)

Auch humose Braunkohle stellt ein wertvolles Konservierungsmittel dar, ist jedoch wegen der großen Mengen, die man zur Konservierung braucht (500 kg für 1000 kg Jauche), viel zu teuer. (O. Lemmermann und H. Diessmann, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1918, 307.)

Nach einem Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1918, 627 vermischt man Stalldünger zu seiner Konservierung mit Molken und erreicht so, daß die sich entwickelnde Kohlensäure das entstehende Ammoniak bindet, wodurch Stickstoffverluste vermieden werden.

Ferner soll man auch mit (auf das Jauchengewicht bezogen) 1—2% Formaldehyd oder 1,5% Bakelitwasser, das ist ein formaldehyd- und carbolsäurehaltiges Nebenprodukt der Kunstharzfabrikation, gute Erfolge erzielt haben. Die genannten Mittel wirken konservierend hinsichtlich der Stickstoffverluste und zugleich desinfizierend, ohne die Keimung der Jauchefauna zu stören. (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1918, 201.) — Vgl. Bd. III [98].

Nach E. Blanek und F. Preiss ist Formaldehyd dann als Jauchenkonservierungsmittel sehr geeignet, wenn es nach vollendeter Gärung der Jauche, also nach der Umwandlung des Harnstoffes in Ammoniak zugegeben wird, da dann der gesamte Stickstoff in Hexamethylentetramin übergeführt ist, das von den Pflanzen beste Ausnutzung erfährt. Die aus Formaldehyd in nicht vergorener Lauge entstehenden Produkte, nämlich Cyanaldehyd und Aldehydharnstoff sind dagegen Pflanzenschädlinge, woraus es sich erklärt, daß man bei Anwendung des Formaldehyds zur Konservierung der Jauche so widersprechende Resultate erzielte. (Journ. f. Landw. 69, 33.)

Zur Beseitigung des Viehstallgeruches und zugleich zur Gewinnung der wertvollen Mist- und Jauchenbestandteile in konzentrierter Form bringt man in den Ställen und Dunggruben geeignete Absorptionismittel unter, wodurch Ammonsulfat, Salmiak und Schwefelwasserstoff gebunden werden. Dieses Material kann dann auf den Acker gebracht oder zwecks Gewinnung von Ammonsalzen weiter verarbeitet werden. (G. Leuchs, Chem.-Ztg. 1917, 909.)

Für größere landwirtschaftliche Betriebe könnte auch das Verfahren von O. Lemmermann und H. Wiessmann zur Gewinnung des Jauchenstickstoffes Anwendung finden. Man bläst in die vergorene Jauche Luft ein und fängt das entwickelte Ammoniak in sauren Salzen oder Säuren, auch Humussäure, auf und gelangt so zu festen Stoffen, die ein hochwertiges Düngemittel

darstellen. Besonders bei Anwendung von Temperaturen von etwa 50° gelingt es so aus 350 cbm Jauche mit 0,8% Stickstoff etwa 120 dz schwefelsaures Ammon zu erhalten. Die zurückbleibende Magerjauche ist dann haltbar und eignet sich noch für Wiesendüngung. (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 8.)

213. Abwasser(schlamm-), Urin-, Fäkaldüngung.

Der Abwasserschlamm wird als Düngemittel wertvoller, wenn man ihm bzw. dem Kanalwasser pro Liter 2–3 ccm einer 10proz. Huminlösung zusetzt, die im Handel erhaltbar ist und durch Behandlung von Braunkohle mit Natronlauge gewonnen wird. Durch diesen Zusatz wird die Nitrifikation organischer Stickstoffverbindungen erheblich beschleunigt, ebenso wie auch die Huminbehandlung die Ausbeute an Pflanzennährstoffen aus den Abwässern bedeutend erhöht. (M. Strell, Landw. Versuchsstat. 1917, 253.) Siehe auch Bd. III [631].

Zur Herstellung eines Düngemittels trocknet man Abwasserschlamm bei höchstens 100° und versetzt ihn mit 5–10% seines Gewichtes an frischem aktiviertem Schlamm, den man dadurch bakteriell wirksam macht, daß man ihn 12–48 Stunden auf 60–70° erwärmt. Nach dieser Zeit sind die in ihm enthaltenen Schimmelpilze und Sporen abgetötet, es bleiben aber noch genügend Bakterien übrig, um den Dünger wieder zu beleben und ihn zur Aktivierung des getrockneten Schlammes wirksam zu machen. (E. P. 8397/1915.)

Zur Behandlung von Abwässern soll man sie mit gemahlener phosphorreicher Schlacke und dann zur Niederreißung auch der organischen Stoffe mit Kieselsäurehydrat versetzen. (D. R. P. 84 741.)

Einen guten Düngewert besitzt, besonders auf leichtem kalkbedürftigem Boden, natürlicher Mergel, Straßenabraum, besonders aber Teichschlamm, der viel wertvolle Pflanzennährstoffe enthält, jedoch, um einer Verunkrautung des Bodens vorzubeugen, vorher getrocknet, kompostiert und mit Kalk durchsetzt werden muß. (Tonind.-Ztg. 1907, 1760.)

Einen Handelsdünger mit 5–9% N erhält man durch rasche, starke Trocknung vergorener, auf Rieselfeldern gewachsener Pflanzen, besonders stickstoffsammelnder Leguminosen. (D. R. P. 155 734.)

Während des Krieges wurde ernstlich erwogen, den für die Landwirtschaft nötigen Stickstoff durch Verwertung des Urins der Großstädte zu beschaffen. Zur industriellen Verarbeitung kommt ausschließlich die Methode der Destillation des Harnes über Ätzkalk und die Bindung des entweichenden Ammoniaks an Säuren in Betracht. Vgl. [206], [207]. Jedenfalls wäre ein volkswirtschaftliches Problem größter Bedeutung gelöst, wenn man instände wäre, den Harn der großen Siedlungen gesondert aufzufangen und zu verarbeiten. (F. W. Dafert und A. Uhl in Zeitschr. f. landw. Vers. Österr. 1916, 1.) Vgl. die Kalkulationsziffern, die W. Hempel in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, I, 145 aufstellt.

In einer kleinen Fabrik Yokohamas wird tatsächlich der gesammelte Harn verarbeitet, und zwar in der Weise, daß man die energische Wirkung der in Samen und Keimlingen der Sojabohne reichlich vorkommenden Urease auf Harnstoff benutzt und Ammoniumsulfat darstellt. Die Fabrik verdiente täglich 200 M. (Goldwährung). (T. Takeuchi, Chem.-Ztg. 1911, 408.)

In Dingl. Journ. 103, 468 findet sich nachstehende Vorschrift zur Darstellung eines festen Düngers aus Urin: Man mischt ihn mit Magnesiumcarbonat oder -sulfat, wodurch sich nach kurzer Zeit das bekannte Doppelsalz von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde in deutlichen und ziemlich großen Krystallen ausscheidet, das die wesentlichen Bestandteile eines wirksamen Düngers enthält und von den übrigen Flüssigkeiten leicht abgesondert werden kann.

Nach J. Sebellien ergibt zwar der Fäkalienstickstoff 75% von der Wirkung des Nitratstickstoffs, ein Wert, der durch die vorhandene Phosphorsäure und durch das Kalium noch erhöht wird, doch tritt die Bedeutung dieses Düngemittels gegenüber jener des Harnes vollständig zurück. Man kann ein Wertverhältnis der Fäkalien zum Harn wie 1 : 9 errechnen. Die Sammlung des großstädtischen Harnes wäre demnach eine Sache von größerer wirtschaftlicher Bedeutung als die Poudrettierung der Fäkalmassen. (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1904, 805.) — Vgl. Bd. III [632].

Unter Poudrette versteht man eine aus angesäuerten eingedickten menschlichen Fäkalien bereitete Düngermasse, die 7,4% N und 2,7% P₂O₅ enthält. Über ein Poudrettierungsverfahren, das gestattet, aus den Fäkalien einer Stadt von 50 000 Einwohnern täglich 200 kg Ammoniak, 100 kg Phosphorsäure und 1000 kg Poudrette mit 3–4% Stickstoff zu erzeugen, entsprechend einem Jahreswert von 150 000 M. (Goldwert), siehe M. Pöpel, Gesundh. Ing. 40, 12.

Über die Verarbeitung menschlicher Fäkalien auf Düngemittel durch Ausfällung der vorhandenen Phosphorsäure und Bindung der flüchtigen Ammoniakverbindungen mittels Calciumchlorides unter evtl. Zusatz von Tonerdesulfat siehe D. R. P. 32 890.

Zur Gewinnung hochprozentiger Kalkphosphate in Verbindung mit Ammoniak aus Fäkalien, die dadurch gleichzeitig keimfrei gemacht werden, arbeitet man auf Grund der Tatsache, daß phosphorsaurer Kalk aus ammoniakhaltiger Calciumchloridlösung durch phosphorsaures Natrium

gefällt wird und daß phosphorsaurer Kalk und Calciumchlorid Apatit, die reinste Phosphatform, ergeben. Man erhält in der von J. Gonné in *Chem.-Ztg.* 43, 39 beschriebenen Weise durch erschöpfende Entlaugung der Fäkalien nach einem kombinierten Destillations- und Präcipitationsverfahren Ammoniak in fester handelsfähiger Salzform, 40–44% wasserlösliche Phosphorsäure enthaltendes Kalkphosphat und einen guanoartigen Dünger.

Über die Gewinnung eines allerdings nicht lang lagerbaren Düngemittels durch Kompostierung eines Gemisches von Fäkalien mit Straßenmüll und Hausabfällen bis zur Zersetzung der vorhandenen Lumpen, Papierabfälle usw. siehe H. Wehnert, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1906, 67.

Mulder teilte in seiner „Chemie des Weins“ die Erfahrung mit, daß stinkender Dünger, wie fäkale Exkremete, der Schlamm großer Städte usw. einen nachteiligen Einfluß auf den Wohlgeruch der Weinsorten ausüben, wogegen Wolle, Horn, Beinschwarz usw. einen Dünger liefern, der geruchverbessernd wirkt. Auch Fischdünger teilt dem Wein seinen Geruch mit. Als der beste Dünger für den Weinstock gelten seine eigenen Blätter. (*Dingl. Journ.* 142, 160.)

214. Fleischabfall- und Kadaverdünger.

Fleischdüngemehl (auch zur Schweinemast verwendbar) mit etwa 5,8% N und 17,4% P_2O_5 wird aus den Rückständen der Fleischextraktfabrikation gewonnen. Die Kadavermehle der Abdeckereien enthalten etwa 6,5% N und 13,9% P_2O_5 .

Über Herstellung von Dünger aus stickstoffhaltigen Abfällen durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf schließlich 250°, so daß die Stoffe wohl aufgeschlossen werden und ihre Struktur verlieren, aber nicht verbrennen, siehe D. R. P. 18 647 und 27 670. Vgl. *Bayr. Kunst- u. Gew.-Bl.* 1877, 98.

Der sog. Lützeler Fleischguano, den man aus entleimten und entfetteten Fleisch-, Haut- und Knochenabfällen durch Aufschließen mit Schwefelsäure herstellt, besitzt einen Gehalt von 2–3% Stickstoff und 1–2% Phosphorsäure. Er hat in mehrjährigen Versuchen sehr günstige Wirkung als Düngemittel gezeigt. (E. Haselhoff, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1905, 515.)

Zur Herstellung einer besondern Düngemittelart, die saure Phosphate und organischen Stickstoff enthält, behandelt man gewisse Abfallstoffe des Handels mit Schwefelsäure unter Ausnutzung der hierbei und bei der zugleich bewirkten Phosphataufschließung frei werdenden Wärme und erhält so ein Produkt, dessen Wert an wasserlöslichen Stickstoff ebenso groß oder größer ist als jener getrockneten Blutes oder eines anderen hochwertigen Düngemittels. Das Wesentliche ist die möglichst weitgehende Hydrolyse des Proteins, weil diese Proteinendprodukte selbst Nährstoffe für die Pflanzen sind und überdies im Boden schneller in Ammoniak umgewandelt werden als die komplexen Verbindungen (Peptone, Proteasen und Proteine), aus denen sie hervorgehen. (E. C. Lathrop, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 348.)

Die Aufschließung von Knochen, Fleisch, Blut, Tier- und Fischabfällen, Koprolithen und anderen Abfällen mit schwefliger statt mit Schwefelsäure beschreibt Elsner in *Chem.-techn. Mitt.* 1856/57, 20.

Über Herstellung von Dünger aus tierischen Abfällen aller Art durch Vermischen mit gebranntem Kalk, trockene Destillation und Verarbeiten der Rückstände mit alkalischen Basen und Phosphaten, Ton, Seeschlick u. dgl. unter gleichzeitigem Behandeln mit Ammoniak und ozonisierter Luft siehe D. R. P. 67 778 und 181 338.

Über ein Verfahren zur Verarbeitung der Aufschließprodukte von Tierkadavern, Schlachtabfällen u. dgl., bei dem man Fleischbrei, Leimwasser und Fett nach dem spezifischen Gewicht absitzen läßt, das Fett abzieht und den Rückstand in besonderer Vorrichtung eindickt und trocknet siehe D. R. P. 289 525. — Vgl. Bd. III [312].

Zur Kadaververwertung verfährt man am besten in der Weise, daß man die Masse in geschlossenen Apparaten mit Benzindämpfen so lange behandelt, bis ein völlig entfettetes, proteinreiches und gut lagerfähiges Kadavermehl, Knochen und eine Fettlösung resultieren, die wie üblich getrennt werden. Der besondere Vorteil des Verfahrens gegenüber der Methode des Kochens unter Druck besteht darin, daß sich überhaupt keine Leimbrühe bildet, die die Trennung der einzelnen Produkte verhindert, der Leim verbleibt im Gegenteil als leicht löslicher Nährstoff im Kadavermehl. (A. Voigt, *Seifens.-Ztg.* 1917, 1009 u. 1028.)

Zur Aufarbeitung von tierischen Kadavern und organischen Abfällen auf stickstoffhaltige Superphosphatdüngemittel behandelt man das Rohmaterial während 24 Stunden mit 66grädiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und mischt die erhaltene 43–45grädige sirupöse Masse mit Rohphosphat. Die Menge der unveränderten Schwefelsäure genügt, um das Mineral in Superphosphat zu verwandeln. Man erhält so nach A. Morvillez aus 200 kg Rohphosphat, 100 kg Abfall und 90 kg Schwefelsäure 350 kg eines 1,5–2% organischen Stickstoff enthaltenden Superphosphates mit 18–20% citratlöslicher Phosphorsäure. (*Zentr.-Bl.* 1918, 150.)

Ein Verfahren zur Herstellung von zu Düngezwecken verwendbaren Preßkuchen aus tierischen Kadavern oder Abfallstoffen zur Verhinderung der Zersetzung des faserigen, noch Leim- und Fettbestandteile enthaltenden Materiales bei Luftzutritt ist in D. R. P. 199 174 beschrieben.

In D. R. P. 143 421 und 164 149 ist ein Apparat zum Trocknen, Sterilisieren, Desinfizieren und Pulvern von Tierkadavern, Fischen, Fleischabfällen, Knochen, Dung, Fäkalien, Obst, Gemüse usw. beschrieben. Siehe ferner:

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Düngemitteln aus sterilisierten und von Fett befreiten tierischen Abfällen und Müll. (D. R. P. 181 838.) Ein Tierkörperverwertungsapparat mit feststehendem, liegendem Außenzylinder und innen angeordneter drehbarer Siebtrommel. (D. R. P. 229 598.) Vorrichtungen, Verfahren und Apparate zur Aufarbeitung von Tierkadavern, Schlachtabfällen usw. auf Düngemittel. (D. R. P. 258 689, 261 146, 261 147 und 262 739.) Vorrichtung zur Zerlegung von Emulsionen, insbesondere zur Abscheidung des Fettes vom Leimwasser bei der Dämpfung von Kadavern. (D. R. P. 277 281.) Vorrichtung zur Überführung von Abfallstoffen in Kunstdünger mit Schwefelsäure unter Erhitzen in ununterbrochenem Arbeitsgange. (D. R. P. 278 898.) Dämpf- und Trockenapparat für tierische Abfälle und Kadaver. (D. R. P. 278 609.) Vorrichtung zum Sterilisieren von Kadavern. (D. R. P. 279 780.) Apparat zur Trennung des Fettes von der Leimbrühe bei der Aufschließung von Kadavern. (D. R. P. 278 891.) Vorrichtung zur Verarbeitung von Kadavern und Fleischteilen. (D. R. P. 282 936.) Ein- oder doppelwandiger Apparat zum Dämpfen von Kadavern und tierischen Abfällen ausschließlich im Dampf des Eigenwassers (D. R. P. 289 571) usw.

215. Blut-, Fisch-, Maikäferdünger.

Das Blutmehl enthält 11,8% N und 1,2% P_2O_5 , es ist teuer und erreicht nicht im entferntesten die Wirkung des Chilesalpeters.

Das Blut wurde nach älteren Angaben entweder mit getrockneter Erde oder mit 20% Gips, 12% Bisulfat und 5% Schwefelsäure gemischt ausgestreut. 1 Tl. eines solchen Trockendüngers wurde in der Wirkung 3 Tl. Knochenpulver oder 72 Tl. Pferdemist gleichwertig erachtet. (Dingl. Journ. 119, 390; vgl. Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1850, 582.)

Über Herstellung von Blutdünger aus Schlachthausblut, das durch Zusatz von etwas Eisenchlorid zum Gerinnen gebracht wurde, siehe Dingl. Journ. 107, 240; vgl. ebd. 108, 488 die ähnliche Bereitung des Poudrette-Düngers.

Die Düngemittelfabrikation in den amerikanischen Schlachthäusern, und zwar die Verarbeitung des getrockneten Blutes, der Knochen und Hufe, ferner der Fleischabfälle, nach Gewinnung des Fettes auf Tankage, das sind mehr oder weniger ammoniakreiche Phosphatgemische, ist in Chem.-Ztg. 1907, 1119 beschrieben. Die Rentabilität dieser gutorganisierten Betriebe geht daraus hervor, daß in den Schlachthäusern im Jahre 1900 etwa 161 000 t Dünger im Werte von rund 3,3 Mill. Dollars erzeugt wurden. — Vgl. [567 ff.].

Zur Herstellung eines Düngemittels mischt man nach A. Müller, Landw. Vers.-Stat. 32, 302 250 g frisches Blut mit 50 g gemahlenem Ätzkalk und trocknet die Masse mit 32 g Torfmüll.

Nach D. R. P. 128 317 wird Blut zur Herstellung eines Düngemittels durch Erhitzen mit einer Lösung von 36grädigem, saurem schwefelsauren Natron zum Gerinnen gebracht. Die Blutscheibchen werden mit dem Bluteiweiß durch diese Vorbehandlung vollständig abgeschieden, so daß das Blutwasser klar abläuft und keiner besonderen Reinigung mehr bedarf.

Nach E. P. 7921/1902 soll auch aus Hefe ein wirksames Düngemittel herstellbar sein.

Der Beginn der Fischdüngerindustrie ist auf Démolon zurückzuführen, der als erster Fischabfälle auskochte und die Rückstände nach Entfernung des Fettes durch Trocknen in pulverige, transportable Form brachte. (Dingl. Journ. 139, 58.)

Über den hohen Düngewert der an der Küste des Stillen Ozeans gewonnenen, entfetteten Fischabfälle und ihre Zusammensetzung siehe J. R. Lindemuth, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 569.

Perkins behandelte Fischabfälle mit Schwefelsäure und Salzsäure unter Zusatz von Gaswasser und fügte dieser Mischung von saurem phosphorsauren Kalk und Ammoniaksalzen als absorbierende Substanz Gips, Knochenkohle, Knochenmehl usw. hinzu. Das Ganze wurde bei 200° getrocknet und in Säcke gefüllt. Vgl. auch die Herstellung von Fischdüngemehl nach Dingl. Journ. 182, 466.

Zur Herstellung von Düngemitteln behandelt man Fischfleisch nach D. R. P. 181 962, um es zu entfetten, mit Mischungen eines Fettlösungsmittels mit Äthyl- oder Methylalkohol unter evtl. Zusatz von Aceton in Dampfform.

Nach A. P. 1 012 251 stellt man ein Düngemittel her aus 310–400 Tl. Fischen oder Fischabfällen, 30–120 Tl. halb gelöschtem Kalk, 12,5–17,25 Tl. Kochsalz, 50–70 Tl. Salpeter, 30 bis 45 Tl. Chlorkalium, 15–30 Tl. phosphorsaurem Kalk und 12,5 Tl. Schwefelsäure.

Zur Gewinnung von Düngemitteln wird der Teig aus Fischabfällen nach F. P. 450 588 zur Koagulierung des Eiweißes durch einen Luftstrom von 200–250° getrocknet, worauf man die feinen Blättchen mit Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. im Autoklaven bei 105° extrahiert und die Rückstände auf Düngemittel verarbeitet, während das Fett nach Abdestillierung des Lösungsmittels anderer Verwendung zugeführt wird.

Die Beschreibung der Herstellung von Fischdünger nach Stöckhart findet sich in Polytechn. Zentr.-Bl. 1855, 233. — Vgl. [579].

Um zu verhindern, daß die einzelnen Bestandteile von Mischdüngern (Salpeter, Fischmehl, Hornabfälle, Blutmehl usw.) zusammenkleben, setzt man der Masse nach A. P. 1 071 795 Talkum zu und erreicht so zu gleicher Zeit eine größere Gleichmäßigkeit der Verteilung beim Ausstreuen.

Nach D. R. P. 52 884 wird ein künstliches Düngemittel hergestellt aus einem Gemenge von Fisch- und Fleischabfällen mit Torf.

Maikäfer und deren Larven enthalten frisch (trocken) 3,25 (9,6)% Stickstoff, 3,80 (11,5)% fettes Öl, 24,77 (74,7)% organische, 1,40 (4,2)% mineralische Stoffe und 66,80% Wasser. Sie sind daher, wie durch Versuche bewiesen wurde, ein hervorragendes Düngemittel, dessen Anwendung gesteigerte Ernteerträge brachte. Über Fettgewinnung aus Maikäfern s. Bd. III [812].

Nach einem Vorschlage von F. A. Wolf werden die Maikäfer in einem dicht schließenden Gefäß durch Schwefelkohlenstoffdampf getötet, dann 5 Stunden bei 60° gedarrt und in diesem Zustande, in dem sie jahrelang ohne Zersetzung haltbar sind, aufbewahrt oder direkt zum Düngemittel vermahlen, das 11–12% Stickstoff und je 1–2% Phosphorsäure und Kali enthält. Zur Verwendung als Futtermittel eignen sich die Käfer ebenfalls wegen ihres Gehaltes an 38% Eiweiß und 10% Fett. (Jahr.-Ber. d. chem. Techn. 1884, 1223.)

216. Woll-, Haar-, Horn-, Leder-, Galalithabfaldünger.

Die Anwendung der mit schwacher Natronlauge aufgeschlossenen Wollabfälle als Düngemittel nach Goubin ist schon in Dingl. Journ. 1851, II, 240 beschrieben. Vgl. Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 72.

Runge gab zur Herstellung eines Düngemittels aus Wollabfällen folgende Vorschrift: 8 Tl. Wolle, 3 Tl. Kalk, 96 Tl. Wasser und 1 Tl. schwefelsaures Natron (Glaubersalz) werden 3 bis 4 Stunden lang gekocht, bis eine Flüssigkeit von 4–5° Bé erhalten wird, welche die Bestandteile der Wolle aufgelöst enthält und zur Zersetzung einer Lösung von saurem phosphorsauren Kalk (erhalten durch Aufschließung von Knochen mit Schwefelsäure) verwendet werden kann. (Dingl. Journ. 145, 230.)

Oder man behandelt wollene Lumpen, altes Lederzeug und andere sonst schwer aufzuschließende tierische Substanzen, behufs ihrer Verwendung als Düngematerial, in einem Digestor mit einem Strome hochgespannten Wasserdampfes, wodurch die tierischen Substanzen in einen Zustand übergeführt werden, in dem sie später als Düngematerial verwendbar sind. Der Dampf aus dem Digestor wird in eine Zisterne geleitet, die verdünnte Schwefelsäure enthält, um das entwickelte Ammoniak durch die Säure zu binden und als schwefelsaures Ammoniak zu verwerten. (Dingl. Journ. 145, 396.)

Zur Verwertung wollehaltiger Abfälle erhitzt man das Material unter einem Dampfdruck von 5 Atm. und erhält so ein sehr stickstoffreiches Material, das unter dem Namen Azotin in den Handel kam und vor allem als Düngemittel Verwendung fand. Die bei der angewandten Temperatur von 150° nicht veränderten Pflanzenfasern wurden auf Papier verarbeitet. (Jahr.-Ber. d. chem. Techn. 1880, 746.)

Erhitzt man die tierischen Abfälle, wie Hornspäne, Haare usw., mit Abfallschwefelsäure auf etwa 300°, so erhält man ein an Ammoniumsulfat reiches, fast trockenes Produkt, das man als solches mit Kalksteinmehl oder Phosphat direkt als Düngemittel verwerten kann oder dem man das Ammonsulfat durch Auslaugen mit Wasser entzieht, und es für sich verwendet. Nach diesem Verfahren, das am besten bei einer Temperatur von 250–270° verläuft, kann man bei Anwendung katalytisch wirksamer Stoffe jene Abfälle wesentlich besser verwerten als es bisher möglich war. Hornmehl enthält etwa 3% N und 0,5% P₂O₅. (E. Donath und G. Ulrich, Österr. Chem.-Ztg. 1917, 165.)

Haare von Ziegen, Rindern und Pferden sollen in lösliche Form umgewandelt werden können, wobei die stickstoffhaltigen Bestandteile erhalten bleiben und das gewonnene Produkt als gutes Düngemittel verwendet werden kann, wenn man das Rohmaterial in einem Kessel mit Dampfmantel in 1–2proz. Natronlauge allmählich auf 93–99° C erhitzt und durch 5–7 Stunden bei dieser Temperatur beläßt. Das zurückbleibende Produkt wird gemahlen und getrocknet. (A. P. 1 106 779.)

Das Ledermehl hat als Düngemittel nur in mit Schwefelsäure aufgeschlossenem Zustande genügenden Düngewert, den man gleich 43 setzen kann, wenn Ammoniumnitrat mit 100 angenommen wird. Für bloß gedämpftes Ledermehl bzw. rohes Ledermehl stellen sich die Zahlen auf 12,8 bzw. 0,9. (Th. Pfeiffer und W. Simmermacher, Fühlings Landw. Ztg. 1918, 62.) Vgl. Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 49, 168.

Zur Überführung von lohgeren evtl. entfetteten Lederabfällen in hochwertigen Kunstdünger laugt man sie als Mehl bei höchstens 50–60° mit Wasser aus und schließt die Rückstände unter Alkalizusatz durch Dämpfen auf, wobei beträchtliche Mengen wertvollen Gerbstoffes in der wässrigen Lauge als Nebenprodukt gewonnen werden. (D. R. P. 274 856.)

Über Herstellung eines Düngemittels aus Lederabfällen unter gleichzeitiger Wiedergewinnung eines Teiles der Gerbsäure siehe A. P. 1 049 482. — Vgl. Bd. II [434].

Zur Gewinnung eiweißartiger, zur Düngung geeigneter Stoffe aus dem Enthaarungsschleim der Gerbereien leitet man schweflige Säure in die Masse und fällt so, ohne daß sich Schwefelwasserstoff entwickeln würde, die Eiweißsubstanzen aus, die das Düngemittel mit 6–10% Stickstoff darstellen. (D. R. P. 186 764.)

Auch die Abfälle aus den Entkalkungsstätten der Gerbereien geben in gemahlener Form wegen der in dem Material enthaltenen Haar-, Haut- und Schleimteile ein wirksames Düngemittel. (D. R. P. 57 425.)

Schwamm wird bald nach der Gewinnung aus dem Meere an der Sonne, bzw. künstlich getrocknet, bis der Feuchtigkeitsgehalt unter 6% gesunken ist, worauf man die Masse zerkleinert

und zwecks Konservierung mit SO_2 oder H_2SO_4 behandelt. Das als Düngemittel zu verwendende Produkt soll einen Gehalt von 6–7% NH_3 , 4–6% CaCO_3 , 1–2% P_2O_5 und 0,5–1% K_2O haben. (A. P. 1 121 324.)

Auch Galalithabfälle können als Düngemittel verwendet werden und bilden dann, da sie sich außerordentlich langsam zersetzen, besonders im Sandboden eine stetig fließende Stickstoffquelle mit einem Gesamtumsatz von rund 28–30% Stickstoff im Verlaufe von 5 Wochen. Allerdings geht ein Teil des Ammoniaks durch Verdunstung verloren, und überdies dürften die Abfälle, seit man sie nutzbringender verwenden kann, für den genannten Zweck zu teuer sein. (E. Blanck, Landw. Vers.-Stat. 1917, 17.) — Vgl. Bd. II [527].

217. Gaswasser-, -reinigungsmasse, Kohlenabgänge, Sprengstoffe als Düngemittel.

Die Ansichten über den Wert der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse als Düngemittel sind so entgegengesetzt, daß von einer allgemeinen Anwendbarkeit des Mittels nicht die Rede sein kann. Am besten scheint sich das Material seiner desinfizierenden Eigenschaften wegen beim Weinbau bewährt zu haben. (Journ. f. Gasbel. 1918, 152.) — Vgl. dagegen [213].

Nach einer Notiz in Chem.-Ztg. 1922, 211 wirkt die Düngung mit Rohgaswasser stets günstig, wenn man es in den Boden und nicht auf die Pflanzen bringt.

Zur Verwertung von Gaswasser für Düngewecke neutralisiert man es mit Schwefelsäure und läßt die Flüssigkeit von Torfstreu, die das achtfache ihres Gewichtes an Wasser aufzunehmen vermag, aufsaugen. Das Produkt läßt sich in Haufen aufgeschichtet unverändert aufbewahren. Es empfiehlt sich, die Torfstreu zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure anzufeuchten und sie in diesem Zustande in einen zementierten Behälter zu bringen, der anstatt der gewöhnlichen Ammoniakreinigung eingeschaltet wird. Wenn sich hinter dem Behälter ammoniakalische Reaktion zeigt, aber nicht früher, da die Masse vor allem keine freie Säure enthalten darf, wird sie aus dem Behälter entfernt und durch neue Torfstreu ersetzt. (H. Rygard, Journ. f. Gasbel. 1910, 246.)

Das besonders zur Düngung von Kartoffeln, Kraut und anderen blattrreichen Pflanzen in der Menge von 1 cbm auf 9 Ar verwendete Gaswasser muß zur Zersetzung und Oxydation der Pflanzengifte mindestens 14–18 Tage vor der Bestellung in den Boden eingebracht werden, doch empfiehlt es sich, diese Zeit bei Böden, deren Verhalten gegen Gaswasser man nicht kennt, eher noch zu verlängern. Das Gaswasser eignet sich auch zum Anreichern des Kompostes. [208.] (Journ. f. Gasbel. 1918, 350.)

Zur Verbesserung des Düngewertes des bei der Gas- oder Koksherstellung anfallenden Gaswassers unterwirft man es zusammen mit dem bei der trockenen Destillation von Steinkohle erhaltenen Rohteer einer nochmaligen Destillation und erhält so aus dem bis 200° übergehenden Anteil ein für Düngewecke mit Wasser zu verdünnendes Präparat, das einerseits als Pflanzenreizstoff, andererseits vertilgend auf tierische in der Erde lebende Pflanzenschädlinge wirkt, das Unkraut im Wachstum hindert und schließlich in einem Teil seiner Bestandteile unmittelbar in die Pflanze übergeht, während andererseits ein anderer Teil unter dem Einflusse der Athmosphären rillen gespalten wird und dann ähnlich wirkt wie die Kohlensäuredüngung. (D. R. P. 292 145.)

Zur Gewinnung eines unschädlichen Düngemittels aus Braunkohlenasche mischt man sie behufs Oxydation der Sulfide mit gebranntem Kalk, feuchtet schwach an und rührt die Masse evtl. unter Erwärmung. (D. R. P. 294 858.)

Humose Gartenerde wird durch Zufuhr von möglichst sulfidarmer Koks- bzw. Kohlenasche (bis zu 25%) wesentlich dadurch verbessert, daß der Kalkgehalt der Aschen aufschließend wirkt. Wenn sie daher auch nicht nähren, so sind diese Aschen doch geeignet, besonders saure Böden wesentlich zu verbessern. (Heine, Landw. Jahrb. 52, Erg.-Bd. 1, 98.)

Über die günstigen Ergebnisse mit Braunkohlenschwelereiabwässern zur Berieselung von Feldern und Wiesen, namentlich beim Hafer, siehe Ph. Rosenthal, Braunkohle 1905, 469; vgl. F. Strube, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1787.

In A. P. 1 410 037 wird vorgeschlagen, einen Nitrokohlenwasserstoff als Düngemittel zu verwenden.

Die nach dem Kriege in großen Mengen zurückgebliebenen Sprengstoffe mit hohem Stickstoffgehalt von Art des Cardits wurden in der Weise aufgearbeitet, daß man den Nitrocellulosekörper (1 t) unter beständigem Rühren in eine mit 4 l Pyridin versetzte siedende Mischung von 1 t siedendem Wasser und 1 t Kalk eintrug und so durch etwa 20stündiges Rühren bei 85–95° ein nicht mehr explosives, etwa 6% Stickstoff enthaltendes wertvolles Düngemittel erzeugte. Zur Aufarbeitung wurde die Masse bis auf einen Gehalt von 16–25% Wasser konzentriert und nach dem Abkühlen und Erstarren zerkleinert. (Zentr.-Bl. 1920, II, 488.)

Abfälle der Fabrikation von rauchschwachem Pulver oder unbrauchbare Fabrikate werden am besten im Gemenge mit festen Erdalkalien allmählich mit Wasser gemischt und in dieser Form als Stickstoffdünger verwertet. (D. R. P. 300 506.) — Vgl. [249].

Nach dem Kriege wurde auch der aus Ammoniumnitrat, Holzmehl und Perchlorat bestehende Sprengstoff Perdit selbst, nach Mischung mit Kalisalzen, als 7% Stickstoff und 1% Perchlorat enthaltendes Düngemittel angeboten. (Ernähr. d. Pflanz. 15, 29.)

Zur Aufarbeitung perchlorathaltiger Sprengstoff- oder Salzgemische auf perchloratfreie Düngemittel laugt man jene Gemische mit Kalisalzlösungen aus, in denen Perchlorat bei Gegenwart von Ammoniumnitrat unlöslich ist, während es sich in letzterem allein löst, und dampft die erhaltene Lösung zur Trockne. (D. R. P. 321 878.) — Vgl. [249].

218. Melasse-(schlempe-, schlamm-), Kartoffelfruchtwasser-Caseindünger.

Zur Herstellung eines Melasseschlempe-Düngemittels behandelt man die Schlempe während 12–15 Stunden bis zur Bindung der vorhandenen Alkalien mit Schwefelsäure, wäscht die ausgeschiedenen Sulfatkrystalle, bestehend aus 80% Kalium-, 10% Natriumsulfat und 8% Wasser aus, zentrifugiert, dampft bis zur Abscheidung des Restes der Sulfate ein und trocknet das Filtrat zur Gewinnung des Düngemittels bei langsam auf schließlich 180° zu steigender Temperatur, um unter Vermeidung der Zersetzung anderer organischer Stoffe die leichtflüchtigen Substanzen zu entfernen. Neben 75–80 kg Kaliumsulfat erhält man so aus 1000 kg Melasse 150 kg eines Produktes, das 7% organischen Stickstoff und 7% Kali enthält. (D. R. P. 147 735.) Vgl. A. Morvillez, Zentr.-Bl. 1919, II, 846. — Vgl. [205].

Man kann auch die auf 44° Bé eingedickte, mit 30–50% Guano, Knochenmehl oder Mineralphosphat gemischte Melasseschlempe mit der berechneten Menge Schwefelsäure behandeln und erhält nach dem Abkühlen einen pflanzennährstoffreichen, trockenen, leicht streubaren Dünger. (W. O. Thompson, Referat in D. Zuckerind. 1917, 350.)

H. Stolzenberg empfiehlt Melasseschlempe, die schon lange wegen ihres Gehaltes an Stickstoff und Kali in der Form von Dünnschlempe als Düngemittel verwendet wurde, durch Erwärmen mit Superphosphat in eine haltbare, streubare, bröcklige und nicht hygroskopische Masse zu verwandeln, die wegen ihres Gehaltes an 2,2% Stickstoff, 6,3% K_2O , 11,5% citratlöslicher P_2O_5 und 8,5% wasserlöslicher P_2O_5 für Düngungszwecke sehr geeignet wäre. Das Produkt, mit welchem Versuche bisher nicht gemacht wurden, unterscheidet sich vorteilhaft von den hygroskopischen Schlempe-Düngemitteln, die man bis dahin in der Weise herstellte, daß man das auf 25% Wassergehalt eingekochte Produkt mit Gips, Kalk, Fischmehl oder Hornmehl mischte. (Chem.-Ztg. 38, 81.)

Zur Gewinnung eines haltbaren, trockenen und dauernd streufähigen Düngemittels setzt man der Melasseschlempe zur Bindung aller organischen Alkalisalze und basischen Stoffe die genügende Menge Superphosphat zu und erhitzt dann so hoch, daß außer dem Wasserdampf auch die frei gewordenen organischen Säuren völlig entweichen. (D. R. P. 280 182.)

Die Gewinnung von Kali und Stickstoff aus den Abfallaugen der Melasseentzuckerung in den Vereinigten Staaten nach Steffens und ferner das Mischen des getrockneten Materiales mit Schlachthausabfällen zwecks Gewinnung eines guten Düngemittels beschreibt H. Eggebrecht in Zentralbl. f. Zuckerind. 27, 897.

Zur Gewinnung eines haltbaren, streufähigen, nicht hygroskopischen Düngemittels unterwirft man ein Gemenge von Torf und Melasseschlempe einer Gärung mit Bakterien, die man durch Behandlung von zersetztem, tierischem Dünger mit verdünnter Schlempe erhält, und unterbricht die Gärung durch Zusatz verdünnter Säuren, wenn die bakterielle Zersetzung der Stickstoffbasen beendet ist und diese zu nicht hygroskopischen Verbindungen abgebaut sind. (D. R. P. 282 532.) Dieses aus Schlempe und Torfmehl gewonnene Düngemittel, in dem das Betain durch Impfen der Masse mit geeigneten Bakterien zersetzt wurde, kommt als Guanol in den Handel und scheint nach A. Koch günstig zu wirken. (Fühlings Landw. Ztg. 65, 145.) — Vgl. [209].

Nach Pharm. Zentr. 1917, 116 verfährt man zur Herstellung des Guanols in der Weise, daß man Komposthaufen mit Melasseschlempe durchtränkt. — Vgl. [208].

Ein besonders für eben kultiviertes Heidefeld wertvoller Dünger wird nach L. Wilkening in der Weise in streubarer, nicht hygroskopischer Form erhalten, daß man einem mit Azotobakter [93] vergorenen Gemenge von Schlempe und Torfmehl mit einem Gehalt von 70–75% Trockensubstanz und 4% Stickstoff, 8% Kali und 45% Humus, Phosphorsäure in Form von Superphosphat zusetzt. Die Bakterien züchtet man aus verrottetem Dünger und erhält sie in genügend widerstandsfähiger Form, so daß sie durch die Trocknung des Düngemittels nicht beeinträchtigt werden. (Neueste Erf. u. Erf. 42, 481.)

Der bei der Zuckerraffinierung erhaltene wertlose Schlamm und Schaum enthält neben Spuren Kali 1,14% Stickstoff und 8,33% Phosphorsäure und würde sich bei geeigneter Trocknung als Düngemittel eignen. (R. F. Gardiner, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 70.) Ein für Düngeszwecke besonders wertvoller Scheideschlamm enthält z. B. nach Untersuchungen von Holdfleiß neben 33% Feuchtigkeit, 0,19% Stickstoff, 0,87% Phosphorsäure, 0,09% Magnesia, 0,13% Kali, 28,27% Kalk.

Zur Herstellung eines Düngemittels mischt man den gesamten Zuckerfabrikschlamm mit soviel der rohen, von der Zuckermelassen-Spritverarbeitung resultierenden Schlempe, daß ein Teig entsteht, den man wie üblich trocknet. Der Dünger enthält sämtliche nährenden Bestandteile, die sich in der Zuckerrübe befinden, ohne Fremdstoffe. (D. R. P. 255 171.)

Zur Aufarbeitung des Kartoffelfruchtensaftes der Stärkefabriken erhitzt man ihn nach Abscheidung der Eiweißstoffe mit einem Aluminiumsalz und Kalkmilch und scheidet so den größten Teil der Stickstoffverbindungen der Phosphorsäure und organischen Säuren in unlöslicher Form ab. Dieser Calciumaluminatniederschlag wird dann mit Magnesiumsulfat neutralisiert

und zur Bereitung eines Düngemittels getrocknet, wobei kein Ammoniakverlust eintreten soll. (D. R. P. 33 189.)

Nach E. P. 158 816 erhitzt man zur Gewinnung eines Düngemittels Käseereiabfallmolken unter Rühren auf 70°, fällt das Eiweiß durch Zusatz von 0,002% Bleichpulver aus und verrührt es mit Kalk.

219. Sulfitablauge- (Kohlenstoff-, Ruß-), Algen-, Sägemehl-, Schlickdünger.

Über die Eignung der Sulfitablauge als Düngemittel siehe R. Dieckmann, Chem.-Ztg. 1920, 263.

Eine mittelgroße Cellulosefabrik entläßt bei einer täglichen Ablaugenproduktion von 500 cbm 50 000—60 000 kg organische Stoffe in die Flüsse. Unter den Verwendungsarten der Abblauge (siehe Register aller Bände) kommt auch in Betracht ihre Verwertung zu Dünge zwecken, und zwar dann, wenn es gilt, humusarme Böden an organischen Stoffen anzureichern, doch wirkt die Lauge auf Moorboden wegen der in ihm enthaltenen freien Humussäuren völlig schädlich. Die Wirkung der entzuckerten Sulfitablauge als Düngemittel scheint darauf zu beruhen, daß Bodenpilze das Lignin in Zellsubstanz verwandeln, die dann zum größten Teil veratmet und als Kohlensäure von den Pflanzen aufgenommen wird. (A. Stutzer, Fühlings Landw. Ztg. 62, 189.)

Über die Verarbeitung der von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure völlig befreiten Sulfitablauge auf Düngemittel, besonders geeignet als Nährboden für sämtliche im Acker befindlichen Stickstoff bindenden Bakterien, berichtet P. Nitsche in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1891.

Nach Versuchen von L. Kern mischt man die Sulfitablauge, um sie streuen zu können und andererseits, um die schweflige Säure zu binden und das Eindampfen zu vermeiden, mit der durch mineralische und organische Substanzen verunreinigten Kieselgur, wie sie in Böhmen, Algerien und Virginien vorkommt. Man verwendet von dem für andere Zwecke kaum brauchbaren Material so viel, daß aus der aufgesaugten Masse ein streufähiges Düngemittel entsteht, das sich besonders für Moor- oder andere kieselsäurearme Böden, bzw. für den Anbau von Mais, Getreide, Gras und anderen kieselsäurereichen Pflanzen eignet. (D. R. P. 278 492.) Vgl. L. Kern, Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 30.

Zur Verwertung der Sulfitablauge als Futter- [412] oder Düngemittel setzt man sie evtl. unter gleichzeitiger Durchlüftung der Einwirkung oxydierend wirkender Mikroben (*Bacillus subtilis*, *vulgatus*, *acet.*, *mycoid.*, *acid. lakt.*, *Pasteur*) unter gleichzeitiger Beigabe von Hefe oder anderen Sproßpilzen aus. Diese Bakterien oxydieren die Schwefelverbindungen der Sulfitablauge zu Schwefelsäure, die mit dem vorhandenen Kalk leicht entfernbaren Gips bildet, während die Abblauge selbst durch die Mikrobenleiber und unter dem Einflusse der Hefe mit Eiweißverbindungen angereichert wird. Nach beendeter Vergärung wird die Lauge so weit entwässert, als es zu ihrer Verwendung als Dünge- oder Futtermittel nötig erscheint. (D. R. P. 283 931.)

Über Herstellung eines Düngemittels aus Sulfitablauge, die man der Einwirkung von Bakterien aussetzt, siehe E. P. 21 994/1911.

Über Gewinnung humusartiger Stoffe aus Sulfitablauge siehe auch D. R. P. 256 964.

Die Verarbeitung eingedampfter Sulfitablauge mit Kalkstickstoff zur Gewinnung eines superphosphatartigen Düngemittels empfiehlt Knösel in Zeitschr. f. Spiritusind. 39, 387.

Oder man mischt die Lauge unter Zusatz von Düngemitteln mit Torfstreu und trocknet das Gemenge in säurefesten Trommeln bei etwa 120°. (D. R. P. 265 689.)

Über die Verwendung der Sulfitcelluloseabblauge in der Landwirtschaft zur Verbesserung des Acker-, Garten- und Waldbodens siehe ferner D. R. P. 237 533 und 247 119. Vgl. P. Nitsche, Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 2348.

Th. Bokorny empfiehlt die Anwendung der entzuckerten und zu Pulver eingetrockneten Sulfitablauge als Kohlenstoffdünger, der den Kohlensäuregehalt der Bodenluft vermehren und das direkte Eindringen der zur organischen Ernährung der Pflanzen brauchbaren Bestandteile (Zucker, organische Säuren) befördern soll. Noch wertvoller wäre natürlich die nicht entzuckerte Lauge, doch dürften ihrer Anwendung kalkulatorische Bedenken gegenüberstehen. Einen vollwertigen Dünger erhält man, wenn man das Ligninpulver zusammen mit Harn verwendet. (Chem.-Ztg. 43, 64.)

Der Wert des wegen seines Ammoniakgehaltes als Düngemittel geschätzten Rußes steigt für diesen Verwendungszweck mit der Abnahme seines spez. Gewichtes und der Zunahme der Flockengröße. Auch die schwarze Farbe ist für diese Verwendung von Vorteil, da die unter dem Ruß befindlichen Bodenteile mehr Wärme absorbieren als die weniger dunkle Umgebung.

Über Gewinnung eines Düngemittels aus Seealgen siehe F. P. 448 885.

Zur Herstellung eines Kunstdüngers wurden auch Sägespäne durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 50—60° aufgeschlossen. Die Mischung wurde entweder für sich allein auf die Felder gebracht oder mit Blut, Knochenasche, Phosphorit u. dgl. auf Haufen geworfen und nach Beendigung der unter Selbsterhitzung verlaufenden Prozesse als Mischdünger verwendet. (Elsners Chem.-techn. Mitt. 1859/60, S. 37.)

Die Bedeutung des Schlicks für die Produktionssteigerung der Landwirtschaft erörtert M. Winckel in D. Landw. Presse 1920, Nr. 35. — Vgl. [226].

Phosphathaltige (-freie) Misch- und Spezialdünger.

220. Knochenmehl, Knochenaufschließung.

Deutschl. Knochenmehl $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 110 349; A.: 193 348 dz.

Holdefleiß, F., Das Knochenmehl, seine Beurteilung und Verwendung. Berlin 1891.

Die wertvollen Knochen werden in allen ihren Bestandteilen nutzbar gemacht als Dünger, Knochenkohle und -leim, zur Gewinnung von Ammoniak, Fett und Pyridinbasen. Frische Knochen enthalten 50 bis 60% Mineralsubstanz [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , MgCO_3 , CaF], 25% leimgebende Knorpel mit 4% N und 5–15% Fett und 10% Wasser. Im gedämpften Zustande bestehen sie aus etwa 36% organischer Substanz und 28% Kalk, 21–22% Phosphorsäure und 4 bis 4,5% Stickstoff. Die Phosphorsäure wird nur dann leicht von den Pflanzen aufgenommen, wenn man nicht rohes Knochenmehl verwendet, sondern wenn man die entleimten gedämpften Knochen mit Schwefelsäure aufschließt, um so Knochenmehle mit löslicher Phosphorsäure zu erhalten. (Präcipitate.) — Vgl. [60] ff.

Im Handel gibt es folgende Knochenmehlsorten: Rohes Knochenmehl, durch Brechen und Stampfen von Knochen erhalten mit 4,0% N und 21,0% P_2O_5 ; gedämpftes unentleimtes Knochenmehl mit 3,0% N, 21,0% P_2O_5 , gewonnen durch Extraktion zerkleinerter Knochen mit Benzin, Tetra usw.; entleimtes Knochenmehl (1,0% N, 28% P_2O_5) aus Leimfabriken nach Entzug des Knochenfetts und -leims durch Kochen; aufgeschlossenes Knochenmehl mit 1–4% N, 12–18% P_2O_5 (davon 6–12% wasserlöslich), erzeugt durch Schwefelsäurebehandlung gedämpften, unentleimten Mehls; Knochenmehlsuperphosphat (1,0% N, 17–20% wasserlösliche Phosphorsäure), dargestellt aus entleimtem Mehl durch Behandeln mit Schwefelsäure. Schließlich bildet auch das Dicalciumphosphat ein aus Knochen gewonnenes Handelsprodukt, das man ursprünglich als Nebenprodukte der Leimfabrikation gewann, das neuerdings jedoch durch Zersetzung von Knochenasche mit Salzsäure hergestellt wird. [62.]

Da der in obgenannten organischen Düngemitteln vorhandene Phosphor und Stickstoff in Form unlöslichen Tricalciumphosphats bzw. als Eiweißstoff vorhanden ist, hängt die Wirkung all dieser Dünger von guter Bodendurchlüftung und von der Geschwindigkeit ab, mit der im Boden die Aufschließ- bzw. Verwesungs- und Salpeterbildungsprozesse vor sich gehen. Deshalb finden für die Landwirtschaft einheitliche entschieden lösliche Stickstoffverbindungen wie Salpeter, Ammonsulfat, den Vorzug. Über die stickstoffhaltigen Substanzen der Knochensuperphosphate und die schwierige Assimilierbarkeit des vorhandenen Stickstoffes siehe G. Chardet in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2095.

Auch B. Schulze stellte fest, daß die Knochenmehle im ersten Jahre eine Phosphorsäurewirkung ergeben, die nur ungefähr halb so groß ist wie jene des Superphosphates und im Verlauf von 3 Jahren im Durchschnitt ungefähr 60% der Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure zeigen. Etwas günstiger verhält sich das entleimte Knochenmehl, doch erreicht es auch bei feiner Mahlung nicht im entferntesten die Wirkung der wasserlöslichen oder citronensäurelöslichen Phosphorsäure und in Form grob gemahlenen, unentleimten Materiales nicht viel mehr als zwei Dritteile der Wirkung feingemahlenen Knochenmehles, wenn beide den gleichen Gehalt an Phosphorsäure haben. Im Gegensatz dazu werden Thomasmehl und Superphosphat, die im gegenseitigen Verhältnis der Wirksamkeit von 100 : 90 stehen, im Durchschnitt zu 81% der wasserlöslichen Phosphorsäure ausgenützt, wobei sich dieses Verhältnis durch Nachwirkung innerhalb dreier Jahre noch weiter verbessert. (Landw. Vers.-Stat. 88, 101.)

Nach anderen Angaben steht fest, daß das Knochenmehl, was die Nachwirkung im zweiten und dritten Jahr betrifft, den anderen Phosphaten überlegen ist, so daß sich die Gesamtwirkung im Thomasmehl, Superphosphat und Knochenmehl auszugleichen und in Zeiten der Knappheit letzteres für kalkarme und leichte Sandböden nicht nur in der Herbst-, sondern auch in der Frühjahrsdüngung die anderen Phosphatdünger sehr gut zu ersetzen vermag. (C. Beger, Landw. Vers.-Stat. 88, 291.)

Wenn man Superphosphat in seiner Wirkung als Düngemittel gleich 100 setzt, geben Thomasmehl 90, gedämpftes Knochenmehl 46 und entleimtes Knochenmehl 53% dieser Wirkung, so daß sich besonders für kalkarme Böden der Ersatz der Knochenmehle, die überdies zu teuer bezahlt werden und oft in schlechter Qualität auf den Markt kommen, durch besser wirkende Düngemittel empfiehlt. (B. Schulze, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 196.)

Um Knochenmehl löslicher zu machen, häuft man es zusammen mit Gartenerde auf und leitet Luft durch die Haufen. (D. R. P. 84 015.)

Die Aufschließung der Knochen zu Düngezwecken durch monatelanges Einlagern in mit Pferdedünger oder Holzasche gefüllte Erdgruben ist in Polyt. Notizbl. 1873, Nr. 9 beschrieben.

Oder es werden 50 kg Knochenmehl mit Wasser befeuchtet und nach 40 Std. mit 25 kg Vitriolöl in Bleikuffen oder steinernen Gefäßen angerührt; die Knochen verwandeln sich in einen dicken Brei, der, mit 20–30% Tierkohle, Asche, Gips usw. gemengt, zum Gebrauch geeignet ist. (Dingl. Journ. 111, 306. Vgl. ebd. S. 309.)

Über die Verarbeitung roher Knochen durch Auflösen in 60° warmer 45grädiger Schwefelsäure, die Gewinnung des abgeschiedenen, sehr reinen Fettes und die Verarbeitung der Lösung auf phosphorhaltige Düngemittel siehe **D. R. P. 26 697**.

Zur Herstellung von Düngemitteln behandelt man Knochenphosphat nach **A. P. 897 695** in Gegenwart feuchter Preßkuchen von Fischresten mit 66grädiger Schwefelsäure.

Um den Wert des Knochenmehls als Düngemittel zu erhöhen und seine Fäulnis im Ackerboden zu verhindern, trinkt man es mit einer Lösung von 1 Tl. Kainit oder ähnlichen Salzen in 2 Tl. Wasser 2—3 Stunden, trocknet und mahlt das Produkt. (**D. R. P. 114 397**.)

Zur Umwandlung der im Knochenmehl enthaltenen Sulfite in Sulfate elektrolysiert man die Suspension des Knochenmehles in einer warmen, gesättigten Lösung von reinem primärem Calciumphosphat, das stets wiedergewonnen wird, während 1—4 Stunden, je nach der Feinheit des Mehles ohne Diaphragmen mit Gleichstrom. (**D. R. P. 163 628**.)

Zum Entstauben von entleimtem Knochenmehl vermischt man 100 Tl. des fein gemahleneo Materials mit 10 Tl. Abfallschwefelsäure und 40 Tl. Wasser und verdampft den Überschuß des letzteren bis zur Erzielung körniger Struktur. Das Wasser löst geringe noch vorhandene Leimmengen, die mit geringen vorhandenen Phosphormengen ein Bindemittel geben, das die Körner staubfrei zusammenhält. Die Säure wirkt konservierend und wandelt einen Teil des im Knochenmehl enthaltenen Tricalciumphosphates in Bicalciumphosphat um, das löslicher ist und darum günstigere Düngewirkung entfaltet. (**D. R. P. 281 766**.)

Nach **D. R. P. 211 420** wird aus den sog. „Schläuchen“, das sind die Knochen, die aus dem Schädel des Rindes in das Horn hineinwachsen, ein Düngemittel hergestellt, das die Düngekraft gewöhnlicher Knochenmehle weit übertrifft. Man schließt die Schläuche durch 1—2stündiges Dämpfen auf, entfettet, trocknet und mahlt das Produkt.

Zur Herstellung eines aus Ferriphosphat bestehenden Düngemittels setzt man den phosphorsauren Kalk des Knochenmehles mit Lösungen von Eisensalz (Chlorid, Sulfat oder Nitrat) in Gegenwart freier Schwefelsäure um. Es bildet sich Calciumchlorid bzw. das betreffende Kalksalz und phosphorsaures Eisenoxyd. (**D. R. P. 156 356**.)

221. Guano.

Deutschl. Guano nat. $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 142 827; A.: 1822 dz.

Deutschl. Guano künstl. $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 48 857; A.: 31 379 dz.

Guano ist der Sammelname für Anhäufungen von Exkrementen und Kadavern verschiedener Vögel, Fledermäuse, Fische und Seehunde. Die Massen verändern sich im Laufe der Zeit und bilden dann mächtige Lager, die regelrecht abgebaut werden. Der wichtigste Bestandteil des auf regenarmen Inseln und Küsten, namentlich Südamerikas, vorkommenden Vogelguanos ist phosphorsaurer Kalk, von dem der Perugano je nach der Sorte 10—17% (auf Phosphorsäure berechnet) enthält. Daneben sind geringe Mengen Alkalien und Magnesia, vor allem aber stickstoffhaltige Stoffe, wie Harnsäure und Ammoniakverbindungen vorhanden. Perugano enthält z. B. in 50% organischer Substanz 3—12% Stickstoff, als harn- oder oxalsaures Ammon, 14 bis 15% P_2O_5 und 1—3% K_2O . Andere Beimengungen sind von geringer Bedeutung. Der Guano spielte wahrscheinlich eine große Rolle bei der Entstehung der Phosphatlager insofern, als er durch Regen und Feuchtigkeit ausgelaugt wurde und dadurch an Stickstoffverbindungen verarmte, während die mineralischen Stoffe steinartig zusammenbackten. Überdies sichern die aus dem Guano kommenden Lösungen in tiefer liegende Kalkschichten und verwandeln diese in Kalkphosphate. Die Zufuhr von Guano begann im Jahre 1849.

Ein von **M. E. Hardy** untersuchter Fledermausguano aus der Höhle von Vesoul enthielt frisch 55% organische Substanz, 12% Ammoniak, 8% Calciumphosphat und 24% sonstige mineralische Stoffe. Nach 20tägiger Lagerung der Stücke bei Luftzutritt veränderten sich die Zahlen in derselben Reihenfolge nach 29, 10 und 60% (Phosphat und Mineralsubstanz), nach Auslaugung mit Wasser ergaben sich 15, 1, 7 und 76%. (**Bull. soc. d'encour. 1865, 501**.)

Schließlich ist noch der ebenfalls nur örtliche Bedeutung besitzende Fischguano mit 8,5% N und 13,8% P_2O_5 zu erwähnen.

Guano darf nicht mit Superphosphat gemischt werden, da sich in dem Gemisch beider schon nach 3 Stunden ein Phosphorsäureverlust von nahezu 7% zeigt. Dieselbe Verlustziffer ergibt sich durch Mischung mit Kainit nach 18 Tagen und der doppelte Verlust an wasserlöslichem Phosphorsäureanhydrid bei Mischung des Guanos mit Knochenmehl nach 14tägiger Lagerung. (**E. V. Flack, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 407**.)

Zum Färben und gleichzeitigen Aufschließen von Guano setzt man der zum Aufschließen nötigen Schwefelsäure statt der bisher verwendeten anorganischen Abfallprodukte lösliche Teerfarbstoffe (Auronalorange braun, -gelb, Bismarckbraun, Toluylorange) zu. (**D. R. P. 280 227**.)

222. Phosphor-Kali-(Kalk-)mischdünger.

Die beim basischen Eisenverfahren abfallenden fein gemahleneo Schlacken lassen sich mit Superphosphat gemischt direkt als Düngemittel verwenden. (**E. P. 250/1886**.) Der Kalk des Thomasmehles übt ebenfalls gute Düngewirkung aus und macht bei normalen Böden eine weitere Kalkdüngung überflüssig. (**Chem.-Ztg. 37, 925**.)

Zur Ausnutzung der für Düngezwecke unverwendbaren Phonolithabfälle fügt man sie an Stelle des Sandes [57], [65] geschmolzener Thomasschlacke zu und erhält so kalireiche Phosphatmehle. (D. R. P. 167 246.)

Das aus belgischem Kreidephosphat und Phonolith hergestellte Rhenaniaphosphat [65] enthält bei einem Feinmehlgehalt von mindestens 90% 3–4% Kali und 12–13% Phosphorsäure, von der 50% citrat- und 75% citronensäurelöslich sind. Nach von Th. Remy ausgeführten Gefäßversuchen ist das Produkt geeignet, Thomasmehl und Superphosphat zu ersetzen. (Landw. Jahrb. 49, 685.)

Bei diesem Rhenaniaphosphat, das ist ein Gemisch von belgischen Rohphosphaten und Phonolith mit einem Gehalt von 12,24% Phosphorsäure, 2,38% Kali und 40–45% Kalk, von dem etwa 25–30% basisch wirksam sind, ist ein Zusatz von Stickstoffdüngemitteln oder Knochenmehl zu vermeiden, da sonst Stickstoffverluste eintreten, bzw. die Phosphorsäure schwer löslich oder unwirksam wird. (Mach, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1917, 325.)

Zur Herstellung eines, Kali und Phosphorsäure in aufgeschlossener Form enthaltenden Düngemittels erhitzt man eine Mischung jungvulkanischer, kalihaltiger Gesteine und Phosphoritminerale mit Kalk bis zur Sinterung, wobei man das Brenngut vor dem Erhitzen evtl. mit Gips, Ätzkalk oder anderen geeigneten Bindemitteln versetzt und brikketiert. Da die Umwandlungstemperatur relativ niedrig ist, werden Kaliverluste vermieden, und man erhält nach erfolgter Mahlung des erhaltenen Produktes ein kali- und phosphorsäurereiches Düngemittel, dessen Phosphorsäure zu etwa 90–95% citratlöslich ist. Nach dem Zusatzpatent erhitzt man das Brenngut in angefeuchtetem Zustande bei Gegenwart überschüssiger Luft und dämmt so den reduzierenden Einfluß der in den Phosphoriten enthaltenen organischen, bei Rotglut Kohle ergebenden, reduzierenden Stoffe ein, ebenso wie auch jenen, den z. B. Graphit, die Sulfide oder Sulfate der Kaligesteine (letztere werden bei Berührung mit Kohlenoxyd ebenfalls zu Sulfiden reduziert) ausüben. Man vermeidet so beträchtliche Verluste an wertvoller Phosphorsäure, besonders wenn man die Anhäufung des Gemisches der Rohmaterialien in größeren Massen verhindert und für die durchgreifende Einwirkung einer oxydierenden Atmosphäre sorgt. (D. R. P. 274 409 und 274 921.)

Zur Herstellung von Kali und Phosphorsäure in aufgeschlossener Form enthaltenen Düngemitteln schließt man wechselseitig kalihaltige Gesteine mit Phosphaten und Kalk auf, wobei man ein Brenngutverhältnis von 1 Tl. des Silikatgesteines und etwa 1 Tl. an Phosphorsäure gebundenen Kalk wählt. Es lassen sich so niedrig prozentige Phosphate sogar Phosphorite, die nur 20% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ neben 80% Calciumcarbonat enthalten, verwerten, und man erhält aus diesem Material einen Mischdünger mit etwa 10% citronensäurelöslicher P_2O_5 . Eine lange Erhitzung des fertigen Produktes auf niedrigere Temperatur z. B. Hellrotglut muß vermieden werden, da sonst der Gehalt an Phosphorsäure beträchtlich zurückgeht. (D. R. P. 277 705.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die zur Aufschließung dienenden Kalkmengen, um den Reaktionsverlauf zu erleichtern und die Temperatur etwas erniedrigen zu können, in der Menge von 5–10% durch Soda, verschmilzt also z. B. 100 Tl. Leucit (18% K_2O), 100 Tl. Phosphat (40% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und 60% CaCO_3), 15 Tl. CaO und 10 Tl. Soda und erhält so bei niedrigerer Schmelztemperatur ein völlig citratlösliches Produkt, das 8% K_2O und 10% P_2O_5 enthält. (D. R. P. 283 284.) In weiterer Verbesserung des Verfahrens glüht man das alkalihaltige Gestein in Mischung mit Kalk mit oder ohne Alkalizusatz zuerst für sich und erhitzt dann das Produkt mit phosphorsäurehaltigen Mineralien, evtl. unter Zusatz von weiterem Kalk oder Alkali auf Sinter- oder Schmelztemperatur, und ist so durch Teilung der Arbeit in zwei Stufen nicht an die in jenem Patent angegebenen Kalkmengen gebunden. (D. R. P. 288 089.)

Die Bereitung eines Kali und Phosphorsäure enthaltenden Düngemittels aus Phosphatgestein und Leucit, Phenolit oder Feldspat ist in E. P. 180 027 beschrieben. — Vgl. E. P. 179 934 [163].

Das streufähige Phosphatdüngemittel des A. P. 1 425 747 erhält man durch Mischen von Superphosphat mit Kalkmilch bzw. Calciumoxydhydrat.

Zur Gewinnung eines Düngemittels erhitzt man ein Gemisch von Calciumphosphat, Feldspat und Koks im elektrischen Ofen, oxydiert die verflüchtigten Kali- und Phosphorverbindungen zwecks Abscheidung beigemischter Kiesel- und Kieselfluorwasserstoffsäure und sammelt die gereinigten Verbindungen in einem kühlen Teil des Apparates. (Norw. P. 34 543.)

Nach dem Verfahren von Schröder erhitzt man Rohphosphate mit Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid, die beim Erhitzen Salzsäure abspalten, oder auch mit Carnallit, wobei man den Überschuß der pflanzenschädlichen Salze durch Zusatz von gebranntem Kalk in seiner Wirkung abschwächt, und erhält so Tricalciumphosphat, das dann in diesem Gemenge als Phosphatkali die kombinierte Wirkung der Staßfurter Salze und des Thomasmehles zeigt. (M. Popp, Landw. Jahrb. 49, 729.)

Einen phosphorhaltigen Mischdünger erhält man ferner durch gemeinsame Verarbeitung des in Estland vorkommenden, in Sandsteinen eingelagerten Versteinerungsmaterials (*Obulus apollinis*) mit Sandstein und Kalk oder Calciumcarbonatschlamm. (D. R. P. 317 919.)

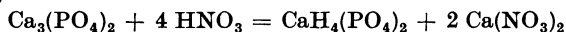
Ein kieselsäurereiches Düngemittel soll nach D. R. P. 15 028 erhaltbar sein durch Sprengen eines Gemenges von gebranntem Kalk und 50% phosphorsaurem Kalk mit Natronwasser-glas, bis der Kalk zu Pulver zerfällt, worauf man noch Gips, Chlormagnesium und 6–10% Kali hinzusetzt. Vgl. D. R. P. 13 143.

Ein Kali und Phosphorsäure enthaltendes Düngemittel gewinnt man nach A. P. 1 411 696 durch Schmelzen von Phosphat, Wasserglas und Kalk.

223. Phosphor-Stickstoffdüngemittel, Aufschließmethoden.

Zur Aufschließung von Tonerdephosphaten und zur Herstellung eines Düngemittels trocknet man ein Gemisch des Phosphatpulvers mit Ammoniumsulfat nach Behandlung mit 60–66-grädiger Schwefelsäure bei etwa 50°. (D. R. P. 34 318.)

Zur Herstellung eines festen, stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Düngemittels setzt man der nach der Gleichung



aus Phosphaten und Salpetersäure erhaltenen, nur schwierig in ein festes Produkt überführbaren Lösung in der zur Bindung des überschüssigen Wassers nötigen Menge calciniertes Calciumnitrat zu. In dem festen Produkt ist die Phosphorsäure als völlig wasserlösliches Monophosphat vorhanden. (D. R. P. 217 309.) — Vgl. D. R. P. 332 115 [60].

Zur Herstellung eines leicht streubaren Salpetersäuresuperphosphates versetzt man die aufgeschlossene Masse mit einem löslichen Sulfat. (Norw. P. 34 128.)

Zur Gewinnung eines phosphorhaltigen Düngemittels löst man Apatitabfälle in 10proz. Salpetersäure, fällt die Lösung mit 10proz. Sodalösung und filtriert das Gemisch von Phosphat und Carbonat, das in getrocknetem Zustande direkt verwendbar ist, während die freiwerdende Kohlensäure zur Gewinnung weiterer Mengen Alkalicarbonat dienen kann. (D. R. P. 224 620.)

Zur Herstellung von Superphosphat schließt man das Phosphat mit etwa 90% der sonst üblichen Schwefelsäuremenge unter Zusatz von 1–5% konzentrierter Salpetersäure auf. Man erzielt so in schnell verlaufendem Prozeß ein dem Knochenmehlsuperphosphat gleichendes, nicht übersäuertes, in der Wasserlöslichkeit der Phosphorsäure nicht zurückgehendes Produkt und spart an Mahlspeisen, da man von gröberen Phosphaten ausgehen kann. (D. R. P. 236 850.) — Vgl. [60].

Zur Herstellung künstlicher Düngemittel, die lösliche Phosphorsäure und Stickstoff oder Alkali enthalten, schließt man das Rohphosphat mit Salzsäure auf und fügt gleichzeitig so viel Ammonium- oder Alkalisulfat oder Bisulfat zu, daß das gesamte während der Aufschließung gebildete Chlorcalcium in Calciumsulfat umgewandelt wird. Durch die Vermeidung der Bildung von Calciumchlorid wird ein völlig trockenes und leicht dosierbares Produkt erhalten. (D. R. P. 260 994.)

Zur Herstellung eines Düngemittels werden die Natriumbisulfatrückstände der Salpetersäurefabrikation mit Rohphosphaten und leicht schmelzenden Salzen zusammengeschmolzen. Die Temperatur wird so niedrig gehalten, daß ein Wiederunlöslichwerden des aufgeschlossenen Phosphates nicht stattfindet. Besonders geeignet ist Ammoniumsulfat. (D. R. P. 340 595.)

Zur Herstellung eines, Stickstoff und Phosphorsäure in wasserlöslicher Form enthaltenden Düngemittels behandelt man Kalkstickstoff in der beim Aufschließen von Phosphaten üblichen Weise mit einem Gemisch starker Schwefel- und Phosphorsäure, wodurch der ganze vorhandene Kalk in Sulfat und Phosphat übergeführt wird und man ein lagerbeständiges, gut streubares Düngemittel erhält, dessen Gehalt an wasserlöslicher und nicht nur citratlöslicher Phosphorsäure, ebenso wie jener an Stickstoff, durch Abänderung der Mengenverhältnisse beliebig eingestellt werden kann. (D. R. P. Anm. U. 4893, Kl. 16.)

Oder man schließt Kalkstickstoff und Rohphosphat gemeinschaftlich mit so viel Schwefelsäure auf, daß der freie Ätzkalk des Kalkstickstoffs gebunden, das Rohphosphat in Mono- und Dicalciumphosphat übergeführt wird und ein kleiner Überschuß zur Bildung freier Phosphorsäure bleibt. (D. R. P. 255 385.)

Zur Darstellung eines Cyanamid und phosphorsäuren Kalk enthaltenden Düngemittels läßt man unter Ausnutzung der Abhitze der als Lösungsmittel für Carbid dienenden flüssigen Thomasschlacke, nach Abkühlung des Gemisches bis zur Reaktionstemperatur, Stickstoffgas unter Druck innerhalb einer verschleißbaren Kugelmühle bei ständiger Bewegung und fortschreitender Zerkleinerung auf das Reaktionsgemisch einwirken. (D. R. P. 293 258.)

Nach A. P. 988 894 werden zur Herstellung eines Düngemittels 100 Tl. rohes, gemahlene Calciumcyanamid mit 113 Tl. Phosphorsäure bei 130° behandelt.

Zur Herstellung von Ammoniummetaphosphat als konzentriertes Düngemittel erhitzt man Phosphatgesteine bis zur Verflüchtigung des Phosphorsäureanhydrides und leitet den Dampf zusammen mit gasförmigem Ammoniak und Wasserdampf in eine Kühlkammer, in der sich das Produkt niederschlägt. (A. P. 1 194 077.)

224. Weitere Ammonium-Phosphorsäuredüngemittel.

Zur Gewinnung haltbarer und trockener Ammoniumphosphate behandelt man die Lösung roher, freie Schwefelsäure enthaltender Phosphorsäure, wie man sie direkt aus Phosphaten und Schwefelsäure erhält, mit so viel Ammoniak, daß die zur Bildung primären Ammoniumphosphates neben Ammoniumsulfat erforderliche Ammoniakmenge erheblich überschritten wird. Man erhält nach dem Eindunsten der Lösung ein trockenes, streubares Produkt, das neben Ammoniak 65% Phosphorsäure in wasserlöslicher, beständiger Form enthält. (D. R. P. 220 020.)

Um bei der Herstellung von saurem Ammoniumphosphat zu vermeiden, daß mehr Ammoniak aufgenommen wird als der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ entspricht, leitet man Ammoniakgas, evtl. auch in unreiner Form, in 30grädige Phosphorsäure solange ein, bis die Masse die Dichte von 32° B \acute{e} erreicht hat und erhält so ein direkt versandfähiges Salz. (D. R. P. 307 093.)

Oder man mischt Thomasphosphatmehl mit Ammoniaksalzlauge, die eine dem im rohen Thomasphosphat vorhandenen freien Ätzkalk entsprechende Menge überschüssiger Säure enthält, die den Ätzkalk neutralisiert, wodurch Ammoniakverluste vermieden werden. Man arbeitet, um die Zersetzung der citratlöslichen Phosphorsäure zu unlöslichem Tricalciumphosphat und Gips zu vermeiden, vorsichtig in der Weise, daß man das in Wasser aufgeschlemmte Schlackenmehl mit der konzentrierten Ammoniaksalzlauge erst mischt, wenn in ihr höchstens so viel freie Säure vorhanden ist, als der freie Kalk des zuzusetzenden Schlackenmehles benötigt. Man bläst dann evtl. vorhandenes freies Ammoniak ab, trocknet den erkalteten steifen Brei und mahlt ihn. Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure ist kaum verändert, und das Produkt enthält keinen freien Kalk. (D. R. P. 229 732.)

Versuche zur direkten Herstellung von Ammoniakphosphaten aus gasförmigem Ammoniak und Superphosphat verliefen nach der Gleichung



Dieses 16,73% Gesamt- und 1,13% lösliche Phosphorsäure enthaltende Ammoniakphosphat hat sich bei Düngeversuchen dem Ammoniaksuperphosphat gleichwertig gezeigt; seine Fabrikation erspart die zur Herstellung von Ammonsulfat erforderliche Schwefelsäure, das Eindampfen desselben sowie das Trocknen des feuchten Superphosphats; im Großbetrieb ist seine Fabrikation noch nicht aufgenommen.

Zur Herstellung ammonisierter Düngemittel leitet man Ammoniakdämpfe aus Gaswasser durch mit Superphosphat beschickte Absorptionskästen, in denen das Ammoniak zu Ammoniumsuperphosphat gebunden wird. (D. R. P. 47 601.) Vgl. E. P. 1278/1882.

Zur Herstellung eines Phosphor und Stickstoff enthaltenden Düngemittels behandelt man das aus Rohphosphatgestein mit höchstens 6–7% Wasser enthaltender Phosphorsäure gewonnene Superphosphat mit so viel Ammoniakgas, als zur Neutralisation der freien Phosphorsäure (P_2O_5) nötig ist, während die Quantität des zugeführten Ammoniums 10–15% beträgt. Das erhaltene, weiße, trockene und krystallinische Produkt entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. (D. R. P. 274 865.)

Ammoniak- und phosphorsäurehaltige Düngemittel erhält man ferner durch Behandlung der mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Kalkphosphate mit gasförmigem Ammoniak, wobei 1 Mol. des Monocalciumphosphates 4 Mol. Ammoniak aufnimmt und gleichzeitig durch weitere Umsetzung des im Superphosphat enthaltenen Gipses Ammoniumsulfat und Tricalciumphosphat entstehen. Das bei Herstellung von Ware mit niedrigem Ammoniakgehalt überschüssige, nicht absorbierte Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen und auf Ammoniumsulfat verarbeitet. Man erzielt so den Ammoniaksuperphosphaten (aus Superphosphat und Ammoniumsulfat) gleichwertige Düngemittel und zugleich den Vorteil, die Darstellung des Ammoniumsulfates umgehen und Kalkrohphosphate von niedrigerem Phosphorsäuregehalt benutzen zu können, als bisher zur Gewinnung hochprozentiger Ammoniaksuperphosphate erforderlich war. (D. R. P. 282 915.)

Zur Herstellung von phosphorsaurem Ammon versetzt man die abgesättigte, bereits zweibasische Ammonphosphat enthaltende Lauge in dem Maße mit Phosphorsäure, daß immer eine kleine Menge zweibasische Salz in der Lauge vorhanden bleibt, so daß sich das primäre Salz ausscheidet und kontinuierlich entfernt werden kann. (D. R. P. 292 530.)

Zur Bereitung eines Stickstoff- und Phosphor enthaltenden Düngemittels trocknet man ein ständig bewegtes feuchtes Gemisch von Ammoniumnitrat und Rohphosphat bei höchstens 130° und erhält so eine nicht hygroscopische körnige Masse. (Norw. P. 31 516.)

225. Phosphor-Stickstoffdüngemittel, Misch- und Fällungsmethoden.

Das Superphosphat [55] gelangt nie allein zur Anwendung, sondern man mischt es, je nach dem Boden, auf dem es verwendet werden soll, in rechnerisch genau ermittelbaren Mengen mit Chilesalpeter oder schwefelsaurem Ammoniak oder Horn-, Blut-, Fleischmehl usw. Die Mischung von Superphosphat mit Chilesalpeter hat sich nicht bewährt, da während der Lagerung 50% des Salpeterstickstoffes zersetzt und abgespalten werden.

Dagegen soll man ein haltbares, nicht stäubendes, dicalciumphosphathaltiges Düngemittel in der Weise erhalten können, daß man eine Kalksalpeterlösung, die suspendiertes Dicalciumphosphat enthält, unter 70° im Vakuum zur Trockne dampft. Man erhält so unmittelbar ein nicht stäubendes Material, das etwa 20% Phosphorsäure und 7–8% Stickstoff enthält. Durch Abtrennen einer bestimmten Menge der Nitratlösung vor dem Eindampfen, z. B. durch Dekantieren, läßt sich der Kalksalpetergehalt des Produktes nach Wunsch regeln. (D. R. P. 276 814.)

Nach A. P. 1 355 369 erhält man aus rohem Kalkstickstoff in wässriger Suspension mit Phosphorsäure ein direkt verwendbares stickstoffhaltiges Phosphatdüngemittel. Vgl. A. P. 1 360 401 und 1 360 402.

Bei der Herstellung von Düngemitteln setzt man dem sauren Material wie z. B. Superphosphat, überschüssiges Ammoniumbicarbonat zu, um die Säure abzustumpfen. (D. R. P. 332 114.)

Um hygroscopische Stoffe, besonders Kainit, Pottasche u. dgl. Salze, vor Wasseraufnahme zu schützen, mischt man sie mit Kieselgur oder Kohlenpulver als Lockerungsmitteln und wasser-

abstoßenden Stoffen, wie Fett, Öl oder Erdöl. Das Verfahren eignet sich besonders für Mischungen von Ammoniumsulfat und Superphosphat. (D. R. P. 106 228.)

Nach D. R. P. 332 114 und 333 671 mischt man Superphosphate in grob zerkleinerter Form mit 60—100% trockenem Ammoniumcarbonat und erhält so besser als mit feingemahlenem Superphosphat wirksame Düngemittel.

Zur Gewinnung von Mischdünger mengt man Knochenmehl, gemahlene Phosphorite oder andere schwerlösliche Kalkphosphate mit der zur Umsetzung nötigen Menge Ammoniumsulfat bei Gegenwart von Wasser. (D. R. P. 27 076.)

Nach einem älteren Vorschlage erhitzt man phosphorsäure- und stickstoffhaltige Substanzen, z. B. wasserhaltigen zweibasischen phosphorsäuren Kalk, mit Ammoniaksalzen, Nitraten, blut-, leim- oder eiweißhaltigen Stoffen und bringt das dünnflüssige Gemenge zur Trockne. Um das Zurückgehen der Phosphorsäure zu verhindern, setzt man dem Gemisch vor oder während des Trocknens so viel Säure zu, daß keine alkalische Reaktion eintritt. (D. R. P. 29 565.)

Zur Herstellung eines stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Düngemittels kocht man Conchylienschalen mit Essigsäure, filtriert und verwendet den ausgewaschenen Rückstand weiter zur Düngemittelbereitung, während aus dem Filtrate essigsaurer Kalk und Leim, letzterer geeignet für die Papierfabrikation, gewonnen wird. (D. R. P. 157 276.)

Der als wertvolles Düngemittel vorgeschlagene phosphorsäure Harnstoff wird in der Weise hergestellt, daß man molekulare Mengen Harnstoff und 50proz. Phosphorsäurelösung erwärmt, heiß filtriert und das kalt auskristallisierende Salz absaugt, während die Mutterlauge wieder verwendet wird. (D. R. P. 286 491.) Nach einer Abänderung des Hauptverfahrens verwendet man die aus Harnstoff oder Harnstoffnitrat und Superphosphat erhaltenen, nach einem weiteren Zusatz auch die so zusammengesetzten und mit Ammoniak behandelten innigen Gemenge als Düngemittel, deren Hygroskopizität durch die Ammoniakbehandlung aufgehoben wird. (D. R. P. 299 284 und 299 855.) Oder man mischt schließlich die erhaltenen Gemenge von Harnstoff und Superphosphat mit Mineralsäuren bindenden Mitteln, wie Soda, Calciumcarbonat, Di- oder Tricalciumphosphat, die sich besser als Ammoniak und seine Salze dosieren und beimischen lassen. (D. R. P. 299 942.)

Düngemittel, die sich durch gute Streufähigkeit auszeichnen, erhält man ferner durch inniges Mischen von Superphosphaten, Harnstoff und erdigen, sandigen oder kohligen Materialien. (D. R. P. 308 659.) Nach dem Zusatzpatent kann man das erdige, sandige oder kohlige Zusatzmaterial auch weglassen und erhält aus Harnstoff und Superphosphat auch dann trockene, streufähige Düngemittel, wenn man den Harnstoff allmählich zusetzt. (D. R. P. 332 117.)

Nach Norw. P. 32 401 mischt man zur Gewinnung stickstoff- und phosphorsäurehaltiger Düngestoffe Rohphosphate, um sie, wenn die Mischung feucht wird, wasserlöslich zu machen, mit Harnstoffsalzen.

Stickstoff und Phosphorsäure enthaltende Düngemittel erhält man, wenn man Harnstoffnitrat oder verwandte Stoffe, besonders die bei der Behandlung von Cyanamid mit Salpetersäure erhaltenen Produkte mit unlöslichen Phosphaten mischt. 94—99% der Phosphorsäure in dem Gemisch sind wasserlöslich. (D. R. P. 341 933.)

226. Phosphat-Stickstoff-Kalimischdünger. Schwefelhaltige Phosphatdünger.

Über Kali- und Ammonphosphatdüngemittel siehe Th. Meyer und J. H. Vogel in Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 478 u. 568.

Zur Herstellung eines Düngemittels behandelt man gedämpftes Knochenmehl und Kainit bzw. Carnallit mit dem aus den Viehställen abgesaugten Ammoniak und in einer zweiten Grube Schlempekohle mit der aus dem Gärraum der Brennereien abgeführten Kohlensäure. Das Gemisch des Inhaltes beider Gruben wird dann unter erhöhtem Druck gedämpft. (D. R. P. 31 742.)

Zur Herstellung eines auf sandigen oder kalkarmen Böden verwendbaren Phosphorsäuredüngers mischt man Superphosphat im Verhältnis 2 : 1 mit kohlen-saurem Kalk oder hochprozentigem Kreidemergel. Auch mit Chilesalpeter oder Kalisalzen erhält man Präzipitate, die bei niederen Herstellungskosten mit Thomasmehl in Wettbewerb treten könnten. (A. Emmerling, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1904, 803.)

Nach D. R. P. 101 238 behandelt man ausgetrockneten Schlick zur Herstellung eines Düngemittels mit Schwefelsäure und vermischt das Produkt mit 70% Thomasmehl. — S. a. [219].

Zur Herstellung eines Düngemittels setzt man primäres Natriumphosphat mit Kalium- oder Ammoniumchlorid zu primärem Kalium- bzw. Ammoniumphosphat um, die ihren hohen Gehalt an Pflanzennährstoffen in nur wasserlöslicher Form enthalten. (D. R. P. 229 913.)

Besonders günstige Resultate wurden mit einem Gemenge von 8,1 Tl. Ammoniumsulfat, 19 Tl. Superphosphat und 9,4 Tl. 40proz. Kalidüngesalz bei Hopfen erzielt, der recht bedeutende Mehrerträge brachte. (F. Ancker, Wochenschr. f. Brauerei 33, 273.)

Entsprechend der größeren Löslichkeit der Phosphorsäure im Gemisch mit Kainit empfiehlt es sich, Thomas- oder Knochenmehl mit dem Kalidünger vereint und nicht aufeinander folgend zur Anwendung zu bringen. Die Versuche mit einem Gemenge von Phosphordünger und Stickstoffdünger, also z. B. mit dem Thomasammoniakphosphatkalk, einem Gemisch von Thomasmehl, Ammoniumsulfat und Scheideschlamm, enthaltend 30% Kalk, 7,6% Stickstoff, 7,8% citronensäurelösliche und 0,19% unlösliche Phosphorsäure, 1,80% Magnesia und 0,03% Kali, fielen zwar

günstig aus (Müller, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1905, 513, vgl. auch ebd. S. 354), doch kann die Anwendung des Düngemittels nicht empfohlen werden, da es nicht haltbar ist und einen Teil seines Stickstoffes wegen der Anwesenheit des Kalkes verlieren muß. (E. Haselhoff, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1905, 515.)

Zur Herstellung eines streu- und haltbaren Mischdüngers sättigt man den freien Kalk in einem Gemenge von Thomasphosphatmehl und Ammoniumsalszlauge ab und trägt zur chemischen Bindung bzw. Verdampfung des Wassers und zur Bildung eines grauweißen, nicht staubenden Salzes unter beständigem Rühren Kali- oder Natriumsalze ein. (D. R. P. 314 404.)

Ein ideales Düngemittel soll nach A. P. 976 793 resultieren aus einem Gemenge von 45 Tl. Zement, 10 Tl. Chilesalpeter, 5 Tl. schwefelsaurem Ammon, 5 Tl. schwefelsaurem Kali, 12 Tl. Doppelsuperphosphat, 3 Tl. kohlen-saurem Kali, 0,1–0,01 Tl. basisch ameisensaurem Kalk, 20 Tl. granuliertem, überzogenem Torf und Spuren nitrifizierender Bakterien. Die Wirksamkeit der einzelnen Zusätze wird im Original erläutert.

Ein phosphorsäurereiches Düngemittel erhält man ferner durch Eintrocknen einer mehrere Tage lang gekochten wässrigen Mischung von hochprozentigen Phosphoriten mit Leblancsodarückständen unter evtl. Zusatz von Salpeter. (D. R. P. 76 898.)

Das Düngemittel des E. P. 182 654 besteht aus den Phosphaten des Kaliums, Ammoniums und Calciums (letzteres als Superphosphat) und aus den Sulfaten des Kaliums und Ammoniums.

Zur Gewinnung eines schwefelhaltigen Phosphatdüngemittels mit keimtötenden Wirkungen vermahlt man Phosphatgestein und Schwefel zu einem feinen Pulver. (D. R. P. 183 147.)

Nach dem Verfahren des A. P. 1 440 836 mischt man zur Herstellung eines Düngemittels lösliches Kalisalz, Natronsalpeter und lösliches Phosphat unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ Tl. gepulvertem Schwefel.

227. Andere Phosphatmischdünger.

Um bei der Aufarbeitung von Melasse-Endlaugen das Schäumen zu verhüten, mischt man sie mit überschüssigem Tonerdephosphat, das zur Erzielung löslicher Phosphorsäure kalkfrei mit vorher durch Eindampfen vom gelösten Kalk befreiter Melasse in solchen Mengenverhältnissen umgesetzt wird, daß auf etwa 180 Tl. Mineral 1000 Tl. eingedickte Endlauge entfallen. Man erhält so bei der üblichen Verkohlung 320 Tl. Aschenrückstand, der im regelrechten Betrieb mit abermals 200 Tl. Endlauge und 36 Tl. neuem Mineral weiter verarbeitet wird, so daß schließlich 64 Tl. Aschenrückstand zur Weiterverwertung entnommen werden können. (D. R. P. 81 341.)

Die Gewinnung eines haltbaren, trockenen und dauernd streufähigen Düngemittels aus Melasseschlempe und Superphosphat ist in D. R. P. 280 182 beschrieben.

Zur Herstellung von Düngemitteln empfiehlt es sich, den Gemengen von Thomasmehl, Roh- oder Superphosphat und Ammonsalzen nach D. R. P. 129 034 einen Zusatz von Preßschlamm der Zuckerfabriken in Form eines trockenen Pulvers beizugeben.

Zur Herstellung eines Düngemittels aus 25grädiger eingedickter Sulfitcelluloseablauge vermischt man sie mit Thomasphosphatschlackenmehl bis zu einer trockenen Masse. Neben dem leichtlöslichen phosphorsäuren Kalk enthält dieser Dünger auch noch Kali und stickstoffhaltige, aus dem Fichtenholz stammende Substanzen. Zugleich wird der Ätzkalk des Thomasmehls durch die freie Säure der Ablauge gebunden. (D. R. P. 128 213.)

Zur rationelleren Anwendung der Superphosphate soll man sie im Gemisch mit Stalldünger anwenden, wobei aus den humussäuren Salzen des letzteren Monocalciumphosphate und Humusphosphate entstehen, die besonders gute Düngewirkung zeigen. (Dumont, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1416.)

Die Herstellung der sog. Jadoofaser, eines eigenartigen Düngemittels, das man durch Vergärung von mit Phosphorsäure imprägniertem und mit Ruß, Knochenmehl und Gips gemischtem Torfmoos erhält, ist in D. R. P. 86 715 beschrieben.

Ein zur Aufschließung unlöslicher Phosphate, Kali und Natron enthaltender Gesteine geeignetes künstliches Präparat soll man erhalten können, wenn man Trümmergesteine mit Bodenbakterienkulturen behandelt. (D. R. P. 268 534.)

In A. P. 1 029 378 ist ein Verfahren angegeben, um mineralische Stoffe (kali- und phosphorhaltige Mineralien, Feldspat, Granit, Basalt) im pulverförmigen Zustande mit organischen Stoffen (Stroh, Blättern, Dünger) gemischt durch einen gärungsartigen Vorgang in eine Form überzuführen, aus der die Pflanzen die wirksamen Bestandteile leicht aufzunehmen vermögen.

Oder man behandelt tierische Abfälle mit Wasser unter Druck bei 120°, verwendet die Flüssigkeit zur Aufschließung mineralischer oder anderer Phosphate, Austerschalen u. dgl. ebenfalls unter Druck bei 120° und erhält so einen stickstoff- bzw. kalkhaltigen Phosphatdünger. (D. R. P. 30 748.)

Nach Untersuchungsergebnissen von W. E. Tottingham und C. Hoffman verhält sich eine Mischung von äußerst fein gemahlener Phosphatmineralien mit gärendem Stalldünger viel vorteilhafter, als eine Mischung des letzteren mit aufgeschlossenem Phosphat, das man besser erst auf dem mit animalischem Dünger versehenen Felde zugibt. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 578.)

228. Phosphatfreie Mischdünger.

Langsam wirkende Düngestoffe aus leichtlöslichen Salzen werden nach **D. R. P. 116 592** hergestellt aus Kali-, Natron-, Ammoniak-, Magnesia- und Kalksalzen, die man mit einer Schutzhülle von kieselsauren oder harzsauren Kalkverbindungen überzieht, dadurch, daß man sie beispielsweise mit Wasserglas befeuchtet. Zu demselben Zwecke erhitzt man die leichtlöslichen Düngesalze mit Asphalt, Teerpech, Harzen u. dgl. unter evtl. Zusatz von Gips oder Knochenmehl. Die Produkte werden vom feuchten Ackerboden nur langsam angegriffen. (**D. R. P. 120 174.**)

Nach **A. P. 1 045 130** schichtet man Stroh oder ähnliche pflanzliche Stoffe zur Herstellung eines Düngemittels mit Kalk und Dünger in feuchtem Zustande übereinander. Der Kalk wird hierbei langsam gelöscht, und die entstehende Hitze zersetzt innerhalb 30–40 Tagen die vegetabilischen Stoffe.

Zur Erzeugung von Kunstdünger mischt man gelöschten oder ungelöschten Kalk unter Wasserzusatz mit Kieselsäure und Tonerde enthaltenden, natürlichen Materialien (Müll, Kohlenasche, Lehm, Letten, Mergel, Schlick), setzt weiter Pflanzennährstoffe (Kali-, Phosphor-, Stickstoffverbindungen) zu und behandelt das Material in den zur Kalksandsteinfabrikation benutzten Vorrichtungen in offenen oder geschlossenen Gefäßen mit Wasserdampf. Die erhaltenen Doppelsilikate sollen die Fruchtbarkeit des Ackerbodens günstig beeinflussen. (**D. R. P. 204 665.**)

Nach **E. P. 5586/1910** wird ein Düngemittel, das Calciumsulfat neben Ammonium- oder Kaliumnitrat enthält, hergestellt durch Mischen von Calciumnitrat mit Ammonium- oder Kaliumsulfat.

Auch durch Abdampfen einer kaliumchloridhaltigen Ammoniumnitratlösung, die gleiche Mengen der Salze enthält, gewinnt man ein Düngemittel, das nicht hygroskopischer ist als Chilesalpeter. (**D. R. P. 309 668.**)

Ein gut streubares ungefährliches Düngemittel erhält man durch Mischen von Ammoniumnitrat und reinem oder rohem Kaliumchlorid oder auch Kaliumsulfat, im ersteren Fall mit etwas Wasser, im letzteren Fall trocken. (**E. P. 145 036** und **145 037.**)

Nach **E. P. 9413/1912** verliert das Calciumnitrat die Eigenschaft des Zerfließens, wenn man ihm getrocknete Hornabfälle, Blut- oder Fischmehl oder Lederstaub beimengt und die Masse unter Rühren auf 25–60° erhitzt.

Zur Herstellung eines Düngemittels dampft man ein wässriges Gemenge von Calciumnitrat (1 Mol.) mit Harnstoff (4 Mol.) zur Trockne und erhält so ein im Gegensatz zum Kalksalpeter nicht hygroskopisches, gut streubares Produkt. (**D. R. P. 295 548.**) Vgl. *Journ. f. prakt. Chem.* **35**, 57.

Ein stickstoffhaltiges Düngemittel erhält man durch Mischen von Harnstoffnitrat mit so viel Kreidemehl, daß die unter dem Einflusse der Bodenfeuchtigkeit aus dem Nitrat entstehende Salpetersäure gebunden wird. (**Norw. P. 31 408.**)

Nichtklebende streufähige Düngemittel erhält man nach **Norw. P. 31 431** durch Mischen von Harnstoff mit technischem Kalkstickstoff.

Ein dauernd streufähig bleibendes Düngemittel von 20% Stickstoffgehalt erhält man durch Mischen von ungereinigtem, aus Kalkstickstoff gewonnenem Harnstoff mit jenen Kalkrückständen, die bei der Harnstoffgewinnung aus dem Cyanid mittels Katalysatoren anfallen. (**D. R. P. 304 184.**)

Nach Untersuchungen von **H. v. Feilitzen** und **J. Lugner** kann Norgesalpeter ohne Nachteil mit anderen Düngemitteln, z. B. Phosphat, verwendet und kurze Zeit auch gelagert werden, Kaliumsalze ebenso wie Ammoniumsulfat beeinträchtigen seine Streufähigkeit. (**Ernähr. d. Pflanz.** **16**, **17**, **25** und **33.**)

Zur Herstellung eines nicht wasseranziehenden Düngemittels mischt man äquivalente Mengen von Kalksalpeter mit den Sulfaten der Alkalien oder calciniertem Kieserit oder mit dem Doppelsalz Kalium-Magnesiumsulfat. (**D. R. P. 203 085.**)

Zur Herstellung von Mischdüngern löst man neutrale Alkalisulfate in warmer wässriger Salpetersäure und bringt die Lösung unter gleichzeitiger Bewegung bei Temperaturen zur Krystallisation, bei denen die abfallenden Mutterlaugen an Alkalinität und Sulfaten gesättigt sind, worauf man das Salzgemisch mit Ammoniak neutralisiert. Man erhält eine Mischung von Kalisalpeter und Ammonsulfat mit nahezu demselben Stickstoffgehalt, den der Kalisalpeter des Handels besitzt. (**D. R. P. 324 379.**)

Zur Herstellung von Mischdüngern trägt man in 1000 l 29gradiger 50° warme Salpetersäure, 850 kg Kaliumsulfat ein, läßt auf 12–14° abkühlen und erhält nach der Filtration 750 kg Salzgemenge, das im Verhältnis 80 : 20 Kalisalpeter und Kalibisulfat enthält. Neutralisiert man das zerkleinerte Gut mit Ammoniak, so bleibt ein Mischdünger zurück, der nicht hygroskopisch ist, gute Streufähigkeit besitzt und etwa 40% Kaliumoxyd und 13,2% gebundenen Stickstoff enthält. (**D. R. P. 324 379.**)

Ein kali- und stickstoffhaltiges Düngemittel erhält man nach **A. P. 1 401 648–649** durch Erhitzen kalihaltiger Mineralien im Gemisch mit Calciumcarbid im Stickstoffstrom auf einen unterhalb der Verflüchtigungstemperatur des Kalisalzes liegenden Hitzegrad.

Zur Herstellung von Ammoniumpermutterit mit einem Gehalt von 45,60% SiO₂, 23,56% Al₂O₃, 6,21% NH₃, 24,03% H₂O und 0,70% CaO als Düngemittel setzt man nach **Gans** den durch

Zusammenschmelzen von Soda, Kaolin und Feldspat und folgendes Auslaugen der Schmelze mit Wasser erhaltenen Natriumpermutit durch kontinuierliche Behandlung mit 10proz. Ammoniumchloridlösung um und wäscht das Produkt aus. Man erhält so ein Produkt, das ebenso wie Ammoniumsulfat zu 70% von der Pflanze verwertet wird, sich jedoch durch seine 1300—1400 mal geringere Löslichkeit in kohlen säurehaltigem Wasser von jenem leichtlöslichen Salz unterscheidet. Über die sonst günstige Wirkung der Zeolithe, auch des wasserhaltigen Kalksilikates (Calciumzeolith) in dem Sinne, als die Stickstoffablagerung im Korn befördert wird, siehe G. Wiegner, Journ. f. Landw. 61, 11. (D. J. Hissink, Landw. Vers.-Stat. 81, 377.)

229. Spezialdünger: Zimmerpflanzen, Obstbäume, Saatgut.

Wagner, Anwendung künstlicher Düngemittel im Obst- und Gemüsebau usw., Berlin 1894. — Jettmar, Düngerlehre des Gärtners. Wien 1891.

Für Zimmerpflanzen und Topfkulturen überhaupt empfiehlt es sich, die Nährstofflösungen nicht einmalig, in seltenen und konzentrierten Gaben, sondern in schwachen Konzentrationen von 0,5—2 pro Mille häufiger zu verabreichen, da sonst eine Störung des Gleichgewichtszustandes im Boden und eine Schädigung der Wurzeln herbeigeführt wird. (I. Simon, Zentr.-Bl. 1919, I, 60.)

Topfpflanzen sind gegen relativ starke Düngegaben recht unempfindlich und werden nur durch sofortiges Einsetzen in einen mit 5% Kalkstickstoff vermischten Boden geschädigt, während Kalk auch in der Menge von 3 und 6% kaum einen nachteiligen Einfluß ausübt; zunächst ungünstige Erscheinungen gehen rasch vorüber. (R. Otto, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1917, 280.)

Auch für Gartenpflanzen und zur Düngung von Gemüsen eignet sich der Kalkstickstoff in hohem Maße, doch dürfen die Pflanzen etwa erst 14 Tage nach erfolgter Düngung eingesetzt werden, da sie sonst (besonders empfindlich ist Salat) eingehen. (Otto, 76. Naturforschertagung Breslau 1904.)

Die künstlichen Düngemittel für Zimmerpflanzen oder kleinere Anpflanzungen (Nährsalze) enthalten in mehr oder weniger richtiger Kombination die verschiedenen zur Ernährung der Pflanzen notwendigen Bestandteile. Eine solche Pflanzennahrung setzt sich nach Nobbe, Techn. Rundsch. 1907, 519 z. B. zusammen aus einer Lösung, die im Liter Wasser je 25 g Chlorkalium, krystallisierte schwefelsaure Magnesia und einbasisch phosphorsaures Kalium, ferner 75 g salpetersauren Kalk und 10 g phosphorsaures Eisenoxyd enthält. Zum Gebrauch löst man 10 ccm dieser Lösung in 1 l Brunnenwasser. Ein anderes solches Nährsalz besteht aus je 5 Tl. Kochsalz, Calciumcarbonat, Calciumphosphat und Natriumsilicat, 10 Tl. Kaliumnitrat und 1,5 Tl. Eisenvitriol in 100 Tl. Wasser.

Nach D. R. P. 86 715 soll ein geeignetes Düngemittel für Pflanzen hergestellt werden können durch Lösen von 240 g Phosphorsäure in 225 l Wasser unter Mitverwendung eines Gemenges von 7,2 kg Knochenmehl, 4,5 kg Ruß und 7,2 kg ungebranntem Gips.

Nach einem Referat in Seifens.-Ztg. 1911, 682 wird eine Pflanzennährlösung dargestellt aus 1000 Tl. Wasser, 1 Tl. salpetersaurem Kalk, 0,25 Tl. salpetersaurem Kali, 0,25 Tl. saurem phosphorsaurem Kali, 0,25 Tl. schwefelsaurer Magnesia und 0,02 Tl. phosphorsaures Eisenoxyd. Die 0,177proz. Salzgemischlösung entspricht in ihrer Verdünnung dem Gemisch, das die Pflanzen auch im Boden finden.

Nach Neye, Ackerbaulehre, Hildesheim, Selbstverlag, setzt sich eine Nährstofflösung für Zimmerpflanzen wie folgt zusammen: 0,94 g salpetersaures Calcium, 0,46 g phosphorsaures Kalium, 0,23 g schwefelsaures Magnesium, 1000 ccm destilliertes Wasser, 2 Tropfen Eisenchloridlösung. Soll zu Versuchen (Gesetz des Minimums usw.) Eisen fehlen, dann ohne Eisenchloridlösung. Soll zu Versuchen Stickstoff fehlen, dann: 0,46 g phosphorsaures Kalium, 0,23 g schwefelsaures Magnesium, 3,00 g schwefelsaures Calcium, 1000 ccm destilliertes Wasser, 2 Tropfen Eisenchloridlösung. Die Gläser, in denen Pflanzen aufgezogen werden sollen, sind mit schwarzem Papier zu umkleben, hauptsächlich, weil sonst Algen entstehen. Destilliertes Wasser ist von Zeit zu Zeit nachzufüllen. Auch Luft soll man öfters einblasen.

Der Naumannsche Blumendünger besteht nach Heft I der Flugschriften der Deutsch. Landwirtschaftsgesellschaft, Berlin 1911, aus einem Gemenge von 36 kg Superphosphat, 26 kg schwefelsaurem Ammoniak und 38 kg 40proz. Kalisalz. Das Heft enthält noch zahlreiche weitere Vorschriften.

Für Topfpflanzen wird als Düngeguß eine Lösung von 2 g eines Gemenges von 3 Tl. Kalisalpeter, 3 Tl. Chilesalpeter und 2 Tl. Doppelsuperphosphat in 1 l Wasser empfohlen. (Tonind.-Ztg. 1907, 1698.)

Für Topfpflanzen eignet sich auch die wasserlösliche Modifikation eines Alkali metaphosphates als Düngemittel, am besten gemeinsam im Gemenge mit Harnstoff oder Harnstoffnitrat oder zwecks Heraufsetzung der Kali- gegenüber der Phosphorsäuremenge, mit Kaliwasserglas. (D. R. P. 317 669.)

Zur Herstellung von Gartendünger werden 3 Tl. Knochenasche mit Wasser und mit 2 Tl. Schwefelsäure angerieben, nach mehrstündiger Digestion mit 5 Tl. Ammoniak, 2 Tl. Kalisalpeter und 3 Tl. Kalkmergel oder statt dessen mit getrockneter Gartenerde vermahlen; das Gemisch wird hierauf an der Luft oder bei mäßiger Wärme getrocknet und liefert, nach dem Trocknen, etwa 10 Tl. des fertigen Düngers, von dem 1—10% der Blumentopferde zugesetzt werden. (Elsners Chem.-techn. Mitt. 1865/66, S. 42.)

Bei gärtnerischen Kulturpflanzen erwies sich salpetersaurer Harnstoff den von den Gärtnern sonst so bevorzugten Hornspänen in jeder Hinsicht stark überlegen, besonders wenn er gleichzeitig mit anderen Düngestoffen, z. B. in dem von Liebke zusammengesetzten Pflanzennährsalz, gegeben wird. (R. Otto, Landw. Jahrb. 52, Erg.-Bd. 1, 81.)

Über die Begünstigung der Fruchterzeugung im Gartenbau durch Behandeln der Bäume mit Eisenlactat siehe M. Grempe, Seifens.-Ztg. 46, 385.

Obstkulturen brauchen für 100 qm Bodenfläche pro Jahr 2 kg Kalk, 1,5 kg Kali, 0,5 kg Stickstoff und 0,5 kg Phosphorsäure. (K. Brehmer, Tonind.-Ztg. 1907, 1698.)

Aus Versuchen, die Schleh ausführte, um die Einflüsse von Nährsalzlösungen auf Saatgut festzustellen, geht hervor, daß diese Imprägnierung die Keimung verzögert, die Keimkraft herabsetzt und keine Erhöhung der Ernteerträge bringt, so daß von dieser Methode der Saatgutbehandlung mit konzentrierten Lösungen abzuraten ist. (Fühlings Landw. Ztg. 1907, 33.)

Nach A. Zlatarof wachsen die Keimlinge der Kichererbse in einem Lecithin enthaltenden Wasser 2—3 mal so rasch als in reinem Wasser. (Biochem. Ztg. 75, 200.)

E. Demoussy brachte 7 Jahre alten Kressesamen, der unter gewöhnlichen Bedingungen nicht mehr keimte, durch Zusatz von 25% Wasserstoffsuperoxyd zu feuchtem Sande zum Keimen. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 29, 501.)

Im Gerstenbau dürfte auch die Sulfitablauge als Düngemittel Bedeutung erlangen. Am besten eignet sie sich zusammen mit Harn, weniger gut in Mischung mit Ammoniak. (Th. Bokorny, Brauer- u. Hopfentz. 1919, 1323; vgl. Chem.-Ztg. 43, 64.)

230. Moorbodendüngung.

Bersch, W. Handbuch der Moorkultur für Landwirte, Kulturtechniker und Studierende. Wien und Leipzig 1912. — Tacke, Br., Jahrbuch der Moorkunde. Hannover 1917.

Über den Hanfbau und seine Bedeutung für die Moorkultur siehe die Angaben in Zeitschr. f. angew. Chem. 29, III, 287.

Über die Chemie im Dienste der Moorkultur und Moorkolonisation siehe B. Tacke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1200; vgl. ebd. 1915, III, 147.

Besonders hohes chemisches Interesse bietet das Verhalten des Moorbodens (Bd. II, [118]) gegenüber Düngemitteln. Je nach ihrer Entstehung als Hoch-, Übergangs- und Niederungsmoore enthalten die Lager zwischen 0,8—4% Stickstoff, 3—10% Asche, 0,05—0,1% Kali, 0,25—4% Kalk und 0,1—0,25% Phosphorsäure, und nach dieser Zusammensetzung muß sich auch die Art der Düngung richten. Es wäre jedoch verfehlt, anzunehmen, daß man den Torfbodenstickstoff durch Zufuhr von Mineralsäure oder Eisensalzen aufschließen und damit wirksam machen kann, da der Moorstickstoff in keiner Form für die Stickstoffernährung etwas zu leisten vermag; die Pflanzen sind auf die Zufuhr leicht löslichen Salpeterstickstoffes angewiesen. (Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1919, 289.)

Gute Erfolge bei der Hochmoorkultur erhielt E. Gully beim Ersatz des Chilesalpeters durch Kalkstickstoff bzw. Ammoniumsulfat unter gleichzeitiger Beidüngung von Kalk zur Förderung der Stickstoffbakterientätigkeit. Ebenso wurde auch mit Phonolith, Kalkonit (das ist eine Mischung von Calciumcarbonat und Calciumoxyd) und mit basisch wirkendem Abfallkalk gute Wirkung erzielt, wobei allerdings die Kalkmenge 2000 kg pro Hektar nicht überschreiten soll. (D. Landw. Presse 45, 371.)

Um Hochmoore kulturfähig zu machen verdichtet man nach D. R. P. 195 727 die Moorbodenoberfläche durch Aufbringung einer etwa 1 cm starken Schicht von Muschelschalen oder schieferigen Kalksteinbrocken, die den Boden entsäuern und die oberste Moorschicht trocknen. Die Muschelschicht wird nach einiger Zeit mit fruchtbarer Erde sowie künstlichen Düngemitteln versetzt, die durch den Muschelkalk vor dem Versinken geschützt wird.

Die vielverbreitete Annahme des Vorhandenseins freier Humussäuren im Moostorf der Moore ist nach H. Baumann nicht richtig. Die scheinbare Säurewirkung des Torfes ist eine kolloidale Adsorptionerscheinung, und es empfiehlt sich daher, bei der Kultivierung des Hochmoores reichlich mit Kali, jedoch in Form von 40 Proz. Kalisalz und nicht mit Kainit und Carnallit zu düngen, da die Chloride und Sulfate schlecht zersetzt werden, so daß die Basen nicht zur Wirkung gelangen können. Ebenso soll man Phosphorsäure nur als Thomasmehl zusetzen, da der Hochmoorboden zunächst den Kalk des Superphosphates aufnimmt, die freierwirdende Phosphorsäure außerdem zu weit verteilt wird und überdies die abgespaltene Schwefelsäure die Pflanzen schädigt. Es soll schließlich nur so viel gebrannter Kalk verwendet werden, als zur Sättigung der aus den Kalisalzen abgeschnittenen freien Mineralsäuren nötig ist, da ein Kalküberschuß die Torfkolloide absättigt, so daß das Kali als einwertige Base nur noch schwer aufgenommen wird. (A. Stutzer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1760.)

Zu starke Kalkgaben schädigen den rohen, stark sauren Hochmoorboden, der an und für sich Mikroorganismen nicht gedeihen läßt und erst durch die Kalkzufuhr Bakterienansiedlungen zugänglich wird. Dadurch wird nun der ohnedies geringe Stickstoffvorrat aufgebraucht, und auch bei Salpeterdüngung wird unter dem Einfluß starker Kalkung schädliche Stickstoffumsetzung hervorgerufen, so daß die Erträge in jedem Falle zurückgehen, was sich übrigens erst nach längerem Zeitraume bemerkbar macht. (Th. Arnd, Landw. Jahrb. 47, 371.)

Besonders bei vermindertem Luftzutritt neigen stark mit Kalk gedüngte Hochmoorböden zur Stickstoffabgabe, der man durch weitgehende Bodenlockerung wie auch durch Zusatz baktericider Stoffe, unter denen besonders Toluol und Schwefelkohlenstoff sich bewährt haben, vorbeugen kann. (Th. Arndt, Landw. Jahrb. 49, 191.)

Hochmoorboden wird nach A. v. Nostitz durch Desinfektion mit Carbolineum, wenn man es in einer Menge von 50—60 g pro Quadratmeter verwendet, derart verbessert, daß der Ernteertrag wesentlich steigt. Andere Desinfektionsmittel, wie Chlorkalk oder Permanganat, wirken wenig oder gar nicht ein, und auch das Carbolineum entwickelt seine starke Beeinflussungskraft auf den Bakterien- und Nematodengehalt des Bodens nur dann, wenn es möglichst viel leichtflüchtige Bestandteile enthält. (Landw. Jahrb. 48, 587.) Ein derartiges Dünge- und zugleich Sterilisations- und Verteilungsmittel erhält man z. B. nach D. R. P. 267 308 durch Mischen von Humusextrakt, Pflanzennährstoffen und Carbolineum.

Moorboden eignet sich übrigens vorzüglich zum Gemüsebau, wobei nur Tomaten und Bohnen, letztere als Zwischenkulturen zwischen Kohl, Schwierigkeiten bereiteten. Vorteilhaft ist Kalidüngung mit irgendeinem Kalisalz. (W. Mayer, Zentr.-Bl. f. Agrik.-Chem. 1919, 353.)

Kohlensäuredüngung, Pflanzenreizmittel, Bodensterilisation.

231. Kohlensäuredüngung.

Schroeder, H., Die Hypothesen über die chemischen Vorgänge bei der Kohlensäureassimilation und ihre Grundlagen. Jena 1917.

Die Pflanzen nützen die ihnen zugeführten Nährstoffe nur etwa zu 60% aus, was sich nach R. Klein und F. Reinau dadurch erklärt, daß bei der reichlichen Zufuhr von künstlichem Dünger das wichtigste Pflanzennährelement, die Kohlensäure, ins Minimum gerät, und in der Tat zeigten Pflanzen, denen man in Gewächshäusern aus Bomben bis zu einem Gehalt von 0,35—0,45% gasförmige Kohlensäure zuführte, ein um das Doppelte gesteigertes Wachstum. Verff. erklären auch das intensive Wachstum in gut kompostierten Frühbeeten durch die in ihnen herrschende kohlen-säuregesättigte Atmosphäre. (Chem.-Ztg. 38, 545.)

Die Kohlensäuredüngung zeigt ihre günstige Wirkung schon bei der bloßen Verwendung von Stallluft, die stark kohlen-säurehaltig ist. Eichler erhielt so in Gewächshäusern sehr günstige Ergebnisse, und auch Neger konstatierte bei der Zufuhr von Kohlensäure zu Gurkenkulturen rascheres Wachstum der Pflanzen und größere Widerstandsfähigkeit gegen Schädlinge. (Ernähr. d. Pflanz. 1918, 1.)

Auch die Versuche H. Fischers ergaben den überaus günstigen Einfluß der Kohlensäuredüngung auf die Entwicklung und den Ertrag der Pflanzen, da er im Gegensatz zu Löbner, der unangenehme Nachwirkungen feststellte, an Trockensubstanz das doppelte bis dreifache Gewicht der Menge normal gehaltener Pflanzen erhielt. Mit Kohlensäure behandelte Tomaten ergaben 4,4 kg (gegen 2,4 kg unbehaltener Pflanzen) an reifen Früchten. Über die Freilandversuche, bei denen durch 10 cm unter dem Boden liegende Röhren Kohlensäure zugeleitet wurde, sollte, als die vorliegende Abhandlung erschien, noch berichtet werden. (Ernähr. d. Pflanze 11, 11.)

Die Erhöhung des Kohlensäuregehaltes der Luft (Kohlensäuredüngung) bewirkt jedenfalls eine sichtbare Förderung der Pflanzenentwicklung, besonders was Blühreife und Blühwilligkeit, auch Größe und Färbung der Blüten betrifft. (Zeitschr. f. Kohlens.-Ind. 1918, 397.) Vgl. E. Reinau, Chem.-Ztg. 43, 449.

W. Berkowski kommt jedoch auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schluß, daß die vermehrte Kohlensäurezufuhr weder auf Aussehen und Blütenansatz noch auf das Gewicht der Pflanzen einen günstigen Einfluß ausübt. (Umschau 1917, 190.)

Die Erkenntnis vom Nutzen der Kohlensäuredüngung landwirtschaftlicher Kulturen würde nach einem Vorschlag von E. Reinau praktisch dadurch sehr gefördert werden, daß man die Eigenschaft des Humus bzw. des Edaphons, das ist seiner Lebewelt, je nach Temperatur und Feuchtigkeit Kohlensäure zu entbinden, genauer erforschen und zu diesem Zweck mit der Züchtung geeigneter Bodenbakterien beginnen würde. Diese Kleinlebewesen bilden dadurch, daß sie Kohlensäure produzieren, die als spezifisch schweres Gas von unten aufsteigend in der Nähe des Bodens bleibt, ein Gegenstück zu den Stickstoffbakterien. Durch Impfung des Bodens mit den Reinkulturen jener Kohlensäurebakterien würde man unabhängig werden von der stets an natürliche Kohlensäurequellen oder an Kalköfen gebundenen Kohlensäurebehandlung der Kulturpflanzen und die durch diese Methode der Gaszuführung nötige Anlage von Röhrenleitungen. (Chem.-Ztg. 43, 449 ff.)

Auch fein verteilter Kohlenstoff wird im Boden unter Wärmeentwicklung, die an und für sich der Pflanze nützlich ist, in Kohlensäure übergeführt, die aus dem Boden entweicht und von der

Pflanze assimiliert wird. Zur Bereitung eines derartigen Düngemittels mischt man gebrannten Kalk mit Kalkschlämmen, die als Produkte von bei Hochtemperaturumsetzungen fein verteilten Kohlenstoff enthalten. Es eignet sich als Rohstoff jener Teig, den man bei der aufeinanderfolgenden Überführung des Calciumcarbids in Kalkstickstoff und Ammoniak mit Wasserdampf erhält. Die bei dem üblichen Trocknen des Schlammes sich zersetzende Kohle wird nach vorliegendem Verfahren voll ausgenutzt. (D. R. P. 307 244.)

Die Kohlsäuredüngung wäre am besten in Verbindung mit Kalkbrennöfen in der Weise auszuführen, daß man die Kalkofengase, entsprechend verdünnt, durch Röhrenleitungen in die Gewächshäuser leitet und sie da auf die Pflanzen einwirken läßt. Bedingung ist allerdings völlige Abwesenheit von Schwefeldioxyd und anderen pflanzenschädlichen Bestandteilen, so daß sich nur Kalkofenanlagen eignen, bei denen der Brennstoff für sich allein vergast wird, überdies müssen die Pflanzen reichlich Licht bekommen. (F. Riedel, Tonind.-Ztg. 43, 607 u. 619; vgl. dagegen Gerlach, Zentr.-Bl. 1919, III, 737.)

Bei der Kohlsäuredüngung kann man auch die Abgase von Verbrennungs- oder Kraftanlagen benutzen, wenn man sie vorher von den mechanischen und chemischen Beimengungen, wie Staub, Ruß, Öl, Teer oder Schwefelverbindungen befreit. (D. R. P. 312 793.)

Siehe auch die Ausführungen über Verwendung der Kalkofengase zur Kohlsäuredüngung von B. Block in D. Zuckerind. 1919, 399.

Ebenso wie die Kohlsäure der Kalkofen, soll auch nach einem Vorschlage von K. Hessenmüller jene dem Pflanzenbau zugeführt werden, die bei den Gärungsgewerben als Nebenprodukt abfällt. (Brauerei- u. Hopfenztg. 1920, 357.)

Die Kohlsäuredüngung mit Hochofenabgasen ergab dadurch, daß diese Begasung auch günstig auf die Ausnutzung der Düngemittel im Boden wirkt, bei Gartenpflanzen, Tabak, Ricinus, Kartoffeln, Lupinen und Gerste 2–3fach höhere Erträge, und zwar in Versuchen, die F. Riedel in größerem Umfange bei Gewächshaus- und Freilandkulturen ausführte. (Stahl u. Eisen 1919, 1497.)

Zur Ausnutzung kohlsäurehaltiger unreiner Gase für Kohlsäuredüngungszwecke, also zur Wachstumssteigerung von Nutzpflanzen bindet man die Kohlsäure der Gase durch Einleiten in Sodalösung und erwärmt dann die erhaltene Bicarbonatlösung zur Freisetzung der Kohlsäure so stark, daß sich gleichzeitig gespannter Wasserdampf bildet, der die Kohlsäure weitertransportiert und verteilt, während noch vorhandene Spuren schädlicher Gase im Kondenswasser bleiben. (D. R. P. 315 019.)

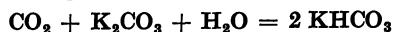
Siehe auch die optimistischen Angaben über die Zukunft der Kohlsäuredüngung von F. Riedel in Chem.-Ztg. 1921, 157.

Schließlich sei auch auf die Abhandlung von H. Classen über Begasung der Pflanzen mit kohlsäurehaltigen Abgasen in Chem.-Ztg. 1921, 397 hingewiesen.

232. Kohlsäuregewinnung.

Deutshl. Kohlsäure (flüss.) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 85; A.: 21 302 dz.

Ursprünglich stellte man die Kohlsäure durch Aufschließung natürlich vorkommender Carbonate mittels Mineralsäuren dar und erhielt das Gas so zur direkten Verwendung am Verbrauchsorte. Für die Industrie der flüssigen Kohlsäure wird, soweit nicht die Brenngase der Industrie ausgenutzt werden, der von Ozouf gewiesene Weg beschritten, d. h. man führt die beim Brennen des Kalks oder beim Verbrennen der Kohle sich entwickelnden Gase (Kohlsäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefeldioxyd) in Soda- oder Pottaschelösung, so daß die Kohlsäure nach der Gleichung



gebunden wird, worauf man das erhaltene Bicarbonat zwecks Wiederabspaltung der aufgenommenen Kohlsäure im Abtreiber erhitzt und so nach der Gleichung

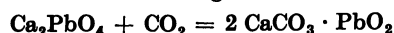


Monocarbonat zurückerhält, während die völlig reine Kohlsäure zum Kompressor wandert. (D. R. P. 91 169.)

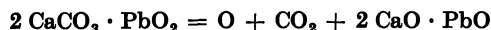
Man kann auch die Kohlsäure in der Kälte durch eine Pottaschelösung absorbieren lassen, worauf man die Flüssigkeit in zwei Teile teilt, von denen der eine zur Kohlsäuregewinnung erwärmt und der andere der absorbierenden Flüssigkeit direkt wieder zugegeben wird. (D. R. P. 91 502.)

Nach dem Verfahren von Raydt (D. R. P. 98 927) wird nicht mit Lösungen, sondern mit trockenem, pulverförmigem Alkalicarbonat gearbeitet, das man in angefeuchtetem Zustande auf Horden den etwa 70° warmen, gewaschenen Rauchgasen aussetzt, worauf die erhaltene Bicarbonatmasse, wie oben erwähnt, aufgearbeitet wird.

Nach Kassner [100] leitet man die kohlsäurehaltigen Gase bei mittlerer Temperatur über bleisuren Kalk und erhält so nach der Gleichung



kohlensauen Kalk und Bleisuperoxyd, die bei stärkerem Erhitzen im Sinne der Umsetzung



Sauerstoff und Kohlensäure geben, wobei Calcium- und Bleioxyd zurückbleiben, die mit heißer Luft wieder zu Calciumplumbat regeneriert werden. Schließlich kann man Kohlensäure auch durch Oxydation von Kohlenoxyd gewinnen, das man über erhitztes Kupferoxyd leitet, das Sauerstoff abgibt und mit Luft regenerierbares metallisches Kupfer bildet. Das entstandene Kohlendioxyd wird nur zum Teil verflüssigt, zum Teil wandert es zur Bildung von Kohlenoxyd in eine vertikal liegende Tonretorte, in der Holzkohle oder Koks erhitzt werden, während man gleichzeitig Luft überleitet. (D. R. P. 77150.) Auch die Gärungskohlensäure wird neuerdings zur Erzeugung des flüssigen Gases herangezogen. (O. Wentzky, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 1198.)

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kohlensäure durch Absorption in Wasser unter Druck und folgende Entgasung im Vakuum sind in D. R. P. 324 868 beschrieben.

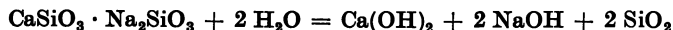
Ein besonders wirksames Absorptionsmittel für Kohlensäure erhält man durch Eintragen von 25% stark erhitztem Kalk in wasserfreies geschmolzenes Ätznatron und folgendes Zerkleinern der erstarrten Mischung. (Norw. P. 33 781.)

Zur Nutzbarmachung des Gaswassers leitet man die nach dem Abbinden des Ammoniaks mittels Schwefelsäure und nach Entfernung der Cyanverbindungen und des Schwefelwasserstoffs durch Metallsalze in den erhaltenen Ablaugen verbleibenden Gase zur Zersetzung der Kohlenwasserstoffe über erhitztes Kupferoxyd und erhält so reine, zu jedem Zweck verwendbare Kohlen-säure. (D. R. P. 231 436.)

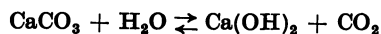
Zur Gewinnung chemisch reiner Kohlensäure aus den Gaswasser-Destillationsabgasen, die neben 90% Kohlensäure 9% Schwefelwasserstoff und 1% Stickstoff enthalten, verbrennt man die Abgase im Gemenge mit Koksgas, indem man sie ohne Luftzufuhr über Schamottesteine und Eisenoxyd leitet. Die zur Vermeidung der Bildung von Stickoxyden bei höchstens Dunkelrotglut vollzogene Selbstverbrennung liefert neben Kohlensäure nur noch schweflige Säure, die in Wasser absorbiert wird, worauf man das Endgas zum Schluß mit einer Permanganatlösung wäscht. (D. R. P. 286 971.)

Zur Herstellung eines ein Gemenge gleicher Teile von Ätznatron und gebranntem Kalk hinsichtlich seiner Kohlensäureabsorptionsfähigkeit wesentlich übertreffenden Gemisches zerkleinert man ein inniges Gemenge von möglichst wasserfreiem, geschmolzenem Alkalihydroxyd und 25% gebranntem Kalk, den man in hochehitztem Zustande einträgt. Ein Produkt mit auch nur 5–10% Kalk ist auch bei Temperaturen von 200–250°, ohne zu fließen und ohne zusammenzubacken, wirksam. (D. R. P. 303 261.)

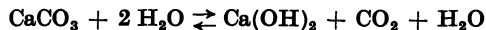
Ein Verfahren zur Herstellung von Kohlensäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man neutral oder basisch reagierende Carbonate in Druckgefäßen mit mindestens 150° heißem Wasser behandelt und das entweichende Kohlensäure-Wasserdampfgemisch abkühlt. Das Verfahren beruht auf den Gleichgewichtsverhältnissen des bei der Gleichung



entstandenen Calciumoxydhydrates während der umkehrbaren Reaktion, die sich bei 360° und 200 Atm. Druck im Sinne der Gleichung



vollzieht, während bei niedriger Temperatur die Umsetzung



vor sich geht, wobei sich das Gleichgewicht nach der linken Seite des Systemes verschiebt, so daß die Ausbeute sinkt. Als Nebenprodukt gewinnt man direkt als Mörtel verwendbaren Kalkbrei, dessen Erlös die Kosten des Kalksteines deckt. (D. R. P. 305 417.)

233. Reizstoffe: Metall- und Metalloidverbindungen.

Über Reizstoffe, die für die Pflanzen dasselbe darstellen wie für den Menschen die Genußmittel, siehe die Angaben von Ehardt in Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, III, 216.

Über die Reizwirkung verschiedener, sonst als starke Pflanzengifte wirkender Schwermetallsalze (Manganhalogenide, Uranyl nitrat, Eisenvitriol) und die Steigerung der Ernteerträge mit Hilfe der sehr verdünnten Lösungen dieser Salze siehe O. Loew, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 33, 91.

Zu den Salzen, die das Wachstum der Pflanzen fördern oder sie vor schädlichen Einflüssen schützen, zählen die Kupfersalze, Alaun, Magnesium-, Jod-, Brom- und Fluorverbindungen und auch die Salze der seltenen Elemente, z. B. die Carbonate des Lithiums oder des Cäsiums. (R. Valiers.)

In Chem.-Ztg. 1912, 1272 finden sich Angaben über die Resultate, die man mit Mangan-, Aluminium-, Bor- und Zinksalzen als katalytische Düngemittel gemacht hat.

Auf Grund zehnjähriger Düngungsversuche mit Reizstoffen urteilt H. G. Söderbaum: Mangan-carbonat zusammen mit Aluminiumsulfat bewirkte in einem Fall aus 17 Versuchsreihen eine deutliche Ertragssteigerung, in allen übrigen Fällen verhielten sich die angewendeten Alkali- und Erd-

alkalihalogenide und die Schwermetallsalze, einschließlich der sog. radioaktiven, indifferenten, und Uransalze bewirkten in größeren Mengen eine Ertragsminderung. (*Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 45, 136.)

In *Landw. Jahrb.* 47, 338 berichtet E. Haselhoff über die ungünstige Beeinflussung des Bodens durch Ferrocyankali, das im Sandboden nur den Strohertrag beeinträchtigt, in gutem Boden jedoch auch das Wachstum der Pflanze schädigt.

Über die Reiz- und Giftwirkungen der Chromverbindungen auf die Pflanzen und die Wirkung besonders der Chromate und Dichromate, die sich als Unkrautvertilgungsmittel eignen, berichtet P. König in *Chem.-Ztg.* 1911, 442 und 462.

Kupfer ist eine für die Pflanze außerordentlich giftige Substanz. 1 Tl. Kupfervitriol gelöst in 7000 000 Tl. Wasser macht dieses für die Pflanzenbewässerung unbrauchbar. Dabei werden Kupfersalze in wässriger Lösung nicht, wie man gewöhnlich annimmt, in Berührung mit Carbonaten oder Bicarbonaten des Bodens unlöslich, sondern sie können auch dann noch schädlich wirken, wenn der Boden reich an diesen Verbindungen ist. (W. Skinner, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1907, 236.) — Vgl. Bd. III [558] u. [617].

Dagegen befördert nach anderen Angaben der Zusatz von Kupfervitriol (24, höchstens 48 kg pro Hektar) besonders stark das Stengelwachstum des Flachses, sogar auf nicht zu stickstoffarmem, schlechtem Boden von Art des Niederungsmoors, dem man pro Hektar mindestens 40 kg Phosphor als P_2O_5 und 100 kg K_2O zusetzt. (W. Freckmann, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 48, 71.)

Über die Verwendung des mit Kohlensäure oder anderen im Ackerboden vorkommenden schwachen Säuren langsam Ammoniak entwickelnden Stickstoffsiliciums als Düngemittel siehe D. R. P. 87 498.

Nach A. P. 1 032 432 wirken auch Titanitride, die man bei der Herstellung von Ferrotitan (A. P. 609 466 und 648 439) als Nebenprodukte gewinnt, in hohem Maße anregend auf den Pflanzenwuchs.

Über die Wirkungen des Zinks im Boden und bei Vegetationsversuchen im Gefäß, seinen Einfluß auf die Bodenbakterien und auf Ammoniakdüngemittel siehe P. Ehrenberg, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 2124.

Auch für die Salze des Aluminiums gilt, daß sie besonders bei Gerste und Flachs in mäßigen Mengen anregend auf das Pflanzenwachstum wirken können, während andererseits schon 0,8proz. Alaunlösungen junge Pflanzen in Topfkulturen innerhalb weniger Tage töten. (Y. Yamano, *Angew. Chem.* 20, 970.)

Nach Rivière und Wichard genügen 20—40 kg arsensaures Natron auf 1 ha Ackerbodenfläche verteilt, um die schädlichen Keime zu vernichten und zugleich das Wachstum zu befördern. (*Chem.-Ztg. Rep.* 1922, 165.)

F. Nobbe stellte jedoch fest, daß unter den Metallen Zink, Blei und Arsen, letzteres am schädlichsten auf den Pflanzenwuchs wirkt, weiter, daß Zink an ungünstiger Wirkung das Blei um etwa das Dreifache übertrifft, und schließlich, daß diese Metalle auch dann nachteilig wirken, wenn man den Pflanzen wegen der geringen Gaben äußerlich nichts ansieht. (*Landw. Vers.-Stat.* 30, 381.)

Die Behandlung der Obstbäume mit Eisenlactat zur Begünstigung der Fruchterzeugung im Gartenbau geschieht auf folgende Weise: Um den Baum möglichst zu schonen, werden im Frühjahr, wenn der Saftschuß beginnt, 2—5 Löcher in den Stamm gebohrt, die man mit Eisenlactat füllt und sodann mit Wachs zuklebt, um einerseits das Ausfließen des Saftes und andererseits das Festsetzen von Ungeziefer in den Löchern zu vermeiden. Zum Füllen eines jeden Loches braucht man ca. 1—1,5 g Eisenlactat. Einen auffallenden Wechsel in der Farbe der Blätter kann man an derartig behandelten Bäumen schon nach 2 Wochen bemerken. Die Blätter werden ausgesprochen grün, auch kranke zeigten bald ein gesünderes Aussehen. Bäume, die wenig oder nichts trugen, setzten nach dieser Behandlung reichlich Früchte an. (M. Grempe, *Seifens.-Ztg.* 46, 385.) — Vgl. Bd. II [37].

234. Speziell: Mangan und Blei.

Über Wert oder Unwert der verschiedenen Bodenbehandlungsmittel, insbesondere des Mangansulfates, lassen sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten nicht aufstellen, da die Bodenart bei dieser Behandlungsweise die größte Rolle spielt. So wirken z. B. Schwefel in Wiesenerde und in Gartenkulturen ungünstig, Eisenvitriol erniedrigt im Wiesenboden den Gesamtertrag, Kupfervitriol gibt nur auf getorfem Moorboden gute Resultate usw. (L. Hiltner und G. Korff, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1918, 15.)

Durch die Düngung des Bodens beeinflußt man nicht nur die Pflanzen selbst, deren Ernte man zu steigern wünscht, sondern verändert auch die Lebensbedingungen und die Ernährung der Bodenmikroorganismen, und darin scheint der Wert des Mangans als katalytisches Düngemittel zu liegen.

Sichere Ertragssteigerungen konnten jedoch nach Ehrenberg und Schulze durch keine Art der Mangandüngung nachgewiesen werden, wenn auch nicht geleugnet werden kann, daß der durch das Mangan ausgelöste Basenaustausch auf die Stickstoffernie günstig wirkt. Die Anpreisungen der manganhaltigen Düngemittel versprechen jedenfalls mehr als sie halten können. (*Journ. f. Landw.* 64, 37; vgl. H. Vageler, *Landw. Vers.-Stat.* 88, 159.)

Zahlreiche Blumen enthalten Mangan, so vor allem nach **D. H. Wester** *Melampyrum pratense* auf je 100 g getrocknetes Material 14,5 mg des Metalles. (**Ber. d. pharm. Ges.** 1922, 16.)

Nach Versuchen von **B. Schulze** wirken Mangansalze, besonders aber Manganphosphat, ferner die Verbindung von Mangansulfat mit Aluminiumphosphat und am meisten Mangannitrat befördernd auf die Vermehrung der Zuckerrübenwurzeleerträge. (**Landw. Vers.-Stat.** 87, 1.)

Bei der Mangandüngung der Zuckerrüben ist zu beachten, daß zu große Gaben den Wasserbedarf der Rübe erhöhen und nur das Blätterwachstum steigern. Die Vorbedingung des Erfolges ist daher genaue Kenntnis der Grenzen der Höchstwirkung. (**O. Fallada** und **J. K. Greisenegger**, **Österr. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw.** 44, 379.)

Auch **C. Bertrand** stellte in Topf- und Freikulturen günstige Wirkungen der Mangandüngung fest und erzielte mit 50 kg Mangansulfat auf den Hektar einen Mehrertrag der Gesamternte von 22,5%, der Körner von 14,4 und des Strohens von 26%.

Nach **E. P.** 26 867/1909 und 26 868/1909 besteht ein Düngemittel aus einem Gemisch der drei Manganoxyde MnO , Mn_2O_4 und Mn_2O_3 , die man durch Rösten von Mangandioxyd mit Kohle bei Gegenwart eines reduzierenden Gases bei 800–1250° erhält. Dem Düngemittel werden vorteilhaft Phosphate und Nitrate zugesetzt.

Da die Manganverbindungen das Wachstum der Pflanzen erheblich fördern, wahrscheinlich in der Weise, daß sie die Tätigkeit der Bodenbakterien und den Zellstoffwechsel der Pflanzen katalytisch günstig beeinflussen, verarbeitet man die zerkleinerten und gemahlene Schlacken der Mangan-, Ferromangan- und Spiegeleisenverhüttung auf Düngemittel. Dabei ist es nötig, Sorge zu tragen, daß das Mangan nicht als Base, sondern als Säure in Verbindung mit Erdalkali und Erdmetallen, also z. B. als Calciummanganat oder -manganit oder als Doppelsalz wie Calcium-Aluminium-Manganatsilicat, vorliegt. Diese unlöslichen Verbindungen werden im Boden festgehalten, jedoch allmählich unter dem Einflusse schwacher Säuren oder auch kohlen-säurehaltigen Wassers unter Abgabe von Manganionen gespalten, und erlangen daher nur in dem Maße Wirksamkeit, als beispielsweise die Wurzelsäuren der Pflanzen ausgeschieden werden, so daß sich die entstehenden Manganionen vollkommen dem Assimilationsbedürfnis der Pflanzen anpassen. (**D. R. P.** 283 253.)

Das im Boden befindliche oder ihm zugeführte Mangan gelangt mit dem Brot und Wein in den Organismus und ist dann in Leber, Nieren, Haaren, Federn und Nägeln nachweisbar. Eine physiologische Bedeutung des Mangans für den Organismus wurde bis jetzt nicht erkannt. (**P. Carles**, Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem.** 26, 357.)

Nach **J. Stoklasa** (**Chem.-Ztg.** 38, 841) vermag man durch Düngung eines Hektars Bodenfläche mit 3–4 kg Bleinitrat oder für 1 kg Boden mit 0,0016 g Uranylinitrat in sehr großer Verdünnung der Lösungen eine Ertragssteigerung der Pflanzen um 90% zu erzielen. Die Wirkung dieser beiden Salze ist ähnlich wie jene radioaktiver Wässer.

Das dem Boden zugeführte salpetersaure Blei wird durch die Düngestoffe und Bodeneinflüsse bald in hydratisches Sulfat und Carbonat übergeführt, die wegen ihrer feinen Verteilung eine Reizwirkung auf die Pflanzenwurzel ausüben. Verwertbar wäre diese Tatsache nach **A. Stutzer** nur, wenn durch innige Mischung der geringen zulässigen Bleimengen mit irgendeinem Düngesalz eine so gleichmäßige Verteilung des Salzes bewirkt würde, daß der Boden allorts dieselben Bleimengen zugeführt erhält. (**Journ. f. Landw.** 64, 1.)

J. K. Greisenegger warnt nachdrücklich davor, Bleinitrat als katalytischen Dünger für Zuckerrübe zu verwenden, da nicht nur der Ernteertrag und, wenn auch in geringem Maße, der Zuckergehalt der Rüben zurückgeht, sondern weil das leichtlösliche Bleisalz sich in tieferen Schichten des Bodens anreichert und daselbst schwer schädigend auf die Bodenbakterien einwirken kann. (**Österr. Zeitschr. f. Zuckerind.** 44, 91.)

235. Schwefel und Zucker als Pflanzenreizstoffe.

Der Schwefel steigert den Gehalt der Böden an Sulfaten außerordentlich, da er schon in den ersten 8–9 Wochen völlig oxydiert wird, besonders wenn man den Boden genügend bewässert, so daß er nicht völlig auszutrocknen vermag. (**H. Clay Lint**, Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem.** 28, 253.)

Nach **Bernhard** wirkt der Schwefel, der ursprünglich als Desinfektionsmittel bei Kartoffelkrankheiten verwendet wurde, auch ertragsteigernd insofern, als er nicht nur die Entwicklung jener Krankheiten einschränkt, sondern auch die Bodenbakterien im Wachstum günstig einflußt. (**D. Landw.Presse** 39, 275.)

Zur Herstellung eines schwefelhaltigen Phosphatdüngemittels mahlt man nach **D. R. P.** 188 147 ein Gemenge von Schwefel und Phosphatgestein.

Nach **E. Boullanger** ist die günstige Wirkung der sehr geringen Gaben von Schwefelblüte, Aluminium-, Mangan- oder Eisensulfat auf Kulturpflanzen (Kartoffel, Salat, Bohnen und andere Gemüse) erwiesen, doch ist zunächst nicht zu entscheiden, ob es sich um eine katalytische oder eine Reizwirkung handelt. (**Ernähr. d. Pflanze** 8, 300.)

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep.** 1913, 341 zeigt Schwefelblüte, die man als Zusatz zu Düngemitteln verwendet, eine günstige Wirkung auf das Wachstum und auf die Ernte von Gerste und Roggen.

Über die günstigen Erfolge der Schwefeldüngung siehe auch **A. Gehring** in **D. landw. Presse** 1921, 223.

Über die Umwandlung von Schwefel und Schwefelverbindungen, die bei der Fäulnis organischer Verbindungen aus Schwefelwasserstoff entstehen und in den Boden gelangen, berichten **H. Kappen** und **E. Quensell** in **Landw. Vers.-Stat.** 86, 1. Der Schwefelwasserstoff geht unter Abscheidung eines Teils des Schwefels in elementarer Form zunächst in Eisensulfid über, das nun zunächst nicht zu Sulfat, sondern unter Abspaltung von elementarem Schwefel oxydiert wird, aus dem dann erst in dieser feinen Verteilung durch weitere Oxydation Schwefelsäure bzw. Sulfate entstehen. Vermutlich wird diese Umwandlung durch Bodenbakterien bewirkt, da sie in natürlichen Böden rascher verläuft als in sterilisiertem Boden.

Nach Versuchen von **Th. Pfeiffer** und **E. Blanck** bewirkt Schwefel weder eine Vermehrung der Pflanzenproduktion noch eine bessere Ausnutzung des Bodenstickstoffes, im Gegenteil wird in beiden Richtungen eine, wenn auch nur sehr geringe Schädigung beobachtet. Die der Schwefeldüngung nachgerühmten Erfolge entbehren demnach zunächst, besonders da. Parallelversuche fehlen, jeder Unterlage, wobei nicht bestritten werden soll, daß der Schwefel bei der Bekämpfung von Pilzkrankheiten des Bodens gewisse Vorteile bringt. (**Landw. Vers.-Stat.** 83, 359.) — Vgl. [92].

Nach **Th. Pfeiffer** und **C. Blank** ist der Einfluß des Zuckers auf die Ertragssteigerung eines Bodens, die er durch Wachstumsförderung der Stickstoff sammelnden Bakterien hervorrufen soll, in keiner Weise zu erkennen. (**Landw. Vers.-Stat.** 78, 375.)

236. Radium-, Elektro-, Ultralicht-, Ozonbehandlung der Pflanzen.

Über die Wirkung von Radiumstrahlung auf Pflanzen siehe das Referat über eine Arbeit von **C. S. Gager** in **Zeitschr. f. angew. Chem.** 1907, 235.

Aus Untersuchungen von **F. Pilz** geht hervor, daß die Radiumbeidung die Blütfreudigkeit und die Ernteaussbeuten erhöht, dagegen die Reife verzögert und demzufolge hinsichtlich der Phosphorsäureaufnahme eine Erniedrigung ergibt; bei Stickstoff, Kali und Kalk zeigt die Radiumgabe hingegen Beförderung der Nährstoffaufnahme. (**Zentralbl. f. Agrik.-Chem.** 1917, 412.)

Nach Versuchen von **C. G. Hopkins** und **W. H. Sachs** ist ein Einfluß von 0,01—1,0 mg Radium pro Morgen Ackerland auf die Ernteergebnisse von Getreide und Sojabohnenanbau nicht eindeutig erkennbar. (**Umschau** 19, 653.)

Das Radioaktin **B. D. R.** besteht aus einem indifferenten Gemenge von kieselaurer Tonerde mit einigen Prozenten Kali, Schwefelsäure und Eisenoxyd und enthält neben sehr wenig Radiumsalz verhältnismäßig viel Thorium. Nach **B. Schultze** äußert das Präparat wohl seine günstige Reizwirkung auf die Pflanze, deren Fruchtansatz ohne stärkeren Verbrauch an Nährstoffen gefördert wird, doch erscheint die Rentabilität dieses und anderer radioaktiver Düngemittel völlig unsicher. (**Landw. Vers.-Stat.** 87, 1.)

Andere radioaktive Düngemittel enthalten neben Phosphorsäure, Kali, Kalk, Tonerde und Kieselsäure 0,03% Uranoxyd. Es scheint, als würde diesen radioaktiven Düngemitteln großer Erfolg sicher sein, wenn sie billiger wären und ihre Beeinflussung von Witterung, Bodenverhältnissen usw. genauer studiert werden könnte. Man erreicht ähnlich günstige Wirkungen übrigens auch durch Begießen der Kulturen mit radioaktiven Wässern. (**Stoklasa, Chem.-Ztg.** 38, 841.)

Nach Untersuchungen von **Molisch** und **Stoklasa** verhält sich Radiumemanation dem Pflanzenwachstum gegenüber wie viele andere Gifte insofern, als sie in Spuren fördernd, in größeren Mengen hemmend einwirkt. (**Prometheus** 27, 344.)

Ein Verfahren zur Beförderung des Pflanzenwachstums unter Anwendung galvanischer Ströme ist dadurch gekennzeichnet, daß man in das feuchte Erdreich ein Metall versenkt, das mit einem anderen nahe über dem Boden in den Pflanzenschaft gestochenen Metall anderer elektrischer Spannung leitend verbunden ist. Man kann auch in die Pflanzenwurzeln, z. B. des Weinstockes, Metalle verschiedener Spannung bringen oder das Anodenmetall des Erdelementes mit dem Saft der Wurzel verbinden und zur Erzeugung von Kurzschluß die Kathode in die feuchte Erdschicht versenken. Oder man steckt z. B. in eine Hauptwurzel einen Kupferstift und in eine andere einen mit ihm verbundenen Zinkstift. (**D. R. P.** 168 367.)

Verfahren zur elektrischen Behandlung von Pflanzen bzw. des Bodens, im letzteren Fall unter gleichzeitiger Verwendung einer Flüssigkeit, die den elektrischen Widerstand verringert und Nährstoffe oder Schädlingsvertilgungsmittel enthält, sind in **D. R. P.** 216 521 und 216 536 beschrieben.

Zur elektrochemischen Boden- und Pflanzenbehandlung mit Hilfe von Erdelektroden unter gleichzeitiger Verwendung von Flüssigkeiten werden die Pflanzen durch ein leitendes Band hintereinander geschaltet, mit dem einen Pol einer Gleichstromquelle verbunden, während die hintereinander geschalteten Elektroden des anderen Pols die Pflanze allseitig umschließen. (**D. R. P.** 295 621.)

Ein Kulturtopf zu Pflanzzwecken, der sich auch für Zimmerpflanzenzucht eignen dürfte, besteht aus einer Konstruktion von porösen Tonplatten und Zink- und Kupferplatten, die es ermöglichen, einen elektrischen Strom zur Beförderung des Wachstums der Pflanze im Gefäß selbst zu erzeugen. (**D. R. P.** 55 358.)

Besonders günstige Resultate erhielt **M. Hollrung** bei der Anwendung sehr schwacher elektrischer Ströme von 4 bzw. 2 Milliampère als Reizmittel zur Steigerung der Rüben erträge. Während gewöhnliche Rüben Knollen von 818 Zuckereinheiten lieferten (637 g Knollengewicht mit 12,84% Zucker), ergaben elektrisierte Rüben 889 Zuckereinheiten und eine weitere Steigerung auf 1103 Einheiten, wenn man gleichzeitig im Juli und August je dreimal bewässerte. (*Bied. Zentralbl.* 1907, 678.)

Zusammenfassend kann man über die Einwirkung der Elektrobehandlung von Pflanzenkulturen nur Ungünstiges berichten, und obwohl in England günstige Erfolge erzielt worden sein sollen, sind positive Ergebnisse bis zum Jahre 1914 in Deutschland nicht bekannt geworden. Dagegen hat man in England mit hochgespanntem (60 000–100 000 Volt), durch ein sorgfältig isoliertes Drahtnetzsystem über dem ganzen Felde verbreitetem Gleichstrom Ertragssteigerungen von 50–80% erzielt, die schon in einem halben bis einem Jahre die gesamten Unkosten der Anlage deckten. (*W. Kollatz, Umschau* 23, 386.)

Auch die Belichtung der Pflanzen mit ultravioletten Strahlen scheint in Spezialfällen günstig zu wirken. So wurde z. B. bei Zuckerrohr-, Ananas- und Bananenkulturen die reifebeschleunigende und zuckervermehrnde Wirkung ultravioletter Strahlen festgestellt. Nach **T. Tsuji** erzeugt man das Ultralicht am wohlfeilsten in Quecksilberdampflampen mit kleinen Kohlenstäben, die mit Natriumwolframat, Urannitrat, Ammoniummolybdat und Titanochlorid getränkt sind. (*Zentr.-Bl.* 1919, III, 682.)

Aus Versuchen von **F. Schanz** geht hervor, daß Treibbeetgläser am besten aus einem Satz hergestellt werden, der ultraviolette Strahlen möglichst zurückhält (Euphosglas). So gezogene Pflanzen entwickeln wenig Kraut und viel Frucht. (*Ber. d. d. Bot. Ges.* 36, 619.) — Vgl. *Bd. I* [499].

Zur Steigerung des Ertrages von Champignonkulturen führt man in den Raum Ozon ein, das antiparasitäre Eigenschaften besitzt, das in der Luft befindliche Ammoniak oxydiert und eine spezifische Wirkung auf die Sauerstoffatmung des Champignons äußert. (*D. R. P.* 291 826.)

237. Bodensterilisation.

In einer umfassenden bedeutsamen Arbeit in *J. Soc. Chem. Ind.* 32, 1136 beschreiben **E. J. Russell** und **W. Buddin** die Wirkung antiseptischer Mittel im Boden und ihren Einfluß auf die Ernten, und zwar angeregt durch die Tatsache, daß ungünstige Witterungsverhältnisse die Fruchtbarkeit steigern, während andererseits günstigste Lebensbedingungen, wie sie z. B. im Treibhaus vorhanden sind, Krankheiten der Pflanzen hervorrufen. Es zeigte sich, daß die von **Hiltner** und **Störmer** angeregte partielle Sterilisation des Bodens das Wachstum der Tätigkeit von Pflanzennährstoff produzierenden Mikroorganismen begünstigt; die praktische Nutzanwendung von Gärtnern, besonders Gurken- und Tomatenzüchtern, während dreier Jahre bestätigte diese Tatsache durch die Erzielung sehr günstiger Resultate. Die Arbeiten, die mit den verschiedensten Mitteln (Toluol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, aber auch mit Kresol, Phenol, Chinon, Hydrochinon, Formaldehyd) ausgeführt wurden, ergaben: daß nach der Entfernung des antiseptischen Mittels die Produktion des für die Pflanze wichtigen Ammoniaks und Nitrates zunimmt, ferner, daß auch andere Substanzen frei werden, die die Entstehung fungicider Bodenkrankheiten unterstützen, daß ferner von den antiseptischen Mitteln etwas im Boden zurückbleibt, das möglicherweise direkt auf die Pflanze einwirkt, und daß überhaupt eine Beunruhigung der Bakterienflora stattfindet. In der Originalarbeit geben die Verfasser Anleitungen für den Gebrauch der antiseptischen Mittel in der Praxis des Gärtners und Landwirts unter Beifügung von Zeichnungen und Tabellen. Es sei noch hervorgehoben, daß zur Behandlung des Bodens bodenkranker Pflanzen strömender Dampf sich am besten bewährt hat. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 362.)

Nach einem Referat in *Chem.-Ztg. Rep.* 1913, 341 wird der mit städtischen Abfällen gedüngte Boden am besten in der Weise von schädlichen Keimen befreit, daß man ihn mittels Dampfes auf 98° erhitzt. Weniger günstige, aber immerhin noch kräftige Wirkung äußern verschiedene Antiseptica, und zwar die stärkste: Formaldehyd und Pyridinbasen, schwächere: Benzol, Carbonsäure, Naphtha und Petroleum und schließlich die schwächste Wirkung das Naphthalin und seine Derivate.

Zur Behebung der Müdigkeit von Ackerböden und zur Steigerung ihrer Ertragsfähigkeit behandelt man den Boden mit einer wässrigen Emulsion baktericid wirkender Stoffe (Toluol, Schwefelkohlenstoff, Teeröl, Phenole) in *Sulfita blaue*, unter Zusatz von Nährsalzen oder anderen, das Pflanzenwachstum fördernden Stoffen. (*D. R. P.* 294 017.)

Beim Anbau von Gemüsen empfiehlt sich die teilweise Sterilisierung des Bodens nach **Miège** mit Schwefelkohlenstoff, Calciumsulfid, Naphthalin usw. Besonders vorteilhaft ist eine Mischung von Schwefelcalcium mit einem Kohlenwasserstoff oder Schweröl, wodurch die Zersetzung des Sulfides verlangsamt wird. (*G. Truffaut, Zentr.-Bl.* 1919, I, 583.)

Als Bodendesinfektionsmittel, besonders zur Verwendung auf Moorböden, eignet sich am besten das Kupfersulfat, weniger Carbolium und am wenigsten Chlorkalk, der den niedrigsten Ertrag erbrachte. (*H. v. Feilitzen, Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1917, 321.)

Nach **M. Popp** hat sich die Düngung des Bodens mit *Humuscarbolineum* als Desinfektionsmittel hinsichtlich der Ernteerträge gut bewährt. Namentlich zusammen mit Kalkstickstoff,

dessen Erhärtung das Anthracenöl des Carbolineums verhindern soll, wurden gute Ergebnisse erzielt. (Landw. Jahrb. 55, 549.)

Ein Düngemittel, das zugleich unkrautvertilgende (Bd. III [658]) Eigenschaften haben soll, wird nach A. P. 1 067 712 hergestellt durch inniges Vermischen von 50 Tl. Kochsalz und 25 Tl. ungelöschtem Kalk, worauf man nach 24 Stunden 25 Tl. Eisenvitriol und vor dem Ausstreuen noch 25 Tl. Gips zusetzt. Vgl. O. Kellner, Landw. Vers.-Stat. 32, 365.

Beim Mischen von Thomasschlacke oder anderen Phosphordüngemitteln mit Eisenvitriol, dessen Wert als Düngemittel und zur gleichzeitigen Unkrautbekämpfung erkannt wurde, empfiehlt es sich zur Vermeidung des Rückganges der Löslichkeit der Phosphorsäure, den Vitriol nicht mit dem Superphosphat zu vermahlen, sondern ihn in Form kleiner Krystalle nur beizumischen. (Angew. Chem. 5, 537).

Ein Düngemittel, das angeblich die schwarze Blattkrankheit in Kartoffelfeldern verhüten soll, besteht aus einem Gemisch von Chlornatrium, Calciumchlorid, Schwefel, Eisensulfat, Magnesiumsulfat und Ruß. (E. P. 4630/1913.)

Zur Herstellung eines Düngemittels, das zugleich ein Verteilungsmittel tierischer und pflanzlicher Schädlinge darstellt, mischt man Humusextrakt, Pflanzennährstoffe und Carbolineum. (D. R. P. 267 308.)

Siehe auch die Abschnitte Verteilung, Unkrautbekämpfung und Desinfektion.

SCHIESS- UND SPRENGSTOFFE.

Allgemeiner Teil.

238. Literatur, zusammenfassende Arbeiten, Definition.

Deutschl. Sprengstoffe (Zündwaren) $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 8120; A.: 98 184 dz.

Upmann, Das Schießpulver, seine Geschichte usw. Braunschweig 1874. — Guttman, O., Schieß- und Sprengmittel. Braunschweig 1900. — Derselbe, Die Industrie der Explosivstoffe. Berlin 1895. — v. Romocki, Geschichte der Explosivstoffe. Berlin 1895/96. — Böckmann, Fr., Die explosiven Stoffe und deren praktische Anwendung. Wien 1895. — Plach, F., Die gepreßte Schießwolle. Pola 1891. — Häussermann, C., Sprengstoffe und Zündwaren. Übersicht über die bis Mitte 1893 ausgegebenen deutschen Patentschriften in Klasse 78. Stuttgart 1894. — Heise, F., Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse, mit besonderer Berücksichtigung der Schlagwetter- und Kohlenstaubgefahr auf Steinkohlengruben. Berlin 1904. — Escales, R., Die Explosivstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der Patente. Leipzig 1908. — Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen. Vier Vorträge, gehalten von O. Guttman in der Royal Soc. of Arts in London. Berlin 1909. — Brunswig, H., Explosivstoffe auf Grund des in der Literatur veröffentlichten Materiales bearbeitet. Leipzig 1909. — Brunswig, H., Die Explosivstoffe, Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge. Götschen-Verlag Nr. 333. — Kedesdy, E., Die Sprengstoffe. Darstellung und Untersuchung der Sprengstoffe und Schießpulver. Hannover 1909. — Voigt, A., Die Herstellung der Schwarzpulver, Chloratsprengstoffe, Schießbaumwolle und rauchschwachen Schießpulver. Halle 1914. — Voigt, A., Die Herstellung der Sprengstoffe. Halle 1914. — Biedermann, R., Die Sprengstoffe, ihre Chemie und Technologie. Leipzig 1917. — Stettbacher, A., Die Schieß- und Sprengstoffe. Leipzig 1919. — Kast, Spreng- und Zündstoffe. Braunschweig 1921.

Von zusammenhängenden Abhandlungen seien genannt:

Über Herstellung rauchschwacher Pulver die ausführliche Arbeit von O. Guttman in *Dingl. Journ.* 293, 95.

Über die chemische Beständigkeit von Nitrosprengstoffen das ausführliche Referat über einen Vortrag von O. Guttman in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1897, 487.

Eine ausführliche Arbeit über Sicherheitsprengstoffe mit Tabellen, die die in den einzelnen Ländern zugelassenen Marken ihrer Zusammensetzung nach enthalten, von O. Guttman findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1899, 128 u. 147.

Über Sicherheitsprengstoffe das ausführliche Referat über eine Arbeit von Heise in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1898, 387. Vgl. auch J. Ephraim, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1898, 1074.

Die Besprechung von Neuerungen im Spreng- und Zündmittelwesen bringt Ph. Hess in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1904, 545.

Die moderne Entwicklung in der Sprengstoffindustrie erörtert O. N. Witt in *Chem.-Ztg.* 1910, 634.

Über brisante Sprengstoffe, ihre Prüfung, Verwendung und Wirkungsweise berichtet zusammenhängend M. Neumann in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 2233.

Die französischen Kriegspulver und die Entwicklung der Herstellung verschiedener französischer Nitrocellulosepräparate beschreibt E. Neumann in Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengstoffw. 1910, 449 u. 472.

Über die modernen Kriegspulver in Frankreich und die Anforderungen, die man dort an die Ausgangsmaterialien der Sprengstoffindustrie stellt, berichtet D. Florentin in Zeitschr. f. Sprengst. 8, 6.

Die modernen Kriegspulver, ihre Geschichte, Herstellung, Wirkungsweise und Prüfung beschreibt Ziegler in Kriegstech. Zeitschr. 16, 145, 199 u. 272.

Über Explosivstoffe siehe die allgemein gehaltene Arbeit von G. Buchner, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 59, 469, 489 u. 511.

Eine tabellarische Zusammenstellung von in- und ausländischen Patenten betreffend die Herstellung von Sprengstoffen von Oelker findet sich in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 11, 309, 407 u. 428; vgl. Jahrg. 1917, 185 u. 210.

Eine umfassende tabellarische Übersicht über die während des Krieges auf dem Gebiet des Schieß- und Sprengstoffwesens erschienenen In- und Auslandspatente bringt Oelker in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 15, 1 ff.

Eine tabellarische Zusammenstellung der in- und ausländischen Patente betreffend Hand- und Gewehrgranaten bringt Oelker in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 10, 87, 99 u. 112.

Vgl. die Arbeit: Neueste Arbeiten auf dem Gebiete der Schießpulver und Sprengstoffe von Mehren in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1921, Nr. 10, 11.

Alle explosiven Körper sind Brennstoffe, die sich von den gewöhnlichen Brennstoffen, wie Erdöl, Holz usw., dadurch unterscheiden, daß sie den zu ihrer Verbrennung nötigen Sauerstoff nicht aus der Luft aufnehmen, sondern in sich chemisch gebunden enthalten. Dadurch wird eine außerordentliche Geschwindigkeit der Verbrennung erreicht, die durch äußeren Anreiz, wie Stoß, Reibung, Hitze, rasch ausgelöst werden kann. Praktisch wird also ein explosiver Vorgang durch die Plötzlichkeit seiner Kraftentfaltung charakterisiert, wobei im Moment der Explosion unter Auslösung der gebundenen chemischen Energie in Form positiver Wärmemengen bei hohen Temperaturen und in kürzester Zeit große Gasmengen gebildet werden. Die durch die starke Volumenausdehnung dieser Gase bedingte Kraftentfaltung bewirkt eine mehr oder weniger starke Zerstörungswucht eines Sprengkörpers.

Als Explosion definiert A. Langhans die durch bestimmte Auslösungsart bedingte chemische Umsetzung eines Stoffes, die sich nach außen chemisch durch Wärmeabgabe, physikalisch durch Knall und sprengtechnisch durch Zerschmetterung der nächsten Umgebung infolge hoher Zersetzungsgeschwindigkeit kennzeichnet. Als Kräfte sind bei dieser Zersetzung stets Gase im Spiel. (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1918, 310.)

Die Definitionen der Begriffe Explosion und Sprengung auch im Vergleich mit der Wirkung des Thermits sind außerordentlich zahlreich. Am einfachsten kann man nach W. Brieger und H. Sehlmark die Explosion als die plötzliche Entstehung eines Gas- oder Dampfvolmens bezeichnen, deren Ursache Erscheinungen physikalischer (Dampfkessel, Gasflaschenexplosionen) oder chemischer Natur (Knallgas, Sprengstoffe) sein können. Zwischen beiden stehen die Thermiten, das sind Systeme, die exothermer, chemischer Reaktion mit großer Umwandlungsfähigkeit fähig sind, ohne daß dadurch gasförmige Endprodukte entstehen. Implosion ist dann im Sinne des Gesagten das plötzliche Verschwinden eines Gasvolmens, also das Reagieren von Gasen unter Volumverminderung, und Sprengung ist schließlich die Folge einer Explosion oder von Spannungsdifferenzen, die, wie im gefrierenden Wasser oder in gespannten Federn, außerhalb oder, wie in den Bologneser Fläschchen, innerhalb des zu sprengenden Körpers liegen können. Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1918, 285.

239. Einteilung der Schieß- und Sprengstoffe.

Die Zahl der heute bekannten und dargestellten Sprengstoffe geht in die Tausende. Ihre äußere Gestalt, ihr Verhalten bei der Explosion, ihre chemische und physikalische Struktur ist derart verschieden, daß eine einigermaßen übersichtliche Einteilung und Gruppierung wissenschaftlich nicht zu finden ist.

Man teilt die Explosivstoffe ein:

1. Auf Grund ihrer Verwendbarkeit in Sprengstoffe und Geschosstreibmittel. Beide zerfallen durch Stoß oder Zündung unter starker Gas- und Wärmeentwicklung, die ein Maß ihrer Wirksamkeit sind, jedoch verschieden schnell.

2. Nach Art der Auslösung, der mit dem Ausdruck Explosion bezeichneten Umsetzung, in Sprengstoffe erster Ordnung, die direkt, also durch Schlag, Stoß, elektrischen Funken, Stichflamme oder Zündschnur zur Explosion zu bringen sind. Zu ihnen gehören alle Pulversorten und das Knallquecksilber. Zu den Sprengstoffen zweiter Ordnung, gehören Dynamit, Ammoniak-

salpeter und die nitrierten Abkömmlinge der Benzolreihe, vor allem Pikrinsäure und Trinitrotoluol. Diese Sprengstoffe können nur durch die Übertragung jener Kraftwirkung, die bei der Explosion eines Sprengstoffs erster Ordnung ausgelöst wird, zur Wirksamkeit gebracht werden. Diese Art Zündung nennt man Initialzündung, und die Sprengkörper erster Ordnung, die zu dieser Arbeit verwendet werden, heißen Initialkörper.

Nach F. Wöhler stellt sich die Initialwirkung dar als Druckwirkung einer Welle ungewöhnlich raschen Anstiegs von Druck und Dichte, deren adiabatische Verwandlung in Wärme die hohe Temperatur erzeugt, die zur Einleitung der Detonation des Sprengstoffs erforderlich ist. Die beste Wirkung zeigen Fulminat und Cadmiumazid, dann folgen die Azide des Silbers, Bleies, Kupfers und Quecksilbers. (Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 1922, 294.)

C. E. Bichel unterscheidet außer den Pulverarten, Sprengkörpern und explosiven Gasen, die durch Feuererscheinung allein gezündet werden, wodurch schließlich Explosion erzeugt werden kann, und den brisanten Sprengstoffen, die nur mittels einer Sprengkapsel (Knallquecksilber) zur Detonation gebracht werden können, schließlich noch solche, die, wie das Knallquecksilber, durch Feuererscheinung direkt detoniert werden. (Glückauf 1905, 1194.)

3. Auf Grund ihrer Zusammensetzung als Gemenge oder chemisch einheitliche Körper. Zur letzteren Gruppe gehören die brisanten Sprengstoffe, während die langsam wirkenden Explosivsubstanzen in den meisten Fällen Gemenge sind. Im übrigen gelangen einheitliche chemische Individuen selten allein zur Anwendung.

4. Praktisch bewährt sich die Einteilung nach dem Verwendungszweck und der Anwendungsmöglichkeit (Stettbacher):

I. in handhabungssichere Sprengstoffe;

II. in hochempfindliche, nicht anwendbare Verbindungen.

Die erste Klasse der praktisch verwendungsfähigen Explosivkörper unterteilt sich in:

a) zivile Sprengstoffe in Patronenform für Tunnelbauten, Steinbrüche, Bergwerke, Forst-, Wegebau- und Landwirtschaft;

b) Kriegssprengstoffe gepreßt oder gefüllt in Bomben, Minen, Torpedos usw.;

c) Zündungstoffe als Initialimpuls in Sprengkapseln, Zündhütchen usw.

Die zweite Gruppe der hochexplosiven, handhabungsunsicheren Körper umfaßt anorganische Verbindungen wie Chlorstickstoff NCl_3 , Chlorazid ClN_3 , Jodstickstoff NJ_3 , Ozon O_3 , Wasserstoff-superoxyd H_2O_2 , Bleiazid PbN_4 , Silber- und Quecksilberacetylonide, organische Ozonide, Superoxyde, Azide, Fulminate, die Diazoverbindungen und Alkoholester mit Salpeter- und Chlorsäure, Nitrokörper der Tetrastufe, Kohlenoxydkalium u. a. m.

Die anorganischen Sprengstoffe sind entweder zu energiearm oder zu träge in ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Sprengstoffe der aliphatischen Reihe zeigen zwar hohen Energiegehalt, jedoch infolge der offenen Kettenbildung nur mittelmäßige Detonationsgeschwindigkeiten und geringe Beständigkeit. Die aromatischen Derivate bedingen höchste Zersetzungsgeschwindigkeiten, jedoch nur geringwertige Energieausnutzung und einen mittelmäßigen, thermischen Explosionseffekt. Die stärksten Sprengstoffe sind zur Zeit das höchst energisch wirkende, in seiner Brisanz jedoch immer noch steigerbare Nitroglycerin und ferner das Tetranitromethylanilin. Ihnen würde sich nach A. Stettbacher in den durch Perchloratierung organischer Substanzen erhaltenen Körpern eine neue Klasse mächtiger Sprengstoffe anreihen. (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 11, 75, 112 u. 135.)

5. Schließlich kann man die Sprengstoffe nach dem vorwiegenden Gemengebestandteil der einzelnen Mischungen bzw. nach einzelnen chemischen Individuen gruppieren. Diese Art der Einteilung in Nitrat-, Chlorat-, Nitrosprengstoffe usw. wurde für vorliegenden Abschnitt gewählt, da sie den rein chemischen Verhältnissen am besten Rechnung trägt und die Auffindbarkeit einzelner Sprengstoffe und Pulver erleichtert.

240. Geschichte der Salpeterpulver und ihrer Verwendung.

Bei verschiedenen alten Völkern finden wir brennende Wurfgeschosse, die mit Pech, Schwefel und leichtentzündlichen Harzen getränkt gegen Feinde geschleudert wurden. Der bei dem späteren Schwarzpulver wichtige Salpeter war den Alten als salzige Auswitterung aus trockenem Boden, alten Düngstätten usw. bekannt, fand jedoch zunächst nur in der Heilkunde, zum Ätzen und Kühlen der Wunden, Verwendung. Nach alten Überlieferungen des fernen Ostens sollen die Chinesen erstmals unreinen Salpeter mit Schwefel und Kohle zu Feuerwerk und Brandsätzen gemischt haben, eine Mischung, die von späteren arabischen Alchimisten als „chinesisches Salz“ bezeichnet wurde. Ende des 10. Jahrhunderts soll nach Berichten von Berthelot das Pulver in China auch zu Kriegszwecken verwendet worden sein.

Im Abendlande wurden bei der Abwehr der Araberangriffe auf Konstantinopel im Jahre 637 von dem Feldherrn Kallinikos Brandmassen, das sog. „griechische Feuer“, gegen die angreifende Flotte geschleudert. Die Zusammensetzung dieser Brandsätze, die in eiserne oder steinerne, mit Löchern versehene Hohlgefäße gefüllt und entzündet, mit der Schleuder oder von Hand geworfen wurden, war Geheimnis, dessen Verrat mit dem Tode bestraft wurde; von späteren ara-

bischen Schriftstellern erfahren wir, daß die Mischung aus Salpeter, Schwefel, Pech, Teer, Erdöl und ungelöschtem Kalk bestand. Die Mohammedaner verwendeten gegen die Kreuzfahrer das „griechische Feuer“ mit bestem Erfolg. Der Grieche Marcus Graecus 1250 beschreibt, aus arabisch-byzantinischen Quellen schöpfend, salpeterhaltige Brenngemische („ignis volans“). In einem arabischen Feuerwerksbuch des Jahres 1280 lesen wir neben ausführlichen Rezepten über Reinigung des Salpeters, Zusammenmischung bunter Flammen usf., daß Salpeter der wichtigste Körper für Feuerwerkskörper sei. Die Schriften der berühmten Alchimisten Albertus Magnus (1193—1280) und Robert Bacon (1274—1292) übermittelten dem Abendlande in überschwenglichen Anpreisungen die Kenntnis salpeterhaltiger Brenngemische, deren Zusammensetzung sie von Graecus übernahmen.

Aus einem in Petersburg aufbewahrten arabischen Manuskript geht hervor, daß die Erkenntnis der treibenden Kraft derartiger Salpetergemische, also die erste ballistische Verwendung des Pulvers den Arabern zu verdanken ist. Diese umwälzende Erfindung, mit Hilfe der Pulvergase aus einer Raketenröhre ein Projektil fortschleudern zu können, bedeutet den Beginn der modernen Kriegstechnik und ist von weltgeschichtlicher Bedeutung.

Schon im Jahre 1326 sollen zu Florenz metallene Kanonen und Kugeln gefertigt, 1329 soll ein litauischer Fürst von einem Soldaten mit einem in Deutschland erfundenen Gewehr erschossen worden sein, 1339 sind im englisch-französischen Erbfolgekrieg bei der Verteidigung von Cambrai 10 Kanonen im Gebrauch; in der Schlacht bei Crecy 1346 benützt die englische Artillerie das neue Treibmittel. Die Fabrikation des Schießpulvers entwickelte sich rasch: es bestanden Pulvermühlen 1340 in Straßburg, 1344 in Spandau, 1348 in Liegnitz.

Nach einer thüringischen Chronik wurden bei der Belagerung von Einbeck 1365 zum ersten Male in Deutschland Schußwaffen gebraucht. In Spanien fällt die Einführung der Artillerie in das Jahr 1350, in Rußland 1389, in Schweden um 1400.

Es ist demnach sicher erwiesen, daß dem Freiburger Franziskanermönch **Berthold Schwarz** (um 1380) weder die Priorität der Erfindung des Schwarzpulvers noch seiner ersten ballistischen Verwendung zugeschrieben werden kann. Ob er vielleicht unbeeinflusst aus eigenen alchimistischen Versuchen zufällig die explosive Wirkung des Pulvers fand, läßt sich nicht feststellen.

Der Gebrauch der Bombarden und Kanonen, von Pulverladungen zum Minieren der Festungsmauern usw. fand rasche Verbreitung. Während dreier Jahrhunderte diente das Schwarzpulver, das mit seiner zerstörenden Explosivkraft umwälzenden Einfluß im Leben der Völker ausübte, fast ausschließlich militärischen Zwecken. Die erste verbürgte Nachricht der industriellen Verwendung des Schwarzpulvers als Zivilsprengstoff datiert vom Jahre 1627, als der Tiroler Bergmann **Caspar Weindl** Sprengversuche in einem ungarischen Bergwerk anstellte. Die augenscheinlichen Vorzüge dieser neuen Sprengarbeit ließen sie rasch, im Harzer Bergbetrieb (Clausthal) 1632, in Sachsen (Freiberg) 1645, in England 1670, in Schweden 1724, Eingang finden. Bald wurde die Sprengkraft des Pulvers bei Weg- und Tunnelbauten verwendet: in Frankreich beim Bau des Malpastunnels 1679, in der Schweiz 1696 beim Ausbau des Bergüner Saumpfads zur Albulastraße, 1707 zur Aussprengung des Urner Lochs am Gotthard, 1736 bei den Arbeiten am Leuker Weg und 1738 in der Via-mala-Schlucht in Graubünden. Im Jahre 1883 setzte die Erleichterung der Sprengarbeit durch Bohrmaschinen ein. Weitere Vervollkommnung der zivilen Sprengtechnik brachte das 19. Jahrhundert auch mit der ersten elektrischen Zündung der Sprengladung 1804, der Einführung der Zündschnur 1831 und der geformten Pulversorten (Amerika 1862, Deutschland 1882).

Die zweckmäßiger Mischung des Schwarzpulvers fand man zunächst empirisch; erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts gibt **Berthollet** das beste Verhältnis der Bestandteile Salpeter : Kohle : Schwefel wie 16 : 3 : 1 an.

241. Geschichte der Sprengstoffe bis zur Auffindung des Nitroglycerins.

Die in anderen Zweigen der chemischen Arbeit fruchtbaren Alchimisten des Mittelalters förderten die Kenntnis des neuen Schwarzpulvers nicht; ihre theoretischen Kenntnisse über Herstellung, Anwendung und Wirkung der Sprengstoffe übernahmen sie blind aus oft mangelhaft überlieferten Quellen ohne eigene Nachprüfung durch den Versuch. Nur der mönchische Alchimist **Basilius Valentinus** erwähnt im 15. Jahrhundert das heute als die Verbindung $\text{Au}(\text{CNO})$ erkannte **Knallgold** unter dem Namen **Aurum tonitruans**, das im Jahre 1608 auch **Croll** als **Aurum fulminans** beschrieben hat.

Mit den Anfängen der wissenschaftlichen Chemie im 17. Jahrhundert erwachsen dem seit Jahrhunderten allein herrschenden Schwarzpulver ernsthafte Rivalen. Im Anschluß an die Entdeckung des Chlors durch **Scheele** stellte der französische Chemiker **Berthollet** (1748—1822) im Jahre 1786 die Chlorsäure HClO_3 und ihre Salze dar. Die Bedeutung des Kaliumchlorats KClO_3 erkennend, fabrizierte er im Verein mit **de Boullion** die ersten Chloratsprengstoffe in der Pulverfabrik von Essones. Zwei Jahre später trat **Berthollet** vor die Pariser Akademie mit der aufsehenerregenden Entdeckung des **Knallsilbers** $\text{Ag}(\text{CNO})$, das er als schwarzen brillanten Sprengkörper durch Verdunsten einer ammoniakalischen Silbernitratlösung erhalten hatte. Ins gleiche Jahr, 1788, fällt die Entdeckung des **Trinitrophenols** $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$, der **Pikrinsäure**, (**Hausmann**), die schon 1771 **Woulfe** als gelbe, Leinwand und Seide färbende Substanz gewonnen hatte. **Hausmann** bemerkte zwar bitteren Geschmack und saure Natur des neuen Körpers, ohne

jedoch, ebenso wie Welter, der das Nitroprodukt 1799 krystallisiert erhielt, in ihm den zukünftigen Sprengstoff zu ahnen. Um die gleiche Zeit erfolgte die unerwartete Entdeckung des Knallquecksilbers $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ durch den Engländer Howard, der durch Zufall das schwere, graue Krystallpulver mit den damals unerhörten Eigenschaften durch Einwirkung von Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol erhielt. Nach anderen Berichten kann die Priorität der Entdeckung des Knallquecksilbers dem niederländischen Alchimisten Drebbel zugeschrieben werden, der das Fulminat bei der Darstellung einer als wichtiges Arzneimittel gegen die Syphilis bekannten Quecksilberessenz schon 1660 gefunden haben soll.

Eine neue unheimliche Substanz fand 1811 Dulong im Chlorstickstoff NCl_3 , dem 1829 die Entdeckung des noch empfindlicheren Jodstickstoffs NJ_3 durch Sérullas, 1837 die des prächtig orangegelben, beständigen Schwefelstickstoffs N_4S_4 durch Soubeiran folgte. Diese neuen Explosivkörper verdrängten jedoch das alteingeführte Schwarzpulver nicht; eine neue Epoche der Sprengtechnik trat erst mit der Herstellung explosiver Stoffe durch Nitrierung organischer Körper ein. Bahnbrechend auf diesem Gebiete der Nitrokörper wirkte der Franzose Bracconot, der 1832—33 durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Stärke, Zucker, Holzfaser leicht verbrennliche Stoffe, sog. Xyloidine, darstellte. Weitere Arbeiten über diese Xyloidine von Pelouze 1838 konnten die ungleichmäßige Wirkung und geringe Haltbarkeit dieser Präparate nicht verbessern, so daß sie ohne praktische Erfolge blieben. 1834 hatte Mitscherlich das Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 1835 das Nitronaphthalin erhalten, 1843 gelang Laurent erstmals die Darstellung der Pikrinsäure aus Phenol und Salpetersäure; die Nitrierung wurde auf andere organische Stoffe ausgedehnt, bis schließlich im Jahre 1846 die beiden ersten Brisanzsprengstoffe, Nitroglycerin und Schießbaumwolle, fast gleichzeitig entdeckt wurden.

242. Geschichte des Nitroglycerins.

Die Entdeckung des Nitroglycerins [Glycerintrinitrat $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_3$] verdanken wir dem Italiener Sobrero (1812—1888), der als Assistent von Pelouze im Jahre 1846 diesen, von ihm „Pyroglycerin“ benannten Sprengkörper fand. Die hervorragend technische Bedeutung der gelblichen, geruchlosen, giftigen Substanz von stark explosiven Eigenschaften erkannte er nicht. Die bei der Darstellung des explosiven Öls auftretenden Gefahren ließen den neuen Körper lange Zeit nur als therapeutisches Mittel gegen Kopfschmerz Verwendung finden; fast schien es, als ob der ebenfalls von Sobrero entdeckte Nitromannit $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_3$ das Nitroglycerin verdrängen würde. Da gelang es nach Überwindung unzähliger Schwierigkeiten dem schwedischen Ingenieur Alfred Nobel (1833—1896) das fast vergessene Nitroglycerin zu umwälzender wirtschaftlicher Bedeutung zu bringen. Zusammen mit seinem ebenfalls erfinderischen Vater gründete Nobel nach zahlreichen Fehlschlägen 1861 bei Stockholm die erste Nitroglycerinfabrik, der 1865 die Gründung der Hamburger Firma Alfred Nobel & Co., heute Dynamit A.-G. vormals Alfred Nobel, folgte. Durch literarische Verbreitung auf Vortragsreisen, in Zeitschriften und bei praktischen, öffentlichen Vorführungen von Sprengungen mit dem neuen Sprengkörper fanden seine Patente rasch Eingang im Bergbau und Industrie. Es wurden Werke gegründet 1866 in Norwegen, 1868 in Kalifornien und Böhmen, 1870 in Finnland (Hangö), 1871 in Schottland (Ardeer) und Frankreich, 1872 in Deutschland (Schlebusch bei Köln) und Spanien (Bilbao), 1873 Neuyork, in der Schweiz (Isloten), in Italien (Arigliano), in Portugal (Trafalda), in Ungarn (Preßburg). Nobel verwandte sein Sprengöl zunächst in flüssiger Form in besonderen Patronen, die er mit eigens konstruierten Patentzündern zur Explosion brachte. Mit der Erfindung seiner Knallquecksilbersprengkapseln im Mai 1867, mit deren Hilfe er die Sprengkraft brisanter Explosivstoffe beliebig auslösen konnte, geschah einer der größten Fortschritte auf dem Gebiete der Sprengtechnik. Die Unannehmlichkeit eines stoßempfindlichen, flüssigen Sprengmittels in Lagerung, Transport und Gebrauch wurde durch Verwendung von Kieselgur der äußerst porösen, 75% Sprengöl aufsaugenden Infusorienerde beseitigt. Diese gegen Stoß wenig empfindliche plastische Masse nannte Nobel Dynamit, der das Prototyp für alle späteren Sprengstoffe darstellt.

Die bald erkannten Unvollkommenheiten dieses Gurdynamits, wie Auslaugen des Nitroglycerins durch Wasser, Wärmeabsorption durch die unverbrennliche Kieselgur, beseitigte Nobel 1875 nach vielen vergeblichen Versuchen durch Gelatinierung seines Sprengöls mit 7—8% Kolloidiumwolle zu einer gallertartigen, elastischen, formbaren Masse. Er nannte den neuen Körper „Sprenggelatine“; durch Variieren der Komponenten entstand so eine ganze Klasse dieser plastischen, die Gurdynamite an Brisanz übertreffenden Sprengstoffe unter dem Namen Gelatinedynamite.

Die in den Jahren 1877—80 in verschiedenen Ländern aufgestellten Normen für Wettersicherheit eines Sprengstoffs gaben der Technik neue Anregungen; es entstanden Nobels Extradynamit II (70—80% Ammonsalpeter, 12—30% gelatiniertes Öl) der als Vorläufer und Urtyp der späteren Sicherheitssprengstoffe anzusehen ist und die ähnlich zusammengesetzte französische Grisoutine.

Vorübergehende Bedeutung erlangten 1867 das von Borlinetto aus Pikrinsäure, Natronsalpeter und Kaliumdichromat gemischte Sprengpulver und 1873 die Sprengelschen Sprengstoffe, die aus Salpetersäure oder Kaliumchlorat mit Kohlenstoffüberträgern hergestellt, aber wegen ihrer stark ätzenden Eigenschaften praktisch nicht verwendet wurden.

243. Geschichte der Schießbaumwolle und der neuzeitlichen Sprengstoffe.

Gleichzeitig mit Nobels epochemachender Erfindung entdeckte 1845 der Baseler Chemiker Schönbein (1799—1868) die Schießbaumwolle, die er durch Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter Salpeterschwefelsäure auf Watte als äußerlich nicht sichtbar verändertes Produkt erhielt. Wenige Wochen später fand Böttcher in Frankfurt ohne Kenntnis des Schönbeinverfahrens den gleichen Sprengkörper, dessen Ausarbeitung und Verwertung die beiden Chemiker nun gemeinsam in die Wege leiteten. Nach verschiedenen großen, zahlreiche Menschenleben fordernden Explosionen, einer englischen Fabrik 1847, der französischen Wache zu Bouchet und Vincennes 1848, wurde die Fabrikation jedoch allgemein eingestellt.

Nachdem aus diesem Grunde Verhandlungen zwecks Ankauf der Patente durch den deutschen Bund gescheitert waren, kaufte Österreich 1853 auf Anraten des Artilleriehauptmanns von Lentz diese Verfahren. Auch hier traten anfänglich verheerende Explosionen in den Betrieben von Hirtenberg und Steinfelder Heide auf, bis der englische Chemiker Abel zeigte, daß die Explosivität der Schießbaumwolle von ihrem ungenügenden Auswaschen herrühre. Er wies zugleich im gründlichen Zermahlen und Waschen der nitrirten Baumwolle in „Holländern“ und in der Anwendung hydraulischer Pressen zur Erzielung dichter Schießwollmassen den Weg, auf dem noch heute Nitrocellulose mit relativer Sicherheit dargestellt wird. England nahm 1865, Deutschland 1864 die Schießbaumwollfabrikation auf.

Eine schwächer nitrirte Baumwolle, die Kollodiumwolle, wurde von Schönbein entdeckt. Sie ist im Gegensatz zu der sechs- und mehr NO_2 -Gruppen führenden Schießbaumwolle in Äther-Alkohol löslich und wurde zunächst pharmazeutisch als Wundheilmittel benützt. Seit dem Jahre 1850 diente das Kollodium, die äther-alkoholische Lösung der Kollodiumwolle, zur Herstellung photographischer Platten, künstlicher Seide und ähnlicher Kunstprodukte; erst Nobel stellte daraus 1875 die Gelatinedynamite, die Grundlage der rauchlosen Schießpulver, her. Elf Jahre später wurde durch den Franzosen Vieille die Schießbaumwolle in der Form des Blättchenpulvers kriegsbrauchbar gemacht. Die Beigabe von Lösungsmitteln, welche die hohe Verbrennungsgeschwindigkeit herabsetzen, war für die künftige Entwicklung dieser Sprengstoffe als Treibmittel für Geschosse von ausschlaggebender Bedeutung. Neben dem teilweise gelatinierten Nitrocellulose-Jagdpulver der Engländer Reid und Johnson (1882) und dem völlig gelatinierten Kornpulver Duttenhofers in Rottweil (1884), brachte Nobel 1888 seinen Ballistit, ein Gemenge von Nitroglycerin mit gelatinierten Schießbaumwolle, in den Handel, der im nächsten Jahre in Hanau und Spandau im großen fabriziert wurde.

Unerwartet trat in den neunziger Jahren des 19. Jahrhunderts der französische Chemiker Turpin mit einem neuen überaus erfolgreichen Explosivstoff, der Pikrinsäure, hervor. Dieser damals seit 100 Jahren bekannte und seit Jahrzehnten technisch verwendete Stoff erwies sich unter gewissen Bedingungen als heftiges Geschoßtreibmittel. In fieberhafter Eile führten die Armeen der meisten Staaten diesen neuen Sprengstoff ein: 1886 Frankreich unter dem Namen Melinit, 1888 England als Lyddit, Japan als Schimose. Zwar waren Salze der Pikrinsäure als Bestandteil vieler Sprengmischungen schon früher bekannt (Borlinetto 1867, Désignolle 1867, Abel 1869), jedoch hielt man sie nur in Verbindung mit Sauerstoffüberträgern für sprengfähig. Da infolge Bildung der stoßempfindlichen Pikrate oft unerwartete Explosionen eintraten, brachte die Auffindung weniger gefährlicher Ersatzmittel, so des Ammoniumsalses des Trinitrokresols, als französischer Kresylit und österreichischer Ekrasit 1888 eingeführt, neuen Fortschritt. Heute ist der internationale Sprengstoff das in den Jahren 1863—1869 von den Chemikern Wilbrand, Bellstein und Kuhlberg in zwei Isomeren dargestellte Trinitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{NO}_2)_3$, dem 1880 die Entdeckung des symmetrischen Trinitrotoluols und des Trinitrobenzols durch Hepp folgte. Technisch wurde der neue Sprengstoff von der chemischen Fabrik Griesheim 1891, von der Fabrik „Carbonit“ in Schleibusch bei Köln seit 1901 in größeren Mengen dargestellt. Das Trinitrotoluol bildete auf Grund seiner großen Stoß- und Schlagempfindlichkeit, seiner leichten Schmelzbarkeit (80°) und der mechanischen wie chemischen Indifferenz die Grundlage für die Munitionsversorgung des Weltkriegs, wenn auch die verhältnismäßig geringe Brisanz seiner Verwendung Schranken setzte. Zwei hochbrisante Sprengstoffe, das 1895 patentierte Hexanitrodiphenylamin [$\text{Hexyl C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NO}_2)_3$] und das bekanntere Tetranitromethylanilin [$\text{Tetryl C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NO}_2)_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$] dienen in Form gepreßter Stücke zur Füllung von Minen und Torpedos. Das beständige Tetranitroanisol stellt einen praktisch verwendbaren, wenn auch kostspieligen Sprengkörper von bisher unübertroffener Wirkung dar.

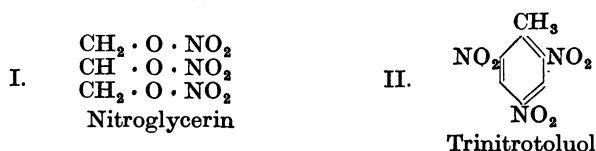
244. Theorie der Sprengwirkung.

Unter Treibmitteln versteht man Sprengmittel von geregelter Verbrennungsgeschwindigkeit, deren Wirkung durch besondere Gelatinierungsprozesse in dem zeitlichen Verlauf ihrer Druckentwicklung gemäßigt ist. Die Steigerung und der Verlauf des Druckes innerhalb des Geschützrohrs oder Gewehrlaufs bedingt zusammen mit dem Bau des Geschützes die ballistische Leistung derartiger Pulver. Der mittlere Gasdruck, beim deutschen Infanteriegewehr, bei dem nur 35% der Gesamtpulverenergie ausgenützt werden, ist 3200 Atm., beim 28-cm-Geschütz 2900 Atm.

Je schneller die Verbrennung der betreffenden Verbindung vor sich geht, je rascher sich die explosive Zersetzung einer Sprengmasse fortpflanzt, desto größer, augenblicklicher und zer-

störender ist die entfaltete Kraftwirkung der Brisanz. Die zerstörende Wucht eines Explosivkörpers wird also bedingt durch die Anzahl der zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffvalenzen. Das bei der Detonation ohne Rückstand sich in Gase umsetzende Nitroglycerin liefert pro Kilogramm die Gesamtwärmemenge von 1580 Cal. — eine Energiemenge, die der Verbrennungswärme einer äquivalenten Menge elementaren Kohlenstoffs und Wasserstoffs um 43% nachsteht; denn bei der Überführung der Elemente C und H über Propanglycerin in Nitroglycerin mit Hilfe der Salpetersäure werden 43% der ursprünglichen Verbrennungswärme geopfert, so daß — rein chemisch-thermisch betrachtet — dies bisher unübertroffene Sprengmittel von einer idealen Kraftverwertung als Sprengstoff noch weit entfernt ist. Der größere exothermische Effekt der Salpetersäureester gegenüber den Nitrokörpern beruht nicht auf größerem Wärmehalt, sondern auf der hohen Verbrennungswärme des Wasserstoffs und der Bildung von Kohlensäure gegenüber der unvollkommenen Verbrennung der Nitrokörper zu Kohlenoxyd und Methan. Bei den hochbrisanten Ozoniden und Oxozoniden wird die außerordentliche Sprengkraft durch den unmittelbar ohne Nebenbindung an den Kern angelagerten Sauerstoff, der in der gesteigerten Form des Ozons vorliegt, bewirkt; bei der Verbrennung entstehen Wärmemengen bis zu 2000 Cal. Diese außerordentliche Brisanz der Ozonide verstärkt sich noch durch die Sprengung des aromatischen Benzolkerns und die Auswirkung der explosionssteigernden endothermen Ozonwärme.

Die Unterschiede der Detonationsgeschwindigkeiten der aliphatischen Esterverbindungen von den aromatischen Nitrokörpern [239] zeigt sich am besten an typischen Vertretern beider Klassen, dem Glycerintrinitrat mit offener Kette I (Nitroglycerin) und dem Trinitrotoluol mit geschlossenem Benzolkern II.



Wie oben erwähnt, findet beim Nitroglycerin vollständige Verbrennung zu Kohlensäure unter Wärmeentwicklung von 1580 Cal. statt, während das Trinitrotoluol, dem 34% Sauerstoff zur vollständigen Oxydation fehlen, nur 730 Cal. frei macht; trotzdem sind Knall und Brisanz des Trinitrotoluols viel größer als die Durchschlagkraft des Nitroglycerins. Diese zunächst widersinnige Tatsache erklärt sich daraus, daß dem abwechselnd mit einfachen und doppelten Bindungen gestützten Ringgerüst des Benzolkerns oder der Ozonide eine labilisierende Wirkung zukommt. Bei der Detonation tritt dadurch ein beschleunigter Zerfall der im Ringsystem herrschenden Spannungen ein, so daß trotz geringerer Wärmeentwicklung und unvollständiger Oxydation (Bildung von Ruß) eine höhere Verbrennungsgeschwindigkeit erreicht wird. Je mehr der aromatische Ringkörper durch Einführung gleichgewichtsstörender explosionsfähiger NO_2 - oder NH_2 -Gruppen gelockert wird, desto mehr tritt bei gleich großem Sauerstoffmangel zu vollständiger Oxydation eine Steigerung der Brisanz ein. So nähert sich Trinitroxylol mit 90% Sauerstoffmangel in der Sprengwirkung mehr dem Trinitrotoluol mit 74% Sauerstoffmangel, als dem Dinitrobenzol mit 94% Sauerstoffmangel. Noch ausgeprägter tritt die auflockernde Wirkung eines aromatischen Rings bei den Tetranitrokörpern auf, z. B. beim Tetranitroanilin, das nicht mehr beständig ist, und unter Bildung von HNO_2 langsam zerfällt. Die Wärmeenergie des Benzoltriozonids beträgt 2400 Calorien, die Caloriemengen der hochexplosiven, endotherm gebildeten Explosivstoffe stehen mit wenigen Ausnahmen (C_2H_2 2000 Cal., HN_3 1440 Cal.) weit unter denen der technischen Sprengmittel.

245. Explosionsdruck, Detonationsgeschwindigkeit, Dichte der Sprengstoffe.

Über den Explosionsdruck (Brisanzdruck) der Sprengstoffe gehen die Schätzungen weit auseinander, sie dürften aber selbst für die hochbrisanten Sprengkörper wie Tetryl 20 000 Atm. nicht übersteigen. Nach der **Herlinschen** Brisanzformel gilt für die Zerstörungsarbeit B eines Sprengstoffs von der Energiemenge (E), Dichte d und der Zeit der Energieentwicklung t die Gleichung

$$B = \frac{E \cdot d}{tk},$$

wobei keine Konstante kleiner als 1 bedeutet. Der Nutzeffekt eines Sprengstoffs ist also die pro Zeiteinheit geleistete Arbeit, die Effektdichte die in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit geleistete Arbeit. Eine mathematische genaue Erklärung der Sprengwirkung ist durch obige Gleichung nicht gegeben, sondern sie stellt nur eine grobe Annäherung an die wirklichen Explosionsvorgänge dar. Auch die **Bichelsche** Formel einer Stoßkraft

$$\frac{m v^2}{2},$$

wobei m die Masse der Explosionsprodukte, v die Detonationsgeschwindigkeit bedeutet, berücksichtigt wichtige Momente, wie chemischen Energiegehalt und Sprengstoffdichte, gar nicht. Beide

Erklärungsversuche übersehen den ausschlaggebenden Faktor, daß die Detonationsgeschwindigkeit, das ist der Verlauf des Druckanstiegs bei der Explosion kein einfacher, sondern aus zahlreichen Möglichkeiten der Kraftentfaltung bestehender Prozeß ist.

Die Schnelligkeit der explosiven Zersetzung innerhalb eines Sprengstoffs, die Detonationsgeschwindigkeit, gehört zu den wichtigsten und auffälligsten Merkmalen desselben; sie beträgt für Schwarzpulver 100—300 m, für Bergwerksprengkörper 2—4500 m, für Geschoßfüllungen bis 7500 m pro Sekunde.

Die Detonationsgeschwindigkeit ist abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Sprengstoffs, besonders der Dichte, der Art des Einschlusses und der Zündung: Einheitliche Körper, z. B. Pikrinsäure, zeigen stetiges Anwachsen der Detonationsgeschwindigkeit mit zunehmender Dichte; Sprengstoffmischungen erreichen ein Maximum, um bei steigender Dichte rasch wieder zu fallen. Letztere Erscheinung scheint durch den Widerstand erklärt, den die vorweg zusammengedrückte Sprengmasse der nach hinten fortschreitenden Explosionswelle entgegensetzt. Weniger augenfällig ist die Abhängigkeit der Detonationsgeschwindigkeit vom Durchmesser der Sprengstoffstrecke und der Einschlußfestigkeit, während der Aggregatzustand, z. B. kristalline Struktur einer Sprengmasse das Fortschreiten der Stoßwelle begünstigt (flüssiges Nitroglycerin 1500 m, gefrorenes 7000 m). Einige Abhängigkeiten der Detonationsgeschwindigkeiten von der Dichte bringt folgende Tabelle (nach Kast):

Sprengstoff	Dichte	Detonationsgeschwindigkeit	Sprengstoff	Dichte	Detonationsgeschwindigkeit
Cheddit	0,9	2608 m/sec	Trinitrotoluol	0,81	4440 m/sec
	1,4	2451 m/sec		1,61	6760 m/sec
Ammonal	0,85	3977 m/sec	Pikrinsäure	0,81	4670 m/sec
	1,62	5460 m/sec		1,69	7285 m/sec
Schießbaumwolle . . .	1,15	5557 m/sec	Tetranitromethylanilin	1,53	7145 m/sec
	1,25	6656 m/sec		1,63	7215 m/sec

Der Zündstoß löst die Detonationswelle aus: eine durch die plötzliche Zersetzung der ersten Sprengstoffteilchen erzeugte wellenartige Vibration, ähnlich den Schallwellen. Diese Detonationswelle zerfällt nach Berthelot, dessen in die Jahre 1871—1883 fallende thermochemische Arbeiten über Sprengstoffchemie den Beginn der wissenschaftlichen Behandlung und rationellen Zusammensetzung neuer Sprengkörper bezeichnen, in eine rein chemische Stoßwelle, bestehend aus stetiger Umwandlung chemischer Energie in mechanische und calorische, und eine physikalische Stoßwelle mit abnehmender Kraft. Von Berthelot stammen die ersten experimentellen Bestimmungen der Detonationsgeschwindigkeit mit Hilfe einer 200 m langen Detonationsstrecke (Metallröhre) und verfeinerten, elektrisch angeschalteten Zeitmessern. Andere Apparate wurden konstruiert von Boulangé, Mittegang 1903, Kast 1909, Dautriche 1906, deren nähere Beschreibung sich in Spezialwerken findet.

246. Zündstoß, Explosionswärme, Ladedichte, Gasdruck.

Die Zündung eines Sprengkörpers kann durch Schlag, Stoß, Funken und Glühzündung erfolgen.

Die Kraftauslösung der brisanten Sprengstoffe erfolgt durch einen Zündstoß (Initialimpuls) mit Hilfe kleiner Knallquecksilberladungen. Das Wesen der Zündung, früher auf die hohe Druckwirkung der plötzlich entwickelten Detonatorgase zurückgeführt, wird heute thermisch erklärt. Durch den gewaltigen Druck der bei der Detonation erzeugten Quecksilbergase erfolgt adiabatische Erhitzung des angrenzenden Mediums auf 6—8000° C, wodurch die Explosion mit großer Geschwindigkeit ausgelöst wird. Die leistungsfähigsten Zündstoffe zeichnen sich deshalb weniger durch großen Energiereichtum als durch außerordentliche Arbeitsleistung und Detonationsgeschwindigkeit aus. Nicht vereinbar mit obiger Erklärung thermischer Initialzündung ist die Tatsache der Zündung durch Influenz, der Detonationsübertragung auf größere Entfernungen durch Erschütterungen der Luft, die ohne besondere Reiz- und Resonanzwirkung kaum zu erklären sind.

Das Detonationsvermögen eines Sprengstoffs ist abhängig vom Zündstoß und Einschluß. Für die Sprengkraftauslösung ist es nicht gleichgültig, ob die Sprengmasse nur an einem Ende oder mit Hilfe von Detonatorstäben durch die ganze Masse gleichzeitig oder durch die sog. kumulative Zündung (Zusammentreffen zweier Detonationswellen) mit doppelter Wirkung erfolgt. Je stärker der Initialimpuls, desto zerschmetternder die zerstörende Kraft des Sprengmittels.

Explosionswärme ist die bei der explosiven Verwandlung von 1 kg Sprengstoff gebildete Wärmemenge in Kalorien. Sie gibt gleichzeitig den Energieinhalt und das Arbeitsvermögen einer Sprengmasse an und ist neben der Detonationsgeschwindigkeit das wichtigste Merkmal eines Explosivstoffs. Der Wärmeinhalt der technischen Sprengmittel geht von der unteren Grenze des Schwarzpulvers mit 700 Cal. bis zum Oxyliquit mit 2000 Calorien; er kann bei Kenntnis der Zer-

setzungsprodukte thermisch als Überschuß der nach der Detonation in Freiheit gesetzten Wärmemengen, gegenüber der Bildungswärme des Sprengkörpers berechnet, sicherer aber mit Hilfe des Sprengstoffkalorimeters experimentell bestimmt werden. Praktisch werden von der in einem Sprengkörper enthaltenen Energiemenge nur 16—20% nutzbar gemacht. Wie gering der calorische Energieinhalt selbst der brisantesten Sprengstoffe, verglichen mit dem unserer gewöhnlichen Brennstoffe zeigt folgende Tabelle:

	Bei Verbrennung erzeugte Wärmemenge
1 kg Sprenggelatine	1 640 Cal.
1 „ Dynamit	1 290 „
1 „ Steinkohle	6 900 „
1 „ Holzkohle	8 080 „
1 „ Petroleum	12 000 „

Gleichzeitig mit der Wärmemenge wird auch das entbundene Gasvolumen in der Calorimeterbombe bestimmt durch Auffangen desselben in einem Gasometer und Reduzieren nach der bekannten Gasformel auf 0° und 760 mm Druck. Nach dem Arogadro'schen Gesetz kann bei bekannter Explosionsgleichung das Gasvolumen in einfacher Weise berechnet werden. Aus diesem auf 0° und 760 mm Druck berechneten Gasvolumen läßt sich nun das Explosionsvolumen der Gase bei der Explosionstemperatur t (unter Annahme eines konstanten Drucks dieses Volumens) nach dem Gesetz von Gay-Lussac berechnen:

$$v_t = \frac{v_0 (273 + t)}{273}$$

Das Explosionsvolumen für Nitroglycerin ist 8670 l/kg für Tetranitroanilin 10 500 l/kg.

Der Explosionsdruck ist abhängig von der Ladedichte Δ , d. h. dem Verhältnis des Gramm-Ladungsgewichts zum Kubikzentimeter-Verbrennungsraum und dem spezifischen Druck f , das ist dem von der Gewichtseinheit Sprengstoff in der Raumeinheit ausgeübten Druck. Der Gasdruck P ist demnach $P = f \cdot \Delta$. Unter Berücksichtigung des sog. Kovolumens a , des absoluten Molekulrückstandes infolge des nicht mehr zu verkleinernden Inhalts der Gasmoleküle selbst erhält die Gleichung den Ausdruck

$$P = \frac{f \cdot \Delta}{1 - a \Delta}$$

Das Kovolumen erhöht also den Gasdruck.

247. Explosionstemperatur. Daten über einige Sprengstoffe.

Unter Explosionstemperatur versteht man die höchste bei der chemischen Umsetzung eines Sprengstoffs erzeugte Temperatur. Obwohl praktisch nicht meßbar, ist ihre Kenntnis von großer Wichtigkeit für Arbeitsleistung, Wettersicherheit und Verwendbarkeit eines Sprengstoffs als Treibmittel. Da über das physikalische und chemische Verhalten von Gasen bei so hohen Drucken und Temperaturen, wie Wärmestrahlung und -leitung, spezifische Wärme, Dissoziation und Zustand der Verbrennungsprodukte im Augenblick der Detonation, dabei verbrauchte Wärme, wenig Sicheres bekannt ist, sind die errechneten, praktisch nicht bestimmbar Werte nur von mangelhafter Genauigkeit.

Naheliegender ist die Berechnung der Explosionstemperatur aus der in der Calorimeterbombe experimentell festgestellten Explosionswärme Q und der Summe der spezifischen Wärmen der Explosionsgase C nach Formel

$$T = \frac{Q}{C}$$

Dabei ist zu bemerken, daß gerade die spez. Wärmen der Gase bei 3000° experimentell nicht festgestellt sind. Nach Nernst sind die spezifischen Wärmen der Gase Temperaturfunktionen, die mit der Mehratomigkeit der Moleküle zunehmen. Selbst die genauesten, bis zu 3000° gültigen Messungen Bloms, 1916, bedeuten nur Annäherungswerte. Außerdem ist nicht zu übersehen, daß wir über chemische Zusammensetzung der Explosionsprodukte im Augenblick der Detonation gar nichts wissen, sondern sie nur nach der Abkühlung analysieren können. Deshalb muß die Prüfung einer errechneten Explosionstemperatur aus Bildungswärmen usw. zur Sicherheit durch eine calorimetrisch-experimentelle Bestimmung mit Gasanalyse gestützt werden.

Zwischen Explosionstemperatur und Explosionsvolumen einiger typischer Sprengstoffe herrschen folgende Beziehungen:

1 kg	t°	l
Nitroglycerin	3158	8 833
Sprenggelatine 92/8%	3208	9 042
Trinitrotoluol	2217	6 764
Pikrinsäure	2599	8 727
Tetranitromethylanilin	3126	9 810
Tetranitroanilin	3328	10 550
78,7% NH ₄ NO ₃ + 21,3% Trinitrotoluol . . .	2310	8 262

Die Umrechnung des Sprengstoffenergiegehaltes erfolgt theoretisch dadurch, daß seine Calorienmenge mit dem mechanischen Wärmeäquivalent (1 Cal. = 425 mgk) multipliziert wird. Praktisch bleibt natürlich ein großer Teil der Wärme durch Leitung, Strahlung, Neubildung von Wärme verloren; günstigenfalls erreicht man 15—25% der theoretisch berechneten Arbeitsleistung.

Die für die Sprengkraft einiger Explosivstoffe wichtigen Daten gibt folgende Übersicht: (v_0 = spez. kg-Gasvolumen, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, Q = von 1 kg Sprengstoff entwickelte, auf konstantes Volumen und flüssiges Wasser bezogene Calorienmenge, A = Arbeitsfähigkeit in mkg (1 Cal. = 425 mgk), f = Gasdruck in Atmosphären bei Explosionstemperatur t° und konstantem Volumen von 1 l, g = Detonationsgeschwindigkeit m/sec und zugehörige d = Ladedichte in g/cm):

Name	Zusammensetzung	V_0 Liter	t°	Q Cal.	A in 1000 mkg	f atm.	g m/m	d
Kohlenstoff u. Sauerstoff	C + O ₂	509	—	8 100	3 443	4 510	1 680	—
Wasserstoff u. Sauerstoff	2 H ₂ + O ₂	1 240	—	2 500 bis 3 830	1 628	11 960	2 880	—
Petroleum	Kohlenwasserstoffgemisch	—	—	12 000	5 100	—	—	—
Schwarzpulver	75 KNO ₃ + 13 C + 12 S	281	2 440	577	245	6 240	300	1,04
Ammonsalpeter	NH ₄ NO ₃	976	1 134	630	268	8 509	4 779	0,5
Westfalit	91 NH ₄ NO ₃ + 4 KNO ₃ + 5 Harze	930	1 806	750	319	7 316	—	—
Nitroglycerin	C ₂ H ₅ (O · NO ₂) ₃	713	3 150	1 570	667	9 280	1400—2050 (8000)	0,5
Gurdynamit	75 C ₂ H ₅ (ONO ₂) ₃ + 21 Gur	628	3 160	1 290	552	7 982	6 800	1,62
Nitromannit	C ₆ H ₈ (O · NO ₂) ₆	692	662	1 520	646	11 500	7 700	1,90
Kohlencarbonit	25 Nitroglycerin + 34 KNO ₃ + 40 Mehl + 0,5 Na ₂ CO ₃	763	1 845	628	267	6 145	2 700	1,42
Roburit	7 Dinitrophenol + 87,5 NH ₄ NO ₃ + 0,5 KMnO ₄ + 5 (NH ₄) ₂ SO ₄	891	1 616	612	260	6 370	—	—
Schießbaumwolle	C ₂₄ H ₃₀ O ₉ (ONO ₂) ₁₁ : 12% N	859	2 663	1 100	468	8 500	6 800	1,40
Kollodiumwolle	C ₂₄ H ₃₃ O ₁₂ (ONO ₂) ₈ : 11% N	974	2 220	730	310	9 250	5 500	1,15
Sprenggelatine	93 Nitroglycerin + 7 Kollodium	708	3 203	1 290	552	9 332	1 535	1,62
Gelatinedynamit	62,5 Nitroglycerin + 2,5 Kollod. + 25,5 NaNO ₃ + 8,7 Mehl + 0,8 Na ₂ CO ₃	606	2 984	1 267	539	7 476	2 055	1,59
Pikrinsäure	C ₆ H ₂ · OH · (NO ₂) ₃	750	2 600	840	357	9 780	7 290	1,70
Trinitrotoluol	C ₇ H ₅ · CH ₃ · (NO ₂) ₃	925	2 300	880	374	—	6 700	1,59
Tetranitroanilin	C ₆ H · NH ₂ · (NO ₂) ₄	—	—	—	—	—	7 500	—
Knallquecksilber	Hg(CNO) ₂	315	3 453	411	174	8 700	2 300	1,25
Bleiazid	Pb(N ₃) ₂	230	3 486	364	153	—	1 700	—
Oxyliquit	73 flüssiges O ₂ + 27 Ruß	505	4 180	2 056	874	—	1 700	—

248. Prüfung der Sprengstoffe.

Die praktischen Prüfungen zur vergleichenden Messung der Sprengwirkung verschiedener Explosivstoffe erfolgt auf dreierlei Art: im Trauzschen Bleiböller, durch die Stauchprobe und die Fallhammerprobe.

Im Trauzschen Bleiblock mißt man die beim explosiven Zerfall eines Sprengkörpers innerhalb eines zylindrischen angebohrten Weichbleiblocks erzielte Ausbauchung. Als internationale Maße des Trauzblocks gelten: Zylinderhöhe 20 cm, Zylinderdurchmesser 20 cm, axiale innere Ausbohrung zur Sprengstoffaufnahme 12,5 × 2,5 cm.

Der Versuch wird mit sog. Substanz, die in Stanniol gewickelt ist, durch elektrische, in der Sprengkörpermitte wirkende Zündkapsel mit 2 g Füllung ausgeführt. Die Ladung drückt man mit Hilfe eines Holzstabes sanft auf den Grund des Bohrlochs; als Besatz dient scharf getrockneter, feingesiebter Quarzsand, der die Ausbohrung vollständig ausfüllen muß. Nach der Detonation wird die neuentstandene Ausbauchung mit Wasser aufgefüllt; aus der Differenz des 61 cm betragenden Zylinderbohrungsvolumens mit der Anzahl der eingelaufenen Kubikzentimeter kann das Maß der Sprengwirkung berechnet werden. Derartige Messungen im Bleizylinder geben nur zuverlässige Resultate für ein und dieselbe Sprengstoffklasse, und müssen mindestens aus drei Versuchen erhalten sein; sie werden durch Temperatureinflüsse und Ungleichmäßigkeit des als Besatzmaterial dienenden Sandes stark beeinflußt.

Die wünschenswerte Ergänzung zur Bleiböllerprobe liefert die Stauchprobe. Sie beruht auf der bei offener Detonation eines freiaufliegenden Sprengstoffs erfolgenden Stoßwirkung auf einen Kupferzylinder von festgelegten Ausmaßen. Der deutsche Stauchapparat besteht aus dem Stahlzylinder, in dem ein 680 g schwerer Stahlstempel eingepaßt sitzt. Am oberen Ende trägt der Stempel eine 2 cm dicke, 320 g schwere Nickelstahlplatte, am unteren Ende wird der genau

zentrierte Kupferzylinder eingesetzt. Die Schußprobe wird mit 10 g Substanz ausgeführt. Die Stauchung des Kupferzylinders ist abhängig von der Detonationsgeschwindigkeit und der kubischen Dichte des geprüften Sprengkörpers; sie ist dynamischer Natur.

Englische und amerikanische Meßmethoden ermitteln die Wirkung eines Sprengstoffs durch Pendelapparate, bei welchen die Kraft der Explosionsgase ein schweres Pendel in Schwingungen versetzt. Teils wird der Sprengstoff aus kleiner Kanone gegen ein 5 t schweres ausgehöhltes Pendel geschossen, teils im Pendel selbst unter Messung der durch den Rückschlag erzeugten Schwingungswerte zur Detonation gebracht; die erhaltenen Zahlen stellen einen aus Brisanz und Energie zusammengesetzten Mittelwert dar.

Eine wegen ihrer Einfachheit beliebte Prüfungsart ist der in Amerika viel angewendete „Sandtest“, der besonders zur Prüfung von Detonatoren geeignet scheint. Der zu prüfende Zünder detoniert in einer mit 100 g Sand von bekannter Korngröße gefüllten Metallbombe; nach der Detonation wird die Sandmenge gewogen, die durch ein 30-Maschensieb durchläuft.

Ausschlaggebend für die Transportvorschriften für Sprengstoffe ist die zur Ermittlung ihrer Handhabungssicherheit dienende Fallhammerprobe. Der Apparat besteht aus einem 2 kg (oft 10 kg) schweren, zwischen zwei Gleitschienen frei auf einem Ambos herabfallenden Fallgewicht. Die Fallschienen sind mit genau unterteilten Maßstäben versehen; die Fallhöhe wird so lange gewechselt, bis gerade die Grenze der Explosivität erreicht ist. Um gleiche Sprengstoffdichte und Größe der Schlagfläche bei allen Versuchen zu haben, werden die Prüfkörper nicht frei aufgelegt, sondern in einen mit Schlagbolzen versehenen kleinen Stoßapparat gebracht, unter dessen locker aufgelegtem Bolzen die 0,05—0,2 g wiegende Sprengstoffprobe in dünner Schicht ausgebreitet liegt. Auf den Schlagbolzenkopf wirkt das Fallgewicht. Für jede als Grenze der Explosivität ermittelte Fallhöhe sind mehrere Versuche anzustellen. Die nur als Vergleichszahlen geltenden Fallhammerwerte sind sehr unsicher, da sie von zahlreichen äußeren Umständen: Luft, Temperatur, physikalischer Beschaffenheit der Sprengstoffprobe, Härte und Rauhung der Schlagbolzenfläche abhängen.

Von den übrigen Prüfungsvorschriften der Eisenbahnen seien angeführt die Reibungs-, Beschuß- und Verpuffungsprobe. Für letztere bestehen Normalapparate aus einer eisernen, 7 cm hohen Schale von 14 cm Durchmesser, die mit Woodschem Metall gefüllt wird, in das mit 0,5 g Sprengpulver gefüllte Reagenzglas gestellt werden. Man beginnt mit einer Temperatur von 100°, die langsam bis zur Verpuffungstemperatur gesteigert wird.

Verpuffungstemperaturen.

Sprengstoff	Verpufftemperatur
Schießbaumwolle	186°
Kollodiumwolle	188—190°
Schießwollpulver	176°
Nitroglycerin	185°
Nitroglycerinpulver	175—180°
Nitromannit	165°
Dinitrobenzol	gegen 360°
Trinitrotoluol	„ 300°
Hexanitrodiphenyl	„ 320°
Tetranitromethylanilin	190—200°
Tetranitroanisol	gegen 300°
Schwarzpulver	„ 270°
Diazobenzolnitrat	90°
Knallquecksilber	186°
Bleiazid	325°
Acetylen Silber	130—150°
Pikrinsäure	309°
Tetranitroanilin	231—247°
Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl)	187—196°
Trinitroaminophenol	231—250°
Tetranitrophenol	245—251°

249. Sprengstoffe lagern, transportieren, vernichten.

Eine besondere Art der Konstruktion von Baulichkeiten, in denen Sprengstoffe gelagert oder erzeugt werden sollen, ist in D. R. P. 313 764 beschrieben.

Für die wirtschaftliche Verwendung eines Sprengstoffs von größter Wichtigkeit ist seine Zulassung zum Eisenbahntransport. Sprengstoffe gehören nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung zu den nur bedingungsweise beförderten Gegenständen.

I. In unbeschränkten Mengen werden die handhabungssicheren Sprengkörper befördert:

- a) Ammonsalpetersprengstoffe (Ammonite, Ammonale), die 48 Stunden bei 75° gelagert, keine Stickoxyde abspalten und bei Stoß, Lagerung, Reibung weniger gefährlich sind als Donarit (80% NH_4NO_3 , 12% Trinitrotoluol, 4% Roggenmehl, 4% gelatiniertes Sprengöl).

- b) Organische Nitrokörper unter obigen Bedingungen, nicht gefährlicher als Pikrinsäure.
- c) Schießbaumwolle, ungepreßt mit 25%, gepreßt mit minimal 15% Wassergehalt.
- d) Schwarzpulverähnliche Sprengpulver.
- II. Nur in Mengen bis 200 kg als Stückgut zugelassen, sonst unter Gruppe III.
- a) Organische Nitrokörper, unlöslich in Wasser, 48 Stunden bei 75° gelagert beständig, mit mindestens 25% Wassergehalt; nicht gefährlicher als Tetranitromethylanilin.
- b) Chlorat- und Perchloratsprengkörper, nicht gefährlicher als Cheddite von 79% KClO_3 , 1% Nitronaphthalin, 15% Dinitrotoluol, 5% Ricinusöl.
- III. Nur in Wagenladungen befördert:
- a) Organische Nitrokörper wie unter 1a und 2a, aber nicht gefährlicher als Tetranitromethylanilin, 48 Stunden bei 75° gelagert gewichtsbeständig.
- b) Schießwolle, Kollodiumwolle, ungepreßt mit mindestens 15% Wassergehalt, oder gemahlen mit 30—50% Kali- oder Barytsalpeter gemengt.
- c) Chlorat-Perchloratsprengkörper, nicht gefährlicher als Silesia (85% KClO_3 + 15% Kolophonium).
- d) Schwarzpulver.
- e) Dynamite oder dynamitähnliche Sprengstoffe, nicht gefährlicher als Sprengelatine oder Gurdynamit.

Für jede Sprengstoffgruppe gelten besondere, amtlich vom verantwortlichen Chemiker zu beglaubigende Verpackungsvorschriften, ohne deren genaue Einhaltung keine Beförderung erfolgt. Besonders sorgfältig, in weiches Füllmaterial, Filzauskleidungen usw., sind die außerordentlich schlagempfindlichen Zündhütchen, Sprengkapseln, Detonatoren und fertigen Geschößzylinder zu verpacken.

Zur Vernichtung großer Mengen von Sprengstoffen aller Art, die wegen Eigenzersetzung oder aus anderen Gründen unschädlich gemacht werden müssen, dient die Versenkung in tiefe Gewässer. Dort werden lösliche Bestandteile langsam aufgelöst, unlösliche versickern im Seegrund und gehen ihrer völligen Zerlegung entgegen. Wichtig ist außerdem die rechtzeitige, sachgemäße Vernichtung von Fabrikationsabfällen, Sprengstoffresten, Ausschußmunition usw., deren nutzbringende Verwendung nicht mehr möglich ist. Nach der speziellen Art der zu beseitigenden Sprengstoffe muß sich die billigste und bequemste Art der Vernichtung richten. Löslichen Salpeter enthaltende Pulvergemenge, wie Schwarzpulver, laugt man durch Wasser aus, wodurch der sauerstoffgebende Teil der Sprengmasse entfernt wird.

Dynamitpatronen legt man nach Entfernung des Patronenpapiers mit ihren Enden aneinander und zündet das eine Ende an, wobei die Patronenreihe derart gelegt werden soll, daß der Wind die Flamme vom Sprengstoff wegtreibt, weil bei zu lebhaftem Brande Explosion hervorgerufen werden könnte. Kleinere Mengen Dynamit oder Sprengölsprengstoffe schiebt man offen in brennendes Feuer, keinesfalls darf man jedoch Nitroglycerinsprengstoffe in Wasser bringen, da sich das Öl nicht löst und angereichert Unheil anrichten könnte.

Die Aufarbeitung von Nitroglycerin enthaltenden Sprengstoffen mittels organischer Lösungsmittel im Soxhletapparat zwecks Beseitigung des Nitroglycerins siehe **D. R. P. 337 333**.

Nach einem anderen Verfahren zerlegt man das in den Pulvern enthaltene Nitroglycerin wiederholt mit verdünnter Säure und erhält so als Rückstand unveränderte Nitrocellulose und ein wie üblich aufarbeitbares Salpetersäure-Glyceringemisch. (**D. R. P. 337 332**.)

Schießbaumwolle und rauchschwache Pulver werden am besten in langer dünner Linie ausgestreut und entzündet. Die wegen ihrer Giftigkeit und Explosionsempfindlichkeit berüchtigten Knallquecksilberabfälle zersetzt man — eine nicht ungefährliche Arbeit — durch längeres Kochen mit Salzsäure oder Schwefelnatrium, Sprengkapseln bringt man mittels Zündschnur zur Explosion. (**Bergbau 1908, 12.**)

Zur Wiedergewinnung des Kupfers und Quecksilbers aus Ausschußsprengkapseln behandelt man diese in einer Mischtrommel mit heißem Wasser und Sodalösung. (**D. R. P. 298 860.**)

S. a. die Verarbeitung von Sprengstoffen auf Düngemittel [217].

250. Sprengarbeit, Bohrlöcher, Besatz, Versager.

Bei der technischen Sprengarbeit unterscheidet man Bohrlochminen, Kammerminen und freie Minen.

Am häufigsten wird in Bohrlöchern gesprengt. Das Sprengmittel wird in Patronenform von entsprechendem Durchmesser mit einem hölzernen Ladestock gut ins Bohrloch gedrückt und mit der Zündpatrone versehen. Bei längeren Bohrlöchern mit mehreren Sprengpatronen empfiehlt es sich, um ein langsames unwirksames Abrennen der Ladung zu verhindern, dieselbe in der Mitte zu zünden. Am sichersten detoniert eine elektrisch ausgelöste Knallzündschnur, die zu hinterst im Bohrloch angebracht wird; diese Art der Zündung empfiehlt sich besonders bei Unterwassersprengungen.

Zur besseren Ausnützung der Explosionsgase füllt man den vorderen freien Teil des Bohrlochs mit Sand oder Lehm aus („besetzt“, „verdämmt“), wobei die Zündschnur nicht beschädigt werden darf. Der Besatz erhöht die Brisanz des Sprengstoffs, vermindert aber zugleich die Detonationsgeschwindigkeit desselben. Diese durch Herabsetzung der Detonationsgeschwindigkeit erfolgende Brisanzverkleinerung wird aber weit aufgewogen dadurch, daß der Besatz die gesamte Energiemenge der freigewordenen arbeitsleistenden Explosionsgase im Bohrloch gut zusammenhält. Die Verdämmung steigert also durch vollkommeneren Ausnützung des Sprengvolumens die Zerstörungsarbeit und erhöht durch Konzentration der Arbeitsleistung im Bohrloch den Nutzeffekt.

Zur Abdichtung des gefüllten Bohrloches im Gestein bedient man sich mit Vorteil, jedoch nur bei brisanten Sprengstoffen, wie Dynamit, Roburit, Westfalit, Ammoncarbonit, des losen Sandbesatzes, d. h. man läßt nach Einführung des Sprengpulvers und der Zündschnur losen, trockenen Sand einfließen, bis das Bohrloch bis obenhin voll ist. Der Besatz darf nicht festgedrückt werden, sondern bleibt so liegen wie er sich selbst während des Einfließens geschichtet hat. Versuche haben ergeben, daß dieses elastische Polster durch jene Sprengstoffe nicht herausgeblasen wird, sondern teilweise sogar besser wirkt als der übliche feste Lettenbesatz, und daß der Druck der Pulvergase nach dieser Richtung des trockenen Sandes sich nur langsam fortpflanzend eher das Gestein zertrümmert, als der Sand herausgeschleudert wird. Bei verschiedenen Sprengstoffen von Art des Petroklastits ist der lose Besatz ungeeignet. (v. Hösslin, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1907, 1192.)

Über den Einfluß des Besatzes auf die Wirksamkeit von Sprengstoffen, gemessen durch Bleiblockausbauchung und erprobt mit je 20 g Schwarzpulver FFF, Ammonsalpeterdynamit und Dynamit von je 40%, wobei im ersten Falle loser Ton und fester Sand, im zweiten Fall fester Ton und im dritten Fall fester Sand und fester Ton bei einer Besatzmenge von 200 g die besten Resultate ergaben, siehe W. O. Snelling und Cl. Hall, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 8, 45.

Ein Verfahren zum Sprengen im Gestein mittels in Bohrlöchern eingesetzter, brisanter und Sicherheitssprengstoffe unter Benutzung von Wasser als Besatz, ist dadurch gekennzeichnet, daß der nach außen abgedichtete, aus Wasser oder einer anderen Flüssigkeit bestehende Besatz, der das Bohrloch völlig ausfüllt, unter Druck gehalten wird. Das Wasser drückt so nicht nur den Sprengstoff in undurchlässiger Hülle zu größerer Dichte zusammen, sondern dringt auch in die Hohlräume des zu sprengenden Gesteines, wodurch die Sprengwirkung wesentlich besser nutzbar gemacht wird. (D. R. P. 285 024.)

Bei einer mit Wasser umgebenen Sprengpatrone zum Einbruchschießen in Stein und Kohle ist die äußere mit Wasser gefüllte, dünnwandige Hülle mit einem Draht zum gefahrlosen Herausziehen der Versager versehen und mit einem konischen, elastischen Pfropfen geschlossen, der sich an die Wand des Bohrloches andrückt. (D. R. P. 286 663.)

Über die Herstellung der sog. Wasserbomben, das sind Explosivgeschosse, deren Kammer mit Wasser gefüllt ist, siehe auch Abel, *Polyt. Zentr.-Bl.* 1875, 1361.

Über die Ursache von Versagern bei Sprengschüssen, namentlich unter Wasser, die weniger in der eindringenden Feuchtigkeit, als vor allem in dem wechselnden Querschnitt und der verschiedenen Länge der Platindrähte in den Zündern liegt, wodurch der Widerstand und damit die Temperatur verändert wird, siehe die Angaben von C. Hall und S. P. Howell in der umfassenden Arbeit über Auswahl der Sprengstoffe für Ingenieure und Bergbau in *Bur. of Mines* 48, 1.

Verfahren zum gefahrlosen Herausschaffen von Versagern bzw. eine Vorrichtung zur Kenntlichmachung und Entfernung von nicht zur Entzündung gekommenen Sprengladungen sind z. B. in D. R. P. 262 450 bzw. 268 741 beschrieben.

251. Anwendung der Sprengstoffe.

Für Steinbruchbetrieb können alle Sprengstoffe: Schwarzpulver, gekörntes Nitroglycerinpulver, Nitroglycerindynamit, kaltebeständiger Dynamit, Ammoniak- und Gelatinedynamite angewendet werden. Im Hinblick auf die Tatsache, daß die potentielle Energie der beiden letzteren als 40proz. Material größer ist als jene des ebenfalls 40proz., jedoch eine größere Zerreiß- und Treibkraft besitzenden Nitroglycerindynamits findet, bei welchem Gestein Schwarzpulver oder gekörntes Nitroglycerinpulver Anwendung, während zur Erzeugung von Schotter also wenn man eine zerschmetternde Wirkung erzielen will, mit Nitroglycerindynamiten gesprengt wird. Zu bedenken ist auch, daß Ammoniakdynamite sehr feuchtigkeitsempfindlich sind, während Gelatinedynamite gerade für Untersprengungen benützt werden. Sprengstoffe für den Tunnel- und Metallbergbau dürfen nur wenig Nachschwaden erzeugen, und es empfiehlt sich daher entweder anorganische indifferente oder aber statt der verbrennlichen Stoffe (Holzmehl, Stärke) sauerstoffabgebende Körper zuzusetzen und ebenso imprägnierte Patronenhülsen zu verwenden, wodurch die Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd eingeschränkt wird. Allerdings vergrößern sich dann die Kohlensäuremengen, doch sind diese Zusätze immer noch jenen vorzuziehen, die, wie z. B. Alkali- und Erdalkalicarbonate und -chloride und Campher-gummi, völlig wirkungslos sind. Für Kohlenruben kommen schließlich nur Sicherheitssprengstoffe in Betracht, die eine verhältnismäßig kurze Flamme haben und niedrige Temperaturen erzeugen. (C. Hall und S. P. Howell, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 611.)

Bei Tunnelsprengungen im harten Urgestein, Gneis und Granit, beginnt man auf beiden Seiten mit dem Vortrieb eines niederen Sohlstollens bis zum Durchstich; im Sohlstollen werden

die Rohrleitungen für Druckwasser und -luft und für Ventilation zerlegt. Von hier aus beginnt die Sprengung des Firststollens, der in kurzen Abständen von 50 m mit dem Sohlstollen durch lotrechte Kamine verbunden wird. Sind diese beiden Stollen ausgebrochen, so werden sie ausgeweitet und zuletzt ausgemauert. Die mittlere Bohrlochlänge ist 1,2—1,4 m, ihre Anzahl 11—14 bei jedem Angriff. Als Sprengstoff wird fast ausschließlich Sprenggelatine verwendet; die Sprengstelle darf frühestens 10 Minuten nach der Explosion betreten werden.

Fortschritte beim Bau der Alpentunnels.

	Vortrieb	Tagesleistung Meter	Bauzeit	Länge Meter	Sprengstoff
Mont Cenis 1857—1870	Handbohrung	0,66	13 Jahre	12 200	Schwarzpulver
Gotthard 1873—1880	Stoßbohrmaschine	6,02	6 ³ / ₄ „	14 900	Dynamit
Arlberg 1880—1883	„	8,82	3 „	10 240	„
Simplon 1898—1903	Drehbohrmaschine	10,41	6 ³ / ₄ „	19 770	„
Lötschberg 1906—1913	Perkussionsbohrmaschine	12,71	6 ¹ / ₂ „	14 535	„

Sprengungen in Steinbrüchen bezwecken meist das leichtere Herausschaffen größerer zu Mauerwerk brauchbarer Steine. Die Bohrlöcher sind deshalb tiefer angelegt und mit wenig brisanten Sprengmitteln beladen; ihre Länge beträgt bis zu 5 m, am unteren Ende sind sie mit Hilfe von Spezialbohrern erweitert.

Die Bohrlöcher für Unterwassersprengungen werden entweder mit Hilfe von Bohr Schiffen oder Taucherglocken in einer Tiefe von 1—2,5 m gebohrt, die Sprenggelatineladung wird elektrisch gezündet. Bei Eissprengungen durchbohrt man am vorteilhaftesten die Eisdecke und versenkt die 1—3 kg Sprengstoff enthaltenden Sprengpatronen in Tiefen von 0,3—1 m in das Wasser.

Die Verwendung der Sicherheitsprengstoffe Neudahmenit und Gesteinsdahmenit in der Superphosphatindustrie und die zweckmäßige Anordnung der Patronen in dem zu lockernden, fest gewordenen Düngemittelhaufen bespricht G. A. Bruhn in Chem.-Ztg. 38, 921.

In der Landwirtschaft werden seit Jahrzehnten Sprengstoffe zu Kulturarbeiten verwendet; besonders ausgedehnt wurden in neuerer Zeit Stockrodungen, Auflockerungen steiniger Böden mit Hilfe von Sprengmitteln vorgenommen. Die Sprengrodung von Wurzelstöcken geschieht durch Einbringen einer 300-g-Ladung unter die Baumwurzel und Verdämmen des Lochs. Bodenlockerungen durch Sprengung haben sich als Mittel gegen Bodenmüdigkeit ausgezeichnet bewährt.

Eine genaue Beschreibung des Verfahrens zur Anwendung von Sprengstoffen in der Landwirtschaft von F. H. Gunsolus findet sich in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1912, 5. Verfasser bringt zahlenmäßige Angaben über die Art der zu verwendeten Sprengstoffe, die nötigen Mengen, die Entfernung der zur Aufwerfung des Bodens nötigen Bohrlöcher voneinander und die Preise der einzelnen Verfahren pro Hektar.

Über die Anwendungsmöglichkeiten der Sprengstoffe für Zwecke der Gewinnung von Baustoffen zu Erdarbeiten, beim Roden oder Anlegen von Baumgruben siehe A. Stettbacher, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 203.

Über das Sprengkulturverfahren, also die Bodenlockerung mit Hilfe von Sprengstoffen, findet sich weiter eine Abhandlung von C. Stützer in Zeitschr. f. Sprengstoffe 8, 350. Die Kosten des Einzelschusses stellen sich pro Wurzelstock auf 45—75 Pf. (Goldwährung).

Die Bodenlockerung im Obstbau und die Anlage von Baumgruben mit Hilfe von Sprengstoffen bespricht Konrad in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1914, 233 ff.

Über die Verwendung der Sicherheitsprengstoffe in der Land- und Forstwirtschaft siehe auch E. Fels, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 15, 113 ff. und 16, 15.

Die in der Forstwirtschaft verwendeten Sprengstoffe bestehen hauptsächlich aus salpetersaurem Ammonium, das durch eine kleine Menge von Dynamit oder Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird. Wislicenus empfiehlt, diesem neuen Verfahren zur weitgehenden Lockerung des Bodens und zum Ausroden alter Baumstümpfe usw. große Beachtung zu schenken, da diese Art der Sprengstoffverwendung viel langdauernde und kostspielige Handarbeit erspart. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 413.)

Nitratpulver.

252. Rohstoffe für Schwarzpulver.

Deutschl. Schießpulver $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 87; A.: 9662 dz.

Escales, R., Schwarzpulver und Sprengsalpeter. Leipzig 1914. — Derselbe, Das Schwarzpulver und ähnliche Mischungen. Leipzig 1904.

Die Norm für die Zusammensetzung des schwarzbraunen Schwarzpulvers wurde im Laufe der Zeiten wenig verändert; sie ist bis heute 75% Kalisalpeter, 15% Kohle, 10% Schwefel. Je nach dem Verwendungszweck weichen die einzelnen Staaten von diesen Zahlen ab. Kohle- und Salpetergehalt geben dem Pulver seinen Charakter; seine Brauchbarkeit und Leistungsfähigkeit hängt aber nicht allein vom Mischungsverhältnis, Reinheitsgrad und von der chemischen Struktur seiner drei Komponenten, sondern wesentlich von der mechanischen Bearbeitung, wie Zerkleinerung ferner von der Dichte und gleichmäßigen Beschaffenheit, ab.

Von den natürlich vorkommenden Salpetersorten ist nur der Kalisalpeter KNO_3 verwendbar, da der hygroskopische Chilisalpeter NaNO_3 beim Verbrennen mehr Rückstand hinterläßt. Der Kalisalpeter findet sich als natürliches Produkt nitrogener Bakterien aus verwesenden, stickstoffhaltigen Substanzen in Ostindien, wo er durch Auslaugen, Filtrieren und Raffinieren gewonnen wird („englischer Salpeter“). Dieser würde natürlich den Bedarf bei weitem nicht decken, so daß man den Kalisalpeter künstlich, u. zw. durch doppelte Umsetzung von Chilisalpeter mit Chlorkalium, herstellt; aus heißer Lösung krystallisiert zuerst das Kochsalz, dem der aus der kalten Mutterlauge in säulenförmigen Krystallen anschließende Salpeter folgt (Konversionsverfahren). In neuester Zeit wird auf dem Wege der Salpetersäureherstellung durch Oxydation von Ammoniak (nach Haber) und der elektrischen Verbrennung des Luftstickstoffs (Pauling, Birkeland), durch Einleiten der sauren Stickoxyddämpfe in Kalkmilch Calciumnitrat gebildet, das in andere, hochprozentige Salpetersorten umgesetzt werden kann. Der so dargestellte Salpeter muß zur Vermeidung von Hygroskopizität und zur besseren Entzündlichkeit besonders für Treibmittel möglichst rein sein. Kontrollanalysen dürfen bei Titration mit $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung nicht über 0,5% Kochsalz, wenig Unlösliches und Schwefelsäure ergeben. Der Salpetersäuregehalt wird mit dem Nitrometer bestimmt (1 ccm $\text{NO} = 0,00452 \text{ g KNO}_3$).

Ein guter Pulversalpeter enthält 99,81% KNO_3 , 0,12% H_2O , 0,02% NaCl , 0,02% Unlösliches; gemahlen wird er in Kugelmöhlen, für feinere Pulversorten sibt man ihn durch Haarsiebe.

Die zu Pulvern verarbeitete Holzkohle soll möglichst gleichmäßig, aschenarm, leicht zerreiblich und entzündlich sein. Für Sprengpulver wird meistens 74—80% Fichtenholzkohle verwendet; für feine Sorten wählt man weiche Hölzer, wie Linde, Weide und Erle. Das Holz liegt in 2—4 cm dicken Stangen mindestens ein Jahr lang Wind und Wetter ausgesetzt. Dadurch wittern die Nichtenbestandteile aus, und der Aschengehalt wie die Hygroskopizität der Kohle werden herabgesetzt. Die Verkohlung geschieht durch Erhitzen des so vorbehandelten Holzes in geschlossenen, 1 m langen Eisenzylindern von 50 cm Durchmesser. Bei 250—260° C verliert das Holz seine faserige Struktur, wird leicht zerreiblich, entzündlich und sieht rötlich aus (Rotkohle für Jagdpulver). Mit steigender Temperatur vertieft sich die Farbe der Holzkohle; sie wird dichter, kohlenstoffreicher und schwerer entzündbar:

Verbrennungstemperatur	Spezifisches Gewicht	Entzündungstemperatur
150°	1,06	340—360°
250—260°	1,42	370°
350°	1,50	gegen 400°
440°	1,71	„ 600°
1000°	1,84	„ 800°

Die in Retorten mit Steinkohlenfeuerung erfolgende Holzverkohlung liefert in 9—11 Stunden eine Pulverkohle von 71—72% Kohlenstoffgehalt; die Destillation mit überhitztem Wasserdampf von 350° C gibt in 2 Stunden in der Hauptsache Rotkohle mit 70% C und wenig Schwarzkohle mit 85% C. Violette, der diese Art der Holzverkohlung erstmalig zur Anwendung brachte, wies schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts darauf hin, daß das mit solcher Kohle gefertigte Pulver eine größere Kraft zeigte und daß die Ausbeute an Kohle nach diesem Verfahren bedeutend beträchtlicher war. Er empfahl die Anwendung überhitzten Dampfes weiter zum Brotbacken, zur Darstellung von Holzeisig und zum Brennen des Gipses. (Dingl. Journ. 1849.)

Vor Entnahme der Kohle aus den Zylindern wird sie abgelöscht, um ein Verdichten von Gasen an ihrer Oberfläche und damit die Entzündung an der Luft, zu verhindern. Nach mehrwöchentlichem Lagern wird das Produkt 2—3 Stunden in Rotiertrommeln gemahlen. Merkmale guter Zylinderkohle sind: viele Quer-, keine Längsrisse, stumpfe Ecken, Bruch ohne Splitterung; brennbar mit blauer, nur wenig gelber Flamme, Löslichkeit in Lauge.

Schwefel wird stets in Form des säure-, arsen- und aschefreien raffinierten Stangenschwefels zugesetzt, der besonders rein aus den regenerierten Abfallprodukten der Leblanc-Sodafabriken erhalten wird. Seine Mahlung geschieht, zur Verhinderung von intensiver Reibung, dadurch verursachter elektrischer Funkenbildung und Entzündung des Schwefelstaubes in mit Leder ausgefütterten Eichenholztrommeln, neuerdings auch in Schlag- und Schleudermöhlen.

253. Fabrikation des Schwarzpulvers.

Die Fabrikation des Schwarzpulvers geht folgendermaßen vor sich: Nach dem Zerkleinern der Rohstoffe werden dieselben im gewollten Gewichtsverhältnis im Gesamtgewicht von 100—150 kg pro Mischtrommel angesetzt, an der natürlich alle Eisenteile weggelassen

sind. Die Laufzeit einer Charge beträgt 1—3 Stunden bei 12—14 Umdrehungen pro Minute. Das fertige Gemenge muß sich samtartig anfühlen, gleichmäßige graue Farbe und gleichförmiges Aussehen besitzen. Das Dichten des Pulversatzes, dem eine Befeuchtung mit 5% Wasser vorhergeht, geschieht in Kollergängen mit 50—75 kg Beschickung; die Kollararbeit dauert bei 9—10 Umdrehungen pro Minute je nach der Pulversorte $1\frac{1}{2}$ —4 Stunden und ergibt ein Produkt von hoher Dichte, das sog. Mehlpulver. Als nächste Operation folgt das Pressen des Pulvers in hydraulischen oder Walzenpressen zwischen Bronze- oder Ebonitplatten bei einem Druck von mindestens 25 Atm., einer 30—40 minutlichen Preßdauer bis zur Pulverdichte von 1,5. Die gepreßten, harten Pulverkuchen werden mit dem Holzhammer zerschlagen, zwischen gezahnten Bronzewalzen zerquetscht und auf Schüttelsieben in Grob- und Feinkorn gesondert. Dieses Körnen besorgen Walzenkornmaschinen mit 2—3 übereinander angeordneten Walzenpaaren, die täglich 4000 kg Pulverkuchen mit einer Ausbeute von 40% Geschütz-, 20% Gewehrpulver und 60% Staub brechen. Das Rundieren und Polieren des Pulvers bewirken mit Leder ausgefütterte Rotiertrommeln durch bloßes Aneinanderschleifen der Körner des 150 kg betragenden Inhalts bei einer Dauer von 4—18 Stunden und 16 Umdrehungen pro Minute. Dabei verliert das Poliergut, durch Reibungswärme bis auf 80° erhitzt, Feuchtigkeit und wird dichter; manche Sprengpulver werden unter Zusatz von gepulvertem Graphit glanzpoliert. Seit 1802 gewann das gleichförmigere, ballistisch bestimmungsfähigere komprimierte Pulver hervorragende Bedeutung (prismatisches Pulver, 25 mm hoch, 34 mm breit, Dichte 1,82, Gewicht 44 g).

Das Trocknen und Entstauben der Pulver erfolgt in dampfgeheizten Trockenräumen; in diesen Kammern wird das Produkt auf flachen, mit Leinwand bezogenen Rahmen in 4—6 cm dicker Schicht 5 Stunden bei 35° vorgetrocknet, hierauf unter Verlust seines Wassergehalts bis auf 0,5% 10—12 Stunden bei 60° fertig entwässert. Der dem trockenen Pulver noch anhaftende Staub wird in schnell rotierenden zylindrischen Haarsieben abgeschüttelt. Das Sortieren geschieht in übereinanderliegenden Schüttelsieben von verschiedener Maschengröße.

Die Korngrößen der Pulversorten sind:

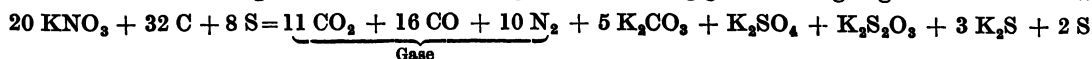
feines Jagdpulver	0,3—0,5 mm
„ Gewehrpulver	0,7—1,6 „
„ Geschützpulver	0,7—1,3 „
grobes „	6—18 „
Sprengpulver	4—16 „

Verpackung und Versand des in besonderen Räumen lagernden Pulvers geschehen in 50 kg fassenden Zwillchsäcken, die zum Schutze gegen Feuchtigkeit in mit Zinkblech ausgeschlagene, doppelwandige Kisten gesetzt sind; Militärpulver wird meist in Metallgefäßen mit abschraubbarem Deckel gelagert. Gut gelagertes und verpacktes Pulver ist unbegrenzt haltbar.

254. Eigenschaften und Sorten des Schwarzpulvers. Ersatzpulver.

Von den Eigenschaften des Schwarzpulvers sind hervorzuheben: seine Farbe ist mattglänzend schiefergrau, größere Körner schimmern grauschwarz metallisch; die Dichte von Gewehrpulver ist 1,5—1,6, von gepreßter Ware 1,7—1,9; die kubische Dichte, d. h. die Gewichtsmenge, die in einem Hohlraum von 1 l Platz findet, ist für Gewehrpulver 0,905—0,925 kg, für grobkörniges 0,960—0,980 kg. Gutes Pulver färbt auf Papier nicht ab und darf nicht stäuben; ein Feuchtigkeitsgehalt von mehr als 1% setzt seine Treibkraft wesentlich herab; die Entzündungsfähigkeit verliert Schwarzpulver erst bei einem Wassergehalt von 15%. Es ist durch Flamme und Funken (Blitzschlag) leicht entzündlich; kleine Mengen verpuffen, größere explodieren unter Knall. Die Verpuffungstemperatur liegt bei 270°; bei langsamem, vorsichtigem Erwärmen läßt sich der ganze Schwefel herausdestillieren, ohne daß sich das Pulver entzündet. Schwarzpulver gehört zu den schlagsichersten Explosivstoffen, es entwickelt pro Kilogramm eine Explosionstemperatur von 2770°, die Verbrennungswärme von 685 Cal., eine nutzbare Gasmenge von 43%, während Rückstand und Rauch 57% des Pulvergewichtes ausmachen. Durchschnittlich nehmen die entwickelten Gase bei einem Explosionsdruck von 6400 Atm. den 250fachen Raum der angewandten Pulvermenge ein.

Für die Umsetzung eines Pulvers kann folgende überschlägige Gleichung angenommen werden:



die jedoch nur eine grobe Annäherung an die wirklichen Verhältnisse darstellt, da die Zusammensetzung der Explosionsprodukte von der Ladedichte abhängt. (Abel, Nobel.)

Von einzelnen Schwarzpulversorten (vgl. auch die Tabelle) sind zu nennen: das durch sorgfältige Auswahl der Kohle und feinste Vermahlung der einzelnen Bestandteile charakterisierte Jagdpulver, das ballistisch etwa die halbe Leistung der rauchschwachen Pulver zeigt. Gegenüber letzteren ist das Jagdpulver viel billiger, nutzt die Gewehrläufe weniger ab und ist weniger empfindlich gegen Temperatur- und Feuchtigkeitsunterschiede. Die Sprengpulver, in ihrer Zusammensetzung je nach dem Verwendungszweck stark verschieden und technisch durch die Höhe ihres Salpetergehaltes gekennzeichnet, erfordern geringere Haltbarkeit. Die langsam, 1 m pro Minute, brennenden Zündpulver für Zündschnurfüllungen werden aus ungekörntem Mehlpulver,

dem zur Verlängerung der Brenndauer 1—6% Schwespat zugesetzt sind, hergestellt. Die zur Füllung der Zeitzündler von Explosivgeschossen dienenden Satzscheibenpulver müssen mit peinlichster Sorgfalt in Auswahl der Materialien und Herstellung fabriziert werden, da geringe, etwa durch Feuchtigkeitsgehalt bedingte Abweichungen in der Brenngeschwindigkeit folgen-schwere Wirkungen zeitigen müssen. Diese Satzscheibenpulver enthalten 59—76% KNO_3 , 4—7% Faulbaumkohle, 17—37% Schwefel bei einer Dichte von 1,845—1,836 und einer Brennzeit von etwa 30 bis 33 Sekunden pro 10 Meter.

Folgende Übersicht gibt die Zusammensetzung einiger Schwarzpulversorten verschiedener Länder:

	Salpeter %	Schwefel %	Kohle %
Militärpulver:			
Deutschland	74	10	16
Frankreich	75	12,5	12,5
Österreich	75,5	10	14,5
China	61,5	15,5	23
Jagdpulver:			
Deutschland	78,3	10	11,5
Frankreich	78	12	10
England	79,7	7,8	12,5
Sprengpulver:			
Deutschland	65	15	20
„	70	14	16
Österreich	62,5	19,4	18,1
Belgien	65	15	20
„	70	14	16
Italien	70	18	12
Frankreich	62	15	20
„	72	13	15
England	75	10	15
Sprengsalpeter	76 NaNO_3	10	14
Petroklastit	69 $\text{NaNO}_3 + 5 \text{KNO}_3 + 10 \text{S} + 15 \text{Pech} + 1\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		
Bobbinit	65 $\text{KNO}_3 + 29 \text{C} + 2 \text{S} + 9 \text{Stärke} + 4 \text{Paraffin}$		

die folgenden Kapitel.

Ersetzt man den Kalisalpeter durch den weniger feuchtigkeitsbeständigen Natronsalpeter, so erhält man unter Veränderung der sprengtechnischen Wirkung die Ersatzpulver. Darunter sind also nicht die große Klasse der später zu besprechenden Ammonsalpeter-, Chlorat- und Perchloratsprengstoffe zu begreifen, sondern die *Natron-Sprengsalpeter*. Durch ihren Gehalt an schwerer verbrennlichem Natronsalpeter verbrennen diese Mischungen langsamer mit absolut geringerer Wirkung, jedoch in weicherem Gestein (Kalibergbau, Salzbergbau) mit größerem Nutzeffekt. Genannt sei der oben genannte in Patronenform gepreßte Petroklastit; andere Mischungen enthalten zur Abschwächung ihrer Brisanz Metallsalze, wie Eisen- und Kupfervitriol.

255. Verschiedene Pulversorten, Kohlenstoffträger, Zusätze, Bestandteileersatz.

Über das Schieß- und Sprengpulver von Neumeyer aus 57 Gewichtsteilen Salpeter, 18,75 Gewichtsteilen Kohle und 6,25 Tl. Schwefel und die Eigenschaften dieses kohlenreichen, schwefelarmen Sprengstoffes gegenüber jenen des gewöhnlichen Schwarzpulvers siehe *Dingl. Journ.* 184, 163; vgl. *Z. Ver. d. Ing.* 1867, Nr. 4.

Das sog. braune Schießpulver besteht nach E. P. 16 814/1884 aus 79 Tl. Salpeter, 3 Tl. Schwefel und 18 Tl. bis zu schokoladebrauner Farbe verkohltem Stroh. Vgl. das ähnliche E. P. 868/1885 und 15 647/1884 oder 1889.

Ein Schieß- und Sprengpulver, das nur unter Druck explodieren soll, besteht nach G. A. Neumeyer, *D. Ind.-Ztg.* 1867, 448 aus einem Gemenge von 72 Tl. Salpeter, 18 Tl. Holzkohle und 10 Tl. Schwefelblumen, das mit 40% Wasser 14 Minuten lang gemischt wird, worauf man die Masse trocknet.

Das von der englischen Bergwerksverwaltung für gefährliche Steinkohlengruben als zulässig bezeichnete Sprengpulver (Bulldog) besteht nach einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1900, 441 aus 85 Tl. Salpeter, 1 Tl. Schwefel und 14 Tl. Kohle.

Der Sprengstoff des A. P. 1 415 889 besteht aus einem Gemisch von Schwarzpulver und elektrisch hergestellten Graphitmehl.

Die explosive Mischung, die den Namen Carbazotin führt, besteht nach einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1875, 582 aus etwa 50—60 Tl. Salpeter, 13—16 Tl. Schwefel, 14—16 Tl. Sägemehl oder Lohe und 9—18 Tl. Ruß.

Nach E. P. 4200/1881 soll ein sehr wirksames Sprengpulver erzeugt werden durch Vermengen von 60 Tl. Salpeter, 15 Tl. Gerberlohe, 5 Tl. schwefelsaurem Natrium, 15 Tl. Schwefel, 5 Tl. Kohle und Harz. Vgl. *Polyt. Zentr.-Bl.* 1868, 553.

Über das Amidogen, ein Sprengpulver aus 73 Tl. Kalisalpeter, 8 Tl. Holzkohle, 8 Tl. Kleie, 10 Tl. Schwefel und 1 Tl. Magnesiumsulfat siehe **D. R. P. 23 933**.

Vgl. **E. P. 10 821/1887**: Ersatz der Holzkohle durch Stärke oder Dextrin.

Über die Herstellung des Schießpulvers für den Privatbedarf in China aus 1 Tl. zerstampfter Holzkohle, 3 Tl. Salpeter und 10 Tl. Schwefel, die in einen eisernen Kessel mit Alkohol aus Mohrenhirse zum heißen Brei verrührt werden, der dann an der Sonne getrocknet wird, siehe das Referat in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 8, 219**.

Verschiedene andere, ähnlich zusammengesetzte Pulversorten, z. B. das Haloxylin, bestehend aus 45 Tl. Salpeter, 9 Tl. Sägespänen, 3—5 Tl. Holzkohle und 1 Tl. Ferricyankalium sind in **D. Ind.-Ztg. 1867, 388 u. 448** beschrieben.

Nach **A. P. 977 545** wird ein Ersatz für Schwarzpulver hergestellt aus 48% Natriumnitrat, 24% Ammoniumnitrat, 4% Calciumcarbonat und je 12% Schwefel und Holzkohle.

Ein Sprengpulver für hartes Gestein besteht nach **Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 489** aus 67,5 Tl. Kalisalpeter, 20 Tl. Schwefel, 12,5 Tl. Sägemehl, während für weiche Gesteine (Gips und Kalk) ein Gemenge von 11 Tl. Sägemehl, 51,5 Tl. Kalisalpeter, 16 Tl. Natronsalpeter, 1,5 Tl. Steinkohlenpulver und 20 Tl. Schwefel verwendet wird.

Vgl. **E. P. 11 808/1884**: Nitratlösung und Sägemehl eingetrocknet körnen, Kautschuk und Harz zusetzen.

Die verschiedenen unter dem Namen Holzpulver, Kollodin, Nitropylin usw. früher viel verwendeten Sprengstoffe enthalten nach **E. Leonhardt, D. Ind.-Ztg. 1876, 78** alle Sägespäne oder gekörntes Holz, die häufig mit Blutlaugensalz und Salpeter behandelt wurden, als wesentlichen Bestandteil (Kohlenstoffträger).

Ein Sprengstoff, der auf das Gestein eine mehr schiebende als zersplitternde Wirkung ausübt, besteht aus 12 Tl. Salpeter, 3 Tl. Schwefel, 1 Tl. Holzkohle und 1 Tl. an der Luft getrocknetem und fein zerkleinertem Pferdedung. (**D. R. P. 231 598**.)

Eine ähnliche Komposition enthält je 15 Tl. Kalisalpeter und Schwefel, je 20 Tl. Tannennrinde und Pferdedung und 30 Tl. Natronsalpeter. (**A. P. 757 693**.)

Über die Wirkungsweise und den Wert dieses Sprengstoffes Präposit, der z. B. auch aus 72% Kalisalpeter, 18% Schwefel, 5% Holzkohlenpulver und 5% Pferdedungmehl zusammengesetzt wurde, sind die Ansichten sehr verschieden. Näheres siehe in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1911, 394**. Vgl. **A. P. 820 854**.

Statt der Holzkohle kann man einem Schwarzpulvergemenge von 9 Tl. Kalisalpeter und 38 Tl. Natronsalpeter mit 14 Tl. Schwefel, 40 Tl. Papierpülpe und ferner als Bindemittel eine Mischung von Glucose und Leim zusetzen, worauf der Sprengstoff gekörnt wird. (**A. P. 795 825**.)

In **D. R. P. 45 106** und **45 719** wird empfohlen, in einem Gemenge von 73 Tl. Kaliumnitrat, 9 Tl. Schwefel und 18 Tl. Pulverkohle die Hälfte der Kohle durch Ammoniumurat oder Harnsäure zu ersetzen, um so ein Pulver zu erhalten, das bei größerer Wirksamkeit weniger Rauch und Rückstand gibt.

Als Ersatz für gewöhnliches Sprengpulver dient nach **D. R. P. 95 793** ein Gemenge von 69% Natronsalpeter, 5% Kalisalpeter, 10% Schwefel, 15% Steinkohlenpech und 1% Kaliumbichromat. Der Sprengstoff (Petroklastit oder Haloklastit) ist gegen Feuchtigkeit sehr widerstandsfähig, entzündet sich erst bei 350° (Sprengsalpeter bei etwa 250°, Sprengpulver bei 240°), verbrennt mit ruhiger Flamme, und seine Gase schlagen sich schnell nieder. Er ist unempfindlicher gegen Schlag als Sprengpulver und Sprengsalpeter, besitzt eine wesentlich höhere Explosionskraft und ist nicht durch Knallquecksilber, sondern durch eine Zündschnur zur Detonation zu bringen. Nach **Zusatz D. R. P. 97 401** kann man statt der oberhalb 30° schmelzenden Kohlenstoffträger auch flüssige, kohlenstoffreiche Körper, besonders trocknende oder nicht trocknende Öle oder auch Harzöle gemeinsam mit Pech zur Anwendung bringen. Diese Körper müssen ebenso wie die auch verwendbaren Kohlenwasserstoffe Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren die Eigenschaft besitzen, als Kitt für die weiteren Sprengstoffbestandteile dienen zu können.

Die Herstellung eines Kohlenstoffträgers für Sprengstoffe beruht darauf, daß man zwei geeignete Kohlenwasserstoffe, z. B. Harz und Pech mit mehr als 25—35° auseinanderliegenden Schmelzpunkten zur Umhüllung eines Oxydationsmittels benützt, wodurch Salpetersprengstoffe mittels gewöhnlicher Zündschnur detonierbar werden und das empfindliche Oxydationsmittel, z. B. Chlorat, in seiner Explosivität herabgesetzt wird. Man schmilzt z. B. 5—10 Tl. Harz und verrührt in diese Schmelze bei 110° 10—25 Tl. feingepulvertes Kaliumchlorat. Das erkaltete Gemenge wird fein gemahlen und mit 10—15 Tl. eines Pechs verschmolzen, dessen Schmelztemperatur zwischen 75—85° liegt, evtl. vermischt man noch 5 Tl. gepulverte Holzkohle in die Pechschmelze. Dieser Kohlenstoffträger wird nun mit 65—70 Tl. Natronsalpeter, evtl. unter Zusatz von 5—10 Tl. Kalisalpeter, evtl. auch mit Schwefel vermischt und man erhält so den Ormit, einen sicheren, ungefährlichen, billigen und zuverlässigen Sprengstoff. (**D. R. P. 110 322**.)

Ein anderer, schlagwettersicherer Sprengstoff, der außer Kohlenoxyd große Mengen inerte Gase entwickelt, besteht aus etwa 85% einer Mischung von 75 Tl. Salpeter, 22,5 Tl. Holzkohle mit 75% Kohlenstoff, 2,5% Schwefel und 15% einer Mischung von 23 Tl. Paraffin-, Mineral- oder einem anderen Wachs (auch Stearinsäure oder Palmöl) und 77 Tl. Reis- oder Maisstärke.

Zur Herstellung von Preßkörpern aus schwarzpulver- und sprengsalpeterähnlichen Gemischen vereinigt man salpetersaure Salze, Cellulose (Holz-, Roggen-, Sandelholzmehl usw.), Braun- oder Steinkohle, Schwefel, chromsaures Kali mit oder ohne Aluminiumpulver mit 35grädiger

Sulfitablauge (Zellpech) als Bindemittel. Man erhält so sehr harte Preßkörper, die gegen Feuchtigkeit beständig und in der Handhabung weniger gefährlich sind, als die brisanten Ammonsalpetersprengstoffe. Die Wirkung der so erhaltenen Sprengkörper ist eine schiebende, und sie entwickeln keine die Arbeiter belästigenden Schwaden. (D. R. P. 296 245.)

Zur Herstellung gekörnter Sicherheitssprengstoffe bringt man ein Gemisch der Sprengstoffmasse mit schmelzbaren oder quellbaren Stoffen als Kohlenstoffträger in trockener, feinverteilter Form mit Wasserdampf in Berührung. Es eignen sich besonders Naphthalin, Harz oder Dextrin. (D. R. P. 298 448.)

256. Wasserlösliche, kohlefreie, chlorathaltige, progressive Nitratpulver.

Die Güte des Schießpulvers hängt ab von der innigen Mischung seiner Bestandteile. Diese Mischbarkeit hat naturgemäß eine praktische Grenze, so daß schon früh (siehe D. R. P. 78 679) Bestrebungen auftauchten, Substanzen zur Herstellung von Schießpulver zu verwenden, die in Wasser löslich sind, um dadurch eine ideale Mischung der Einzelstoffe zu erzielen und nach dem Eindampfen der Lösung ein vollkommen homogenes Produkt zu erhalten. Nach der Vorschrift des genannten Patentes dampft man 77 kg salpetersaures Kali in einer siedenden Lösung von 23 kg naphthalin-2-monosulfosaurem Natron in 150 l Wasser völlig zur Trockne. Besser ist es jedoch, das wasserlöslichere kresolsulfosaure Natrium zu verwenden, das man in der Menge von 35% mit 65% Natronsalpeter in Wasser löst, worauf man zur Trockne dampft und ein Pulver, das sog. Weißpulver, erhält, das gegenüber dem alten Schwarzpulver nur den Nachteil hat, daß es erheblich hygroskopischer ist. Nach F. Raschig, Chem.-Ztg. 1912, 633, ist es demnach für Verwendung in feuchtem Gestein ebensowenig verwendbar, wie das Schwarzpulver und man muß in diesem Falle Sprenggelatine verwenden.

Über die Herstellung von Sprengstoffmischungen durch gemeinschaftliches Verdampfen der in Wasser gelösten Bestandteile (wasserlösliches Schießpulver) siehe auch D. R. P. 257 319. Man löst z. B. 74 Tl. Salpeter oder Chlorate oder Perchlorate und Zucker, Dextrin, Harnstoff und 26 Tl. benzolsulfosaure oder -disulfosaure Salze als brennbare Stoffe in Wasser und bringt die Lösung auf über 100° von innen geheizten Walzen zur Trocknung.

Zur Herstellung direkt detonierbarer Sprengstoffgemische dampft man die Salze nitrierter Naphthalinsulfonsäuren (25%) mit 75% Chilesalpeter zur Trockne und erhält so einen Sprengstoff, der in der Menge von 500 g Schlagwetter- und Kohlenstaubgemische noch nicht entzündet. Diese Wettersicherheit wird durch Ersatz des Natronsalpeters durch Ammonsalpeter noch erhöht, doch bedarf es dann der Kapselzündung. 60 g des Sprengstoffes erzeugen im Böller 270 ccm Aufweitung, während bester Sprengsalpeter nur 170 ccm und gewöhnliches Sprengpulver 245 ccm ergeben. (D. R. P. 267 542.)

Schwarzpulver, die völlig oder zum Teil wasserlöslich sind, aber dennoch zu Kuchen von ausreichender Kohäsion gepreßt werden können, aus denen man ferner graphitiierte Körner von veränderter Größe und Brenndauer herstellen kann, bestehen nach A. P. 1 123 330 aus: 1. 70 Tl. Natriumnitrat, 15 Tl. Natriumpolysulfid, 15 Tl. Natriumkresolsulfonat; 2. 72 Tl. Natriumnitrat, 13 Tl. Calciumpolysulfid, 15 Tl. Knochenkohle, alles fein gepulvert.

Die Sprengkraft normalen Schwarzpulvers kann man dadurch erhöhen, daß man den Schwefel ganz oder zum Teil durch Ammoniumnitrat ersetzt, da aus diesem bei höherer Temperatur eine flüchtige Verbindung von explosivem Stickstoffkalium mit Ammoniak entstehen soll. (D. R. P. 37 631.)

Ein bei etwa 350° heftig explodierendes Sprengmittel erhält man nach H. Violett, Dingl. Journ. 203, 392, durch Verschmelzen von gleichen Teilen salpetersaurem Kali und essigsäurem Natron bei möglichst niedriger Temperatur. Das Sprengmittel, das sich mit anderen essigsäuren Salzen nicht gewinnen läßt, eignet sich auch zur Herstellung von Feuerwerkskörpern.

Nach D. R. P. 300 658 erhält man direkt, also durch Funken explodierende Sprengstoffe durch Mischen von 70% Alkali-(nicht Ammonium-)nitrat mit 30% Trockenrückstand der Sulfit- oder Natronzellstoffablauge. Man kann die vereinigten Lösungen auch durch Ausgießen auf erhitzte Trommeln aufarbeiten.

S. a. den Sprengstoff des E. P. 1868/1885: Ammonnitrat und Erdöl oder deren Rückstände.

Ein Sprengstoff- oder Schießpulvergemenge, bestehend aus Kalisalpeter mit 10—12% Aluminium und Antimon, soll zur Vermeidung von Oxydationen beim Lagern der Sprengstoffe an der Luft mit einem Firnis überzogen werden. (Schweiz. P. 41 274.)

Das früher viel verwendete Pudrolith-Sprengpulver bestand nach Oller, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1872, 297, aus 66 Tl. Kalisalpeter, 2,5 Tl. Kaliumchlorat, 20 Tl. Schwefel, 3,5 Tl. Holzkohle, 2 Tl. Tierkohle und 6 Tl. Sägemehl.

„Asphalin“, ein Sprengstoff, der erst durch ein „Calorigen“, bestehend aus gleichen Teilen Kaliumchlorat und Kohle in Wirksamkeit gesetzt wird, besteht nach D. R. P. 19 839 aus 36,1 Tl. benzoldisulfosaurem Kalium oder Natrium, 28,6 Tl. salpetersaurem Kalium und 9,2 Tl. Glycerin.

Nach E. P. 18 622/09 wird ein Sprengstoff erhalten aus 35% Ammoniumperchlorat, 45% Chilesalpeter, 10% Dinitrobenzol, 8% Sägemehl und 2% Vaseline.

Zur Erhöhung der Durchschlagkraft gewöhnlicher Schießpulver setzt man ihnen 5—20% Kalium- oder Ammoniumperchlorat zu. (E. P. 8358/1908.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen mengt man bekannte Sätze (z. B. 60 Tl. Kaliumnitrat und 20 Tl. Schwefel) nach D. R. P. 148 208 mit Rhodan-Metallverbindungen (20 Tl.). Diese eignen sich (das Kupferammoniakrhodanat besonders) auch zur Herstellung von Knallsätzen, z. B. durch Mischen von 2,1 Tl. Rhodanmetallverbindung mit 4,9 Tl. Kaliumchlorat, oder zur Herstellung von Sicherheitssprengstoffen, z. B. 15 Tl. Kupferammoniakrhodanat im Gemenge mit 85 Tl. Ammoniaksalpeter.

Die Zusammensetzung einer Anzahl salpeterhaltiger Sprengmittel ist schließlich auch in Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 41, 78, 151 angegeben.

Eine besondere Art von Schießpulver wird in der Weise bereitet, daß man in die Patronen Schichten von Pulversorten einlegt, die sich durch die Größe der Salpeterkristalle (von 0,025 bis 0,125 mm) unterscheiden, so daß die Explosion des Pulverblockes bei gleichzeitiger Anwendung von 0,00025 mm großen Schwefel- und Holzkohlenteilchen sich fortschreitend verbreitet. Schließlich erhält das Pulver eine äußere Schicht, bestehend aus 78,2 Tl. Salpeter, 11,4 Tl. Paraffin und 10,4 Tl. Schwefel. (D. R. P. 37 430.)

Zu den ersten Versuchen der Herstellung verschieden heftig explodierender progressiver Pulver dürfte das Verfahren von Gale zu zählen sein. Er mischte Schießpulver im Verhältnis von 2 : 1 oder 3 : 1 oder 4 : 1 mit Glasmehl und erhielt so nicht explosive, sogar unbrennbare Pulver, die zur Wiederherstellung ihrer alten Wirkung durch bloßes Sieben von dem feinen Glasmehl befreit wurden. (Dingl. Journ. 181, 156.) Vgl. ebd. 177, 456.

Progressiv verbrennende rauchschwache Schießpulver erhält man nach D. R. P. 800 726 auch durch Überziehen der Pulver mit aromatischen Nitroverbindungen oder anderen schmelzbaren Körpern, die sich selbst an der Treibwirkung beteiligen. — Vgl. [307].

257. Vorwiegend nitrathaltige nitroaromatische Sprengstoffe.

Über Herstellung eines pikrinsäurehaltigen Schwarzpulvers siehe D. R. P. 1954.

„Heraklin“ erhält man nach A. Dieckerhoff, Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 1168, durch Vermengen von 10 Tl. mit einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure imprägniertem Sägemehl, mit 17 $\frac{1}{2}$ Tl. Kalisalpeter, 17 $\frac{1}{2}$ Tl. Natronsalpeter und 7 $\frac{1}{2}$ Tl. Schwefel; ähnlich zusammengesetzt ist auch der Sprengstoff „Diorexin“. (Dingl. Journ. 224, 532.)

Zur Herstellung eines Sicherheitssprengstoffes neutralisiert man eine erkaltete Lösung von Pikrinsäure in Glycerin mit Ammoniumcarbonat, verrührt sie mit Infusorienerde und mengt das pulverig gewordene Produkt mit 60% Kalisalpeter und 5% Schwefel. (E. P. 23 472/1903.)

Ein rauchschwaches Schießpulver besteht aus 52% Kalisalpeter, 25% Ammoniumpikrat, je 10% Schwefel und Stärke und 3% Holzkohle. (A. P. 868 919.)

Zur Herstellung eines gefahrlosen, gegen Schlag oder Erhitzen unempfindlichen, ruhig abbrechenden Sprengstoffes stellt man nach D. R. P. 97 581 ein erstes Gemenge von 10 Tl. Schwefelstaub mit 12 Tl. 95proz. roher Carbonsäure her und eine zweite Mischung, die man durch Ubergießen von 40 Tl. Kalisalpeter mit 18 Tl. 40grädiger Salpetersäure erhält. Man trägt die erste Mischung langsam in die zweite ein, bis die Reaktion der Salpetersäure auf die Carbonsäure vorbei ist, neutralisiert mit 3 Tl. calcinierter Soda, setzt noch 7 Tl. entharztes und entsäuertes Holzmehl und 10 Tl. Braunstein zu, preßt noch feucht in Patronen und trocknet bei 35°.

Zur Herstellung von Sprengstoffen, die langsam explodieren, mischt man 9—10 Tl. Natronsalpeter mit 0,5 Tl. Nitrocumol oder ähnliche Nitrokörper des Toluols, Phenols, Xylols (auch Nitroglycerin) und 1 Tl. eines geschwefelten Teeröles (Leinöl, Sonnenblumenöl, Harzöl), das man durch Destillation, z. B. von 100 Tl. Harzöl mit 28 Tl. gepulvertem Schwefel, aus einer eisernen Retorte erzeugt. Auch im Gemenge von 10 Tl. Nitroglycerin, 3 Tl. des geschwefelten Harzöles und Kieselgur erhält man einen Gesteinssprengstoff, der gegen Schlag unempfindlich ist und eine schiebende Wirkung ausübt. (D. R. P. 39 171.)

Andere Mischungen bestehen z. B. aus 27,5 Tl. Trinitrotoluol, 68 Tl. Natronsalpeter und 4,5 Tl. Kohle und sind dann mit 0,54 g Knallquecksilber glatt detonierbar. Oder man mischt: a) gleiche Teile Di- oder Trinitrobenzol, deren Chlorsubstitutionsprodukte oder Alkalisalze mit 2% Paraffin gelöst in Benzol. Ferner b) 80 Tl. einer Salpeterart mit 4% Schwefel und 16% Kohle und mischt 5—20% der Mischung a) und 95—80% der Mischung b). (E. P. 10 789/1903 und Belg. P. 175 933.)

Roburit war ursprünglich in der von seinem Erfinder C. Roth angegebenen Zusammensetzung ein Gemenge von Ammonsalpeter und chloriertem Mono- oder Dinitrobenzol oder Nitronaphthalin. Später mischte man dem Ammonsalpeter im Gemenge mit Dinitrobenzol noch Kaliumpermanganat und Ammoniumsulfat zu und ersetzte schließlich den giftigen Dinitrokörper durch das unschädliche Trinitrotoluol, so daß die Roburitmarken seit 1903 in der Zusammensetzung: 15 Tl. Trinitrotoluol, 46 Tl. Chilesalpeter, 35 Tl. Ammoniaksalpeter und 4 Tl. Kaliumpermanganat oder 12 Tl. Trinitrotoluol, 71,5 Tl. Ammonsalpeter, 6 Tl. Mehl, 0,5 Tl. Permanganat und je 5% Kalisalpeter und Kochsalz in den Handel kamen. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 983.)

Schlagwettersichere Sprengstoffe erhält man durch Kombination von Alkalinitraten und den Alkalisalzen der Nitrokresolsulfosäuren oder Mono-, Di- und Trinitrophenol-(Kresol-)sulfosäuren. Man mahlt die Komponenten in einer Holztonne mit Pockholzkugeln und setzt dem Gemenge je nach dem Verwendungszweck noch Ammoniaksalpeter

oder Trinitrotoluol oder ersteren und feste Kohlenwasserstoffe oder Kohlenhydrate zu. Durch Zusatz von 10% nitrokresolsulfosaurem Natrium zu einem Gemisch von 83% Natronsalpeter und 17% Trinitrotoluol, das ein 8–9proz. Gasgemisch bei einer Ladung von 375 g entzündet und bei 10 g Ladung eine Bölleraufweitung von 105 ccm erzeugt, steigt die Sicherheit auf 550 g und 140 ccm Sprengkraft. Letztere läßt sich mit bis zu 50% des Nitrosalzes bis auf 250 ccm steigern, doch darf dann der Gehalt an Trinitrotoluol nicht unter 12% sinken, um die Detonationsfähigkeit nicht zu beeinflussen. Die mit 25% nitrophenolsulfosaurem Salz, 75% Natriumnitrat oder 25% Nitrat und 50% Kaliumperchlorat usw. erzeugten Gemenge brennen an der Luft entzündet ähnlich wie Sprengsalpeter langsam ab, entwickeln jedoch unter Zementbesatz eine sehr hohe Sprengkraft, die das 4- bis fast 7fache jener des Sprengsalpeters beträgt. Bei Verwendung krystallwasserhaltiger Nitrosalze, die man stets erhält, wenn man sie z. B. aus 1 Tl. Phenolsulfosäure in 1 Tl. Wasser und 500 Tl. Natriumnitrat herstellt (Kalisalze krystallisieren mit 1 Mol., Natriumsalze mit 2 Mol. und Calciumsalze mit 3 Mol. aq.), sinkt die Sprengkraft um etwa 25%. Sprengkraft und Sicherheit lassen sich erhöhen, wenn man statt der Natron- oder Kalisalze nitrophenolsulfosaures Ammon und Ammonnitrat statt des Natriumnitrates verwendet, doch sinkt mit steigendem Gehalt an Ammon die Entzündungsfähigkeit, so daß man bei mehr als 10% Ammongehalt der Kapselinitialzündung bedarf. Am besten dampft man die aus Phenolsulfosäure und Natriumnitrat, wie oben erwähnt, in glatter Reaktion erhaltbare Lösung des nitrophenolsulfosauren Salzes mit 4,5 bzw. 6 Mol. Nitrat zur Trockne, läßt auskrystallisieren und schleudert ab. Nach dem letzten Zusatzpatent werden besonders günstige Mischungen, die schon mit Zündschnur allein detonieren, erhalten aus 68,75, 75,80, 78% Ammonsalpeter mit bzw. 32,25, 25,20, 22% mono-di- oder trinitrophenol- oder -kresolsulfosauren Salzen. (D. R. P. 260 311, 260 312 und 260 313.)

Zur Herstellung direkt detonierender Sprengstoffgemische vermischt man nach D. R. P. 267 542 ein Salz der Nitronaphthalinsulfosäure mit 75% Chilesalpeter oder dampft 1 Mol. Sulfosäure mit 7 Mol. Salpeter in wässriger Lösung zur Trockne. Die Wettersicherheit dieses Sprengstoffgemenges steigt bei Ersatz des Natronsalpeters durch Ammonsalpeter, doch ist der Sprengstoff dann nur mit der Sprengkapsel detonierbar.

Ein Sprengstoff von guten Eigenschaften besteht nach Dautriche, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1912, 120, aus 58% Natriumnitrat, 15% Ammoniumnitrat und 27% Trinitronaphthalin und kommt in paraffinierten Paketen zu 25 kg verpackt in den Handel.

258. Vorwiegend nitrathaltige nitroaliphatische Sprengstoffe.

Ein kräftiger Explosivstoff wird nach D. R. P. 6064 hergestellt aus einer zerkleinerten, mit 1–3% Nitroglycerin versetzten Schmelze von 19 Tl. Schwefel, 3 Tl. Harz und 2 Tl. Asphalt, der man bei niedriger Temperatur 70 Tl. Salpeter und 10 Tl. Anthrazit hinzugefügt.

Schwarzpulver erhält nach D. R. P. 47 178 die Fähigkeit, 10% Nitroglycerin aufzunehmen, wenn man seine Bestandteile mit Stärkekleister mischt und die Masse trocknet.

Über Herstellung eines Sprengstoffes aus 20 Tl. Nitroglycerin, 5 Tl. Holzkohle und 75 Tl. eines sulfathaltigen Ammonnitratkuchens, den man erhält, wenn man die vereinigten Lösungen von 66 Tl. Ammonsulfat und 85 Tl. Natriumnitrat eindampft und unter öfterer Entfernung des gebildeten Natriumsulfates auf 175° erhitzt, siehe A. P. 200 272.

Das sog. Atlas - Jagdpulver bestand aus 64 Tl. Natronsalpeter, 16 Tl. Schwefel, 15 Tl. Kohle und 5 Tl. Nitroglycerin. Minut enthält 35 Tl. Kaliumnitrat, 25 Tl. Nitroglycerin, 39,5 Tl. Roggenmehl, 0,5 Tl. Soda. Kohlencarbonit und Wittenberger Wetterdynamit enthalten 25 Tl. Nitroglycerin, 34 Tl. Kalisalpeter, 37 Tl. Mehl, dazu 2,5 Tl. Wasser, 1 Tl. Barytsalpeter und 0,5 Tl. Natriumcarbonat, während in dem Sprengstoffe Kohlencarbonit I und II die letzten beiden durch 5 Tl. Kaliumbichromat ersetzt sind. (Ephraim, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 1073.)

Eine andere wettersichere Carbonitmarke enthielt 25–27 Tl. Nitroglycerin, 30–36 Tl. Kali- und Barytsalpeter, 34–37 Tl. Holzmehl und 4–5 Tl. Feuchtigkeit. (Glückauf 1901, 45.)

Ein billiges, kräftiges und fast rauchloses Schießpulver erhält man nach D. R. P. 48 933 aus 60 Tl. Kalisalpeter, 15 Tl. humussaurem Ammoniak und 25 Tl. Nitrocellulose, die in Essigäther gelatiniert ist. Das humussaure Ammoniak gewinnt man durch Auskochen von Torf mit heißem Wasser und folgende Laugung mit Sodalösung, worauf die vereinigten Flüssigkeiten nach der Filtration mittels Säure neutralisiert werden. Der feinverteilte braune Niederschlag wird dann gewaschen, filtriert, getrocknet und der Kollodiumwolle zugemischt. Vgl. Bd. II [104].

Ein Jagd- und Scheibenpulver erhält man ferner aus 1 Tl. Nitroharz und mindestens 11 Tl. Schießbaumwoll-Salpetermischung, die man für Sprengzwecke im Verhältnis von 5 : 6 (Pyroxilin: Salpeter) festsetzt. Zur Nitrierung des Harzes übergießt man die Körner harter Harze mit der 1½fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,42–1,46 und erwärmt die Mischung im Wasserbade, bis unter Schäumen der feinverteilte Nitrokörper ausfällt. Weiche und flüssige Harze werden durch allmählichen Zusatz etwas verdünnterer Salpetersäure gewonnen [320]. Die ausgewaschenen und gekörnten Produkte werden schließlich in fertiger Pulverform mit Paraffin oder Kollodium geglättet. (D. R. P. 38 363.)

Ein nahezu rauchloses Pulver, das für alle Zwecke verwendbar ist, erhält man nach A. P. 1 012 368 aus einem Gemisch von 52,5% Salpeter, 10,5% Holzkohle, 12,5% Nitrocellulose, je

6,25% Nitrostärke, nitrierter Holzfaser und Nitrozucker, 7% Schwefel, 4% Mirbandl und 1% Asphalt.

Ein besonders wirksamer Lithofracteur besteht nach einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1897, 486 aus 65 Tl. Natronsalpeter, 13 Tl. Schwefel und 22 Tl. Nitrocellulose.

259. Ammonsalpeter- und Sicherheitssprengstoffe, Salpeterguß.

Zu den zivilen Sprengstoffen gehören die gewöhnlichen und wettersicheren Ammonsalpetersprengkörper (Ammonite), die schlagwettersicheren Carbonite und Wetterdynamite, die Chloratsprengstoffe und Oxyliquit (Sprengluft).

Die an einen Sicherheitssprengstoff zu stellenden Anforderungen sind: Ungefährlichkeit des Transports und der Handhabung, große Unempfindlichkeit gegen Schlag und Stoß, geringe Entzündbarkeit durch Funken und möglichst geringe Feuchtigkeitsempfindlichkeit. In der Hauptsache sind die Sicherheitssprengstoffe trockene, sandige Gemenge von 70–95% Ammonnitrat mit Nitronaphthalinen (Favier) oder mit Di- und Trinitrotoluol (Roburit, Aldorfit), deren Verbrennungsgeschwindigkeit durch kleine Beigaben von Sauerstoffträgern, wie Superoxyden, Permanganaten, Chromaten, Chloraten und Perchloraten geregelt werden kann.

Die Herstellung der Ammonsalpetersprengstoffe ist vorwiegend eine mechanische Mengung der einzelnen Pulverkomponenten. Der mit Hilfe elektrischer Energie nach den verschiedenen Verfahren von Pauling, Birkeland, Frank-Caro, Haber gebundene Luftstickstoff bzw. das gewonnene Ammoniak wird mittels Katalysatoren durch Oxydation in Ammonnitrat übergeführt. Da letzteres stark hygroskopisch ist, wird das Salz vor seiner Verwendung wenigstens 24 Stunden bei 50–70° getrocknet und noch warm direkt der Mahlung in eigens konstruierten Mühlen mit hoher Tourenzahl unterworfen. Das frisch gemahlene Salpetermehl geht weiter in den Mischraum, wo es bei 95–105° auf flachen, mit Dampf geheizten Trockenpfannen unter automatischem Umschaukeln mit den anderen Pulverbestandteilen gemengt wird. Das von der Mischmaschine abgehende bräunliche Produkt wird von zusammengebackenen Teilen abgesiebt und durch Abfüllmaschinen in Papierhülsen patroniert. Diese Hülsen sind zum Schutze gegen Feuchtigkeit durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin mit Zusätzen von Ceresin und Harzen luft- und feuchtigkeitsdicht gemacht. Die im Durchmesser von 22–45 mm hergestellten Patronen werden in 2–2,5 kg-Schachteln verpackt.

Um Ammonsalpetersprengstoffe, wie Dahmenit (Ammonsalpeter, Kohlenwasserstoff, Bichromat), Roburit (Ammonsalpeter, Nitrokohlenwasserstoff, Permanganat), Westfalit (Ammonsalpeter, Harz, Kalisalpeter), wettersicherer und sprengkräftiger zu machen, unterwirft man die Sprengstoffe hydraulischer Pressung, zerkleinert die gedichteten Formlinge, körnt und poliert sie. Die Wettersicherheit steigt z. B. beim Dahmenit um etwa 55%. (*D. R. P.* 119 466.) Vgl. [302].

Unter den zahllosen Mischungen hat sich bisher als Kohlenstoffträger das Trinitrotoluol bestens bewährt. Einige bekanntere Ammonite (vgl. Tabelle [303]) sind das Dynamon aus 91% Ammonnitrat und 9% Holzkohle; der Aldorfit aus 81% Ammonnitrat, 17% Trinitrotoluol und 2% Roggenmehl; der Roburit aus 82,5% Ammonnitrat, 17,5% Dinitrobenzol; Favier aus 80,9% Ammonnitrat, 11,7% Dinitrobenzol und 7,4% Salmiak. Die Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver, Dahmenit A, Roburit I und Westfalit sind Gemenge von 87–93% Ammonsalpeter mit den Restzusätzen auf 100 an Öl, Naphthalin, Dinitrobenzol, Permanganat, Bichromat, Harz, Kalisalpeter oder Ammonsulfat. (*Ephraim, Zeitschr. f. angew. Chem.* 1898, 1074.) Eine Mischung von Ammonnitrat mit Trinitrotoluol und 4–5% gelatiniertem Nitroglycerin ist der sprengkräftige Donarit, der infolge höherer Dichte und Zusammendrückbarkeit gegenüber den übrigen Ammonsalpetersprengstoffen gesteigerte Sprengkraft besitzt.

Eine weitere Neuerung brachte die Mischung von Ammonsalpeter mit 10–30% gepulvertem Aluminiummetall. Diese sog. Ammonale zeigen eine wesentliche Erhöhung der Brisanz; nachteilig wirkt allerdings die geringe Lagerbeständigkeit des Aluminiums und die Verdichtung dieser Geschößfüllungen während der Flugzeit. Die hohe Brisanz der Ammonale ist nicht Folge schnellster Detonation, sondern thermischer Natur, bedingt durch die hohe Verbrennungswärme des Aluminiums.

Schließlich gelang es in neuester Zeit den Hauptübelstand des Ammonsalpeters, seine Feuchtigkeitsempfindlichkeit dadurch zu beseitigen, daß man den Schmelzpunkt des Nitrates durch Zusätze heruntersetzte und so schmelzbare und in dichte Form gießbare Sprengstoffe herzustellen vermochte.

Um Ammonsalpeter gießbar zu machen und so dichte Treibmittel mit hohem Ammonsalpetergehalt zu gewinnen, setzt man den Schmelzpunkt des Salzes durch Zusatz von Dicyandiamid allein oder nach dem Zusatzpatent zusammen mit Wasser herab. Während Ammonsalpeter bei 152° und Dicyandiamid bei 205° schmilzt, besitzt die Mischung von 85 Tl. des ersteren und 15 Tl. des letzteren den Schmelzpunkt von 115°, und 66 Tl. Ammonsalpeter, 10 Tl. Natronsalpeter, 20 Tl. Nitrotoluol und 4 Tl. Wasser schmelzen sogar bei nur 80°. (*D. R. P.* 305 567–568.)

Zur Herstellung gießbarer Sprengstoffe erhitzt man ein nicht molekulares Gemenge zweier Metallnitrates oder eines Metallnitrates mit Harnstoff, z. B. 90 Tl. Ammonsalpeter und 10 Tl. Natronsalpeter oder 5 Tl. des letzteren und 5 Tl. Kochsalz oder 37,5 Tl. Ammonsalpeter, 6,25 Tl. Harnstoff und 6,25 Tl. Kochsalz bis zu einer Temperatur, die weit unter dem Schmelzpunkt des einen oder anderen Bestandteiles liegt, und gießt die Masse allein oder unter Zusatz von ihre Spreng-

kraft erhöhenden Stoffe (Nitrokörpern) in Formen. (D. R. P. 307 040.) Nach dem Zusatzpatent erhält man auch lediglich mit Harnstoff allein als organischem Produkt z. B. aus 90% Ammonsalpeter und 10% Harnstoff oder 80 Ammonsalpeter, 10 Chilesalpeter u. 10 Harnstoff gießbare Sprengstoffe. (D. R. P. 326 184.)

Um Mischungen aus Ammonsalpeter und einem Kohlenstoffträger gießbar zu machen, mischt man ein äußerlich völlig trocken erscheinendes Pulver aus 15 Tl. hochporöser Holzkohle und 25% Wasser mit 85 Tl. Ammonsalpeter und erhitzt die Masse im Dampfbade vorsichtig auf etwa 100°, bis sie schmilzt und sich leicht in jede Form gießen läßt. (D. R. P. 309 288.)

Auch durch Verschmelzen der Ammonsalze mit Kochsalz kann man sie in gießbare Form überführen und dann allein als Heizmittel für technische Bäder oder mit Zusätzen für Sprengstoffzwecke verwenden. (D. R. P. 303 880.)

Als Sprengstoff, Schießpulver oder Geschoßfüllung eignet sich nach D. R. P. 305 059 eine wie üblich bereitete gießbare Ammoniumverbindung, z. B. Ammonsalpeter, der man zur Herabsetzung der Hygroskopizität und zur Erhöhung der Sprengwirkung Salze wie Calciumchlorid, Kochsalz oder Natronsalpeter zusetzt. Zweckmäßig erhält der Sprengstoff einen weiteren Zusatz von Perchlorat und Kohlenstaub oder statt des letzteren eines Nitrokörpers. — Vgl. [275].

260. Ammonsalpetersprengstoffe, Kohlenstoffträger und -zusätze.

Nach D. R. P. 75 270 werden Sprengstoffe hergestellt durch Vermahlen von 90 Tl. Ammonsalpeter mit einer Lösung von 6,5 Tl. Harz in 3,5 Tl. Alkohol oder Benzin. Besonders vorteilhaft ist es, als Lösungsmittel für das Harz Gemenge von Salpetersäure-Alkylestern zu verwenden und diese zusammen mit 90% Alkohol oder Benzin zur Anwendung zu bringen. Die Salpetersäureester sollen schwach nitrierend auf die organische Substanz wirken und so die Brisanz der Sprengstoffe erhöhen, ohne ihre Schlagwettergefährlichkeit zu steigern.

Bei der Bereitung der Sprengstoffe aus Salpeter und Harz empfiehlt es sich, das gepulverte Ammonnitrat nicht wie es bis dahin geschah mit Harzlösungen zu mischen, sondern sein Gemenge mit Harzpulver herzustellen und dieses bis zum beginnenden Schmelzen des Harzes zu erhitzen. Die den Salpeter nicht völlig umhüllenden Harzteilechen bewirken, ohne die schnelle und wirksame Verbrennung des zum Teil bloßliegenden Salpeters zu verhindern, eine erhöhte Sprengwirkung, wie sie sonst nur bei Nitrosprengstoffen beobachtet wurde, und verhindern, da die Masse zusammengefrittet erscheint, die Trennung der beiden Bestandteile. (D. R. P. 82 542.)

Ein Sicherheitssprengstoff wird dadurch erhalten, daß man zu einer Mischung von 100 Tl. Ammoniumnitrat und 5,5 Tl. Harz, das man gemäß dem D. R. P. 82 542 vorher bis zum Sintern erhitzt, 4,5 Tl. Kaliumnitrat zusetzt. Höhere Zusätze an Kalisalpeter setzen die Wettersicherheit wieder herab, während die genannte Menge die Brisanz des Ammonsalpetersprengstoffes nicht vermindert. (D. R. P. 112 067.) Nach dem Zusatzpatent D. R. P. 123 614 kann ein geringer Teil des Ammoniumnitrates durch Natrium- oder Bariumnitrat ersetzt sein. — Vgl. [302].

Man kann auch 92,5 bzw. 95 Tl. Ammoniakalpeter mit 5 Tl. harzsaurem Natrium oder harzsaurem Tonerde, im ersteren Falle zugleich mit 2 Tl. Holzkohle vermischen. (D. R. P. 174 879.)

Sicherheitssprengpulver werden nach D. R. P. 86 568 hergestellt durch inniges Vermengen von 1 Tl. Rüb- oder Leinöl mit 20 Tl. Ammoniakalpeter. Dem Pulver kann man nach Bedarf Schwefel zusetzen, und zwar bis zu etwa ein Zwanzigstel seines Gewichtes. Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 273.

Nach anderen Verfahren werden Gemenge von Ammonsalpeter mit 1% Dinitrobenzol und 6–14% Fenchelöl unter evtl. Zusatz von 6% Holzmehl und weiter von 5% Kupferoxalat, bzw. Gemenge von 80–90% Ammonsalpeter mit wechselnden Gemengen von Senföl, Olivenöl, Birken-teröl und anderen ätherischen Ölen, die in fetten Ölen oder in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gelöst sind, als Sicherheitssprengstoffmischungen verwandt. (F. P. 366 729 und E. P. 20 309/1906.)

Auch Gemenge z. B. von Ammonsalpeter und wechselnden Mengen von Dinitrobenzol, Curcuma, Holzmehl, Naphthalin oder Kolophonium sollen zur Erhöhung der Wirkung einen Zusatz von 4–8% Kupferoxalat erhalten. (E. P. 75 780/1905.)

Vgl. A. P. 988 244: Schlagwettersicherer Sprengstoff aus 87% Ammoniumnitrat, 6% Curcumakohlenpulver, 4% Trinitrotoluol und 3% Kochsalz. Die Zusammensetzung schwankt nach dem Verwendungszweck. Bis zu 30% der Curcumakohle kann man durch Mais- oder Roggenmehlkohle ersetzen. Vgl. A. P. 907 007.

Nach D. R. P. 94 408 setzt man zur Herstellung von Sprengstoffen 100 Tl. Ammoniumnitrat, 10 Tl. Seife zu.

Ein Sicherheitssprengstoff wird nach D. R. P. 89 871 hergestellt aus 92 Tl. salpetersaurem Ammoniak, 5,5 Tl. Phenanthren und 2,5 Tl. Kaliumbichromat.

Ebenso kann man auch nach D. R. P. 99 450 statt des Phenanthrens 7 Tl. Anthracen mit 90 Tl. Ammonsalpeter und 3 Tl. Mangansuperoxyd vermengen, um zu einem sehr verwendbaren Sicherheitssprengstoff zu gelangen.

Zur Herstellung von Sprengstoffen kombiniert man Anthracenöl mit Ammoniumnitrat oder perchlorat oder Trinitrotoluol. (E. P. 20 889/1906.)

Nach A. P. 1 011 238 wird ein nach Art des Dynamits detonierbarer Sprengstoff hergestellt aus je 30 Tl. Ammonium- und Natriumnitrat, 20 Tl. Kaliumchlorat und 10 Tl. Holzmehl, dem man durch Zusatz von Mirbanöl die Wasserempfindlichkeit genommen hat. Der Sprengstoff

Elektronit besteht aus 71–75 Tl. Ammonsalpeter, 18–20 Tl. Barytsalpeter und 7–10 Tl. Holzmehl.

Die wettersicheren Sprengstoffe Ammonit, Amvis und Roburit III bestehen aus rund 90 Tl. Ammonsalpeter, 11–13 bzw. 4–6 bzw. 9–13 Tl. Dinitronaphthalin bzw. Dinitrobenzol im Gemenge mit Chlornaphthalin und 4–6 Tl. Holzmehl.

Über Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitratgemisches für Sprengstoffe aus äquivalenten Mengen der Salze, die man gemeinsam krystallisieren läßt, siehe D. R. P. 127 187.

Weitere salpeterhaltige Sprengstoffe brachten E. P. 788/1888, A. P. 374 740 und 374 921.

Zur Abkürzung der mechanischen Arbeiten bei der Ammonpulverherstellung verwendet man die Holzkohle in vorher bei 110–120° gedämpfte m Zustände und mischt dann im Kollergang ohne Zwischennässen in einem einzigen Vorgang. (D. R. P. 303 370.)

Ein rauchschwaches Geschützpulver besteht z. B. aus 85 Tl. eines in Wasser lösbaren Sauerstoffträgers wie Ammoniumsalpeter und 50 Tl. feinst gemahlener Erlenholzkohle, die man zusammen im Wasser zu einem innigen Gemenge vermischt. Die Masse dampft man möglichst schnell auf Walzen zur Trockne ein und formt das Pulver durch Pressen. (D. R. P. 303 280.)

Zur Herabsetzung des Preßdruckes bei der Herstellung von Ammonsalpeterreibladungen und zur Vermeidung der Rauchtentwicklung beim Schuß setzt man dem Salz eine im Verhältnis 2 : 1 hergestellte Holzkohle - Rußmischung und weiter Zellpechlaug zur Verminderung der Wasseranziehung zu. Zu letzterem Zwecke werden die gepreßten Pulverkörper weiter noch in aus Nitroglycerin, Nitrocellulose und einer eutektischen Lösung von Tri- und Dinitrotoluol hergestellte Pulverschachteln eingefüllt. Durch den Rußzusatz wird die Selbstentzündung der Masse verhütet und zugleich das Trocknen der Preßkörper bei 35° ermöglicht, ohne daß Rißbildung auftritt. (D. R. P. 303 979.)

261. Ammonsalpeter-Nitrokörpersprengstoffe.

Ein besonders wirksamer Sprengstoff soll nach E. P. 6664/1886 durch Mischen von 218 Tl. Dinitronaphthalin mit 720 Tl. salpetersaurem Ammon entstehen. Vgl. E. P. 2266/1879.

Zur Herstellung von Sprengstoffen soll sich nach D. R. P. 76 510 ein Gemenge von Ammoniumnitrat (oder anderen Salpeterarten) mit salpetersauren Salzen der Amino- und Nitroaminverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols und Naphthalins eignen.

Bellit, ein Gemisch von 4 Tl. Ammoniumnitrat und 3 Tl. Dinitrobenzol, läßt sich durch Knallquecksilber zur Explosion bringen und stellt einen Sprengstoff von sehr hoher Brisanz dar. Es enthalten ferner: Densit II: 62,5 Tl. Ammoniumnitrat, 30 Tl. Kaliumnitrat, 7,5 Tl. Trinitrotoluol; Densit III: 72 Tl. Ammoniumnitrat, 22 Tl. Natriumnitrat, 4 Tl. Trinitrotoluol; Favier II: 77,6 Tl. Ammoniumnitrat, 20 Tl. Salmiak, 2,4 Tl. Dinitronaphthalin; Fractorit: 75 Tl. Ammoniumnitrat, 20 Tl. Salmiak, 2,8 Tl. Dinitronaphthalin, 2,2 Tl. Ammoniumoxalat. Diese Sicherheitssprengstoffe sind in Belgien zum Gebrauch in Kohlengruben zugelassen. — Vgl. [302].

Nach Ö. P. Anm. 2840/12 wird ein Ammoniumsalpetersprengstoff erhalten aus 80–85% Ammoniumsalpeter, 10–12% Trinitrotoluol, 4% Nitroglycerin, 0,1% Kollodiumwolle und dem Rest auf 100 an Kohlenstoffträgern.

Zur Erhöhung der Schlagwettersicherheit auf 8,33, wenn man jene der Grundmischung von 73 Tl. Ammonsalpeter, 10 Tl. Safran und 7 Tl. Trinitrotoluol gleich 1 setzt, fügt man 90 Tl. dieser Mischung ein Gemenge 3,92 Tl. Salmiak und 6,08 Tl. Kaliumoxalat bzw. 3,3 Tl. Salmiak, 2,5 Tl. Kaliumoxalat und 4,1 Tl. Barytsalpeter zu, so daß sich in der Verbrennungswärme Alkalichlorid bildet und Ammoniak und Kohlensäure frei werden, die die Explosionswärme herabsetzen. (F. P. 357 628.)

Ein Sprengstoff, der im Gegensatz zu den üblichen Ammonnitratsprengstoffen auch ohne Nitroglycerinzusatz nicht erhärtet, besteht nach F. P. 525 971 aus 75% Nitrat, 15% Trinitrotoluol und 10% Perchlorat.

Einen gegen schlagende Wetter und Kohlenstaub sicheren Sprengstoff erhält man durch Verkleisterung von 8 Tl. Trinitrotoluol und 86 Tl. Ammoniaksalpeter mit 6 Tl. Getreidemehl, dem man 7 Tl. Wasser hinzugefügt hat. Durch den Mehlkleister werden die Komponenten des Sprengstoffes in feinsten Verteilung sehr dicht verbunden. (D. R. P. 129 481.)

Ein Sprengstoff aus der Klasse der „Grisoutine“ besteht nach Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1912, 97 aus 90% Ammonsalpeter, 5% Kalisalpeter und 5% Trinitronaphthalin.

Nach D. R. P. 31 411 setzt man einem Schießpulver, das aus 100 Tl. salpetersaurem Ammoniak, 5,75 Tl. Paraffin oder 7,12 Tl. Harz besteht, 9,2 Tl. bis 18,93 Tl. Nitronaphthalin zu. Allerdings müssen diese Sprengstoffe, da sie durch Zündhütchen nicht zur Explosion zu bringen sind, eine Einlage von etwa 20% Dynamit oder Schießbaumwolle erhalten.

Ein rauchschwaches Schießpulver besteht aus Ammonsalpeter, Curcumakohle und Trinitrophenol oder -toluol. (A. P. 868 919 und E. P. 7838/1907.)

A matol, bestehend aus 8 Tl. Ammonnitrat und 2 Tl. Trinitrotoluol, ist um 5% wirksamer, weniger brisant und schwerer detonierbar als Pikrinsäure und diente daher in den Ententeländern als wesentlich billigerer Ersatz des Trinitrophenols während des Krieges. (Zentr.-Bl. 1919, IV, 514.)

Nach D. R. P. 159 419 wird ein besonders wirksamer Sprengstoff aus einem Gemenge von 80% Ammonsalpeter, 11% Anilinnitrat und 9% Trinitrophenol erhalten; letzteres dient zur

Erhöhung der Wettersicherheit, das Anilinnitrat als Erreger, das Ammonnitrat als Kraftüberträger. — Vgl. A. P. 768 512.

Auch die aus Dinitrophenolen bzw. Dinitrokresolen mit Ammoniak oder organischen Basen gebildeten salzartigen Verbindungen eignen sich, z. B. 12,5% Dinitrophenolanilin, im Gemenge mit 87,5% Ammoniumnitrat als Sprengstoffe. (D. R. P. 72 945.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen vermischt man bei etwa 80° 87,5 kg trockenes Ammoniumnitratpulver mit einem zusammengeschmolzenen Gemenge von 8,3 kg Dinitrophenol und 4,2 kg Anilin und läßt nach kurzer Zeit unter Kühlung erstarren. Im Original finden sich zahlreiche Beispiele zur Herstellung ähnlicher Mischungen mit Abkömmlingen des Dinitrophenols. (D. R. P. 73 205.)

Handhabungs- und wettersichere Sprengstoffe erhält man durch Zusatz von etwa 5 Tl. Anilin, Toluidin, Xylidin oder auch von festen Basen wie Diphenylamin oder Naphthylamin, die in Nitrotoluol oder Xylol gelöst werden, zu 54 Tl. Ammoniaksalpeter und 25 Tl. Chlorat mit oder ohne Beimengung anderer Bestandteile, wie Kollodiumwolle, Dinitronaphthalin usw. (Belg. P. 189 236.)

Schlagwettersichere Sprengstoffe werden nach D. R. P. 260 311 und 260 312 gewonnen durch Zusatz von Nitrokresolsulfosäuren oder ihren Alkalisalzen zu gewöhnlichen Nitratsprengstoffen. Nach D. R. P. 260 313 bewährt sich auch ein Gemenge z. B. von 68% Ammoniaksalpeter und 32% Mononitrophenol- oder Mononitrokresolnatrium oder -kalium.

Besonders gut verwertbare Sicherheitssprengstoffe setzen sich zusammen aus 68 (75) (75) (78)% Ammonsalpeter und 32% Mononitrophenolnatrium bzw. 25% mononitrophenolsulfosaurem Salz bzw. 25 (20) (22)% Dinitrophenolsalz. Auch Salze nitrierter Naphthalinsulfosäuren haben sich gut bewährt. (W. Kummer, Montan. Rundsch. 11, 2.)

Oder man mischt Ammoniaksalpeter mit den Metallsalzen der Mono-, Bi- und Trinitrophenole oder -kresole und erhält auch so lagerbeständige Sprengstoffe, die auch nach dem Komprimieren ihre Detonationsfähigkeit behalten und mit Zündschnur allein ohne Sprengkapsel zur Explosion zu bringen sind. (D. R. P. Anm. V. 9630 und 10 528, Kl. 78 c.)

Der Sprengstoff Wallonit II enthält 70 Tl. Ammonnitrat, 25 Tl. Chilesalpeter und 5 Tl. Nitroharz. Man kann auch 9 Tl. Ammoniumsalpeter und 10 Tl. des Nitroharzes vermischen, das man durch Nitrierung der bei der Teerdestillation verbleibenden Rückstände gewinnt. (E. P. 19 993/1907.)

262. Ammonsalpeter-Aluminiumsprengstoffe.

Auf Grund eigener Untersuchungen kommt C. E. Bichel zu dem Schluß, daß der Zusatz von Aluminium zu Sprengstoffen nur bei sehr niedrigen Preisen des Metalles in Betracht kommt, zumal da es die Brisanz des Sprengstoffes, wie sie für hartes Gestein und militärische Zwecke in Frage kommt, nicht erhöht. Überdies detonieren die Nitroglycerinsprengstoffe, die Schießbaumwolle und die Pikrinsäure an sich schon bei Temperaturen, die sich den durch Aluminiumzusatz erreichten nähern. Schließlich ist die leichte Oxydierbarkeit des notwendigerweise feinstverteilten Metalles ein wesentliches Hindernis für die allgemeine Einführung des Aluminiums als Sprengstoffzusatz. Die Bewegung zugunsten dieser Mischungen datiert übrigens von der Zeit, als J. Führer, der Inhaber des ersten bezüglichen Patentes (E. P. 16 277/1900), durch Messung im Trauzl-Bleiblock allein feststellte, daß ein mit Aluminiumpulver versetzter Sprengstoff dem aluminiumfreien Material gegenüber die nahezu dreifache Wirkung ergab. Erst Bichel stellte fest, daß diese Meßmethode allein nicht die genügende Zuverlässigkeit besitzt und wies die Geringwertigkeit der Aluminiumsprengstoffmischungen nach. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1889.)

Das Resultat vergleichender Untersuchungen über die Wirkungsweise von Pikrinsäure und Ammonal (72 Tl. Ammoniaksalpeter, 25 Tl. Aluminiumpulver, 3 Tl. Kohle und 100 Tl. 65% Nitroglycerin enthaltendes Gelatinedynamit) findet sich in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1906, 26 und 1907, 333. Die Ammonsalsprengstoffe entwickeln große Druckkraft, aber kleine Stoßkraft, die entwickelte Gasmenge ist geringer als bei Anwendung von Pikrinsäure, weil das Aluminium einen festen Rückstand hinterläßt.

Ein Ammoniumnitratsprengstoff wird nach Ö. P. Anm. 1754/05 hergestellt aus 45% Ammonsalpeter, 19,5% Bi- oder Trinitrotoluol, 22% Aluminium, 4,5% Bleisuperoxyd, 2,5% Kohle, 1% Schwefel und 5,5% Kalisalpeter.

Ein Sprengstoff wird nach D. R. P. 172 327 hergestellt aus 72% Ammoniumnitrat, 23,5% Aluminiumpulver und 4,5% Rotkohle.

Gegen Stoß und Schlag unempfindliche, jedoch mit Knallquecksilberzünder detonierbare Sprengstoffe erhält man ferner aus 50 Tl. Ammonsalpeter und 40 Tl. Kali- oder Natronsalpeter mit 10 Tl. Aluminiumpulver. (E. P. 11 440/1903.)

Zur Erhöhung der Brisanz einer Sprengstoffmischung aus 85 Tl. Ammonsalpeter und 15 Tl. Anilinnitrat setzt man 10% metallisches Aluminium zu. (Belg. Pat. 182 618.)

Nach E. P. 16 514/1905 wird die Schlagwettersicherheit der Ammonsalsprengstoffe, bestehend z. B. aus 85,5% Ammoniaksalpeter, 8% Aluminium und 2½% Holzkohle (oder Paraffin, Naphthalin oder Nitrokohlenwasserstoffe), durch Zusatz von 4% Kaliumbichromat erhöht.

Zur Erhöhung der Sprengkraft von Ammonsalsprengstoffen gibt man ihnen nach D. R. P. 198 704 einen Zusatz von 1–15% einer Zinkaluminiumlegierung allein oder im Gemenge mit Schwefel oder schwefelsauren Salzen. Die Zugabe von reinem Aluminium hat den Nachteil, daß es in Berührung mit dem hygroskopischen Ammonsalsalpeter oxydiert wird.

Zur Herstellung besonders wirksamer Ammonsalpetersprengstoffe preßt man das pulverige Gemenge unter einem Druck von 5000 kg/qcm bis zu einer Dichte von etwa 1,9 zusammen, taucht die Körper, nachdem man sie auf etwa 67° erhitzt hat, in geschmolzenes Di- oder Trinitrotoluol und läßt langsam abkühlen. Eine solche Granatfüllmasse setzt sich z. B. zusammen aus 47% Ammonsalpeter, 1% Holzkohle, 30% Trinitrotoluol und 22% Aluminium. (E. P. 4699/1904 und A. P. 770 046.)

Nach E. P. 1287/1911 wird ein Sprengstoff, der aus 80 Tl. Ammoniumnitrat, 15 Tl. Aluminium und 5 Tl. Kaliumnitrat besteht, verbessert, wenn man ihm zur Erhöhung der Sprengwirkung 10% eines Gemisches aus 75 Tl. Mononitrotoluol, 5 Tl. Glycerin, 15 Tl. Kollodium und 3 Tl. Kalium- oder Ammoniumperchlorat und zur Herabsetzung der Explosivität 2–10% Kieselgur zusetzt.

Zur Herstellung von Sprengstoffen, die durch kräftige Initialzündung zur Detonation gebracht werden können, preßt man aus Aluminium und Metalloxyden in feinsten Verteilung feste Körper. (D. R. P. 298 948.)

In einer besonderen Geschoßkonstruktion ist, von der eigentlichen brisanten Sprengladung getrennt, Aluminiumpulver gemischt mit oder ebenfalls getrennt von einem Sauerstoffträger angeordnet, wodurch erreicht wird, daß besonders bei starkwandigen Stahlgranaten die brisante Sprengladung längere Zeit auf das Aluminium-Sauerstoffträgergemisch einwirken kann, so daß große Wärmemengen frei werden, die die Gasspannung im Innern des Geschosses ganz außerordentlich steigern, so daß auch bei Herabsetzung der Sprengladungsmenge ein großer Nutzeffekt erzielt wird. (D. R. P. 300 140.) Eine Abänderung des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß der getrennt von der Hauptladung gelagerte Sauerstoffträger und das ebenfalls getrennt gelagerte Aluminiumpulver durch eine Initiale von lebhafterem Detonationsvermögen als es der Hauptladung innewohnt, zeitgerecht genug innig miteinander zerstäubt und verbrannt wird, ehe die Hauptladung voll detoniert ist, wodurch man eine weitere Steigerung der Sprengwirkung erzielt. (D. R. P. 301 650.)

263. Ammonsalpetersprengstoffe mit Metall- und Metalloidverbindungen.

Als Ersatz für das den Ammonsalpetersprengstoffen zwecks Erhöhung der Brisanz zugesetzte Aluminium kann man mit demselben Erfolg andere Metalle oder auch Silicium oder z. B. eine Legierung aus 60,66% Aluminium, 29,95% Eisen, 6,70% Silicium, 0,78% Titan und 1,91% Kohle zusetzen. Der Ammonsalpeter kann ganz oder teilweise durch Chlorat oder Pikrinsäure vertreten sein. (A. P. 763 665.)

Nach E. P. 1177/1912 setzt man einem Gemenge von 75% Ammoniumnitrat und 10% Trinitrotoluol zur Erhöhung der Sprengwirkung 15% Aluminiumsilicid zu.

Nach A. P. 977 076 wird ein Sprengstoff hergestellt aus 95 Tl. Ammoniumnitrat, 25 Tl. Trinitrotoluol und 2,5 Tl. Calciumsilicid.

Ein Sprengstoff wird nach A. P. 894 707 hergestellt aus 12 Tl. Di- oder Trinitrotolymethylbenzol oder aus einem Gemisch beider Körper und 88 Tl. Ammoniumnitrat. Wenn sehr hohe Brisanz gewünscht wird, verwendet man 2 Tl. weniger Ammoniumnitrat und statt dessen 2 Tl. Kupfer- oder Eisenpulver.

Zur Herstellung von Sprengstoffen für den Grubenbetrieb werden nach A. P. 957 307 wechselnde Mengen, meist 80–90% Ammoniumnitrat mit 5–10% aromatischer kupfersalzhaltiger Basen, evtl. unter Zusatz von Zucker, verwendet. Diese Doppelverbindungen, z. B. von Aluminiumnitrat oder Kupfersulfat mit Anilin, werden durch Mischen der wässrigen Lösungen des Salzes mit der Base erhalten (1 kg Kupfervitriol in 10 l Wasser und Hinzufügen von 1330 g Anilin). Diese Anilinsalzmehle (z. B. auch ein Gemenge von Chlorcalcium oder Aluminiumnitrat mit Anilin) sind nach D. R. P. 205 488 trockene Pulver, die wegen ihres Gehaltes an Chloriden der Alkalimetalle u. dgl. die Wettersicherheit des Sprengstoffes bedingen.

Ein Sicherheitssprengstoff wird nach D. R. P. 183 799 erhalten, wenn man dem bekannten Gemenge von z. B. 82,7% Ammoniaksalpeter, 1% Dinitrobenzol und 11,5% Curcuma, 4,8% Kupferoxalat zusetzt.

Nach Norw. P. 19 999/09 wird ein nitroglycerinhaltiger Sprengstoff der Ammoniumnitratreihe durch Zusatz von 5–25% Kieseisen und etwas Mangansuperoxyd in seinen Eigenschaften wesentlich verbessert. Er besitzt dann große Sprengkraft, ist gefahrlos, unveränderlich während der Lagerung, gefriert nicht, entwickelt keine schädlichen Gase während der Explosion und ist nur durch Initialzündung mittels Sprengkapseln zur Explosion zu bringen.

Nach A. P. 986 900 setzt sich ein wirksamer Sprengstoff zusammen aus 76–88% Ammoniumnitrat, 6–12% Eisenpyrit und 6–12% kristallisiertem Zucker. Siehe auch A. P. 943 589: Sprengstoff aus Ammoniumnitrat, Manganoxyd und Zinkstaub.

Zur Herstellung von Sprengstoffen verwendet man ein Gemenge von 80 Tl. Ammoniaksalpeter, 5 Tl. Trinitrotoluol, 2 Tl. Pyrit und 7 Tl. Dinitronaphthalin, bzw. erhitzt dieselbe Menge des letzteren mit 5 Tl. Trinitrotoludin, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden ist, in die man 88 Tl. Ammoniaksalpeter einrührt, worauf man erkalten läßt und den zerkleinerten Sprengstoff mit 2 Tl. Pyrit vermischt. (A. P. 911 018 und 911 019.)

Nach D. R. P. 96 797 erhöht man die Schlagwettersicherheit eines Ammoniak-Salpeter-Sicherheitssprengstoffes, der beispielsweise aus 89 Tl. Ammoniaksalpeter und 7,0 Tl. Dinitrobenzol besteht, durch Zusatz von 4 Tl. übermangansaurem oder chromsaurem Kali. Weiß-

pulver Cornil I enthält: 77 Tl. Ammoniumnitrat, 1 Tl. Kaliumnitrat, 18 Tl. Salmiak, 3 Tl. Dinitronaphthalin, 1 Tl. Bleichromat. Ein anderer Sprengstoff besteht aus 74 Tl. Ammonsalpeter, 20 Tl. Dinitrobenzol (Dinitrotoluol oder Dinitronaphthalin) und 6 Tl. Schwefelantimon. (E. P. 3789/1905 und 14 545/1905.)

Auch Mangansuperoxyd eignet sich, in der Menge z. B. von 3% einer Mischung von 90 Tl. Ammonsalpeter und 7 Tl. Anthracen zugesetzt, dazu, die Umsetzung der Sicherheitssprengstoffe einzuleiten und zu beschleunigen, so daß das Sitzenbleiben und Nichtexplodieren einzelner Patronen ausgeschlossen ist. (D. R. P. 99 450.)

Nach D. R. P. 86 705 Zusatz zu D. R. P. 10 232 vermischt man die anorganischen Bestandteile, z. B. 8–10 Tl. Salpeter und 10–30 Tl. Ammoniumnitrat, mit 0,5 Tl. Wasserglas und einem Nitrokohlenwasserstoff (nitriertes Benzol, Toluol, Phenol, Naphthalin), um den Sprengstoff in seinen Eigenschaften zu verbessern.

Zur Erhöhung der Brisanz von z. B. 73 (87)% Ammonsalpeter und 14,5% Dinitrotoluol (13% Anilinnitrat) setzt man ihnen amorphe oder kristallinische Kieselsäure bzw. Kalisalpeter oder Pikrinsäure oder beide zu. (E. P. 3301/1904 und Belg. P. 175 901.)

Nach D. R. P. 106 783 setzt man einem in üblicher Weise erhaltenen Sprengstoffgemisch bestehend z. B. aus 82,73% Ammonsalpeter, 3,68% Kalisalpeter und 4,6% Harz, 8% Natriumthiosulfat oder Kaliumsulfat oder -pyrosulfat usw. zu und erreicht dadurch einen hohen Grad von Wettersicherheit, besonders wenn man den Sprengstoffen außerdem Cyandoppelsalze, wie Kaliumeisencyanür oder -cyanid bei gleichzeitiger Verwendung trägerer Kohlenstoffträger, wie Harz oder Naphthalin beigibt. Die zugesetzten Salze erhöhen die Wettersicherheit der Sprengstoffe dadurch, daß sie die Bildung von Kohlenoxyd und Stickstoff befördern, die die Explosionsgase verdünnen und zugleich ihre Temperatur herabsetzen, so daß die Wetterzündung erschwert wird. Andere geeignete Gemische setzen sich z. B. zusammen aus 88 Tl. Ammoniumnitrat, 2 Tl. Dinitrobenzol, je 4 Tl. Harz und Bariumtrithionat und 2 Tl. Kaliumeisencyanid oder je 30 Tl. Nitroglycerin und Getreidemehl, je 6 Tl. Kohle und Natriummetaphosphat, 22 Tl. Kalisalpeter und 8 Tl. Natriumpyrophosphat usw.

Um Sprengstoffe gegen Feuchtigkeit unempfindlich zu machen, wird in D. R. P. 104 505 empfohlen, ihnen z. B. Ammonnitrat, Öle, Fette, flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe oder deren Nitroderivate im Gemenge mit 2–6% Chlorschwefel zuzusetzen. Man vermischt beispielsweise Teer mit 5–6% Chlorschwefel, rührt solange, bis eine gummiartige Masse entstanden ist, setzt sodann etwa 80% eines feingepulverten Sauerstoffträgers zu und verarbeitet das Ganze zu einer plastischen Masse, aus der man auf gewöhnliche Art Patronen herstellt.

264. Nitrocellulose (-glycerin) enthaltende Ammonsalpetersprengstoffe.

Zur Gewinnung schlagwettersicherer Ammonsalpeterstoffe verarbeitet man ein Gemenge von 64% Ammonsalpeter, 16% Kalisalpeter, 9,5% Kollodiumwolle und 0,5% Vaseline mit 10% Bauxit oder anderen Mineralien, die Konstitutionswasser besitzen, das die Explosionstemperatur herabsetzt, wodurch zusammen mit dem gebildeten Wasserschwaden die hohe Wettersicherheit bedingt wird. (D. R. P. Anm. O. 6689, Kl. 78 c.)

Für Zwecke des Bergbaues hat sich eine Mischung von 66% Ammoniakalpeter, 14,5% Kalisalpeter, 9% Kollodiumwolle, 0,5% Vaseline und 10% Chromammoniakalaun bewährt. (E. P. 24 240/1906.)

Über den dynamitähnlichen Sprengstoff „Lignit“, hergestellt aus nitriertem Holzmehl unter Zumischung von 70 Tl. Ammoniakalpeter, 18 Tl. Paraffin und 15 Tl. Schwefel zur Herabminderung der Brisanz, siehe B. Ballabene, Dingl. Journ. 255, 519.

Zur Herstellung von Ammoniakalpetersprengstoffpatronen preßt man das noch feuchte plastische Gemenge von feinpulverigem Ammoniak-Salpetersprengstoff und der Lösung von Nitrocellulose in einem flüchtigen Lösungsmittel in die Hülsen ein. (E. P. 351/1906.)

Sprengstoffe, die mit Hilfe von nicht gelatinierter Nitrocellulose zur Detonation gebracht werden können, sind in A. P. 812 958 beschrieben. Zum Ersatz des Detonationsmittels durch die billigeren hochnitrierten Kohlenwasserstoffe, Alkohole oder Phenole wählt man eine Sprengstoffmischung aus 74% Ammoniakalpeter, 12% Ferrosilicium, je 6% Nitrocellulose und Trinitrotoluol mit 2% Kerosin, bzw. um sie auch in komprimiertem Zustande detonieren zu können, ein Gemisch von 50–80% Ammoniakalpeter, 5–20% Ferrosilicium, 5,25% Nitrocellulose, bis zu 10% Kohlenstoffträger und bis zu 8% Ammoniumoxalat oder Salmiak. (A. P. 850 268 und E. P. 2286/1907.)

Nach A. P. 988 590 wird ein neuer Sprengstoff, dessen Wirkung 75% von jener des Dynamits beträgt, hergestellt aus 30% Ammoniumnitrat, 30% Nitrocellulose, 30% Kaliumchlorat und 10% Mirbanöl. Die plastische Masse wird in die Patronen eingedrückt.

Eine größere Zahl brisanter Sprengstoffe und Sicherheitssprengstoffe für den Kohlengrubenbetrieb ist der Zusammensetzung nach in Glückauf 1901, 45 zusammengestellt. Siehe auch den Abschnitt: Schlagwettersichere Sprengstoffe und rauchlose Pulver. [302], [305].

Zur Vermeidung der Bildung schädlicher Gase bei der Explosion und zur Erhöhung der Wettersicherheit setzt man Gelatinedynamiten z. B. aus 22–26% Nitroglycerin, 0,6–0,7% Kollodiumwolle und 6–8% gelatiniertem Glycerin (aus 1 Tl. Leim und 3,5 Tl. Glycerin) neben 8–26% Kochsalz 41–58% Ammonsalpeter zu. (E. P. 5791/1903.)

Der schlagwettersichere Sprengstoff Permonit besteht aus 60–80 Tl. einer Mischung gleicher Teile Ammoniaksalpeter, Kochsalz und Kaliumperchlorat, 4–10 Tl. Stärke-, Holz- oder Getreidemehl und 5–12 Tl. mit Kollodiumwolle gelatiniertem Nitroglycerin, in dem das gleiche Gewicht Trinitrotoluol gelöst ist. (F. P. 356 845.)

Der kräftigste, zur Zeit im Handel befindliche Sprengstoff ist der schweizerische Gelatine-Telsit, eine Mischung aus 22% Nitroglycerin, 55% Ammonsalpeter und 20% Dinitrotoluol; Telsit hat das spez. Gewicht 1,48 und ist praktisch ungefrierbar. Er vereinigt plastische Beschaffenheit mit großer Unempfindlichkeit gegen Stoß und Reibung (wichtig für Bahntransport). Ein ähnliches Fabrikat ist der Gamsit.

Kohlencarbonit enthält 25 Tl. Nitroglycerin, 34 Tl. Kaliumnitrat, 38,5 Tl. Mehl, je 1 Tl. Lohe und Bariumnitrat, 0,5 Tl. Soda; Securophore III ist wie Kohlencarbonit mit Holzmehl statt Lohe vermengt. Ammoniumcarbonit: 82 Tl. Ammoniumnitrat, 10 Tl. Kaliumnitrat, je 4 Tl. Nitroglycerin und Weizenmehl. Flammivor I: 82 Tl. Ammoniumnitrat, 10 Tl. Kaliumnitrat, 4 Tl. Nitroglyceringelatine, 4 Tl. Roggenmehl. Der als Grisoutin gomme bekannte Sprengstoff besteht aus 40 Tl. Salpeter, 30 Tl. Nitroglycerin, 1 Tl. löslicher Schießbaumwolle, 4 Tl. Terpentinöl, 24 Tl. Magnesiumsulfat und 1 Tl. Soda; er verändert sich jedoch leicht unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und ist bei 40° nur wenig beständig. Wesentlich wertvoller sind die Grisoutin-Wetterdynamite, die 80–90 Tl. Ammoniumnitrat, 5–20 Tl. Nitroglycerin, 0,15–0,50 Tl. lösliche Schießbaumwolle und in der Marke A auch 5 Tl. Harz enthalten. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 156.) Vgl. ebd. Jahrg. 19, 591.

Sprengstoffe, die schon mit Hütchen Nr. 6 auch dann völlig detonieren, wenn das Nitroglycerin in den Patronen gefroren ist, erhält man durch Mischen von 80% Ammoniaksalpeter, 10% Nitroglycerin und 10% Holzmehl. Die Patronen werden zweckmäßig mit einem wasserfesten Überzug (Paraffin, Ceresin oder Harz) versehen. (E. P. 19 438/1903.)

Ein weiterer in Kohlengruben zulässiger Sprengstoff ist Super-Cliffite Nr. 1 und Nr. 2, bestehend aus 8,5–10,5 Tl. Nitroglycerin, 0,25–0,75 Tl. Schießbaumwolle, 57–60 Tl. Ammoniumnitrat, 14–16 (bzw. 18,5–20,5) Tl. Kochsalz, 9–11 (bzw. 4–6) Tl. Ammoniumoxalat, 4,5–6,5 Tl. bei 100° getrocknetem Holzmehl und 0,5–2,5 Tl. Wasser. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 300.)

Nach A. Nobel, D. Ind.-Ztg. 1873, 418 soll ein Zusatz von 4% Paraffin zu einem Sprengstoffgemenge, bestehend aus 75% Ammoniaksalpeter, 3% Holzkohle und 18% Nitroglycerin, die Feuchtigkeitsbeständigkeit des Sprengmittels wesentlich erhöhen.

Nach D. R. P. 176 072 gewinnt man gegen Schlag und Stoß sehr unempfindliche Sprengstoffe, wenn man den bekannten Gemengen, z. B. von 5 Tl. Nitroglycerin und 85 Tl. Ammonsalpeter, 10 Tl. Anhydroformaldehydanilin zusetzt. Dieser Zusatz bewirkt außer der erhöhten Sicherheit gegen mechanische Einwirkungen auch ein langsames Abbrennen des Sprengstoffes. Die Kondensation der Amine oder Aminophenole mit Formaldehyd soll in Gegenwart von Nitroglycerin und evtl. Sauerstoffträgern bewirkt werden. Zwecks Herstellung von Chloratsprengstoffen verschmilzt man die Anhydroformaldehydverbindung mit Pikrinsäure oder anderen Körpern von Säurecharakter und setzt den Chloraten die Lösung dieser Schmelze in Terpentin oder anderen Lösungsmitteln zu.

265. Barytsalpeter-, Guanidinnitrat-, Nitroharnstoff-, Cyanamid - Acetylsprengstoffe.

Deutschl. Barytsalpeter $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 2; A.: 6350 dz.

Das „Saxifragin“, damals als Lithofrakteur bezeichnet, bestand nach Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1864, 227 aus 76 Tl. Barytsalpeter, 2 Tl. Kalisalpeter und 22 Tl. Holzkohle.

Ein gegen Kälte und Feuchtigkeit beständiger, billiger Sprengstoff, der wirksamer sein soll als Dynamit, wird nach A. P. 968 919 hergestellt aus 32 Tl. Bariumnitrat, 10 Tl. Toluol und 8 Tl. Aluminium.

Ein anderes Sprengmittel besteht nach Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 650 aus 16 Tl. Bariumnitrat, 1 Tl. Holzkohle und 1 Tl. Nitrocellulose. Man rührt mit Wasser zu einem Brei an, formt in Scheiben und trocknet.

Ein kräftig wirkendes und zugleich sicheres Sprengmittel erhielt Nobel, D. Ind.-Ztg. 1869, 408 aus 68 Tl. salpetersaurem Baryt, 12 Tl. möglichst wasserstoffhaltiger Kohle und 20 Tl. Nitroglycerin (die Kohle kann auch durch Harz ersetzt sein). Ein Zusatz von 5–8 Tl. Schwefel erhöht die Explosivität, vermindert aber die Sicherheit des Sprengstoffes.

Ein Sicherheitssprengstoff besteht nach E. P. 18 241/1888 aus je 12,5 Tl. Dinitrobenzol und Nitrocellulose und aus je 25 Tl. salpetersaurem Kalium, Natrium und Barium.

Ein Sprengstoff von hoher Wettersicherheit, der bleibend trocken bleibt und sich durch seine schiebende Wirkung in weichem losen Gestein auszeichnet, besteht nach A. P. 1 056 389 aus 69,3% Bariumnitrat, 28,7% Trinitrotoluol und 2,0% Bleichromat.

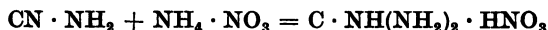
Auch aus Barytsalpeter, Paraffin, Dinitrophenol, Kollodium, Holzkohlenpulver und Paraffinöl wird ein wirksamer Sprengstoff erhalten. (A. P. 815 821.)

Ebensowohl für Bergwerkszwecke als auch für Geschoßfüllungen eignet sich ein Sprengstoffgemenge von Barytsalpeter, Paraffin, Benzol, Dinitrophenol, Kollodium, Holzkohle und Paraffinöl. (A. P. 815 821.)

Ähnlich zusammengesetzte Sprengstoffe bestehen aus 20 Tl. Barytsalpeter, 40 Tl. Kalisalpeter und 40 Tl. Pikrinsäure. (E. P. 3789 und 14 545/1905.)

Nach E. P. 18 551/1909 mischt man zur Darstellung eines Sprengstoffes 56 Tl. Bariumnitrat, 9 Tl. Kaliumchlorat, 12 Tl. Trinitrotoluol, 5 Tl. Dinitrotoluol, 13 Tl. Aluminium und 5 Tl. Wachs.

Als Ersatz des hygroskopischen Ammoniumnitrates eignet sich als Pulverbestandteil das nach der Gleichung



aus Cyanamid und Ammoniakalpeter entstehende Guanidinnitrat. Mischungen aus 48 bis 24 Tl. dieses Salzes, 40–60 Tl. Kalisalpeter und 12–16 Tl. Holzkohle geben für sich oder in der Menge von 40–60 Tl. mit Nitroglycerin zu einer plastischen Masse verknetet vollkommen feuchtigkeitsichere Sprengstoffe, die keines Überzuges bedürfen. (D. R. P. 54 429.)

Zur Herstellung eines Sprengstoffes erhitzt man Dicyandiamid mit Ammoniumperchlorat bis zur Umsetzung. Je nach der eingehaltenen Temperatur enthält der schlagsichere Sprengstoff Guanidinperchlorat oder Diguandinperchlorat. (D. R. P. 309 298.)

Sprengstoffe hoher Haltbarkeit erhält man durch Erhitzen von 1 Mol. Ammoniumperchlorat mit 2 Mol. Dicyandiamid auf 160–170° unter evtl. Zusatz oxydierbarer Substanzen. (E. P. 155 627/1917.)

Nach A. P. 1 417 369 verwendet man bei der Guanidinherstellung aus Dicyanamid Ammoniak als hydrolytisches Agens.

Zur Gewinnung von Guanidinsalzen erhitzt man ein Gemisch von Ammoniumsalzen und Erdalkaliverbindungen des Cyanamides auf Reaktionstemperatur. (D. R. P. 332 681.)

Auch das Dicyandiamid wurde von J. Baumann als Bestandteil von Sicherheitssprengstoffen empfohlen. Besonders zusammen mit Trinitrotoluol, Salpeter oder Chlorat ergaben die Mischungen hohen Wirkungsgrad, der sich durch beträchtliche Ausbauchungen im Bleiblock äußerte. (Chem.-Ztg. 44, 474.) — Vgl. [800], [808].

Der Sprengstoff des A. P. 1 409 963 entsteht durch Schmelzen einer Mischung von Ammoniumsalz mit der nitrirten Verbindung des Erhitzungsproduktes von Ammoniumsalz und Dicyandiamid.

Über die Verwendung des Dicyandiamides als Sprengmittel siehe Born, Chem.-Ztg. 1920, 615.

Ein wirksames Sprengmittel von hoher Schlag- und Temperaturbeständigkeit, das nur durch starke Initialzündung zur Explosion gebracht werden kann, wird durch Zusatz von Nitroharnstoff zu sauerstoffabgebenden anorganischen Körpern erhalten. Ein geeignetes Gemenge besteht z. B. aus 83% Nitroharnstoff und 17% Kalisalpeter. (D. R. P. 303 929.)

Der Sprengstoff des Norw. P. 32 428 besteht aus Nitroharnstoff oder seinen Verbindungen mit Metallen oder organischen Basen.

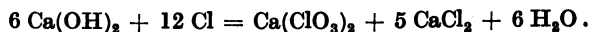
Nach Norw. P. 33 437 können hochmolekulare Polymerisationsprodukte des Acetylens als Sprengstoff dienen.

Chlorat- (Perchlorat-), Oxyliquitsprengstoffe.

266. Allgemeines über Chloratgewinnung. Direkte Herstellungsmethoden.

Deutschl. Chlorsaures Kall $\frac{1}{2}$; 1914 E.: 5179; A.: 5118 dz.

Der Wert des Kaliumchlorates KClO_3 als Sprengstoff und Oxydationsmittel beruht auf seinem hohen Gehalt an leicht abspaltbarem Sauerstoff. Man gewinnt das in Wasser schwer lösliche, gut krystallisierende Salz nach der alten Methode, die durch die neueren elektrolytischen Verfahren nie ganz verdrängt werden wird, über primär gebildetes Hypochlorit durch Einleiten von Chlorgas in Kalkmilch:



Wenn eine leichte Rotfärbung die beginnende Bildung spurenweise entstehenden Permanganates anzeigt, kühlt man die 40–50° warm gewordene Lösung ab, neutralisiert, filtriert und setzt Kaliumchlorid zu. Das Chlorat krystallisiert aus, die Mutterlauge, eine konzentrierte Calciumchloridlösung, scheidet beim Abkühlen weitere Mengen des Salzes aus. Das Verfahren verbraucht, wie erwähnt, große Chlormengen (die siebenfache Menge des zur Chlorkalkbildung nötigen Chlors), die überdies als abfließende Chlorcalciumlauge verloren gehen. Es ist daher nur rentabel, wenn das Halogen als Nebenprodukt zur Verfügung steht.

Nach dem Verfahren von W. Hunt (D. Gewerbeztg. 1872, Nr. 25) ließ man verdünntes Chlorgas in einem Schachte aufwärts steigen, in dem auf übereinandergetürmte Ziegel Kalkmilch oder eine Mischung von Kalkmilch und Chlorkaliumlösung herabrieselte. Wurde bloß Kalkmilch verwendet, so erhielt man chlorsauren Kalk, und dieser lieferte dann beim Kochen mit Chlorkalium, chlorsaures Kali; war die Kalkmilch mit Chlorkalium vermengt, so gewann man unmittelbar chlorsaures Kali, das durch Auskrystallisieren abgetrennt wurde.

Über ältere Gewinnungsmethoden von chlorsaurem Alkali durch Einleiten von Chlorgas in Magnesiamilch und Erhitzen der erhaltenen Lösung von Magnesiumchlorat und -chlorid mit Kaliumchlorid siehe die D. R. P. 26 698, 27 729 und 27 730.

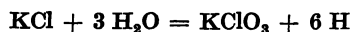
Bei der Gewinnung von Kaliumchlorat verwendet man besser statt des Kalkes oder der Magnesia Zinkoxyd, das jedoch von Fremdmetallen frei sein muß, mischt dieses mit 0,33 Äquivalenten Kaliumchlorid (10% Überschuß), erhitzt zur Vermeidung der Bildung von basischem Oxychlorid auf 95° und leitet dann erst Chlor ein. Aus der wie üblich vom Chlorat (Ausbeute: 96,4%) befreiten Lauge gewinnt man dann nicht wie sonst wertlose Nebenprodukte, sondern Zinkchlorid. (D. R. P. 81 804.) Vgl. Dementiew und M. Gutop, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1871.)

Zur Darstellung von Chloraten verfährt man auch in der Weise, daß man Chlor auf feste Alkali- oder Erdalkalisalze einwirken läßt und das erhaltene Produkt systematisch mit Wasser auslaugt, um so die löslichen von den weniger löslichen Salzen zu trennen. In der Schrift ist die Einrichtung von Absorptionstürmen zur Herstellung von Natrium- und Kaliumchlorat beschrieben, und ebenso finden sich Angaben, in welcher Weise die chlorierten Produkte und die Auslaugeflüssigkeit aufeinander zur Einwirkung gebracht werden sollen. (D. R. P. 92 474.)

Halogenate erhält man ferner nach D. R. P. 323 211 durch Einleiten des betreffenden Halogenes, seiner Dämpfe oder Wasserstoffverbindungen im Gemisch mit Luft in Alkalilauge oder in Flüssigkeiten, die einen Katalysator, z. B. Braunstein, enthalten. Nach dem Zusatzpatent leitet man das Halogen oder seine Wasserstoffverbindung in Gasform, z. B. gasförmige Salzsäure, im Gemenge mit Luft in das Calciumcarbonat und Braunstein enthaltende Wasser ein und erhält so neben wenig Calciumchlorid und Calciumhypochlorit etwa 95% Calciumchlorat. (D. R. P. 330 941.)

Zur Aufarbeitung von Meerwassermutterlauge setzt man das nach Ausfällung des Gipses aus der Lauge gewonnene Kalium-Magnesiumchlorid mit Calcium- und Magnesiumchlorid und -chlorat um, so daß Kaliumchlorat entsteht, das man wie üblich abscheidet. (Norw. P. 33 324.)

Die elektrolytische Chloratgewinnung wurde ursprünglich in Diaphragmazellen mit kreisender zur Anode wandernder Kathodenlauge ausgeführt. In neuerer Zeit arbeitet man ohne Diaphragma mit netzförmigen Platin-Iridiumanoden und ständig gerührtem, neutralem, gesättigtem Kaliumchloridelektrolyten. Er wird während des Stromdurchganges 70° warm; man zieht die heiße Lauge ab, bringt sie zur Krystallisation, filtriert und leitet sie nach der Sättigung mit Kaliumchlorid wieder in die Zellen zurück. Als Nebenprodukt entstehen gemäß der Gleichung



pro Kilogramm Chlorat 0,5 cbm Wasserstoff, der komprimiert wird. Eine KW-Stunde liefert bei einer Stromspannung von 5 Volt 152,4 g Kaliumchlorat.

Arbeitet man bei niedriger Temperatur, geringer Stromdichte und mit einem dünnen etwa 5% KCl enthaltendem Elektrolyten, so erhält man Kaliumperchlorat, das für die Sprengstoffindustrie noch größere Bedeutung besitzt als das Chlorat.

267. Ältere elektrolytische Chloratgewinnungsmethoden.

Kershaw, J. B. C., Die elektrolytische Chloratindustrie. Deutsch von M. Huth. Halle 1905.

Nach einem der ersten elektrolytischen Verfahren soll man zur Herstellung von Kaliumchlorat durch Elektrolyse von Kaliumchloridlösung eine Platinanode und eine mit Kupferoxyd überzogene Kathode verwenden, die nach vollendeter Reduktion durch Glühen an der Luft wiederhergestellt wird. (E. P. 4869/1893.)

Nach Angaben von F. Oettel erhält man Kaliumchlorat in sehr guter Ausbeute durch Elektrolyse einer 2–4% Ätzkali enthaltenden 20proz. Kaliumchloridlösung mit Nickelkathoden und Platinanoden bei 3,3 Volt Spannung und 700 Amp. Stromdichte in einer Diaphragmazelle. (Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, 474.)

Bei der elektrolytischen Herstellung von Chloraten arbeitet man ferner nach einem anderen Verfahren in 40–100° warmen, mäßig konzentrierten Alkalichloridlösungen, die durch Zusatz von 1–5% Bicarbonat stets alkalisch gehalten werden, so daß das Auftreten freien Ätzalkalis an den Anodenkohlen verhindert und die Chlorausbeute gesteigert wird. Die Alkalität kann auch durch Zufuhr von Carbonaten oder reiner Kohlensäure unterhalten, ihr Überschuß durch Salzsäure abgestumpft werden. Statt der Carbonate kann man auch aliphatische Säuren oder Kohlenhydrate zusetzen, die selbst nicht leitend sind, aber in Produkte gespalten werden, die bei der Oxydation Kohlensäure liefern. (D. R. P. 83 536.)

Die Herstellung von Bariumchlorat durch Elektrolyse von Bariumchlorid nach D. R. P. 88 536 ist in D. R. P. 89 844 beschrieben.

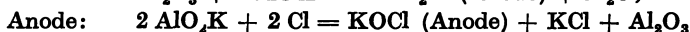
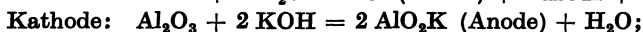
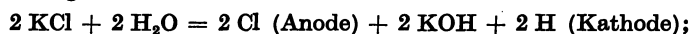
Bei der Darstellung von Alkalichlorat durch Elektrolyse einer Alkalichloridlösung ohne Diaphragma setzt man etwa 3% Calcium- oder Magnesiumhydrat zu, das während des ganzen Prozesses durch Bewegung in Suspension erhalten wird und so das an der Anode freiwerdende Chlor stets zu binden vermag. Die entstandenen Calcium-Chlorverbindungen geben mit dem überschüssigen Alkalichlorid zum Teil Kaliumchlorverbindungen, zum Teil werden sie durch das an der Kathode freiwerdende Kaliumhydrat unter Rückbildung von Calciumhydrat zu Kaliumchlorverbindungen umgesetzt. Weiter nimmt aber das zugesetzte Calciumhydrat auch insofern an der Elektrolyse teil, als es den Sauerstoff an das Kaliumchlorid überträgt, ohne daß, wie bei Anwendung eines wasserlöslichen Alkalihydrates, Stromverluste entstehen. (D. R. P. 90 060.)

Ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Alkalichloraten, -bromaten und -jodaten bei Gegenwart von Chromsäure, die die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat beschleunigt, beschreibt E. Müller in *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1899, 469.

Ein derartiges Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Halogensauerstoffsalzen aus Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumhaloiden ist durch den Zusatz von löslichen Chromaten zum neutralen oder alkalischen Elektrolyten zum Zwecke, um die Abscheidung des Wasserstoffes in freiem Zustande zu bewirken, gekennzeichnet. (D. R. P. 110 505.)

Ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Chloraten und Perchloraten bei Gegenwart von Chromsäure als Hilfsmittel ist ferner in D. R. P. 136 678 beschrieben.

Zur elektrolytischen Herstellung von Chloraten verwendet man am besten eine Lösung, die neben 15–20% Kaliumchlorid und 1,5% Kalilauge 2% Tonerde enthält. Letztere wirkt ihrem chemischen Charakter nach sowohl als Säure wie als Base, so daß die Einwirkung des Chlors im Sinne der Gleichungen



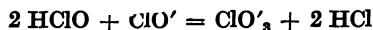
nicht auf die freien Alkalien, sondern auf deren Verbindung mit den zugesetzten Oxyden erfolgt, wodurch der Grad der Wasserzersetzung vermindert und damit die Stromverschwendung verhindert wird. (D. R. P. 110 420.)

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen elektrolytischen Darstellung von Chloraten unter Anwendung einer Stromdichte, die die zur Hypochloritzerzeugung erforderliche Temperatur entwickelt, sind in D. R. P. 144 109 beschrieben.

Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung zur Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen (in der Hitze) oder Hypochloritlösungen setzt man, um hochkonzentrierte Lösungen zu erhalten, Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringe Mengen Harz oder Harzlösung zu. Letzteres bildet in sekundärer Reaktion mit dem kathodischen Erdalkalihydroxyd einen die Kathode schützenden Überzug von harzsaurem Erdalkali. Man erzielt so aus 10proz. Salzlösung Konzentrationen von etwa 33,5 g aktivem Chlor im Liter. (D. R. P. 141 872.)

Zur Herstellung von Chloraten durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen setzt man dem Elektrolyten Fluorwasserstoffsäure oder Fluoride zu. Das ausgeschiedene Fluor zersetzt das Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff, der die Halogensalze unmittelbar unter Bildung von Hypohalogeniten zu Halogenaten oxydiert, wodurch die Ausbeute an Chlorat um 25–30% steigt. (D. R. P. 153 859.)

Nach Untersuchungen von F. Förster und E. Müller ist die Wirkung des Fluoridzusatzes lediglich auf die saure Reaktion der verwendeten Fluorsalze zurückzuführen, und das Verfahren unterscheidet sich demnach nicht von den längst bekannten, bei deren Ausarbeitung man erkannt hatte, daß schwache Ansäuerung des Elektrolyten insofern günstig auf die Chloratbildung wirkt, als dadurch aus dem gebildeten Hypochlorit unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt wird und das Chlorat sich nach der Gleichung



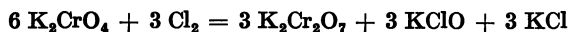
chemisch rein abscheidet. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 1904, 781.)

Bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalichloriden setzt man dem Elektrolyten eine kleine Menge Chlorkalklösung zu, einerseits, um auf der Kathode einen Reduktionswirkungen verhindernden Kalküberzug zu erzeugen, und andererseits, um an der Anode die Bildung freier unterchloriger Säure hervorzurufen, die kräftig oxydierend auf vorhandenes Hypochlorit einwirkt, wodurch die Chloratbildung beschleunigt wird. 100 l gesättigter Kochsalzlösung setzt man anfangs 2 l klare Chlorkalklösung von etwa 50 g Chlor im Liter zu und erneuert im Laufe des Prozesses diese Zusätze etwa alle 24–48 Stunden, in der Menge von 300–500 ccm pro 100 l Elektrolyt. Nach mehrtägigem Stromdurchgang (1000 Amp./qm, Elektrolyttemperatur 80–100°) wird die Lösung, die dann 600–700 g Chlorat pro Liter enthält, abgezogen und der Krystallisation überlassen. (D. R. P. 159 747.)

268. Neuere elektrolytische Chloratgewinnungsmethoden.

Zur elektrolytischen Erzeugung von Chloraten ersetzt man die bisher gebräuchlichen Platinanoden zur Erhöhung der Stromausbeute durch Kohle oder Graphit und arbeitet, um deren Zerstörung durch die entwickelten Gase und die erforderliche hohe Temperatur zu verhindern,

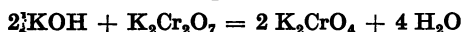
in einer Diaphragmazelle mit einer Chloridlösung unter Zusatz von Chromat in dem Anodenabteil, wodurch die Gasentwicklung an der Anode fast gänzlich verhindert wird. Man arbeitet ferner zweckmäßig unter 37°, wobei nach der Gleichung



Hypochlorit entsteht, das sich zum Teil in der Zelle selbst bei der niedrigen Temperatur zersetzt, zum anderen Teil jedoch bei höherer Temperatur nach der Gleichung



in Chlorat übergeht. Das an der Kathode gebildete Alkali bringt man ganz oder zum Teil mit dem Bichromat an der Anode zur Reaktion gemäß der Gleichung



und regeneriert so das Chromat, während die Chloratbildung ihren Fortgang nimmt. (A. P. 827 721.)

Nach dem Verfahren von A. Wallach kann man den Vorgang der elektrolytischen Kaliumchloratbildung kontinuierlich gestalten und dadurch vereinfachen, daß man die Konzentration der als Elektrolyt dienenden 25proz. Kaliumchloridlösung, die im Liter 8 ccm konzentrierte Salzsäure und ferner 0,2% Kaliumbichromat enthält, durch Zutropfenlassen von konzentrierter Kaliumchloridlösung in dem Maße, als sich Chlorat ausscheidet und Wasser verdampft, konstant erhält. Mit einer Stromdichte von 0,5 Amp./qcm, einer Badtemperatur von 70° und engmaschigen Platinnetzelektroden erhält man so mit einer Stromausbeute von 92–95% chloridfreies Chlorat. (Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, 667.)

Zur Herstellung von Halogensauerstoffsäuren durch Elektrolyse von Halogenverbindungen, also z. B. zur Umsetzung von Hypochlorit in Chlorat, setzt man dem Elektrolyten zur Verhinderung der kathodischen Reduktion in ihm lösliche Vanadiumverbindungen zu, die besser als die bisher vorgeschlagenen Chromate diaphragmenartig die Kathode schützen und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln reichliche Chloratbildung herbeiführen. (D. R. P. 174 128.)

Zur Herstellung von Chloraten elektrolysiert man angesäuerte Alkali- oder Erdalkalichloridlösungen, denen man Bromwasserstoffsäure, die evtl. auch im Elektrolyten erzeugt werden kann, und ferner ein die Reduktion verhinderndes Mittel zusetzt. Die Vorzüge des Verfahrens sind in der Schrift angeführt. (D. R. P. 190 626.)

Ein Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und -perchloraten unter Zusatz von Chromat und Erhaltung der Neutralität der Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyten zu letzterem Zweck das Chlorid eines Metalles zusetzt, das durch Alkali aus seinen Salzlösungen als Oxyd oder Hydroxyd gefällt wird. Man erhält so in geruchloser Bildung und mit geringer Platinabnutzung unter Mitwirkung der bei der Reaktion gebildeten Hypochlorite zum Teil wertvolle Nebenprodukte, z. B. bei Anwendung von Bleichlorid als Zusatz Bleisuperoxyd. (D. R. P. 195 689.)

Ein Verfahren zur elektrolytischen Chloratherstellung mit porösem Platinschwamm als Anode ist in D. R. P. 202 562 beschrieben.

Zur Erhöhung der Ausbeute an Chlorat und zur Verminderung der durch Reduktion und durch Zersetzung von Hypochlorit durch den Strom gegebenen Verluste setzt man dem Elektrolyten bei der Chloratelektrolyse ein reduktionsverhinderndes Agens zu und leitet vor oder während der Elektrolyse periodisch oder kontinuierlich Chlorgas ein. (D. R. P. 202 500.)

Um zu verhüten, daß sich bei der elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Hypochloriten aus Chloriden die gewünschten Produkte an der Kathode wieder reduzieren, stellt man diese aus Magnesium her, das sich stets mit einer dünnen, porösen, als Diaphragma wirkenden Schicht hydratischer Magnesia überzieht und stets nur geringen Elektrolytmengen mit den in ihnen enthaltenen reduzierbaren Verbindungen Zutritt zur Kathodenoberfläche gestattet. (A. P. 918 650.)

Über die elektrolytische Herstellung von Chloraten und Hypochloriten mit Magnesiumkathoden (Graphit als Anode) siehe A. G. Betts und R. H. Sherry, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 553 u. 555.

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten der Alkalien sind ferner in D. R. P. 205 019 beschrieben.

Zur elektrolytischen Herstellung von Halogensauerstoffverbindungen setzt man der Chloridlösung Tetrachlorkohlenstoff als Chlor absorbierende und leicht wieder abgebende Substanz zu, die die schädliche Alkalität des Elektrolyten dauernd verhindert. (D. R. P. Anm. C. 20 209, Kl. 121.)

Zur Entfernung der kathodisch freiverdenden Wasserstoffbläschen bei der Kochsalzelektrolyse ohne Verwendung eines Diaphragmas verwendet man eine platiniierte Bleikathode mit schräg abfallenden Seitenwänden, von denen sich die Bläschen ablösen, und erhält so besonders gute Ausbeuten an Chlorat und Hypochlorit. (A. P. 981 371.)

Bei der elektrolytischen Herstellung von Halogensauerstoffverbindungen setzt man dem Elektrolyten in saurer Lösung zur Erzielung hoher Stromausbeuten Verbindungen der seltenen Erden, vor allem Cerchlorid, zu, das für sich allein und nicht wie andere bisher verwendete Chloride, die nur bei Gegenwart von Chromat wirksam sind, die Ausbeuten verbessert. (D. R. P. 242 789.)

Zur elektrolytischen Darstellung von Kaliumchlorat elektrolysiert man eine nahezu gesättigte Kaliumchloridlösung zuerst in einer Zelle bei 35° mit Verwendung von Kohle- oder Graphitanoden und Eisenkathoden und erhitzt in einer weiteren Zelle unter Verwendung einer Platinanode und einer Eisenkathode auf 70°. Man vermeidet so die Bildung von Hypochloriten und braucht nicht ausschließlich Platinanoden zu verwenden. Die hochkonzentrierte Chloratlösung wird dann wie üblich kristallisiert. (A. P. 1 143 586.)

Über die elektrolytische Gewinnung von Kaliumchlorat mit Feldspat als Ausgangsmaterial siehe das Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1917, 178.

269. Überchlorsäure und Perchlorate.

Nach H. H. Willard gewinnt man die Perchlorsäure am besten durch Zersetzung einer siedenden Lösung von Ammoniumperchlorat in verdünnter Salpetersäure mit Salzsäure, wobei letztere die Salpetersäure reduziert und die entstandene salpetrige Säure das Ammonium zu Stickoxydul oxydiert. Die Ausbeute wird durch zu hohe Konzentration der Lösungen erheblich herabgesetzt, sonst gewinnt man die Perchlorsäure nach dieser Methode quantitativ, völlig rein und besonders geeignet zur Verwendung in der Elektrolyse. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 519; vgl. ebd. 23, 765.)

Zur Reinigung roher Überchlorsäure versetzt man sie mit Calciumsulfid im Überschuß, filtriert und scheidet im Filtrat die Base des gebildeten Perchlorates in unlöslicher Form aus. Zugleich fallen auch Schwefeleisen und andere Verunreinigungen, z. B. Kieselflußsäure, so daß man durch Filtration des Gesamtniederschlags im Filtrat sofort die reine Überchlorsäure erhält. (D. R. P. 262 465.) Über ihre Herstellung durch Destillation von Kaliumchlorat mit Schwefelsäure unter vermindertem Druck siehe F. C. Mathers, *Chem.-Ztg.* 37, 363.

Das Natriumperchlorat dient als Ausgangsprodukt zur Ammonium- und Kaliumperchloratdarstellung. Es wird durch fortgesetzte Kochsalz-Elektrolyse bei niedriger Temperatur hergestellt. Durch Umsetzung der NaClO_4 -Lösung mit Chlorkalium oder Ammonitrat in konzentrierten wässrigen Lösungen bringt man das Kalium- bzw. Ammoniumperchlorat zur Ausscheidung; die kristallisierten Salze werden abgeschleudert und getrocknet.

Zur Erzeugung von Kaliumperchlorat mit mehr als 85% Stromausbeute elektrolysiert man Kaliumchloratlösungen mit Nickelkathoden bei etwa 27° mit einer kathodischen Stromdichte von etwa 0,15 Amp./qcm. (D. R. P. 300 021.)

Zur technischen Gewinnung von Alkaliperchlorat erhitzt man das Chlorat, und zwar das Kaliumsalz möglichst gleichmäßig auf 470—520° (das Natriumsalz etwa 30° tiefer), z. B. in Metallbädern und unterbricht die Reaktion, wenn aus 100 Tl. des Chlorates etwa 75—78 Tl. Perchlorat gebildet sind, da die Ausbeute bei Fortsetzung der Reaktion rasch fällt. (D. R. P. 300 713.)

Zur Gewinnung von Ammoniumperchlorat behandelt man eine konzentrierte Natriumperchloratlösung mit Ammoniumnitrat oder einer stark konzentrierten Lösung dieses Salzes, trennt das feinkristallinisch abgeschiedene, fremdsalzfreie Produkt durch Abschleudern ab und kristallisiert es aus heißem Wasser um. (D. R. P. 103 993.)

Zur Gewinnung von Ammoniumperchlorat setzt man Ammoniumchlorid und Calcium- oder Magnesiumperchlorat doppelt um und führt das gebildete Calcium- bzw. Magnesiumchlorid nach Rückoxydierung des Perchlorats wieder in den Prozeß ein. (D. R. P. 112 682.)

Bei Herstellung von Ammoniumperchlorat durch Umsetzung von Ammoniumsulfat und Natriumperchlorat dunstet man die gewonnenen Mutterlaugen zur Vermeidung der Bildung freier Überchlorsäure und des Absatzes von Natriumsulfatkrusten, an den Heizflächen bei 60° beginnend und bei 80—85° jedenfalls über der Temperatur des Glaubersalz-Lösungsmaximums endigend, ein, damit sich möglichst viel wasserfreies Natriumsulfat in einer einzigen Operation ausscheidet und die Ammoniumperchloratlösung möglichst stark wird. (D. R. P. 309 550.)

Zur Herstellung von Ammoniumperchlorat dampft man die Umsetzungslauge von Ammoniumsulfat und Natriumperchlorat bei Temperaturen unter 100° ein. (Norw. P. 33 780.)

Zur Herstellung von Äthylendiaminperchloraten von preßbarer filzartiger Beschaffenheit versetzt man eine alkoholische Lösung des aus technischen Äthylendiamin mit zwei Molekülen Perchlorsäure oder Perchlorat erhaltenen Äthylendiaminperchlorates nach und nach mit Äther und fällt das Produkt so in eigenartiger Form, die es gestattet, nach dem Trocknen feste Kuchen aus dem Material pressen zu können. (D. R. P. 288 114.)

Über Darstellung, Eigenschaften und Verhalten der Perchlorate von Anilin, p-Nitroanilin und p-(m-)Phenylendiamin, die sich bei langsamem Erhitzen während 10—12 Stunden allmählich zersetzen, während bei raschem Erhitzen auf 250—260° Explosion stattfindet, siehe R. Spallino, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 475.

270. Literatur und Allgemeines über Chloratsprengstoffe.

Escales, R., Chloratsprengstoffe. Leipzig 1910.

Über Chlorat- und Perchloratsprengstoffe siehe Ch. Girard und F. Laroche, Ref. in *Chem.-Ztg. Rep.* 1909, 307.

Die bei den Mittelmächten während des Weltkriegs bestehende Salpetermineral brachte die Chloratsprengpulver wieder zu ungeahnter Bedeutung. Schon 1788 erprobte der französische Chemiker Berthollet ein aus 75% Kaliumchlorat und je 12,5% Schwefel und Holzkohle bestehendes Pulver. 1865 begegnen wir dem Kaliumchlorat als Sprengmittel, später werden Torpedos und Granaten mit einer Kaliumchlorat-Schwefelmischung gefüllt. Die 1871 bekannten Sprengelschen Pulver enthielten 79% Kaliumchlorat und 21% Nitrobenzol. Ihre moderne Bedeutung erlangten die Chloratsprengstoffe in den Jahren 1895—1897 mit dem Aufschwung der elektrochemischen Gewinnung von Natrium- und Kaliumchlorat in dem Ort Chedde in Savoyen. Dort wurden durch Elektrolyse von 24proz. KCl-Lösung und Reinigen des bei 75° auskristallisierenden Chlorats durch Umkrystallisieren größere Mengen Kaliumchlorat fabriziert. Mit Zusätzen geeigneter Kohlenstoffträger, wie Di-, besonders Trinitrotoluol, kamen diese beständigen, wenig empfindlichen Chloratpulver als sog. „Cheddite“ in den Handel. Zur Vermeidung von Selbstentzündungen müssen die Chlorate möglichst säurefrei sein.

Die Cheddite kommen in mehreren Sorten in den Handel; sie brennen angezündet sehr langsam ab, verpuffen bei 250—260° und haben etwa gleiche Schlagempfindlichkeit wie die Dynamite.

Um die Chlorate für pyrotechnische Zwecke nicht pulvern zu müssen, schlug A. Gawalowski vor, das Salz durch Eintauchen heißer Glasplatten in seine möglichst konzentrierte Lösung als feinen Niederschlag abzusondern und von den erkalteten Gläsern abzustreifen. Man erhält die Chlorate so als Mehle, die nicht weiter zerkleinert zu werden brauchen. (Journ. f. prakt. Chem. 1874, 240.)

Dauernd körnig bleibende Chloratsprengstoffe erhält man nach D. R. P. 307 100 durch Trocknen einer durch ein Sieb gedrückten Mischung der Chloratkomposition mit Sulfitablauge.

Zur Herstellung von Chloratsprengstoffen bringt man die Chloratlösung, in der Kohle und die sonstigen Zusätze suspendiert sind, als Nebel mit einem gasförmigen Trockenmittel in Berührung. (D. R. P. 299 630.)

Wirksame Sprengstoffe erhält man nach D. R. P. 330 330 aus Kaliumperchlorat und überschüssigem Chlorat. In der Praxis verwendet man das rohe Perchlorat der Fabrikation, das stets stark chlorathaltig ist.

Zur Gewinnung von Chloratsprengstoffen schmilzt man, wie in [276] näher ausgeführt ist, technisches Dinitrotoluol oder Nitronaphthalin, fügt 60—70° warmes Ricinusöl und zu dieser Mischung das fein gepulverte, trockene, genau abgewogene Chloratpulver zu. Dann wird maschinell geknetet, gesiebt und einige Tage stehengelassen. Die in offene Papierhülsen patronierte Sprengkörper schließt man durch Eintauchen in flüssiges Paraffin luftdicht ab. Diese feinkörnigen Cheddite sind infolge Schrumpfens der Mischung in ihrer Detonationsfähigkeit unzuverlässig und wegen der Gefahr des die Schlagempfindlichkeit stark erhöhenden Ausblühens in feinsten Nadeln nicht absolut handhabungssicher. Besonders handhabungsgefährlich ist Chlorat, das von den Ausgangsstoffen herrührendes Bromat enthält. Siehe hierüber die Angaben von H. Klopstock, Chem.-Ztg. 1909, 21.

Dem Bedürfnis nach bromatfreiem Kaliumchlorat wird durch das Verfahren entsprochen, das sich auf die Beobachtung der schnellen Zerstörung heißer wässriger Bromatlösungen durch Schwefelalkalien oder Schwefelerdalkalien gründet. Die Chlorate werden dabei so gut wie gar nicht angegriffen. (D. R. P. 274 471.)

Über Aktivierung von Chloraten durch Ameisensäure, wobei Chlordioxyd frei wird, das nun wesentlich stärker oxydierend wirkt als das angesäuerte Chlorat (Bildung von Anthrachinon aus Anthracen, Isatin aus Indigo usw.), siehe K. A. Hofmann und K. Schumpelt, Ber. 48, 816.

Perchlorate können wegen ihrer Schlagempfindlichkeit nur in Mischungen als Sicherheitsprengstoffe verwendet werden. Gemenge von Ammonsalpeter, Ammonperchlorat, Trinitrotoluol, Holzmehl, Harzen, Kochsalz und Nitroglycerin finden als Permonit, Alkalsit, Jonckit usw. in Form gleichmäßiger, plastischer Pulver Verwendung.

Perchloratsprengstoffe, deren spez. Gewicht und Stoßsicherheit man durch Pressen unter hohem Druck (300 kg/qcm) erhöht, eignen sich nach Norw. P. 31 870 zur Füllung von Granaten und Torpedos.

271. Chlorat-Erdöl-, Chlorat-Paraffinsprengstoffe.

Über Herstellung von Schieß- und Sprengpulvern aus Salpeter, chlorsaurem Kali, einem festen Kohlenwasserstoff (Paraffin, Kautschuk, Asphalt oder Pech) und einem flüssigen Kohlenwasserstoff oder Wasser zur Erzeugung der Plastizität siehe D. R. P. 19 432 und 23 258.

Zur Herstellung von Chloratsprengstoffen bringt man in einen doppelwandigen, mit Dampf beheizten Behälter für 25 kg des Sprengstoffes 3 kg Paraffin ein und läßt Dampf ein, bis es vollkommen geschmolzen ist, worauf man ca. den dritten Teil des feingepulverten Chlorats unter Umrühren und fortgesetztem Erhitzen zufügt. Nachdem die Masse eine gleichmäßige Färbung angenommen hat, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erhitzen den Rest des Chlorates (22 kg für Natriumchloratsprengstoff) zu und rührt so lange um, bis alles Chlorat vom Paraffin gut aufgenommen ist. Die leicht gelbliche Mischung wird auf eine emaillierte Gußeisenplatte gegossen, wo sie erstarrt, worauf die leicht bröckelnde Masse zerdrückt und durch ein Sieb geschüttelt wird. Der so entstandene feinkörnige Sprengstoff brennt im Feuer lebhaft, ohne Explo-

sionserscheinungen und kann nur durch einen Knallquecksilberzünder zur Explosion gebracht werden. (D. R. P. 203 714.)

Über ein ähnliches, mit geschmolzenem Paraffin vermischtes Gemenge siehe E. P. 5323/1882; weiter auch A. P. 289 755—765 und viele andere.

Nach Th. Jewler, *Österr. Berg- u. Hüttenztg.* 1898, 458, besteht der Sprengstoff „Promethen“ aus einer festen Substanz, und zwar aus einem Gemenge z. B. von 56 Tl. Kaliumchlorat, 20 Tl. Braunstein und 24 Tl. Eisenoxyd, das in Patronenhülsen aus aufsaugfähigem Papier gefüllt ist, und einer flüssigen Substanz, z. B. 50 Tl. Petroleum, 40 Tl. Terpentinöl und 10 Tl. Bittermandelöl. Kurz vor dem Gebrauch vereinigt man die beiden Stoffgemische in der Weise, daß man 250 g der flüssigen Substanz von 750 g der festen aufsaugen läßt. Die Kaliumchloratpatronen sind erst nach dieser Behandlung entzündbar und explodieren vorher selbst durch Schlag mit Stahlgegenständen nicht.

Nach E. P. 20 931/1907 erhält man einen Sprengstoff aus 70—78% Kaliumchlorat, 16% etwas gequellter Stärke und 6—9% schwerem Mineralöl, evtl. setzt man zur Vergrößerung der Geschwindigkeit 4—10% Braunstein, Chromoxyd oder Kupferoxyd hinzu. In diesem Falle wird der Chloratgehalt auf 68—75% verringert.

Am besten tränkt man Kaliumchlorat gemischt mit 10%, Natriumchlorat mit 12% Erdöl, also mit Mengen, die nach den stöchiometrischen Verhältnissen zur vollkommenen Verbrennung nötig sind. (E. P. 2985/1906.)

„Miedziankit“, ein chedditartiger Dynamitersatz, der unschädliche Nachschwaden liefert und eine Reihe sicherheitstechnischer und wirtschaftlicher Vorzüge besitzt, wird nach Ebeling, *Berg- u. hüttenm. Rundsch.* 1912, 185 u. 199, hergestellt durch mehrmaliges Tränken einer mit 90% Chlorat gefüllten Patrone mit Petroleum. Statt des Petroleums kann man nach Dautriche, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 1912, 173, 195 u. 219 auch 10% Paraffin zusetzen, doch bringt diese Anwendung nur bei Kaliumchloratsprengstoffen (90 Tl. Chlorat mit 10 Tl. Paraffin) gleiche Sicherheit, wie sie beispielsweise Cheddit O Nr. 2 besitzt, während der Paraffinzusatz zu Sprengstoffen aus Natriumchlorat keine Erhöhung der Sprengwirkung bedingt.

Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Sprengpatronen durch Tränken der mit einem Sauerstoffträger gefüllten Patronen mit flüssigem Brennstoff nach Art der Sprengelschen Explosivstoffe [319] sind in D. R. P. 215 202 und 237 225 beschrieben.

In E. P. 24 511/1903 sind Verbesserungen an Sprengstoffen geschützt, die durch Kombination zahlreicher Körper der organischen und anorganischen Chemie (Erdöl, Naphthalin, Harz, Salpeterarten, Nitrokohlenwasserstoffe, Oxalate, Chlorate usw.) erhalten werden. Nach einem ähnlichen Verfahren des E. P. 21 481/1903 erhält man eine Granatfüllmasse aus 75 Tl. Ammoniumperchlorat, 12 Tl. Aluminium und 13 Tl. Paraffin bzw. einen Minensprengstoff aus 72 Tl. Perchlorat, 11 Tl. Aluminium und 17 Tl. Nitronaphthalin.

Nach D. R. P. 298 568 resultieren gute Sprengstoffe aus Kaliumperchlorat, Petroleum und fein verteiltem Eisen, wie man es z. B. durch Reduktion von Eisenoxyd gewinnt.

Zur Herabsetzung der Flüchtigkeit des zugesetzten Kohlenwasserstoffes bindet man Erdöl, Terpentinöl, Benzin oder Benzol mit derselben Gewichtsmenge Talg und vermischt 100 Tl. Chlorat mit 8—12 Tl. der bei 50° flüssigen Brennstoffpaste. Auch durch teilweisen Ersatz des Fettes, z. B. durch Harz, nicht aber durch Paraffin, Ceresin oder Vaseline, die die Sprengstoffe zu weich machen oder deren Brisanz herabsetzen, erhält man so bei gewöhnlicher Temperatur plastische Massen, die sich bequem in die Bohrlöcher einführen lassen. (Belg. P. 199 271.)

Der Chloratsprengstoff Minelit besteht in drei verschiedenen Sorten aus 90 Tl. Kaliumchlorat, 3 Tl. Petroleum und 7 Tl. Paraffin bzw. 7 Tl. Paraffin und statt des Petroleums 3 Tl. Vaseline bzw. 89 Tl. Kaliumchlorat, 4 Tl. Vaseline, 5 Tl. Paraffin und 2 Tl. Teer und ähnelt somit dem französischen Sprengstoff O4, der auf 90 Tl. Kaliumchlorat 10% Paraffin enthält. Die Herstellung des Sprengstoffes erfolgt wie jene des Cheddits durch Mischen der Komponenten bei 80°, doch ist er billiger als Cheddit und entwickelt weder bei der Fabrikation noch nach dem Schuß giftige Gase. (Ref. in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1913, I, 451.)

Zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit der z. B. mit Erdöl getränkten Chloratsprengstoffe und zur Verhinderung des Hartwerdens der Patronen infolge der Erdölverdunstung setzt man den Sprengstoffen beliebige Mengen Kieselerde zu. (D. R. P. 313 016.)

272. Chlorat-Öl-, Wachs-, Harz-, Teer-(öl-)sprengstoffe.

Zur Erhöhung der Handhabungssicherheit und zur Herabsetzung der Hygroskopizität setzt man einem 75 Tl. Chlorat neben 10 Tl. Schwefel und 5 Tl. Holzmehl enthaltenden Sprengstoff 10 Tl. Erdnußöl zu. (A. P. 751 751.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen mittels festgemachter Öle hüllt man die Teilchen des Sauerstoffträgers (Nitrat oder Chlorat) in ein aus bei 120—130° getrockneter Seife erhaltenes festes Öl ein, das zugleich allein oder zusammen mit Nitro- oder Azokörpern den verbrennenden Bestandteil des Sprengstoffes bildet. Durch 2—3stündiges Erhitzen, z. B. von Ricinusöl mit 10—15% jener Seife auf 150—170° und folgende evtl. Filtration erhält man ein Produkt, das bei 40° noch fest ist und sich bei 80° leicht mit dem Chlorat mischen läßt, so daß nach dem Abkühlen eine plastische, leicht patronierbare Masse entsteht, die nicht zum Ausschwitzen neigt. (D. R. P. 119 593.)

Ein rauchschwaches Schießpulver, das u. a. luftbeständig und stoßunempfindlich sein soll, setzt sich nach **D. R. P. 53 420** zusammen aus 100 Tl. Kaliumchlorat, 20 Tl. Carnaubawachs und 6 Tl. *Lycopodium*. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das *Lycopodium* durch ein Gemisch von Traganth oder einer anderen Gummiart mit Essigsprit, verwendet also z. B. 1,5 Tl. gelösten Traganth, 20 Tl. Carnaubawachs und 110 Tl. Chlorat mit oder ohne Zusatz von 6 Tl. *Lycopodium*, kocht die Masse 15 Minuten im Wasserbade, walzt den Kuchen, trocknet und formt ihn. Für Schußwaffen großen Kalibers wird das *Lycopodium* am besten fortgelassen, da es die Entzündlichkeit des Pulvers erleichtert. (**D. R. P. 57 732**.)

Ein rauchschwaches Schießpulver setzt sich nach **D. R. P. 70 503** zusammen aus 100 Tl. Kaliumchlorat, 12 Tl. Dammar und 25 Tl. Extrakt einer Abkochung von 1 Tl. Carrageenmoos oder Altheewurzel in etwa 7 Tl. Wasser. (15 Minuten Kochdauer.) Vgl. **D. R. P. 57 732**.

Nach **E. P. 10 203/1912** wird ein Sprengstoff hergestellt aus 6 Tl. Kaliumchlorat oder Kalisalpeter mit 1 Tl. einer Lösung von harzsaurem Anilin in Anilin.

Zur Herstellung von Sprengstoffen kann man ferner Ammonium- oder Kaliumperchlorat mit 4—16% fein verteiltem oder gelöstem Harz unter evtl. Zusatz von Mineralöl, Wachs, Zink- bzw. Aluminiumpulver verarbeiten oder auch eine Mischung von 60—66% Natrium- oder Ammoniumperchlorat, 22% Getreidemehl, 4% Holzkohle bzw. 5—10% Schwefel und 8—16% einer Leinöl-Harzlösung zusammen erhärten lassen und dann granulieren. (**E. P. 14 866/1915, 1480/1916, F. P. 478 383—384**.)

Der Sprengstoff des **A. P. 1 430 227** besteht aus Kaliumchlorat und der Lösung von Harz in Nitrobenzol.

Zur Herstellung von Sprengpatronen wurde auch vorgeschlagen, eine mit Chlorat gefüllte poröse in Teeröl getauchte Hülle noch feucht mit Schwefelpulver zu bestreuen und die Patronen zu trocknen. (**D. R. P. 28 969**.)

Nach **D. R. P. 29 665** tränkt man chloresures Kali, das in Patronen gefüllt ist, zur Herstellung eines brisanten Sprengstoffes mit einer Lösung von Kohlentee-Schwerölen in Schwefelkohlenstoff, der man eine Lösung von 1—3% (vom Chlorat) fein gepulverten Schwefel in Schwefelkohlenstoff hinzufügt. Vgl. **E. P. 13 476/1884**.

Nach **D. R. P. 95 278** wird ein Sprengstoff von guten Eigenschaften hergestellt durch Vermischen von 12—14% gut geglühter Kohle mit 5,5—7,5% entschwefeltem Teer und $\frac{1}{3}$ —1% kohlen-saurer Magnesia, worauf man der auf diese Weise mit Teer umhüllten Kohlen-substanz 80% chloresures Kali beimengt. Das Produkt wird lose in Patronen gefüllt oder auch mit Vaseline angeeignet und dann erst in Patronenform gebracht. Der Explosivstoff ist durch Zündstoff oder Sprengkapsel entzündbar.

Über die aus Kaliumchlorat, Pflanzenkohle, Gasteer, Bicarbonat oder Acetat bestehenden Sprengstoffe von Art des „Pyrodoliths“ siehe Turpin, Glückauf 1899, 126.

273. Chlorat-Kohlenhydrat-(Gerbstoff-)pulver mit Zusätzen.

Schon in *Dingl. Journ.* 1850, I, 379 beschreibt Augendre die Herstellung eines Stückpulvers aus 1 Tl. gelbem Blutlaugensalz, 2 Tl. Zucker und 2 Tl. chloresurem Kali und schildert die Vorteile dieses Schießpulvers, in Hinblick auf die Schonung der Waffen und auf die nicht hygroskopischen Eigenschaften der verwendeten Materialien. (Sog. „weißes Schießpulver“; vgl. Roberts, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1875, 169.)

Über ähnlich zusammengesetzte Sprengstoffmischungen, die im wesentlichen Chlorat, Zucker oder Schwefel und Holzkohle oder Blutlaugensalz enthalten, siehe ferner *D. Ind.-Ztg.* 1869, 158. Nach **E. P. 6015/1882** besteht ein ähnlicher Sprengstoff aus 9 Tl. Kaliumchlorat, 2 Tl. Zucker, 1 Tl. Mehl und 1 Tl. Blutlaugensalz oder nach einem anderen Verfahren aus gleichen Teilen Chlorat und Zucker mit 1% Schwefel.

Auch ein Gemisch von 28 Tl. gelbem Blutlaugensalz, 23 Tl. Zucker und 49 Tl. Chlorat wurde, trotz seiner leichten Detonierbarkeit (beim bloßen Anreiben mit Kohle oder Schwefel), als „weißes“ Schießpulver vielfach verwendet. (*Journ. f. prakt. Chem.* 82, 160.)

Vgl. **E. P. 6015/1882**: Sprengstoff aus 9 Tl. Chlorat, 2 Tl. Zucker, 1 Tl. Mehl und 1 Tl. Blutlaugensalz.

Ein Sprengstoff, der noch stärker wirkt als 80proz. Dynamit, wird nach **A. P. 1 021 882** hergestellt aus 75% Kaliumchlorat, 25% Zucker oder Stärke und 2% Berlinerblau, das man als Verbrennungsregler zusetzt. Der Sprengstoff soll sich durch den Mangel an Verbrennungsrückständen und durch das Fehlen giftiger Gase und Nachschwaden auszeichnen.

Über Herstellung eines Sprengstoffes durch Verkochen von Stärke mit einer siedenden, wässrigen Kaliumchloratlösung, Trocknen und Körnen des Produktes siehe **E. P. 1885/1884**. — Vgl. **F. P. 334 673**: Chlorat, Stärke, Paraffin, Teerfarbstoff.

Nach **A. P. 1 028 950** besteht ein Sprengstoff aus 3 Tl. Kaliumchlorat und 1 Tl. Dextrin, denen man im Verhältnis von 3 : 1 ein Gemenge von 1 Tl. Ziegelmehl und 1—2% Kaliumferrocyanid zusetzt. Vgl. **1 028 952**.

Nach **A. P. 995 579** wird eine explosive Verbindung hergestellt aus einem halbtrockenen Kartoffelbrei und der erforderlichen Menge Kaliumchlorat. Die gekörnte Masse wird mit einem wasserdichten, die Reibung verhindernden Überzug aus 80% Graphit und 20% Petroleum versehen. Vgl. **E. P. 14 379/1884**: Stärke- und Chloratlösung kalt mischen, aufkochen, Harz, Schwefel oder Kohlenwasserstoff zufügen.

„Dynamit“, ein rauchschwacher Sprengstoff, besteht nach **D. R. P. 65 397** aus 60 Tl. Malzkeimen, 15 Tl. Ammoniumnitrat und 25 Tl. Kaliumchlorat. Das Mischungsverhältnis wird für Anwendung des Sprengstoffes in Bergwerken entsprechend modifiziert, und man verwendet dann auf 40—70 Tl. Malzkeime 40—10 Tl. Ammonitrat und 20—40 Tl. Kaliumnitrat bzw. 60—30 Tl. des einen von beiden.

Ein recht seltsames Sprengstoffgemenge wird aus 20% Melasse, 63% Glucose, 7% Milchsucker und 10% Tannin, 5% Oxalsäure, 1% Terpentin, 2% gepulverter Eichenrinde, ebensoviel alkoholischer Schellacklösung, etwas Schwefel und 30% Kaliumchlorat hergestellt. (**A. P. 858 874.**)

Ein durch Schlag heftig explodierendes Präparat erhält man durch vorsichtiges Mischen von 9 Tl. Chlorat und 3 Tl. Galläpfelpulver. Letzteres soll auch, dem gewöhnlichen Schwarzpulver in der Menge von 12% zugesetzt, dessen Sprengkraft bedeutend erhöhen. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1451.**)

Ein plastischer, nicht hygroskopischer, gegen Stoß unempfindlicher Sprengstoff für hartes Gestein besteht aus 75 Tl. Kaliumchlorat oder 65 Tl. des Salzes neben 25 Tl. Zucker und 25 bzw. 10 Tl. Sirup. Für Kohlengruben eignet sich besser ein Gemenge von 50—60 Tl. Chlorat und 50—40 Tl. Zucker und Sirup, bei Anwendung in feuchtem Boden eine Mischung von 65 Tl. Chlorat, 12,5 Tl. Benzol, 10 Tl. Sirup, 7,5 Tl. Ruß und 5 Tl. Zucker. (**E. P. 4046/1908.**)

Nach **A. P. 979 476** wird ein Sprengpulver, das keine giftigen Gase entwickelt und ohne Gefahr versendbar ist, in der Weise hergestellt, daß man zunächst einen Sirup aus 35 Tl. Rohrzucker, 40 Tl. Kaliumchlorat und Wasser erzeugt, ihn trocknet, körnt und den Gries mit einem Gemenge von 10 Tl. Manganoxyd, 10 Tl. Kohle und 5 Tl. Milchsucker mischt.

Nach **E. P. 24 763/1911** wird ein besonders wirksamer Sprengstoff erhalten aus 736 Tl. Kaliumchlorat, 480 Tl. Rohrzucker, 320 Tl. Weizenmehl, 2 Tl. Chrysophansäure, 1 Tl. Curcuma, 30 Tl. Alkohol und der entsprechenden Wassermenge.

Ein Minenpulver wird nach **F. P. 451 559** erhalten aus 45 Tl. Kaliumchlorat, 30 Tl. Rohrzucker, 10 Tl. Manganoxydul, 7,5 Tl. Holzkohle und derselben Menge Kohlenstaub. Das Pulver läßt sich schon durch Funken entzünden und kann, wenn es feucht geworden ist, getrocknet werden, ohne seine Eigenschaften zu verändern.

Ein sehr wirksames Schießpulver soll aus einem Gemenge von 12 Tl. Kaliumchlorat, 3 Tl. Zucker und 5 Tl. Anthrazit herstellbar sein. (**D. R. P. 76 131.**)

Über die Eigenschaften der Sprengstoffe aus Ammoniumperchlorat und brennbaren Stoffen, z. B. aus 60 Tl. Holzkohlenpulver und 470 Tl. Ammoniumperchlorat oder aus 564 Tl. des letzteren mit 171 Tl. Rohrzucker, siehe **D. R. P. 94 516**. Man erhält solche Sprengstoffe z. B. aus 40—80 Tl. Ammoniumperchlorat, 30—10 Tl. Erddestillationsrückstand, 5—8 Tl. Naphthalin und 20—5 Tl. Holzmehl. Oder bei gleicher Perchloratmenge durch Beimischung von 20—0 Tl. Naphthalin, 25—10 Tl. Paraffin oder Ceresin und 5—20 Tl. Holzkohlenpulver. Oder auch aus 60—70 Tl. Perchlorat, dem man 20—10 Tl. Erddestillationsrückstand und 10—20 Tl. Paraffin zusetzt. Schließlich ergeben sich auch aus 80 Tl. Ammoniumperchlorat und 7—16 Tl. Vaseline bzw. 32—16 Tl. Zucker geeignete Sprengstoffmischungen.

Nach **A. P. 1 054 515** erhält man eine neue explosive Verbindung, die unempfindlich ist gegen Stoß und Reibung, die mit Zündschnur oder Sprengkapseln detonierbar ist und eine ähnliche Wirkung auslöst wie 40proz. Dynamit, durch Überbrausen eines Gemenges von 2 Tl. Kaliumchlorat und 1 Tl. weißem granuliertem Zucker mit denaturiertem Alkohol, der Petroleumbenzin oder andere flüchtige Kohlenwasserstoffe enthält. Die Masse wird, um die Verdunstung zu verhüten, in luftdichten Behältern verschlossen und eignet sich ebenso als Spreng- als auch als Schießpulver.

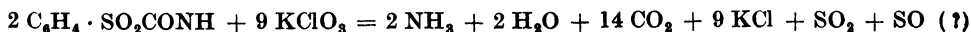
Nach **E. P. 8968/1911** wird ein Sprengstoff hergestellt aus 60 Tl. Kaliumchlorat, 40 Tl. Zucker, $\frac{1}{800}$ Tl. Kaliumpermanganat, 2 Tl. rektifiziertem Terpentinöl und 2 Tl. Holzteer.

Auch ein Gemisch von 100 Tl. trockenem, humussaurem Ammoniak (erhalten durch Eintrocknen der ammoniakalischen Lösung von aus Traubenzucker und Ätzkali erhältlichem Humussäure, vgl. **Bd. II [104]**), 150 Tl. Schwefel, 260 Tl. Salpeter, 460 Tl. chlorsaurem Kali mit Gummischleim (1 Tl. Gummi, 3 Tl. Wasser) zu Teig gearbeitet, gekörnt und höchst vorsichtig getrocknet, liefert ein durch Hammerschlag oder Reibung heftig explodierendes Gemenge. (**Wochenschr. f. niederöstr. Gewerbe-Ver. 1866, S. 448.**)

Nach **D. R. P. 800 128** mischt man z. B. 30 Tl. Zellpechlauge, die aus der Sulfitzellstoffherstellung abfallende Lauge, mit 50% Wassergehalt, mit 30 Tl. gepulvertem Kaliumperchlorat und läßt den gebildeten Brei erhärten. Die so erhaltenen Sprengstoffe kann man auch als Zündmasse für Streichhölzer verwenden.

Nach **A. P. 975 030** wird ein wetterbeständiger Chloratsprengstoff hergestellt aus 40—60% Kaliumchlorat, 60—40% Zucker und einer höchst konzentrierten, wässrigen Lösung von 142 bis 170 g arabischem Gummi für 45 kg der Chloratzuckermischung.

Oder man mischt 3 Tl. Kaliumchlorat und 1 Tl. Saccharin (?). Der in Formen gepreßte Sprengstoff soll sich bei der Explosion nach der Gleichung



zersetzen. (**A. P. 886 038.**)

274. Chlorat-Metall-(Metalloid-) (-verbindungs-)sprengstoffe.

Eine Granatenfüllungsmasse, die bei der Explosion hauptsächlich Kohlensäure und Wasser dampf ergibt, besteht aus 77,85% Ammoniumperchlorat, 7,20% Aluminium und 14,95% Paraffin; ein ähnliches Gemenge für Minen aus 71,47% Perchlorat, 10,99% Aluminium und 17,54% Nitronaphthalin. (A. P. 857 580.)

Nach A. P. 989 947, 989 948 und 990 036 wird ein Sprengstoff hergestellt aus 21,5% Aluminium, 21,5% Arsen und 57% Kaliumchlorat. Statt des Arsens können auch Zink oder Antimon verwendet werden. Je nach der Menge der einzelnen Bestandteile werden Produkte verschiedener Brisanz erhalten.

Vgl. E. P. 21 481 und 21 482/1903: Herstellung von Sprengstoffen unter Verwendung von Ammoniumperchlorat, Aluminium- oder Magnesiumpulver und Paraffin oder Nitronaphthalin.

Verfahren und Vorrichtung zur Steigerung der Explosionskraft von Sprengstoffen unter Mitverwendung aluminothermischer Gemische, die im vom Sprengstoff gesonderten Raum untergebracht, gleichzeitig mit ihm durch einen Celluloidbrandsatz zur Entzündung gebracht werden, sind in D. R. P. 304 210 beschrieben.

Zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Chlorat- und Perchloratsprengstoffen setzt man ihnen etwa 10% Kupferchlorür zu; dieser Zusatz bewirkt in manchen Fällen eine so große Reaktionsfähigkeit, daß die Sprengstoffe ohne Kapsel mit der Zündschnur allein zur Explosion gebracht werden können; man mischt z. B. ein Gemenge von 1 Tl. Naphthalin und 7,5 Tl. Kaliumchlorat mit 10% Kupferchlorür. (D. R. P. 183 355.)

Nach E. P. 23 819/1907 erhält man einen Sprengstoff aus 16 Tl. Manganoxyd, 24 Tl. Schwefelantimon, 10 Tl. Schwefel und 50 Tl. Kaliumchlorat.

Ein Analogon des sog. weißen Schießpulvers und verwandt mit den wasserlöslichen Pulvern [256] sind die Schießpulversorten, die W. Spence durch Eindampfen beispielsweise einer Mischung von 2 Tl. Holzkohle mit einer Lösung von 20 Tl. chlorsaurem Kali, 3—4 Tl. Natriumbicarbonat und anderen Bestandteilen erhielt. (Dingl. Journ. 172, 229.)

Nach D. R. P. 57 404 wird ein Sprengstoff erhalten durch Vermischen von amorphem Phosphor und Kaliumchlorat, die man beide für sich mit Benzol oder Amylacetat verrieben hat, mit Kokspulver und Paraffin. Auf 2 Tl. Kohle kommen 1 Tl. amorpher Phosphor und 0,75 Tl. Kaliumchlorat.

Zur Herstellung von Sprengstoffen, die sich durch eine Zündschnur allein zur Explosion bringen lassen, verwendet man nach D. R. P. 177 687 ein Gemenge von 70% Kaliumperchlorat und 30% Ferrocyankalium.

Zur Erhöhung der Sicherheit und Brisanz von Sprengstoffen vermischt man 780 Tl. Chlorat mit 375 Tl. gelbem Blutlaugensalz, 60 Tl. Holzkohle und 65 Tl. Glycerin. Die Kohle kann zum Teil durch Tannin ersetzt werden. (Belg. P. 179 250.)

Auch ein Gemenge von gleichen Teilen Kaliumchlorat und Kaliumbitartrat mit etwas Ferrocyankalium soll sich nach P. Nisser (D. Ind.-Ztg. 1870, 363) als Schießpulver eignen.

Ein wirksamer Sprengstoff besteht nach Norw. P. 31 871 aus 74—78% Ammoniumperchlorat, 16—22% Eisen-, Mangan- oder Aluminiumsilicid und 4—6% Holzmehl.

Bei der Herstellung eines rauchlosen Schießpulvers oder Sprengstoffes setzt man einem Gemenge von Kaliumchlorat, Stärke und einem trocknenden Öl zwecks Erhöhung der Sprengkraft Mangansuperoxyd oder an dessen Stelle Pikratverbindungen, Nitroglycerin oder Schießbaumwolle zu. (A. P. 853 085.)

Zur Herstellung eines Sprengstoffes preßt man nach D. R. P. 150 113 ein Gemenge von 70 Tl. chlorsaurem Kali und 20 Tl. Kaliumpermanganat über einen Dorn in eine Patronenhülse und gießt den Längskanal mit einer Lösung von 9 Tl. Terpentinöl und 1 Tl. Carbolsäure aus, die sich rasch durch die ganze Masse verbreitet.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit perchlorathaltiger Sprengstoffe setzt man ihnen Permanganat als Katalysator zu u. z. arbeitet man am besten in der Weise, daß man die beiden Kaliumpersalze in berechneten Mengen isomorph zusammenkrystallisieren läßt. Man erhält rote, schillernde Mischkrystalle, in denen das Permanganat vor der Umsetzung mit organischen Begleitstoffen, z. B. Oxalaten, bei Gegenwart von Feuchtigkeit geschützt erscheint. (D. R. P. 303 289.)

Zur Verhinderung der Verflüchtigung des Camphers in einem Sprengstoffgemenge von 56 Tl. Chlorat, 8 Tl. Umbra, 4 Tl. Braunstein, 12 Tl. Bichromat, 12 Tl. Wasser und 4 Tl. Campher setzt man 4 Tl. Ricinusöl oder Paraffinwachs zu. (A. P. 815 830.)

Der mit dem Namen „Pulver des 20. Jahrhunderts“ bezeichnete Sprengstoff wurde in der Weise hergestellt, daß man 2 Tl. Koks oder Holzkohle, feinst gepulvert, mit 39 Tl. Kaliumchlorat mischte, dann 2 Tl. Salmiak und 18 Tl. Kaliumborat hinzufügte und schließlich das Gemenge mit 2 Tl. Glycerin oder reinem Erdöl durchknetete. Auch bei Anwendung anderer Chlorate und bei Ersatz des Borates durch Natronsalpeter sollte die Wirkung des Sprengkörpers jene des Schwarzpulvers um das 5,5fache übertreffen und sogar noch kräftiger sein als Dynamit. (Belg. P. 176 406.)

Weitere Verbesserungen an brisanten wettersicheren Sprengstoffen aus Salpeterarten oder auch Nitroglycerinpulvern oder Perchloraten beziehen sich auf den Zusatz von Anilinsalzen mit oder ohne Kohlenstoffträgern, ferner Salmiak bzw. organischen tanninhaltigen Stoffen, wie z. B. gepulverter Eichelkappen oder Divi-Divischoten. (E. P. 10 510/1907, A. P. 887 027, Luxemb. P. 7546/1908.)

Gegen Stoß unempfindliche, schon bei etwa 150° entzündliche Sprengstoffe erhält man aus 3 Tl. Chlorat, 1 Tl. Kohle und 1,5 Tl. Natriumbenzoat. (D. R. P. 307 039.)

Weitere Chloratsprengstoffe sind z. B. angegeben in E. P. 3923/1881, 5584/1881, 4043/1883, 5323 von 1882; A. P. 289 755; D. R. P. 28 969.

275. Vorwiegend Nitrat (Urat) enthaltende Chloratsprengstoffe.

Nach Norw. P. 18 388/1907 wird ein Sprengstoff hergestellt aus 50% Ammoniumperchlorat, 12% Dinitrotoluol, 33% Natriumnitrat und 5% Paraffinwachs.

Nach E. P. 11 179/1909 besteht ein Sprengstoff aus 4 Tl. Ammoniumperchlorat, 3 Tl. Natriumnitrat, 1 Tl. Trinitrotoluol, 1 Tl. Paraffin und 1 Tl. Aluminiumpulver.

Zur Verbesserung von Sprengstoffen setzt man einem Gemenge von 45 (35)% Ammoniumperchlorat und 22 (32)% Trinitrotoluol bzw. Dinitronaphthalin 32% Natronsalpeter oder Strontiumnitrat zu. (Belg. P. 175 932.)

Zur Herstellung von Perchloratsprengstoffen mischt man z. B. 42% Ammoniumperchlorat, 31% Natronsalpeter, 14% Trinitrotoluol und 13% Paraffinwachs, wobei die Sauerstoffträger in der Mischung in molekularen Verhältnis vorhanden sind und die Menge des bei der Explosion aus ihnen frei werdenden Sauerstoffes genügt, um eine völlige Verbrennung der Kohlenstoffträger zu bewirken. Nach dem weiteren Patent ersetzt man die beiden letzteren Bestandteile durch Stärke oder ein anderes Kohlenhydrat, mischt also 44% Stärke mit 32% Ammoniumperchlorat und 24% Natronsalpeter. (E. P. 15 916/1908 und 12 506/1908.)

Nach A. P. 995 134 wird eine sprengkräftige, stoßunempfindliche Explosivstoffmischung zusammengestellt aus 1 Tl. Lampenschwarz, 16 Tl. Kaliumchlorat, 12 Tl. Kaliumnitrat, 3 Tl. Melasse, 3 Tl. Kaliumbichromat, 6 Tl. Schwefel und 1 Tl. Holzkohle; letztere bindet die Feuchtigkeit, und man erhält ein trockenes Pulver. — Vgl. F. P. 332 882: 1 Tl. Chlorat, 0,45 Tl. Zucker, 0,1 Tl. Kaliumchromat, 0,09 Tl. gelbes Wachs.

Ein Sprengstoff besteht nach Schwed. P. 39 637 aus einer Mischung von 35 Gew.-% Ammoniumperchlorat, 41 Gew.-% Natriumnitrat, 10 Gew.-% Sägemehl, 12 Gew.-% Dinitrotoluol und 2 Gew.-% Zink oder aus 30—40 Gew.-% Ammoniumperchlorat, 35—50 Gew.-% Natriumnitrat, 8—15 Gew.-% Sägemehl, 10—20 Gew.-% Dinitrotoluol und 1,5—5 Gew.-% Zink.

Oder man mischt 20 Tl. Ferro- und 10 Tl. Ferricyankalium, 40 Tl. Chlorat, 20 Tl. Kalisalpeter und 20 Tl. Zucker. (A. P. 761 403.)

Ein anderer Sprengstoff wird nach Schwed. P. 32 316/08 hergestellt aus 51 Tl. Ammoniumperchlorat, 33 Tl. Natriumnitrat, 16 Tl. Dinitrotoluol, 5 Tl. Paraffin oder Wachs, das über 49° schmilzt, und etwas Aluminiumpulver.

Ein Sprengstoff resultiert nach E. P. 12 246/1911 aus einem Erdölderivatgemisch (1 Tl. schweres Schmieröl, 7 Tl. Paraffin, 2 Tl. Petroleum), von dem man 5—15 Tl. mit 95—85 Tl. Chlorat mischt, um schließlich 75—85 Tl. dieses Sprengstoffes mit 25—15 Tl. Nitrat zu vermengen.

Die Herstellung eines Sprengstoffes aus Kaliumchlorat, gelbem Blutlaugensalz, Salpeter, Schwefel und einer alkoholischen Tanninlösung, deren Rückstand nach dem Verdunsten des Alkohols jedes Sprengstoffteilchen umhüllt, siehe A. P. 757 713.

Das Schießpulver von Ehrhardt hatte folgende Zusammensetzung: Sprengpulver: 1 Tl. chloresures Kali, 1 Tl. salpetersaures Kali, 2 Tl. Gerbsäure oder Catechu, 1 Tl. Holzkohle. Artilleriepulver: 1 Tl. chloresures Kali, 1 Tl. salpetersaures Kali, 1 Tl. Gerbsäure. Pulver für Bomben: 1 Tl. chloresures Kali, 1 Tl. Gerbsäure. (Chem.-techn. Repert. 1866, I, 162.)

Zur Herstellung gießbarer [259] Ammoniumperchloratsprengstoffe vermischt man sie mit Alkalinitraten oder Stickstoffbasen unter Zusatz fettsaurer Salze. Ein Gemisch von 2,5 Tl. Perchlorat, 1,5 Tl. Ammoniumnitrat, 1,8 Tl. Natriumnitrat und 1,5 Tl. Acetamid ist z. B. bei 50° gießbar. (D. R. P. 317 030.)

Ein handhabungssicheres, durch Zündschnur oder Funken zur Verpuffung bringbares Gußeisengranaten-Füllmaterial besteht aus Chlorat oder Perchlorat, Aluminium und Bariumnitrat in inniger Mischung mit Schwarzpulver. (D. R. P. 300 748.)

Eine sehr brisante Mischung erhält man aus 70 Tl. Kaliumchlorat und 30 Tl. Ammoniumurat. Ebenso wie zu Schießpulvern läßt sich das Urat auch zur Bereitung von Sprengstoffen verwenden. Man verarbeitet zu diesem Zweck z. B. 75 Tl. Nitroglycerin, 5 Tl. Ammoniumurat und 20 Tl. Kieselgur oder 80 Tl. Ammoniumnitrat, 40 Tl. Ammoniumurat und 6 Tl. Dinitrobenzol. (D. R. P. 451 067 und 45 719.)

276. Vorwiegend Nitrokörper enthaltende Chloratsprengstoffe: Cheddite.

Die sehr brisante Chedditmischung wird aus chloresurem Kali, Dinitrotoluol, Nitronaphthalin und Ricinusöl hergestellt, während eine zwar kräftiger wirkende, jedoch feuchtigkeitsempfindliche Sprengstoffmischung statt des chloresuren Kalis das Natriumsalz enthält. (Vgl. Eschweiler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 605.)

Nach D. R. P. 100 522 wird die Wirksamkeit von Chloratsprengstoffen durch Zusatz von in Öl gelösten Nitro- und Azoverbindungen erhöht. Eine solche Öllösung wird beispielsweise hergestellt aus 100 Tl. Ricinusöl, 90 Tl. Azobenzol und 40 Tl. Dinitronaphthalin; in diese

oder andere Ölmischungen knetet man dann das Chlorat oder Perchlorat ein. Die Zusammensetzung eines solchen Sprengstoffes (im Original finden sich zahlreiche Vorschriften) ist dann z. B. 800 g Kaliumchlorat, 120 g Mononitronaphthalin, 20 g Pikrinsäure und 60 g Specköl. Zur Bereitung von Pikronitronaphthalin trägt man z. B. in 1 Tl. geschmolzenes, 90—100° heißes Nitronaphthalin in kleinen Portionen 1,32 Tl. Pikrinsäure ein und gießt die erhaltene Lösung auf Platten. Von dieser bald erstarrten Doppelverbindung lösen sich 80% in 100° warmem Ricinusöl, während bei 110° 20 g Ricinusöl sogar bis zu 30 g der Verbindung zu lösen vermögen. In ähnlicher Weise bereitet man Pikronitrobenzol und die Pikroazoderivate, die ebenfalls leicht in Öl löslich sind und in Form dieser Öllösung dem Alkalichlorat unter weiterem Zusatz von Stärke oder ähnlichen Stoffen zugesetzt werden.

Statt der tierischen oder pflanzlichen Öle lassen sich nach dem Zusatzpatent mit demselben Erfolge Mineralöle, Vaseline oder schwere Schieferöle verwenden. Wenn man Überschuß an Öl vermeidet, so daß es auch bei großer Sonnenhitze nicht auszuschwitzen vermag, erhält man Chloratsprengstoffe, die, ohne sich zu verändern, auf 150—200° erhitzt werden können und bei der Explosion die 3—4fache Kraft des Schwarzpulvers entwickeln. Man kann auch, ohne die Wirkung der Explosivstoffe zu verringern Kohle oder Kohlenhydrate beikneten. (D. R. P. 100 523.) Nach Erweiterungen des Verfahrens vermischt man das Chlorat mit einer Lösung von Nitroglycerin oder Nitrocellulose oder auch eines aromatischen Nitroderivates (Anilinpikrat) in einer öligen Lösung von aromatischen Nitro- oder Azokörpern. So erhält man z. B. ein teigiges, jedoch weder Öl noch den Salpetersäureester ausscheidendes Gemenge aus 100 Tl. Nitroglycerin und der 70—80° heißen Lösung von 100 Tl. Nitronaphthalin in 50 Tl. Ricinusöl. Oder man löst bei derselben Temperatur 100 Tl. Nitroglycerin und 150 Tl. Nitronaphthalin in 100 Tl. Öl und bringt diese dicken Lösungen, während sie noch flüssig sind, mit dem Chlorat oder Perchlorat zur homogenen Mischung. (D. R. P. 117 051.)

Zur Herstellung geschwefelter Chlorat- oder Perchloratsprengstoffe löst man die mit den Chloraten zu mischenden festen Nitro- oder Azoprodukte in der Wärme in Ölen, die durch Erhitzen mit Schwefel (10—12%) auf 140 oder 180° geschwefelt worden sind. Ein solches Sprengstoffgemenge enthält z. B. 4 Tl. Chlorat, 0,6 Tl. Nitronaphthalin, 0,4 Tl. geschwefeltes Leinöl und evtl. noch 0,1 Tl. Pikrinsäure. (D. R. P. 118 102.)

Zur Herstellung von gegen Wärme wenig empfindlichen Chloratsprengstoffen umhüllt man das Chlorat dadurch mit einer hochschmelzenden Schicht, daß man es in eine Lösung von aromatischen Nitro- oder Azokörpern in freien Fettsäuren oder deren Gemischen mit pflanzlichen oder tierischen Fetten einträgt. (D. R. P. 124 237.)

Die Herstellung des Chloratsprengstoffes aus 80 Tl. Chlorat, 12 Tl. Mononitronaphthalin und 8 Tl. Ricinusöl oder 6 Tl. Ricinusöl und 2 Tl. Pikrinsäure ist in einem Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1902, 155 wie folgt beschrieben: Man mischt unter Vermeidung jedes mechanischen Rührmittels in einem 70° heißen emaillierten Doppelkessel Mononitronaphthalin bzw. dieses zusammen mit Pikrinsäure und Ricinusöl und verrührt diese Mischung in einem zweiten, ebensolchen Kessel bei 55—60° mit dem Chlorat, das man portionenweise zugibt. Wenn nach fortgesetztem Rühren mit einem Holzspatel jeder weiße Punkt verschwunden ist, breitet man die Masse auf einem emaillierten Tisch aus, vermahlt das Produkt mit einer Holzwalze und drückt es durch ein 0,6-mm-Maschensieb. In ähnlicher Weise wird der Pyrodialyt aus 85 Tl. Kaliumchlorat und 15 Tl. Harz hergestellt.

Ein Cheddittyp besteht nach *Dautriche, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 1912, 121, aus 79% Natriumchlorat, 16% Dinitrotoluol und 5% Ricinusöl.

Nach A. P. 1 857 764 erhält man Sprengstoffe aus mit 0,1—1,5% Wachs überzogenem Ammoniumperchlorat mit 15—30% Trinitrotoluol, 5—50% Natronsalpeter, 3—15% Braunkohl, 0,5—5% flüssigen aromatischen Nitroverbindungen, bis zu 7% Schwefel und bis zu 3% Kalk.

In A. P. 1 860 897—899 ist die Herstellung von Sprengstoffen aus Ammoniumperchlorat, Nitrostärke und Öl oder anderen Verdünnungsmitteln beschrieben.

Nach A. P. 1 440 767/768 besteht ein Sprengstoff aus Kaliumperchlorat mit 0,5—3,5% flüssigem, organischem Nitrosprengstoff.

277. Cheddittartige und Nitrocellulose (-glycerin) enthaltende Chloratsprengstoffe.

Eine für Torpedofüllungen geeignete Masse besteht nach D. R. P. 201 306 aus einem Gemenge von 18 Tl. gelatinisiertem Dinitrotoluol und 14 Tl. Trinitrotoluol, dem man bei 82° 60 Tl. Kaliumchlorat und 8 Tl. Bleinitrat zusetzt. Die Gelatine erhöht das spez. Gewicht des Gemenges von Nitrokörpern und Sauerstoffträgern bis auf 2,5, ohne die Kraftleistung der Sprengstoffmischung zu verringern.

Nach A. P. 990 585 wird ein nicht hygroskopischer, stoß- und schlagsicherer Sprengstoff, der keine schädlichen Gase entwickelt, hergestellt durch Eintragen eines feingemahlten Gemenges von Ammoniumperchlorat und Natrium- oder Kaliumnitrat in eine Schmelze aus Paraffin und Dinitrotoluol.

Auch Dinitrotoluol allein (25%) oder mit Zusatz von 2% Nitrocellulose oder einem Gemenge von je 10% p-Nitrotoluol und Nitroglycerin und 2% Nitrocellulose eignet sich zur Verbesserung von Chloratsprengstoffen. (Belg. P. 183 793.)

Nach D. R. P. 15 508 soll auch das Gemenge von 5 Tl. chlorsaurem oder übermangansaurem Kali, 1 Tl. Teer und 1 Tl. Nitrophenol einen verwendbaren Sprengstoff ergeben.

Ein Sprengstoff, der sich mit Knallquecksilber glatt detonieren läßt und bei minus 6° noch nicht gefriert, besteht aus einem Gemenge von Chlorat, feinverteilter Cellulose und einer Lösung von Pikrinsäure in Nitrobenzol. Die verknetete Mischung wird getrocknet und in Patronen gepreßt. (E. P. 5985/1906.)

Nach D. R. P. 224 153 wird ein langsam abbrennender Sprengstoff, der klimabeständig ist, beim Verbrennen keine schädlichen Gase entwickelt und nur durch Initialzündung zur Explosion gebracht werden kann, hergestellt durch Erhitzen von 53 Tl. gepulvertem (allein schwer nitrierbarem) Harz, 27 Tl. Weizenmehl und 20 Tl. 38grädiger Salpetersäure. Man läßt erkalten, pulverisiert den obenauf schwimmenden Kuchen, setzt auf 1 Tl. der Masse 3 Tl. Kaliumchlorat zu, rührt mit Wasser an und bringt in passende Formen. Man erhält so ein Sprengmittel, das durch Feuchtigkeit nicht verändert, durch Schlag, Stoß und Reibung usw. nicht zur Explosion gebracht werden kann.

Zur Herstellung plastischer Sprengstoffe nitriert man nach A. P. 902 619 ein Gemenge von 50—90% Harzpulver und 10—50% Stärkemehl mit 32grädiger Salpetersäure, vermengt 10—20 Tl. des getrockneten Nitrokörpers mit 80—90 Tl. chloresäurem oder übermangansaurem Kali und besprengt das Gemenge mit Alkohol, der $\frac{1}{4}$ —5% Ricinusöl enthält. Nach Verdunstung des Alkohols ist das Produkt knetbar.

Zur Herstellung gekörnter Chloratsprengstoffe befeuchtet man das Chlorat-Nitrokörpergemenge mit so viel eines den Sauerstoffträger nicht lösenden organischen Lösungsmittels, daß unter nur teilweiser Lösung des Nitrokörpers keine breiartige Masse entsteht. (D. R. P. 188 829.)

Ein mit kleiner Lademenge schnell, ohne Rauch und mit geringem Rückstand verbrennendes Gewehrpulver besteht aus Pflanzenmark oder ähnlicher voluminöser Cellulose, Kaliumchlorat und dem Nitrierungsprodukt von 20 Tl. Terpentinöl und 1 Tl. Salpetersäure. (A. P. 762 446.)

„Nitrol“, ein Sprengstoffzusatzmittel, wird nach E. P. 13 861/1911 erhalten durch Nitrieren neutraler, bei 200—350° siedender Kohlenteerfraktionen mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure. 15—25 Tl. dieses Nitrols, 50—85 Tl. Chlorat, Perchlorat oder Nitrat, 0—5 Tl. lösliche Nitrocellulose, 0—5 Tl. Holzmehl und 0,1—1 Tl. Ammoniumbenzoat als Konservierungsmittel sollen nach E. P. 13 860/1911 ein sehr verwendbares Sprengmittel geben.

Verbesserte Chloratsprengstoffe erhält man nach E. P. 13 442 und 13 443/1911 durch Vermengen von 65—70 Tl. Ammoniumchlorat oder -perchlorat (oder der entsprechenden Menge der Kaliumsalze) mit 12—14 Tl. Nitrobenzol oder Nitrotoluol, 6—7 Tl. Dinitrotoluol, 6—7 Tl. Nitronaphthalin, 4—6 Tl. Holzmehl und 0,5—2,5 Tl. löslicher Nitrocellulose.

In E. P. 22 240/1912 ist die Herstellung von Sprengstoffen aus halogenisierten Benzol- und Naphthalinderivaten, Nitrocellulose und Kaliumchlorat beschrieben.

Nach D. R. P. 117 051 lassen sich Chloratsprengstoffe mit organischen Salpetersäureestern oder Nitrokörpern kombinieren; man mischt z. B. 110 g Nitronaphthalin, 50 g Nitroglycerin, 60 g Ricinusöl und 780 g Kaliumchlorat oder je 50 g Nitroglycerin und Dinitrobenzol mit je 10 g Kollodiumwolle und Ricinusöl und 240 g Kaliumchlorat. Weitere Vorschriften in der Schrift. Siehe auch D. R. P. 124 237 und 119 593.

Nach E. P. 26 359/1909 wird ein Sprengstoff erhalten aus 60 Tl. Kaliumchlorat, 24 Tl. Mononitrobenzol, 10 Tl. Pikrinsäure, 4 Tl. Kollodium und etwas Soda oder Salpeter, die bei der Sprengung die Entwicklung von Salzsäuredämpfen verhindern sollen. Die Masse wird zur Entfernung des Kollodiumlösungsmittels bei 35° getrocknet. Vgl. Schwed. P. 30 408/09.

Zur Herstellung eines Sprengstoffes mischt man 75 Tl. eines Gemenges von 78% Kaliumchlorat und 22% Dinitrotoluol mit 25% einer Sprenggelatine, die 90% Nitroglycerin und 10% Kollodiumwolle enthält. (E. P. 6358/1904.)

Ein pulverförmiger Sprengstoff wird durch Eintragen von 25 Tl. Dinitrotoluol in 75 Tl. Chlorat, ein plastisches Präparat aus 23% Dinitrotoluol, 2% Nitrocellulose und 75% Chlorat erhalten. (E. P. 8746/1905.)

278. Flüssige Luft als Sprengmittel.

Diederichs, H., Flüssige Luft als Sprengstoff, ihre Erzeugung und Verwendung. Weimar 1917. — Kausch, Verwendung und Aufbewahrung von flüssiger Luft. 5. Auflage. Weimar. — Kolbe, L., Flüssige Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff. Leipzig 1921. — Pabst, R., Flüssiger Sauerstoff und seine Verwendung als Sprengstoff im Bergbau. München 1918. — S. a. Lit. in [94].

Über die mit flüssiger Luft als Sprengstoff gewonnenen Erfahrungen allgemein und im Kaliberbergbau im speziellen siehe H. Günther, Chem. Umschau 20, 463 bzw. Heberle, Kali 10, 17.

Die Verwendung von flüssiger Luft als Sprengmittel nach einem neuen Verfahren beschreibt M. Przyborski in Montan. Rundsch. 7, 146.

Über Erzeugung der flüssigen Luft zu Sprengzwecken und die bisher vorliegenden Erfahrungen, auch im Bergbau, ferner über Zündmittel für das Sprengverfahren mit flüssiger Luft siehe die Abhandlung verschiedener Autoren in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 10, 165 u. 179; 11, 58, 233, 251, 276 u. 285; 14, 153 u. 244; ferner in Stahl u. Eisen 35, 1145 u. 1177; in Kali 10, 113 u. 121; in Berg- u. hüttenm. Zeitschr. 1920, Nr. 8—12 usw.

Eine Arbeit: „Fünfundzwanzig Jahre flüssige Luft“ von Schreiber findet sich in Chem. Apparatur 1921, Bd. 24, S. 78, 104, 109, 120 u. 125.

Über die Verwendung der flüssigen Luft als Sprengstoff im Kalibergbau siehe **Gropp, Hundt und Schöpe, Kall 1918.**

Das Sprengluftverfahren im Bergbau, die Art der Tauchung der mit Kohlenträgern gefüllten Patronen in die flüssige Luft, die Zündung auf elektrischem Wege oder durch Zündschnuren, die für die tiefe Temperatur besonders empfindlich zu machen sind, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, dessen Hauptvorteil seine geringe Explosionsgefährlichkeit ist, beschreibt **Lisse in Z. Ver. d. Ing. 63, 741.**

Kohlenstoffträger mit flüssiger Luft getränkt und durch Sprengkapselzündung zur Detonation gebracht, explodieren wie Dynamite. Diese Eigenschaft verflüssigter Gase wurde schon 1884 von **Mewes** bemerkt, 1897—1899 von **Linde** praktisch erprobt; die Anwendung dieses neuartigen Verfahrens setzte sich jedoch erst in der Kriegszeit allgemein durch. Der praktischen Ausführung dieses Gedankens stand der Mangel eines geeigneten brennbaren, möglichst intensiv aufsaugenden Tränkoffs entgegen. Anfangs verwendete man Baumwolle, Korkmehl, Korkkohle; heute benützt man ausschließlich feinsten Ruß als Saugkörper, der durch unvollständige Verbrennung von Rohnaphthalin oder billigen Teerölen erzeugt wird. Als Zusätze werden beigegeben: Petroleum, Paraffin, Anthracenöl, Rohnaphthalin, Holzmehl, Schwefel und Aluminiumstaub in zweckmäßigem Verhältnis. Lockerer Ruß saugt das 7—8fache, Korkmehl das 6—7fache, Holzmehl nur das 3fache seines Eigengewichtes an flüssiger Luft auf. Der Rohnaphthalinruß hält sie am längsten zurück und erzeugt bei einer 1700—2265 cal/kg betragenden Explosionswärme größte Sprengwirkung. Auch Hochofenstaub wurde als Zusatzmittel zu brennbaren organischen, die flüssige Luft aufsaugenden Stoffen vorgeschlagen. (**A. P. 1 375 243.**)

Die zur Tränkung benötigte flüssige, hellblaue Luft wird nach dem bekannten **Lindeschen** Verfahren [94] verdichtet; sie enthält bei einer Dichte von 1,15 durchschnittlich 80 bis 98% Sauerstoff.

Während z. B. beim Schwarzpulver trotz feinsten Mahlung und langen Mischens nur eine Oberflächenberührung der feinsten Teile erreicht wird, dringt die flüssige Luft auch in die Poren der festen Partikel ein. Die Sprengluft arbeitet mit großem Sauerstoffüberschuß, während die anderen Sprengmittel einen verschieden großen Sauerstoffunterschluß haben; dadurch wird beim Abbrennen Kohlenoxydbildung vermieden, der Sprengort kann direkt nach der Explosion betreten werden. Ein weiterer Vorteil besteht im vereinfachten Transport der zwei Komponenten des Sprengluftverfahrens, Kohlepatronen und flüssige Luft, der ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erfolgen kann; ferner darin, daß durch geeignete Wahl der Kohlenstoffträger alle Brisanzabstufungen erreicht werden können. Das Sprengluftverfahren ist nach genauen statistischen Vergleichen unter Berücksichtigung aller damit verbundenen Kosten rund $\frac{1}{3}$ billiger als andere Sprengstoffe (vgl. Referat von **R. Lepsius** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 35, 299**).

Oxyliquitmischungen gehören zu den zerstörungskräftigsten Sprengmitteln. Ein Ruß-Naphthalinmischung liefert rund 2000 Cal., dieselbe Menge Sprenggelatine nur 1600 Cal. Allerdings ist die Arbeitsdichte von Oxyliquid etwa 50% geringer als die der Sprenggelatine; die Sprengwirkung einer gut gezündeten Oxyliquidpatrone kommt in der Praxis derjenigen einer Dynamitstange gleichen Gewichts gleich. Die etwa 3—3,5 cm dicke, 30 cm lange Rußpatrone besteht aus einem Leinwandsäckchen mit oder ohne Schutzhülle aus Kartonpapier. Die Patrone wird bis zum Aufhören des Siedens (3—4 Minuten) an Ort und Stelle in flüssige Luft getaucht, sofort ins Bohrloch geschoben und muß innerhalb 8 Minuten gezündet werden. Wartet man länger, so wird die Patrone infolge Verdunstung der flüssigen Luft unwirksam. Oxyliquid detoniert sicher nur mit Sprengkapseln; Zündschnüre versagen oft infolge Benetzung ihres Zündstoffs mit Luftflüssigkeit. Ein anderes Verfahren besteht in geeigneter Tränkung der ins Bohrloch schon eingeführten Rußpatrone mit besonderen Füllflaschen.

Die Beförderung der flüssigen Luft geschieht in doppelwandigen, evakuierten sog. **Dewar-**schen Glasgefäßen von Kolbenform; sie sind gegen mechanische Beschädigung in besonderen mit Filz und Watte ausgekleideten Drahtkörben verpackt. Der Verdunstungsverlust an flüssiger Luft während des Transports kann innerhalb 12 Stunden 50% betragen; bei ruhigem Lagern verdampfen 5 l Luft nach 3—4 Tagen; insgesamt betragen die Verluste beim Transport, Lagern und Besetzen der Bohrlöcher bis zu 80%. Der Billigkeit und Ungefährlichkeit des Verfahrens stehen für die praktische Verwendung des Oxyliquits viele Nachteile gegenüber. Seine durch den Krieg gehobene Bedeutung als Sprengstoff dürfte bald durch den einfacheren Dynamit wieder zurückgedrängt werden.

Es ist im allgemeinen nicht zutreffend, von flüssiger Luft als Sprengstoff zu sprechen, da sie zur Verwendung auf einen Gehalt von 95—97% Sauerstoff rektifiziert werden muß. In diesem Zustande wird sie dann mit Ruß, Sägemehl, Torf oder festen Kohlenwasserstoffen oder anderen saugfähigen kohlenstoffhaltigen Substanzen zusammengebracht und in Patronenform gepreßt verwendet.

Um Ruß als Aufsaugematerial für flüssige Luft oder andere Sprengstoffbestandteile zu können, verrührt man die Stoffe bei mäßiger Wärme mit Eiweiß, koaguliert dieses mit Formaldehyd und erhält so, ohne daß chemische oder physikalische Veränderungen stattfänden, feste Körner von je nach den Arbeitsbedingungen verschiedener Größe. (**D. R. P. 298 850.**)

Flüssiger Sauerstoff läßt sich schon in einem einfachen elektrischen Zünder zum Detonieren bringen, wenn man ihm als aufsaugendes Mittel Korkschleifmehl zusetzt. (**D. R. P. 800 728.**)

279. Oxyliquit und andere Gas-(Dampf-)sprengverfahren.

Die ersten Angaben über die Verwendung von flüssigem Sauerstoff als Sprengmittel finden sich in **D. R. P. 100 146**. Man arbeitet in der Weise, daß man durch Abdampfen flüssiger Luft einen großen Teil des Stickstoffes entfernt und das verflüssigte sauerstoffreiche Gas am Orte der Sprengung in die Hülse eingießt, die z. B. mit in Erdöl getränkter Baumwolle gefüllt ist und die Zündung durch Sprengkapselwirkung bewirkt. Statt des Erdöles, das an Baumwolle gebunden werden muß, kann man mit demselben Erfolg auch Schwefel, Cellulose, besonders aber Holzkohle verwenden.

Zur Herstellung von Sprengstoffen mit flüssiger Luft läßt man diese von mit flüssigen oder auskristallisierend festen Kohlenwasserstoffen getränktem Moos oder Torf aufsaugen. (**D. R. P. 804 800.**)

In **D. R. P. 325 932** wird empfohlen, die Patronenfüllmasse für flüssige Luftpatronen vor der Durchtränkung mit flüssiger Luft abzukühlen.

Zur Herstellung einer Hülle für Sprengstoffe, die flüssigen Sauerstoff enthalten, bestreicht man ein leichtes, zurechtgeschnittenes Gewebe in dünner gleichmäßig dicker Schicht mit einem fast flüssigen Brei von Kieselgur und Kaliwasserglas und wickelt dann den Patroneninhalt aus Aluminium und Kieselgur in diese etwa 3 mm dicke Hülle ein. Man kann natürlich auch so verfahren, daß man die Ladung mit einer Schicht Kieselgur umgibt, dann das leichte Gewebe umwickelt und das Ganze in Kaliwasserglas eintaucht. Die Verdampfungsdauer des mit Hilfe dieser Vorrichtung aufgesaugten Sauerstoffs beträgt an freier Luft etwa 4 Minuten und läßt sich in schräg oder senkrecht nach unten gebohrten Sprenglöchern bis auf 7 Minuten steigern. (**D. R. P. 268 131.**)

Um die Handhabung mit Sprengstoffen aus flüssiger Luft ungefährlicher zu gestalten, setzt man ihr die Kohle oder andere oxydierende Stoffe erst direkt vor der Benützung zu. (**D. R. P. 319 043.**)

Zur Herstellung eines Sprengmittels verrührt man 31 Tl. 98proz. Alkohol und 25 Tl. Kieselgur nach **F. P. 448 732** kurz vor dem Gebrauch mit 44 Tl. 95proz. flüssigem Sauerstoff.

Die Herstellung von Sprengpatronen mit flüssiger Luft und einem Kohlenstoffträger ist in **D. R. P. 296 479** beschrieben. Vgl. **D. R. P. 296 592**.

Als Kohlenstoffträger für Sprengungen mit flüssiger Luft setzt man Ruß oder Gemische aus Kieselgur mit Erdöl oder Rohanthracen zu. So enthalten z. B. normale Schießpatronen 54,5% Ruß und 45,5% Salz oder Holzstoffmehl zur Erhöhung der Aufsaugefähigkeit für Sauerstoff, während man brisante Patronen aus 80% Ruß und 20% Naphthalin herstellt, jedenfalls mit so viel Füllmasse, daß kein Mangel an Sauerstoff entstehen kann, da sich sonst Nachschwaden bilden. (**R. Peukert, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1916, 285.**)

Als Kohlenstoffträger für flüssige Luft eignen sich nach **D. R. P. 300 040** Cumaronprodukte, auch ein Gemisch mit Stickstoffkörpern, z. B. 70 Tl. Guanidinsalpeter und 30 Tl. Cumaronharz oder dieselbe Menge des letzteren mit 30 Tl. Ammonsalpeter und 40 Tl. Ammonperchlorat.

Zum Sprengen mit flüssigem Sauerstoff und Ruß eignet sich besser als Naphthalinruß, der wenig saugend wirkt und bei Beschädigungen der Patrone durch Mitreißen von Naphthalinteilchen vorzeitige Zündungen veranlassen kann, 99proz. feinkörniger Ruß, der im Gemenge mit dem Vierfachen seines Gewichtes an flüssigem Sauerstoff (soviel vermag er aufzusaugen) mit Kapsel 3 und Zündschnur gut zur Explosion gebracht werden kann. Besser als Sandbesatz eignet sich Salzbesatz und die Anwendung mit Magnesiumchlorid gewaschener Zündschnuren. (**G. Nicolai, Kall 1917, 113.**)

Die Sprengpatronen des **D. R. P. 338 951** erhalten einen Zusatz von festem Sauer- oder flüssigem Wasserstoff.

Als Aufsaugemittel für die flüssige Sprengluft eignen sich auch nach **D. R. P. 300 636** verbrennliche, anorganische Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Silicium oder Aluminium, die man in kolloidale bzw. sehr fein verteilte Form überführt.

Ein Sprengmittel besteht nach **D. R. P. 298 999** aus dem im Gichtstaub metallurgischer Ofen enthaltenem, brennbarem Metallpulver, ferner aus einem aus den übrigen Gichtstaubbestandteilen bestehenden ebenfalls brennbaren Absorptionskörper und beigemischten brennbaren Metall- oder Metalloidpulvern im Gemenge mit Kohlenwasserstoff. Der Absorptionskörper dient als Aufsaugemittel für flüssige Luft, das ganze Gemenge zur Füllung von Oxyliquitpatronen.

Um die Temperatur der Schußflamme herabzumindern, setzt man den Oxyliquit-sprengladungen kristallwasserhaltige Salze oder besser noch Wasser bzw. wasserhaltige im Bereich der flüssigen Luft gefrierende Kohlenstoffträger zu. (**D. R. P. 287 275.**) Nach dem Zusatzpatent taucht man die Patrone vor oder nach der Sättigung mit der flüssigen Luft in Wasser oder Salzlösung und überkrustet sie so mit einer Schicht von Eis oder flammendämpfenden Salzen. (**D. R. P. 333 895.**) Nach dem weiteren Zusatzpatent setzt man der zur Aufnahme von flüssiger Luft bestimmten Sprengladung Zucker mit oder ohne Zusatz von flüssigem Stickstoff zu. (**D. R. P. 348 137.**) Sprengladungen erhält man schließlich nach **D. R. P. 359 765** auch, indem man flammen-dämpfende Mittel in einem flüchtigen Lösungsmittel mit einer Paraffinlösung trinkt und das Lösungsmittel verdunstet.

Die Sprengpatrone des **D. R. P. 355 478** enthält komprimierten Sauerstoff und Kohlenpulver oder einen anderen Brennstoff durch eine Eisenblechzwischenwand getrennt, die zur Sprengung auf elektrischem Wege glühend gemacht wird.

Zur Zündung von Sprengladungen füllt man eine kleine Papphülse mit einem Gemenge von 60% Kieselgur und 40% Erdöl, läßt die Masse im Bohrloch mit flüssiger Luft vollsaugen und vermag dann die Zündung mittels eines Funkens oder glühenden Drahtes auszulösen und dadurch auf eine weniger brisante, schlagwetterssichere Luftpatrone (85% Kieselgur und 15% Erdöl) zu übertragen. (D. R. P. 282 780.) Nach dem Zusatzpatent fügt man der Sprengkapselmischung, bestehend z. B. aus 60% Kieselgur, 40% Erdöl und flüssiger Luft zur Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeit und Brisanz Magnesium oder Aluminium u. dgl. hochgradig verbrennbare Stoffe zu. (D. R. P. 292 554.)

Vorrichtungen zur Ausführung der Tränkung und Sprengung mit flüssiger Luft sind ferner z. B. in D. R. P. 244 036, 273 401, 293 371, 295 270, 297 225, 305 650 u. a. beschrieben.

Vgl. auch die Herstellung von Sprengladungen bei Verwendung flüssiger Luft mit Zuhilfenahme einer, die abziehenden Verdampfungsprodukte aufsaugenden Masse nach D. R. P. 296 521.

Die Konstruktion eines Füllstoffträgers für Patronen, der stets gleichmäßige Füllung gestattet, zum Schießen unter Anwendung flüssiger Luft ist in D. R. P. 315 379 beschrieben.

Zur Abdichtung von Sprengpatronen mit Gasfüllung bedient man sich eines mit einer Salzlösung befeuchteten Schweinslederringes. (D. R. P. 234 894.)

Die ersten Angaben über die Verwendung von elektrolytisch im Bohrloch aus Wasser erzeugtem Wasserstoff und Sauerstoffgas als Knallgassprengstoff von C. v. Breinlstein finden sich in Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwes. 1884, 72.

Eine Patrone zum Sprengen mittels komprimierten Knallgases besteht aus einem geschlossenen Gefäß, in das die Spitzen von Elektroden gasdicht eingesetzt sind. Man elektrolysiert in diesem Gefäß Wasser, komprimiert das erhaltene Gasgemenge unter eigenem Druck und bringt es schließlich durch einen zwischen den Spitzen erzeugten Funken zur Explosion. (D. R. P. 67 158.)

Zur Herstellung von Knallgassprengpatronen, durch Zersetzung einer in der Patrone befindlichen Flüssigkeit durch den elektrischen Strom, verwendet man als Elektrolyt nicht wie sonst üblich mit Schwefelsäure, sondern mit Wein- oder Essigsäure angesäuertes Wasser, so daß neben Wasserstoff und Sauerstoff noch Kohlensäure gebildet wird, die dann nach erfolgter Zündung der Patrone verhindert, daß der die Explosion bewirkende Funke zu einem Stehfeuer wird oder sonst irgendwie schädlich wirkt. (D. R. P. 280 274.)

Über Herstellung einer Knallgaspatrone, gekennzeichnet durch den Einbau von als Zwischenelektroden wirkenden Klappen zwischen den beiden mit einer Stromquelle verbundenen Elektroden siehe D. R. P. 237 682.

Die Bauart eines als Druckgefäß ausgebildeten, auf der Expansion von miteinander reagierenden komprimierten Gasen beruhenden Explosivkörpers ist in D. R. P. 306 310 beschrieben.

Zur Erzeugung explosiver Gase leitet man ein Gemisch von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff und Sauerstoff durch schwere Kohlenwasserstoffe. (A. P. 1 379 077.)

Ebenso wie flüssige Luft, können auch flüssige oder feste Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs oder des Chlors als Sprengstoffe dienen. Als Absorptionsmittel für Stickoxyd verwendet man am besten Eisenchlorür und erhält so, da die sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampfen, ein Sprengmittel, bei dessen Verwendung die zum Besetzen des Bohrloches erforderliche Zeit nicht so beschränkt ist wie bei flüssiger Luft. (D. R. P. 301 796.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man als Aufsaugemittel für die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs oder Chlors getrockneten, vorher mittels Lauge aufgeschlossenen Holz- oder Strohschliff und setzt evtl. noch flüssige Brennstoffe zu. (D. R. P. 302 493.)

Bei der Füllung von Granaten setzt man den üblichen Explosivstoffen bzw. Mischungen Siliciumchlorid zu, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt, explosionsartig jedoch, wenn es mit heißem Wasser oder Wasserdampf, der bei jeder Explosion auftritt, in Berührung kommt. (D. R. P. 294 814.)

Die Kalkpatronen bestehen aus einem mit ungelöschtem Kalk gefüllten gelochten Behälter, der eine mit Wasser gefüllte Flasche umgibt, in der eine kleine Flasche mit Schwefelsäure steckt. Die Patrone wird dann in Wasser getaucht und in das Bohrloch eingeschoben, worauf nach normalem Besatz in einiger Zeit die Sprengung durch den sich löschenden Kalk mittels des dadurch entstehenden Wasserdampfes erfolgt. (D. R. P. 38 000.)

Die Anwendung von Patronen aus ungelöschtem Kalk wurde erstmalig von Hughes in Chem. Ind. 1879, 210 beschrieben.

Nach D. R. P. 234 666 wird für Sprengzwecke eine Kalkpatrone verwendet, die durch ein leichtflüssiges Lot von einem Heißwasserraum getrennt ist, so daß nach Schmelzen dieses Lotes das Wasser zu dem gebrannten Kalk treten kann, wodurch die Spreng- bzw. Druckwirkung ausgelöst wird.

Über Herstellung ähnlicher Kalksprengpatronen, deren Seele durch ein perforiertes Rohr gebildet wird, in das man Wasser einfließen läßt, siehe F. P. 457 357.

Auch die Kraft einer mit Hefe versetzten gärungsfähigen Flüssigkeit sollte zu Sprengzwecken ausgenützt werden. Näheres siehe in dem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1888, 401.

Über natürlich vorkommende Sprengstoffe, die aus Steinsalz oder Kalisalzen bestehen und durch natürliche Vorgänge unter hohem Druck mit etwa 4% Kohlensäure imprägniert wurden, so daß sie durch deren Entbindung gelegentlich heftig explodieren können, berichtet *Kubliersky* in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 1111.

Nach *D. R. P. 118 396* besteht ein Sprengmittel aus verdünnter Säure einerseits und einem Gemisch von Bariumsuperoxyd und Calciumcarbid andererseits; durch Vereinigung der Komponenten entstehen Wasserstoffsuperoxyd und zugleich Acetylen, die explosionsartig aufeinander einwirken. Diese Mischung der trockenen Substanzen ist vollständig gefahrlos und die Explosion erfolgt erst durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, da dann erst Acetylen- und aktiver Sauerstoff entstehen, wobei unter der hohen Temperatur sofort Entzündung des Gasgemenges eintritt.

Über das Sprengen unter Wasser mit metallischem Natrium, das sich in geeigneten eisernen oder stark verkupferten Glasgefäßen befindet, siehe *F. Springmühl* und *Reiche*, *Dingl. Journ.* 202, 538.

Aliphatische sog. Nitrosprengstoffe.

Nitrocellulose und -kohlenhydrate.

280. Literatur und Allgemeines über Cellulosenitrate (Schießbaumwolle).

Deutschl. Schießbaum-(Kollodium-)wolle $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 98; A.: 2443 dz.

Escales, R., Die Schießbaumwolle (Nitrocellulosen). Die Explosivstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Patente. Leipzig 1905. — *Abel*, Untersuchungen in der Schießbaumwolle. Deutsch bearbeitet von *B. Pleus*. Berlin 1907. — *Haeussermann, C.*, Die Nitrocellulosen. Braunschweig 1914. — *Plach, F.*, Die gepreßte Schießwolle. Pola 1891.

Die bekannten Arbeiten von *G. Lunge* und *J. Bebie* bzw. *Lunge* und anderen Mitarbeitern über die Nitrocellulose finden sich in *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1899, 441 u. 467 und ebd. 1901, 483 ff.

Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure siehe die mit zahlreichen Literaturangaben und experimentellen Ergebnissen versehene Arbeit von *C. Haeussermann* in *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1910, 1761.

Studien über Nitrierung der Cellulose, Zersetzung der Nitrocellulose durch Säuren und Alkali, Denitrierbäder, die Säurerückgewinnung, die Bedeutung graphischer Methoden für das Wiederauffrischen der Säurebäder in der Praxis finden sich in *Zeitschr. f. Sprengstoffe* 8, 252, 288, 325.

Schießbaumwolle ist ein Gemenge verschiedener Salpetersäureester der Cellulose, das man durch Nitrierung reiner, entfetteter Baumwolle mit Salpeter-Schwefelsäuregemisch gewinnt. Speziell das Gemisch von Di-, Tri- und Tetranitrocellulose wird als *Kollodiumwolle* bezeichnet und dient zur Herstellung von Gelatinedynamiten, Sprenggelatinen, in der Photographie usw. Sie wird jedoch in der größten Menge zur Erzeugung des rauchlosen Pulvers verbraucht, wobei man die gemahlene Nitrocellulose mit verschiedenen Zusätzen (Campher, Vaseline u. dgl.) der Einwirkung lösender Agenzien (Amylacetat, Aceton, Ätheralkohol usw.), der sog. Gelatinierungsmittel aussetzt. — Über Cellulosenitrate siehe auch **Bd. II [196]**.

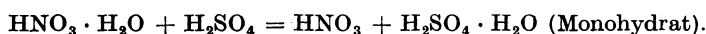
Theoretisch sind die Cellulosenitrate (Nitrocellulosen, Pyrosciline) chemisch keine einheitlichen Körper, sondern Gemenge verschiedener Nitrierstufen der Cellulose; ihre Konstitution ist ebenso unaufgeklärt wie die der Cellulose selbst. Man unterscheidet u. a. folgende Nitrierstufen (nach *Stettbacher*):

	Formel	% Stickstoff
Trinitrocellulose	$C_{12}H_{17}O_{10}(NO_2)_3$	9,17
Tetranitrocellulose (Kollodium)	$C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4$	11,13
Hexanitrocellulose (Schießbaumwolle)	$C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6$	14,16
Dodekanitrocellulose	$C_{24}H_{28}O_{20}(NO_2)_{12}$	14,16.

Die zwölfte, höchste Nitrierstufe wird praktisch nicht erreicht; im allgemeinen kommt man über 11 NO_2 -Gruppen nicht hinaus. Die Schießbaumwolle enthält 6 Nitrogruppen (Hexanitrocellulose).

Der Veresterungsvorgang der Baumwolle durch Salpetersäure ist ein verwickelter Prozeß, der selbst mit konzentrierter 92proz. Salpetersäure (1,48) unvollständig verläuft. Das

beim Nitriervorgang sich bildende Wasser wird nach dem Vorschlag von Schönbein durch Beigabe von konzentrierter Schwefelsäure gebunden, wodurch eine konstante Salpetersäurekonzentration, höher nitririerte Produkte und bessere Ausbeuten erzielt werden. Die Grenze der Esterifizierung ist erreicht, sobald die Verbindung $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gebildet ist. Chemisch reagiert die Schwefelsäure nach der Formel



Bei der Behandlung von Baumwollcellulose mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,415 tritt schon nach 2 Sekunden unter gleichzeitiger Bildung einer labilen Cellulose-Salpetersäureadditionsverbindung Mercerisation ein. Innerhalb der nächsten 7 Tage findet dann in der 2. Phase des Vorganges die Bildung des eigentlichen stabilen Nitrates statt, dessen Stickstoffgehalt 3 Tage konstant bleibt, um dann wieder zu sinken, d. h. das Nitrat zersetzt sich, und es bildet sich, ähnlich wie beim Chardonnetschen Prozeß (D. R. P. 46 125) Bd. II [197]. Oxycellulose. Die Salpetersäure wirkt demnach denitrierend, und in der Tat sind die Präparate dann nach 3 Monaten fast vollständig stickstofffrei. Höhere Temperaturen beschleunigen den Vorgang. Bei 31° beginnt schon nach 3 Stunden die Zersetzung, bei 61° ist sie schon vollständig. Weitere Einzelheiten über den Nitriervorgang und seine theoretische Deutung bringen E. Knecht u. A. Lipschitz in Journ. of the Chem. Soc. Ind. 33, 116.

Durch Behandlung der Baumwolle mit einem bestimmten Gemisch kalter Schwefel- und Salpetersäure erhält man ein weißpulveriges Nitrocellulosederivat mit einem Gehalt von 13,5proz. Stickstoff (ähnlich den bekannten Nitrodextrinen und Xyloidinkörpern). Über seine Eigenschaften der Löslichkeit, ferner der Instabilität, die bewirkt, daß sich diese α -Nitrocellulose schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade entzündet, siehe M. Tassard, Bull. Soc. Chim. 11, 1009.

Als Xyloidine werden Körper bezeichnet, die man durch Erwärmen cellulosehaltiger Stoffe mit Salpetersäure und folgendes Eingießen der Masse in Wasser oder auch in konzentrierte Schwefelsäure erhält. Ferner auch die aus loser Baumwolle (gedrehte oder verfilzte Fasern werden nicht verflüssigt) durch längeres Stehen mit kalter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,47 erhaltene Flüssigkeit und schließlich das durch Auflösen von Baumwolle in konzentrierter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur und Zufließenlassen von starker Salpetersäure unter Kühlung gewonnene Nitrierungsgemenge. Die so gewonnenen Xyloidine stellen filtriert, gewaschen, getrocknet und zerrieben weiße Pulver dar, die zwei oder mehrere amorphe Körper gemischt enthalten. (C. Hausermann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengstoffw. 1908, 305.)

Mit sinkendem Stickstoffgehalt wird die nitririerte Baumwollfaser quellbar, immer löslicher in Ätheralkohol und gibt mit Nitroglycerin eine dunkelscheinende Gallerte, die Sprenggelatine.

Diese Löslichkeit der Nitrocellulosen in Ätheralkoholmischungen beträgt bei den höher nitrirten Nitrocellulosen mit 12,58—13,65% N-Gehalt etwa 60%, während sie bei den niedriger nitrirten, absolut stärker löslichen Kollodiumwollen mit 10,93—12,31% N-Gehalt von 99,82% auf 99,14% sinkt. [305.] Stark abhängig ist die Löslichkeit einer Schießbaumwolle von bestimmtem Stickstoffgehalt von der Zusammensetzung der Nitriersäure, und zwar erhöht sich die Löslichkeit der gebildeten Nitrocellulosen mit steigendem Wassergehalt. Er hat für die Kollodiumdarstellung mit 16—17% (bezogen auf die Nitriersäure) den günstigsten Wert, bei mehr als 18% wird das äußerliche Aussehen der Baumwollfaser verändert, bei 23—28% Wassergehalt wird sie gelatinös. In der Praxis gelten nach Lieuge folgende Beziehungen zwischen den Mengenverhältnissen:

	H_2SO_4	HNO_3	H_2O	% Stickstoff
Für ballistische Zwecke	61,00	23,0	16,0	—
Zum Gelatinieren von Nitroglycerin	59,50	24,5	16,0	11,7—12,3
Sprengmittel	67,20	22,0	10,6	13,3

Nach neueren Untersuchungen entstehen neben den Nitrat- auch Sulfatester der Cellulose, die durch Kochen und Waschen nicht mehr aus der Faser entfernbar sind. Diese gleichzeitige Sulfat- und Nitratbildung die vom steigendem Schwefelsäuregehalt der Nitriersäure und von der Nitrierdauer abhängt, illustriert folgende Tabelle:

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$	Nitrierdauer	N-gehalt	H_2SO_4 -gehalt
1 : 1	1 Stunde	13,64%	0,79%
3 : 1	1 „	13,35%	1,01%
8 : 1	6 „	10,72%	4,33%
8 : 1	10 Tage	13,31%	2,03%

281. Baumwolle und ihre Vorbehandlung.

Die Herstellung der Schießbaumwolle (Nitrocellulose, Cellulosenitrate) verlangt eine umfangreiche Apparatur und sorgfältige Gründlichkeit jeder Operation. Ihr Ausgangsprodukt ist Cellulose (Holzfaser, Lignose) von möglichst großer Reinheit, wie sie in der natürlichen Baumwolle vorliegt, mit 87—91% reinem Zellstoff; der Rest sind eingetrocknete Zellstoffreste, Pflanzenleime, Protoplasma, harzige Stoffe usw. Die Gespinnstfasern von Flachs, Hanf, Ramie und Holz sind stärker mit Lignoiden vereinigt; diese können durch geeignete Lösungsmittel

von der eigentlichen Cellulose getrennt werden. Die nach empirischer Zusammensetzung und Molekulargröße noch nicht geklärte chemische Konstitution der Cellulose wird durch die bekannte Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ ausgedrückt; ihr Zerfall erfolgt über Oxy- und Hydrocellulose in Dextrine und Glykose. Die Oxycellulose bildet sich auch durch direkte Oxydation der Cellulose mit Chlorkalk, Salpetersäure, Peroxyden; durch Hydrolyse mit Natronlauge entsteht Hydratcellulose, bei stärkerer Einwirkung Hydrocellulose. — Vgl. **Bd. II [186]**.

Das beste Rohmaterial für Schießbaumwolle sind Baumwollabfälle und Abfallbaumwolle, die vor der Nitrierung einer gründlichen mechanischen Behandlung unterzogen werden müssen. Unvorbereitete Baumwolle würde bei der Nitrierung infolge Oxydation der Verunreinigung starke explosionserleichternde Wärmeentwicklung hervorrufen, durch Bildung von Stickstoffverbindungen würden Stabilität und Lagerbeständigkeit herabgesetzt, zugleich stände der anhaftende Öl- und Fettgehalt der Faser ihrer gleichmäßigen Durchdringung mit Nitriersäure entgegen.

Das Vorreinigen der Baumwolle besteht im Entfetten, Bleichen, Waschen und Trocknen. Zur Entfettung und Entharzung wird die Rohbaumwolle bzw. es werden Abfälle mit 1—2 proz. Natronlauge in Kochkesseln, neuerdings in rotierenden Kugelkochern, unter Umrühren und Dampfdruck behandelt. Konzentration und Temperatur dürfen nicht größer sein als die Baumwolle, ohne hydrolysiert zu werden, aushält. Im gleichen Apparate folgt dann mit schwacher Chlorkalklösung die Bleiche, worauf die Baumwolle in Holländern durch Walzendruck von Waschlauge und Unreinigkeiten befreit und in Trocknern getrocknet wird. Zur Auflockerung der so entfetteten und gebleichten Baumwolle dient der sog. Reißwolf, eine mit Nägeln oder Dornen besetzte Trommel, die einer ebenso besetzten, in entgegengesetztem Sinne sich drehenden Walze gegenübersteht. Vor dem Nitrieren wird das Produkt nochmals im Vakuumtrockenschrank bei — 45mm und 100 bis 110° während 24 Stunden scharf getrocknet und bis zur weiteren Verarbeitung feuchtigkeitsdicht in Blechbehältern gelagert. Die so gereinigte, später zur Nitrierung kommende Baumwolle muß von gleichmäßiger Beschaffenheit und frei von Staub, Samenkapseln und Verunreinigungen sein. Ihr Feuchtigkeitsgehalt soll nicht über 1%, ihr Fettgehalt höchstens 0,9%, ihr Aschegehalt unter 1% betragen, und Chlor darf nur in Spuren, in Natronlauge löslicher Holzgummi bis zur Höchstgrenze von 2,5% vorhanden sein.

Durch vorherige Merzerisierung wird die Baumwolle besser geeignet zur folgenden Nitrierung, besonders wenn man die gewaschenen oder getrockneten Fasern nach dem Trocknen etwas lockert. (**D. R. P. 298 418.**)

Über die Nitration der Baumwolle siehe die ausführliche Arbeit von **C. Piest** in **Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, 1215**. Es wurde festgestellt, daß die Baumwolle, je stärker sie mit Chlorkalk gebleicht wurde, um so öfter heiß gewaschen werden muß, um die chemische Beständigkeit der aus ihr hergestellten Nitrocellulose zu erreichen. Ferner, daß merzerisierte Baumwolle sich bei der Nitrierung kaum anders verhält als unvorbehandelte Cellulose; die Merzerisation ruft daher keine chemischen Veränderungen, wohl aber Veränderungen im Cellulosemolekül selbst hervor, da die aus ihr bereitete Schießbaumwolle sich durch höhere Löslichkeit auszeichnet. Schließlich ist die Löslichkeit der Nitrocellulose in Ätheralkohol nicht nur vom Wassergehalt und der Zusammensetzung der Mischsäure, sondern auch von der Art der Vorbereitung der Baumwolle abhängig. Sie steigt bei der Verwendung von merzerisierter Baumwolle und besonders von stark gebleichter Baumwolle. — S. o. [280].

Zur Bereitung einer besonderen Nitrocellulose für Sprengstoffzwecke wäscht man gereinigte Baumwolle zuerst mit 5 proz. Salzsäure, dann mit heißer Sodalösung, trinkt sie weiter mit 3 proz. Schwefelsäure, legt sie in eine Lösung von Natriumbisulfat, schleudert nach 2 Stunden ab und nitriert nunmehr erst. Man soll so eine von freier Cellulose freie reine Dinirocellulose erhalten. (**R. D. P. 42 893.**)

282. Cellulose (Holz, Sulfitstoff) und ihre Vorbehandlung.

Obleich frühere Versuche (**Schultze 1865, Dingl. Journ. 175, 453**), Holzcellulose zu Sprengstoff zu verarbeiten, gescheitert waren, wurden die Hindernisse der Verarbeitung und Vorbehandlung des Holzes durch die Kriegsnotwendigkeit überwunden.

Das Dualin war nach **D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 35 u. 1870, Nr. 12** ein Sprengmittel aus nitriertem Sägemehl.

Zur Erzeugung einer nitrierfähigen und verspinnbaren Masse aus Cellulose schließt man Holz nur bis zur Entfernung der Inkrusten auf, schleudert die Masse mit Wasser aus und trocknet sie ohne Pressung oder starke Erhitzung zu saugfähigem Vlies ein. (**D. R. P. 300 703.**)

In einer durch eingehende Versuche gestützten Arbeit über die Verwendbarkeit der aus Sulfitcellulose und aus Strohstoff hergestellten Nitrocellulose kommt **A. Nitzelnadel** nach einem Referat in **Kunststoffe 1912, 372** zu dem Schluß, daß die erhaltenen Nitrocellulosen in ihrem Werte nur geringe Abweichungen zeigen, und daß Sulfitcellulose ebensogut wie Baumwolle in der Schießbaumwollfabrikation Verwendung finden kann, besonders wenn man jene in Form von Zellstoffvliesen in der Form, wie sie die Cellulosewattfabriken liefern, der Einwirkung der Säure aussetzt.

Die Zellstoffwatte hat in der Schießwollindustrie gegenüber der Baumwolle den Vorteil, reiner zu sein, weniger Säure zu verbrauchen, rascher zu trocknen, geringere Mahldauer zu beanspruchen und auch beim Ausschleudern niedrigere Verluste zu ergeben. Sie besitzt hingegen den Nachteil, voluminöser zu sein als Baumwolle, so daß sich die Chargen verringern und ein geringeres Saugvermögen besitzen, jedenfalls Mißstände, die gegenüber den Vorteilen zurücktreten, so daß auch in Zukunft die Baumwolle durch den Zellstoff vollständig verdrängt werden dürfte, soweit es sich um die Schießwollerzeugung handelt. Das Nitroprodukt aus Sulfitzellstoff ist etwas leichter löslich als das aus Baumwolle, jedoch läßt sich ersteres bedeutend schwerer stabil waschen. (R. Schwarz, Österr. Chem.-Ztg. 22, 49.)

Zur Vorbereitung des auf Cellulosehexanitrat zu verarbeitenden Sulfitzellstoffes behandelt man das zerkleinerte Holz mit Calciumbisulfidlösung, bleicht dann mit Chlorkalklösung, wäscht, behandelt mit verdünnter Natronlauge und reinigt die Masse schließlich mittels Alkohols. Das trockene, fast farblose Material wird dann zerfasert und wie üblich nitriert. Eine Vorrichtung ist in D. R. P. 64 878 beschrieben.

Zur Herstellung von Nitrocellulose chloriert oder bromiert man die feuchte Holz- oder Strohcellulose, wäscht, trocknet und erhält bei der folgenden Nitrierung auch aus stark gefärbtem Ausgangsmaterial weiße Produkte. Während der Nitrierung findet keine Temperaturerhöhung statt, wodurch die Bildung sekundärer Produkte herabgemindert wird. (E. P. 10 292/1915.)

Um Kollodium herzustellen, das bis 20 oder 25% Pyroxilin enthält, erhitzt man die Cellulose oder Baumwolle 4—8 Stunden auf 150—170° und verändert die Cellulose dadurch derart, daß sie sich bei der folgenden Nitrierung leichter löst. (D. R. P. 64 031.)

Um hochnitrierte Schießwolle zu erhalten, die hochkonzentrierte Lösungen geringer Viscosität liefert, erhitzt man die Cellulose vor dem Nitrieren längere Zeit bei Gegenwart inerte sauerstoffreier Gase, z. B. Kohlensäure, Stickstoff oder Feuergas. (D. R. P. 199 885.)

Für die Sprengstoffindustrie besonders geeignete fein verteilte Cellulose erhält man durch Behandlung des Pflanzenmaterials mit Säuren in der Wärme, bis es völlig korrodiert ist. Das nunmehr leicht und ohne Kraftaufwand mahlbare Material wird gegebenenfalls vor der Weiterverarbeitung neutralisiert. (D. R. P. 335 976.)

Nobel schlug schon vor, die Cellulose vor ihrer Nitrierung in eine mehlfine gleichförmige Masse dadurch zu verwandeln, daß man Pflanzenfasern, mit verdünnter Schwefelsäure getränkt, nach einigem Liegenlassen auf 100° erhitzt und die Masse dann mit Wasser ausfällt. Statt der 40—45grädigen Schwefelsäure sollte evtl. auch eine Chlorzinklösung verwendet werden. Die aus diesem Produkt hergestellte Schießwolle zeichnete sich gegenüber dem gewöhnlichen Produkte durch bessere Nitrierbarkeit und größere Komprimierbarkeit aus. (Ber. 1879, 712.)

Nach D. R. P. 70 067 wird die zur Herstellung von Sprengstoffen dienende sog. amorphe Cellulose folgendermaßen hergestellt: Man trägt 2—4 Tl. zerkleinertes Cellulosematerial unter stetem Rühren in eine etwa 14° warme Lösung von 1 Tl. Kaliumpermanganat ein. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, wäscht man die entstandene amorphe Cellulose neutral, trägt sie in 1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 ein, läßt 12 Stunden stehen, wärmt auf etwa 15° an, um das Manganoxydhydrat als Nitrat in Lösung zu bringen, wäscht den zurückbleibenden Cellulosekuchen völlig neutral, mahlt, preßt durch Siebe und trocknet bei höchstens 70°. Das erhaltene hornartige Produkt wird gepulvert und durch Weiternitrieren in den Sprengstoff übergeführt.

Nach D. R. P. 249 272 wird die Cellulose, um sie zur Nitrierung vorzubereiten, durch Behandlung mit Salpetersäuredämpfen zunächst in einen schwach nitrierten, brüchigen Cellulosestaub verwandelt, der etwa den 10.—15. Teil des ursprünglichen Vol. der Cellulose einnimmt und nunmehr durch die Nitriersäure leicht weiternitrierbar ist. Die Ausbeute an Nitroprodukt beträgt annähernd 90—93%.

Zur Herstellung eines zur Nitrierung bestimmten Materiales aus Holzcellulose und Baumwolle mischt man die beiden Stoffe in gebleichtem, wässrig breiigem Zustande oder in ungebleichter Form trocken und verarbeitet dieses Gemenge, das sich durch vollkommene Denitrierbarkeit der aus ihm hergestellten hochstabilen und gut löslichen Kollodiumwolle auszeichnet, wie üblich. (D. R. P. 300 844.)

Ein Verfahren zur Herstellung gleichmäßig porösen Zellstoffes zwecks leichterer Nitrierbarkeit ist in D. R. P. 300 069 beschrieben.

283. Andere Baumwollersatzstoffe zur Schießwollbereitung.

Psenica, N., Die nitrierte Nesselfaser vom technologischen und sprengstofftechnischen Standpunkt. Leipzig und Wien 1921.

Zur Gewinnung von zur Nitrierung geeigneter Baumwollcellulose aus alten Baumwollgeweben entfettet, mahlt, wäscht und bleicht man die Lumpen wie bei der Papierherstellung, bringt das Material jedoch dann nicht zur Papiermaschine, sondern entwässert es, wobei der Stoff beim Einbringen in die Centrifuge nicht mehr als 30—40% Feuchtigkeit enthalten soll, da sonst beim Schleudern Verfilzung zu festen Stoffklumpen eintritt, deren Zerkleinerung die Faserlänge verringert. Das Material wird durch nochmaliges Zupfen auf lose, nicht verfilzte Fasermasse verarbeitet. (D. R. P. 297 758.)

In D. R. P. 12 115 ist die Herstellung der Strohnitrocellulose und ihre Verwendung im Gemenge mit Sauerstoffträgern und mit Nitroglycerin als Sprengstoff beschrieben. Ihre Mischung

mit 50% Nitroglycerin gab den gegenüber der Schießbaumwolle und im Vergleich zum Dynamit stabileren und billigeren Sprengstoff „Palein“. Vgl. D. R. P. 8119.

Ein rauchloses Schießpulver soll sich nach D. R. P. 48 265 herstellen lassen durch Nitrierung von Haferstroh mit Salpeterschwefelsäure, Auskochen des Produktes mit schwacher Pottaschelösung, Trocknen, Verkochen mit Permanganatlösung und Körnen der getrockneten Masse nach Zusatz von Dextrin.

Zur Herstellung von Schießpulver kocht man nach D. R. P. 105 877 Moose, besonders Torfmoose, mit Alkalilösungen, preßt, wäscht, behandelt das gereinigte Produkt mit Salzsäure, bleicht es mit unterchlorigsaurem Natron, wäscht, trocknet und trennt mechanisch die feinen Blättchenteile von den Stengeln. (Erstere werden gepulvert und als Absorptionsmittel für Zucker- oder Dextrinlösungen oder Glycerin verwendet.) Das so erhaltene Präparat wird dann getrocknet, mit einem Gemisch von 3 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Salpetersäure nitriert, nach einigen Stunden entsäuert, gewaschen und getrocknet, worauf man den Sprengstoff evt. noch mit einer Lösung von Salpeter, gegebenenfalls bei Gegenwart von chromsauren Salzen trinkt, um ihn schließlich mit Hilfe eines Lösungsmittels zu körnen oder in passende Form zu bringen.

Über die Nitrierung der Jute zu Pentranitrocellulose und deren Verwendung zur Schießwollherzeugung siehe die Angaben von O. Mühlhäuser in *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1892, 196.

Die Verwendung der durch bloßes Kochen mit alkalischer Lauge gewonnenen Steinnußcellulose zur Nitrierung und zur Gewinnung von Sprengstoffen wurde in D. R. P. 36 061 vorgeschlagen.

Zur Vorbereitung von Baumwollsamenschalen, aus denen das Öl sorgfältig entfernt wurde, zur Nitrierung wäscht man das Material nach der Vorbehandlung mit Alkali aus, bleicht es dann mit Kaliumoxychlorid und nitriert nunmehr wie gewöhnlich. Die erhaltene Nitrocellulose eignet sich besonders zur Herstellung von Celluloid oder Xyolith. (E. P. 7058/1903.)

Zur Herstellung eines homogenen, in gepreßtem Zustande als Dichtungsmaterial für künstliche Seide und als Cellulosebestandteil für Schießpulver dienendes Materiales verwendet man das nach der getrennten Verarbeitung des Zuckerrohres und seiner Faser- bzw. Markbestandteile zurückbleibende Markmaterial, während die Fasern durch die Entfernung des körnigen, lockeren Markes genügende Reinheit und Festigkeit erhalten, um als guter Papierstoff verwendet werden zu können. (D. R. P. 261 998.)

Eine besonders stabile Nitrocellulose soll man durch 24stündige Behandlung von 30 Tl. roher oder gebleichter Hibiscusfaser in einem 15° warmen Gemenge von 250 Tl. Salpetersäure (1,38) und 500 Tl. Schwefelsäure (1,82) erhalten. (E. P. 9547/1914.)

Über die Herstellung von Schießwolle aus Posidoniasfaser, die ursprünglich neben 56% Cellulose bis zu 16% Mineralsubstanz enthält, die man ihr durch Kochen mit 3proz. Schwefelsäure zum größten Teil entziehen muß, siehe das kurze Referat in *Ztg. f. Bleichind.* 1919, IV, 163.

284. Fabrikation der Schießwolle.

Eine Beschreibung der Gewinnung von Nitrocellulosepulver, Schilderung der Reinigung der Rohbaumwolle, der Nitrierung, des Waschens und Trocknens, Herstellung von Sportpulver, seine Trocknung mit Alkohol, Mischen, Pressen, Schneiden, Wiedergewinnung der Lösungsmittel, Überziehen und Fertigmachen der Pulver bringt S. L. Stadelmann in *Met. Chem. Eng.* 13, 361.

Die während des Krieges eingeführten, ununterbrochen laufenden, selbsttätig regulierbaren Nitrierapparate beschreibt A. Stettbacher in *Die Seife* 3, 609.

Die Fabrikation der Schießbaumwolle entwickelte sich rasch aus dem primitiven, schon von Lenk im Jahre 1860 ausgeübten Topfverfahren bis zur modernen Verdrängungsmethode.

Beim Topfverfahren wurde die gereinigte, vorbehandelte Baumwolle in kleinen Mengen von 500—1000 g in durch Wasser gekühlte, mit Nitriersäure gefüllte Steingutgefäße getaucht. Nach 2—3stündiger Einwirkung preßte man die überschüssige Säure auf Rosten ab, lagerte die feuchte Schießbaumwolle zwecks „Nachnitrierung“ 24 Stunden, schleuderte in Zentrifugen die verbrauchte Säure ab und wusch mit Wasser säurefrei. Die erste Vereinfachung dieser umständlichen und kostspieligen Arbeitsmethode gelang in England durch Ausschaltung des Auspressens und der Nachnitrierung der nitrierten Baumwolle (einfaches Tauchverfahren). Als Nitriergemisch für 2,5 kg Baumwolle dienten 60 kg einer Säure mit 75% H₂SO₄, 16% HNO₃, 1% HNO₂ und 8% H₂O bei einem Temperaturintervall von 15—25° C und 12stündiger Reaktionsdauer. Die Nitriertöpfe wurden direkt in die Zentrifuge entleert, das abgeschleuderte Produkt gelangte in Waschrögen mit Rührschaufel zur Aufarbeitung. Die nächste Verbesserung bestand darin, daß die Nitrierung nicht in besonderen Tauchgefäßen, sondern in der Zentrifuge selbst vorgenommen wurde. In den Zirkulations-Nitrierzentrifugen wurden bei jeder Charge 8—12 kg Baumwolle mit 600 kg Nitriersäure 30 Minuten bei langsamem Umrühren von 24—30 Touren pro Minute angesetzt, nach Ablassen der Nitriersäure deren Reste durch Erhöhung der Tourenzahl abgeschleudert und die Wolle in einem Schwemmapparat gewaschen. Nach Anbringung verschiedener Abänderungen (automatische Tauchvorrichtung, kipparer Schleuderkorb) gelangte diese Methode der Schießwollerzeugung zur allgemeinen Einführung.

Im Jahre 1905 führten die Engländer Thomson das Verdrängungsverfahren ein, das in der Verdrängung der Säure aus der fertig nitrierten Baumwolle durch Wasser besteht. In flachen zylindrischen Steinzeugpfannen (1 m Durchmesser, 0,25 m Wandhöhe) wird durch geig-

nete Vorrichtungen und Zuflußrohre von unten 280 kg Nitriersäure eingeleitet und mit einer etwa 2 cm hohen Wasserlage vorsichtig überschichtet. Etwa 8 kg Baumwolle bleiben 2—3 Stunden der Nitrierung unterworfen, man läßt die Säure ab, und das übergeschichtete Wasser dringt langsam innerhalb 3 Stunden unter Verdrängung der Säure nach, wobei Temperaturerhöhung eintritt, die jedoch 27° nicht überschreiten soll.

Die Hauptvorteile des Thomsonschen Verfahrens liegen in der Einfachheit der Apparatur, die keine beweglichen Maschinenteile aufweist, und in dem nur 0,4% der Gesamtsäure betragenden Säureverlust. Außerdem ist die Thomsonsche Schießbaumwolle ein völlig nitrirtes Produkt, das durch 2stündiges Kochen in schwach saurer Lösung leicht stabilisierbar ist. Nachteile sind das neuerliche Konzentrieren der verdünnten Abfallsäure, die größere Anzahl der Arbeiter und das mögliche Zerbrennen der Pfanne infolge Zersetzungen.

Die Darstellung der schwächer nitrirten Kollodiumwolle ist dieselbe, nur erfolgt sie mit schwächeren Nitriersäuren von größerem Wassergehalt. Ein in der Praxis vorzüglich bewährtes Säuregemisch hat die Zusammensetzung: 50,8% H_2SO_4 , 32,2% HNO_3 , 0,8% HNO_2 , 16,2% H_2O . Einwirkungsdauer 25 Minuten.

Die Säurezubereitung geschieht in eigenen Gebäuden in größeren Mengen, so daß auch bei umfangreichem Betrieb stets eine konstante, gleichmäßige Beschaffenheit der Nitriersäure für alle Chargen gewährleistet ist. Die einzelnen Komponenten Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure werden in entsprechenden Mengen abgewogen, in der genannten Reihenfolge vereinigt, mit Preßluft unter Kühlung gemischt und in bis zu 30 cbm fassenden Behältern gelagert.

Über die Ausscheidung der in der Nitriersäure gelösten Nitrierungsprodukte der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe mittels eines Natriumsalzes siehe D. R. P. 349 849 und 360 455.

285. Einzelverfahren der Nitrierung.

Die Nitrierung von Cellulosebahnen ist in D. R. P. 300 749 beschrieben.

Zur Herstellung von Nitrocellulose tränkt man 100 Tl. Baumwolle mit einer Lösung von 25 bis 50 Tl. Natronsalpeter in 300 Tl. Wasser trockenet die imprägnierten Fasern und behandelt sie in einem Bade von 2 Tl. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 1 Tl. Salpetersäure (spez. Gew. 1,52). Bei Verarbeitung auf Kollodiumwolle wird die Salpetermenge auf 10—25 Tl. herabgesetzt. (D. R. P. 60 595.)

Ein vollkommen weißes, in Äther allein und in Mischung mit Alkohol oder in Eisessig vollkommen lösliches Präparat erhält man, wenn man 2 Tl. Baumwolle in einer Auflösung von 1 Tl. kohlen-saurem Kali in 100 Tl. Wasser 2 Stunden unter Rückfluß kochen läßt, die Baumwolle trockenet und 7 Tl. des Produktes 4 Tage in ein 27° warmes Gemisch von 4 Gewichtsteilen Salpetersäure (1,42), die mit Dämpfen von salpetriger Säure gesättigt ist, und 4 Gewichtsteilen Schwefelsäure (1,84) einlegt, wäscht und trockenet. (Photogr. Archiv 1873, 12.)

Das grundlegende Cellulosenitrierungsverfahren der Dynamit-Nobel-A.-G., bei dem die entlüftete Baumwolle vor der eigentlichen Nitrierung zur Vermeidung lokaler Überhitzung zuerst mit dem Säuregemisch imprägniert und dann in einen Strom frischer, kalter Säure gebracht wird, ist in D. R. P. 74 736 beschrieben.

Zur Herstellung von Nitrocellulose kann man auch die Nitrierung mit dem Holländermahlprozeß vereinigen, wobei man das Säuregemisch in dem Maße, als dieser vorschreitet, zusetzt und schließlich den Holländerinhalt zentrifugiert und neutral wäscht. (D. R. P. 96 109.)

Bei Herstellung von Nitrocellulose, Nitrohydro- und -oxycellulose legt man den Zerkleinerungs- und Nitrierungsprozeß zusammen, löst also die Cellulose bei niedriger Temperatur bis zur Zerstörung der Struktur in konzentrierter Schwefelsäure und nitrirt sodann mit der theoretischen Menge Salpetersäure. Nach einem anderen Verfahren erzielt man gleichförmigeren Verlauf des Nitrierproduktes der Nitrierreaktion und einheitlichere Produkte, wenn man bei beständiger Zirkulation der Säuren arbeitet (F. P. 340 527 u. 342 502.)

Durch Nitrieren von Cellulose erhält man ein Gemenge von löslicher und unlöslicher Nitrocellulose, letztere bestehend aus Penta- und Hexanitrocellulose der größten Explosivkraft mit unverändertem Holzstoff. Man leitet die Nitrierung daher so, daß zuerst lösliche Nitrocellulose gebildet wird, die man körnt und nochmals nitrirt, um ausschließlich unlösliche Nitrocellulose zu erhalten. (D. R. P. 114 499.)

Zur Herstellung eines rauschschwachen Geschützpulvers von sehr geringem spez. Gew., das sich ohne Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure löst und mit Wasserzusatz wieder ausgefällt werden kann, nitrirt man Pflanzenfasern in einem Gemisch von 3 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Salpetersäure während 12 Stunden bei 25°, läßt das leicht abgepreßte Nitroprodukt noch zwei Stunden in irdenen Gefäßen unter der Einwirkung der anhaftenden Säure und wäscht es mit kaltem, ammoniakhaltigem Wasser. (F. P. 364 973.)

Nach einer amerikanischen Methode löst man die gereinigte Cellulose bei einer Temperatur von 2—3° in der fünffachen Menge Schwefelsäure zu einer pülpeartigen Masse, setzt, wenn die Cellulose zerstört ist, ihre doppelte Gewichtsmenge konzentrierte Salpetersäure zu, wäscht nach 2—3 stündiger Nitrierung den Kuchen mit Wasser aus und erhält nach dem Trocknen ein stabiles, bei Schlag und Stoß nicht explodierendes Pulver, das beim Anzünden langsam verbrennt und, ohne sich zu entzünden, eine Stunde auf 135° erwärmt werden kann. (A. P. 860 776.)

Zur Herstellung von Schießpulver aus Nitrocellulose nitrirt man nach D. R. P. 114 499 cellulosehaltige Stoffe jeder Art während 2 Stunden mit einer Mischung von 1 Tl. Salpetersäure

(1,5 spez. Gewicht) und 3 Tl. Schwefelsäure (1,84 spez. Gewicht), so daß 11 Tl. Säuregemisch auf 1 Tl. Cellulose kommen bei höchstens 21°. Man preßt die überflüssige Säure ab, wäscht sorgfältigst, trocknet bei 40—50° bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 5—8%, mahlt und verrührt 100 Tl. des Pulvers mit 78 Tl. Äther, 12 Tl. absolutem Alkohol und 100 Tl. Aceton zu einem Teig, den man 10 Minuten stehen läßt. Die Masse wird gewalzt, gekörnt und gewärmt, so daß 50—60% des Lösungsmittels abdestillieren, worauf man die erhaltenen Körner während 10 Stunden mit der vierfachen Menge obiger Säuremischung behandelt; dann wird zentrifugiert, gewaschen, mit einer Lösung von 3—5 Tl. konzentriertem Ammoniak in 100 Tl. Wasser behandelt, gewaschen, getrocknet und schließlich in einer siedend heißen Lösung von 1 Tl. Kaliumnitrat und 5 Tl. Bariumnitrat in 60 Tl. Wasser 15 Minuten behandelt; dann werden die Körner getrocknet und poliert. Siehe auch **D. R. P. 114 500** u. **110 289**.

Zur Nitrierung von Cellulose kann man sie auch im hohen Vakuum, jedoch unter 50%, mit Salpetersäuredämpfen behandeln und erhält so, unabhängig von der Temperatur und Feuchtigkeit der Umgebung, gleichmäßig nitriertes Material in quantitativer Ausbeute von jedem gewünschten Stickstoffgehalt. (**D. R. P. 269 246**.)

Zur Herstellung von Nitrocellulose trägt man 100 g Papiercellulose in ein Gemisch von 500 Tl. 85,5proz. Schwefelsäure, 2—2,5% Wasser und wenig, z. B. 3,5—4% konzentrierter Salpetersäure ein, verknetet möglichst schnell bei 2—3° und gießt in die Masse sofort 100—120 g 48grädige Salpetersäure ein. Wenn nach etwa 15 Minuten unter energischer Eiskühlung eine teigige bröckelige Masse entstanden ist, gießt man das Nitriergut in Wasser und wäscht es aus. (**D. R. P. 198 284**.)

Bei der Herstellung von Nitrocelluloseschießpulver unterwirft man die körnige Cellulose nacheinander der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure allein oder im Gemenge mit 20 bis 25% konzentrierter Schwefelsäure und dann der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure. (**E. P. 116/1904**.)

Zur Herstellung eines rauchschwachen Schießpulvers nitriert man Pflanzenfasern mit möglichst geringem Aschegehalt, z. B. Hanf, 12 Stunden in einer Nitriersäure von 3 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Salpetersäure bei 25°, preßt das Nitriergut ab und nitriert in demselben Säuregemisch noch 2 Stunden in bedeckt gehaltenem Gefäß weiter. Nach dem Auswaschen wird diese Nitrocellulose in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt; der abgepreßte Niederschlag wird getrocknet und gekörnt. (**E. P. 8604/1906**.)

Ein Nitrierungsverfahren von Cellulose unter gleichzeitiger Anwendung der Elektrolyse ist in **D. R. P. 203 377** beschrieben. Der leicht regelbare Strom von 3—4 Volt Spannung bewirkt, daß die Konzentration der Säure während des Nitriervorganges auf dem geeigneten Konzentrationsgrad und auf der entsprechenden Temperatur erhalten wird.

Ein Verfahren zur automatischen Nitrierung von Zellstoffbahnen (Durchsaugen von Nitriersäure durch das Zellstoffmaterial) ist in **D. R. P. 300 749** beschrieben.

286. Säureverdrängung. Waschen, Trocknen der Schießwolle.

Das Waschen der abgeschleuderten Baumwolle geschieht durch selbsttätige Kippung der Zentrifugeninhalte in dicht daneben gelagerte trichterartige Schwemmapparate. Aus ihnen wird das ungewaschene Produkt in den eigentlichen Kocher, hölzerne oder Steingutbottiche von 1—2 m Höhe und 3—5 cbm Fassungsraum für 50—100 kg Schießbaumwolle gebracht und mehrere Tage mit 80—100° warmem Wasser ausgelaugt. Durch Kochen mit dem durch anhaftende Säurereste der Schießbaumwolle angesäuerten Wasser werden die verunreinigenden Abbauprodukte zerstört und damit die Stabilisierung des Produktes vereinfacht. Trotz tagelangen Waschens und Kochens können aber die letzten hartnäckig von der Faser zurückgehaltenen Säurereste erst im eigentlichen Stabilisierungsprozeß entfernt werden. Dieser besteht in feiner Mahlung und Auswaschung der Schießbaumwolle in sog. Holländern mit letzter nochmaliger Auswaschung in mit Rührwerk versehenen, schmiedeeisernen, bis 30 cbm Pülpe fassenden Testkochern. Das Kochen dauert so lange, bis eine untersuchte Probe mit Sicherheit Abwesenheit von Säure und unstabilen Abbauprodukten ergibt.

Das Trocknen der außerordentlich entzündlichen Schießbaumwolle geschieht in eigenen, von Schutzwällen umgebenen kleinen Gebäuden. Das feuchte Produkt wird auf rechteckigen Hürden mit Leinwandboden etagenweise übereinander ausgebreitet, die Erwärmung erfolgt durch Dampfheizung unter Darüberblasen der auf 35—40° erwärmten Luft mittels Ventilatoren. Die Naßluft entweicht durch Dunstrohre; Trockendauer 2—3 Tage.

Zur gefahrlosen Trocknung der Nitrocellulose vor der Gelatinierung mischt man sie in heißem Wasser unter Anwendung von Preßluft mit weniger als 6% eines gelatinierend wirkenden aromatischen Nitrokörpers und gelatiniert die Masse durch Pressen zwischen heißen Walzen zu leicht trocknenden Schuppen vor. (**D. R. P. 298 565**.)

Zur Ableitung der bei der Schießbaumwolltrocknung sich bildenden elektrischen Potentialdifferenzen sind die einzelnen Schubladen geerdet; Vakuumtrocknung beschleunigt die Entwässerung bedeutend. Ein schnelleres, gefahrloseres Trocknungsverfahren besteht in der Behandlung der Schießbaumwolle mit Alkohol, der die anhaftende Feuchtigkeit stufenweise verdrängt.

Das Trocknungsverfahren der Nitrocellulose durch Alkohol bewirkt nicht nur die Verdrängung des Wassers, sondern es gelingt auf diese Weise auch, gewisse instabile Produkte herauszulösen, die nach einer Untersuchung von **E. Berl** und **M. Delpy** bei einem Gehalt von 5,68% Stick-

stoff und 4,94% Asche eine Verpuffungstemperatur von 173° zeigen und wahrscheinlich Salpeter- bzw. Salpetrigsäureester stark abgebauter Cellulosenitrate sind, deren Entfernung die Stabilität des Endproduktes erhöht. (Schieß- u. Sprengstoffw. 8, 129.)

Ein Verfahren zur mechanischen Verdrängung von Flüssigkeiten in Cellulosepräparaten, z. B. Nitrocellulose durch andere Flüssigkeiten, also z. B. Wasser durch Alkohol, ist in **D. R. P. 305 019** beschrieben. Nach **D. R. P. 335 588** erweitert man dieses Verfahren zur Verdrängung der Nitriersäure aus Nitrocellulose dadurch zu einer Stabilisierungsmethode für die Nitrocellulose, daß man die verdrängende Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur durch das vorgepreßte Material noch längere Zeit weiter hindurchleitet, wenn die Säure bereits verdrängt ist.

Elektroosmotische Verfahren zur Entwässerung von Nitrocellulose nach dem Alkoholverdrängungsverfahren sind in **D. R. P. 305 512**, **307 701** u. **307 702**, **316 444**, **316 494** u. **316 495**, eine Vorrichtung zum Stabilisieren oder Auslaugen von Schießbaumwolle in **D. R. P. 326 215** beschrieben.

Zur Entwässerung der Nitrocellulosen behandelt man sie nach dem Verdrängungsverfahren mit wasserfreiem Butylalkohol. (**A. P. 1 898 911**.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Nitrocellulose sind dadurch gekennzeichnet, daß das Nitriergut unmittelbar nach beendeter Nitrierung zum Zwecke seiner Abkühlung in einem nach dem Prinzip der kreisenden Flotte gebauten säurebeständigen Apparat mit gekühlter Säure gewaschen wird. Das gelegentliche Ausbrennen des Nitrocellulose-Säuregemenges wird so unbedingt vermieden. (**D. R. P. Anm. V. 10 703, Kl. 73 c**.)

Das Verdrängungsverfahren von Thomson zur Entsäuerung der Nitrocellulose ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf das Säuregemisch zuerst eine Schwefelsäureschicht vom gleichen spez. Gew. und auf diese eine Wasserschicht aufbringt. Beide drängen die Mischsäure nach unten, woselbst sie durch einen durchlochenden doppelten Boden abgelassen wird. (**D. R. P. 172 499**.)

Bei Herstellung der Nitrocellulose entfernt man die Hauptmenge der Nitriersäure mittels Schwefelsäure, die in der Stärke von 55–60° Bé in 0° kaltem Zustande angewandt wird und gewinnt so 80–90% der Nitriersäure als Abfallsäure, die mit Salpetersäure direkt wieder handelsstarke Nitriersäure liefert (**D. R. P. 302 494**.)

Nach **D. R. P. 303 919** deckt man das von der Hauptmenge der Säure befreite Nitriergut zuerst mit wenig Salpetersäure enthaltender Abfallsäure und folgend mit ebenfalls gekühlter Schwefelsäure, deren Konzentration von 55–60° Bé bei 0° keine Denitrierung der Nitrocellulose und keine Schädigung des Apparates herbeiführt.

Nach einem anderen Verfahren wäscht man die z. B. der Nitrocellulose anhaftende Nitriersäure ohne Anwendung von Zentrifugalkraft mit Schwefelsäure solcher Konzentration aus, daß ihr Wassergehalt etwa jenem der Nitriersäure entspricht, so daß bei der Vermischung der beiden Säuren keine Wärmeentwicklung erfolgt. (**D. R. P. 299 680**.)

Das Verfahren des **D. R. P. 299 680** zur Wiedergewinnung der Nitriersäure bei der Herstellung von Salpetersäureestern, namentlich Schießbaumwolle, ebenso jenes des **D. R. P. 300 758** läßt sich nach den Zusatzpatenten auch auf die Rückgewinnung der Nitriersäure bzw. auf die Wiedergewinnung anderer Salpetersäureester und fester Nitroverbindung von Benzol und seinen Homologen, Phenolen, Naphthalin, Anthracen usw. ausdehnen. (**D. R. P. 341 886** und **341 887**.)

Zur Befreiung der fertigen Nitrocellulose von anhaftender Nitriersäure zieht man jene langsam aus der Säure durch auf ihr aufgeschichtetes Wasser, wobei die Temperatursteigerung besser vermieden wird als beim Abfließen der Säure und Nachdrängen von Wasser. (**D. R. P. 307 120**.) — S. a. [292].

Ein Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulose mit folgender Säureverdrängung durch Eiswasser ist in **D. R. P. 310 087** geschützt.

287. Stabilität, Untersuchung, Denitrierung, Härtung der Schießwolle.

Über die chemische Stabilität von Nitrokörpern und Explosivstoffen siehe die ausführliche Arbeit, besonders die Tabelle der Wärmeprobenresultate verschiedener rauchloser Pulver von **O. Guttman, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 239 u. 265**. — Vgl. auch **Bd. II [201]**.

Über die allmähliche Zersetzung von Schießwolle beim Lagern und die verschiedenen Faktoren, wie Feuchtigkeit und Temperaturveränderungen, die diese Zersetzung beschleunigen, ihre Feststellung an gewissen Veränderungen im Aussehen der Sprengstoffe, des Packmaterials usw., siehe die ausführliche Arbeit von **O. Silberrad** und **R. C. Farmer** in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 2, 61**.

Verfahren und Vorrichtung zur Sicherung gegen unerwartete Explosionen von Nitrosprengstoffen sind durch ein mit einer porösen Masse, z. B. mit lackmusgefärbten Sägespänen, gefülltes Schauglas gekennzeichnet, das durch ein in das Innere des Geschosses reichendes Haarröhrchen mit dem Sprengstoff verbunden ist, so daß die sich aus ihm entwickelnden sauren Gase kenntlich werden. (**D. R. P. 210 417**.)

Zur Verhinderung der Selbstzersetzung von Nitrocellulosepulvern in Lagerräumen bettet man sie in Säuredämpfe absorbierende Substanzen (Soda, Bicarbonat usw.), denen ein leicht teilbarer poröser Verpackungstoff als Träger dient, den man gegebenenfalls mit Stoffen versetzt, die die Einwirkung von Säuredämpfen durch Farbenwechsel kenntlich machen, z. B. mit lackmusgefärbten Sägespänen. (**D. R. P. 211 866**.)

Die Stabilität der fertigen Schießbaumwolle prüft man nach dem sog. Abel-Test in der Weise, daß man ein angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier in die Aufschlemmung von 1,3 g der Nitrocellulose in 20—25 g Wasser eintaucht und beobachtet, ob sich das Reagenspapier bei Wasserbadtemperatur infolge abgespaltener Stickoxydgase blau färbt. Vor 15—20 Minuten darf bei einem stabilen Produkt keine Färbung auftreten. Empfindlicher ist die deutsche Jodzinkestärke-reaktion und die Kast-Probe, der sog. 135°-Test, gekennzeichnet durch das Auftreten saurer bzw. stickoxydischer Dämpfe bei der genannten Temperatur. Zur quantitativen Bestimmung nach Will mißt man den Stickstoff, den man durch Erhitzen der Schießwolle mit Kupfer erhält, volumetrisch.

Die größte Stabilität der Schießbaumwolle wurde nach dem Stande des Jahres 1912 erreicht durch folgende Behandlung: Zwei kalte Wäschen, wobei im letzten Waschwasser unter Zusatz von 0,05% Schwefelsäure 2 Stunden gekocht wird, dann folgen zwei kalte Wäschen und zweistündiges Kochen mit kalkfreiem Wasser, das 0,1% Soda enthält, dann wieder zwei kalte Wäschen, worauf nach dem Mahlen noch einige Male gewaschen wird. Das Verfahren nimmt weniger als 24 Stunden in Anspruch. A. Baschieri, *Zeitschr. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffw.* 1912, 41.

Um Nitrocellulose haltbar zu machen, erhitzt man sie mit Wasser unter Zusatz von Säuren, Alkalien oder Salzen unter mehr als 1 Atm. Überdruck im Autoklaven. Bei entsprechender Erhöhung des Druckes kann man das faserige Ausgangsmaterial in Staubform überführen. (D. R. P. 133 954.)

Verfahren und Vorrichtung zum Stabilisieren von Schießbaumwolle unter Verwendung von heißem Wasser sind in D. R. P. 299 039 beschrieben.

Nach dem Stabilisierungsverfahren des D. R. P. 306 400 behandelt man die entsäuerte Nitrocellulose, ohne sie, wie üblich, mit Wasser zu kochen, zur Entfernung der während des Prozesses entstandenen instabilen Produkte mit Ameisen- oder Essigsäure, Alkohole oder Ketonen. Nach dem Zusatzpatent D. R. P. 308 430 wird die entsäuerte Nitrocellulose zur Stabilisierung mit Ameisensäure, Essigsäure, Alkoholen, Ketonen usw. unter Überdruck nachbehandelt.

Nach D. R. P. 336 054 stabilisiert man Nitrocellulose durch primäre Verseifung mittels Kochdampfes und sekundäre Lösung mittels geeigneter Lösungsmittel. Unter diesen sind besonders hervorzuheben Alkohol oder alkoholische Lösungen von Nitrobenzol oder Aceton, die die Lösefähigkeit des Sprits erhöhen.

Nach F. P. 443 555 stabilisiert man Pulversorten, die durch Nitrierung entstehen, durch etwa 1/2 stündiges Kochen in konzentrierter Salmiaklösung, worauf man die Masse an der Sonne trocknet. Nach Zusatz 16 836 vom 16. Okt. 1912 können auch die aus Stärke und Baumrinde durch Nitrierung erhaltenen Pulver auf diese Weise stabilisiert werden, wobei das Trocknen auch im Trockenraum bei 40—75° erfolgen kann.

Über Stabilisierung der Schießbaumwolle durch Nitroguanidin $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$, das beim Verpuffen alkalisch reagierende Gase und mit starken Säuren Salze liefert, siehe die Angaben von H. Flemming in *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1898, 1053. Gegenüber der sonst verwendeten Soda oder Pottasche hat der genannte Stoff den Vorteil, keinen Verbrennungsrückstand zu liefern und nicht verseifend auf die Schießwolle zu wirken. Da er überdies beim Erhitzen selbst verpufft, kann man auch größere Mengen zusetzen, ohne die Wirkung der Schießwolle zu beeinträchtigen.

Nach A. P. 1 358 653 wird Nitrocellulose durch Zusatz von 0,1—2% Dicyandiamid mit oder ohne Lösungsmittel oder Campher haltbar gemacht.

Zur Erhöhung der Stabilität rauchschwachen Schießpulvers setzt man ihm nach D. R. P. 194 874 statt des bis dahin verwendeten Camphers Diäthylidiphenylharnstoff zu. Soll auch die Verbrennungstemperatur herabgesetzt werden, so muß der Zusatz auf 3—10% erhöht werden. Diese Stabilisatoren sind unter dem Namen Centralit I u. II bekannt.

Zur Erhöhung der Stabilität und Plastizität rauchloser Pulver setzt man ihnen Diphenylurethan oder andere Carbaminsäureester zu, deren beide Wasserstoffatome durch Alkyl oder Alkyl ersetzt sind. Die so erhaltenen Körper eignen sich als Ersatz des Camphers in Nitrocellulosepulvern. (D. R. P. 301 670.)

Über die Zersetzung und Stabilisierung des französischen B - Pulvers und die Erzeugung des D - Pulvers mit Diphenylamin als Stabilisator, das zugleich wegen seiner fortschreitenden Umwandlung über das Nitrosamin und Dinitrodiphenylamin in Trinitrodiphenylamin durch Farbenreaktionen die Lebensdauer des Pulvers abzuschätzen gestattet, siehe M. E. Berger, *Ref. in Zeitschr. f. angew. Chemie* 26, 269.

Zum Schluß einer umfassenden Arbeit über die Zersetzung und Stabilisierung französischer Armeepulver berührt derselbe Autor die Frage eines möglichen Ersatzmittels der Schießwollpulver und vermutet ihre Lösung durch Auffindung einer Komposition aus einem leichtentzündlichen organischen Stoff und einem kolloidalen, brennbaren Körper. Tetranitromethan, das als Zündstoff ebentuell in Betracht käme ist seiner mangelnden Stabilität wegen jedoch nicht geeignet. (*Bull. Soc. Chim.* 1912, Nr. 12.)

Die Untersuchung der Schießbaumwolle erstreckt sich auf ihre Löslichkeit in Äther-Alkohol, Feststellung der Verunreinigungen wie Aschegehalt und der künstlichen, die Stabilität erhöhenden Zusätze (Sublimat, Schlammkreide).

Da nitrierte Cellulose dieselbe Faserstruktur zeigt wie das Rohmaterial, läßt sich mikroskopisch entscheiden, ob Holz Zellstoff oder Baumwolle das Ausgangsprodukt bilden. Der Feuchtigkeitsgehalt wird durch 24stündiges Trocknen einer abgewogenen Menge bei 50° und Wägen zur Gewichtskonstanz bestimmt; Asche läßt sich durch Behandeln einer Wäageprobe mit rauchender Salpetersäure ermitteln. Schlammkreide wird durch Zugabe überschüssiger Salzsäure von bekanntem Titer und Zurücktitrierung unter Verwendung von Phenolphthalein festgestellt, Sublimat mit Blattgold durch Amalgambildung nachgewiesen. Nichtnitrierte Cellulose löst man durch Behandeln einer 1-g-Probe mit 25% Natriumsulfid heraus und bestimmt im gewogenen Goochtigel den unlöslichen Rückstand. Die Löslichkeit in einer Äther(0,720)alkohol(0,016)mischung (4 : 3) wird unter Umschütteln, 5stündigem Stehenlassen, Verdunsten bei 80° und Wägung des Rückstands erkannt, Stickstoffbestimmung erfolgt mit dem Nitrometer oder nach der Schlösingschen Methode.

Überschüttet man gut bereitete Schießwolle mit einer konzentrierten Lösung von Zinnoxidnatrium und erhält diese etwa 10 Minuten lang im heftigsten Sieden, so gewinnt man schließlich eine vollkommen klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die mit einer größeren Menge Wasser verdünnt werden kann, ohne daß sie sich trübt oder etwas ausscheidet. Setzt man nach erfolgter Filtration einen Überschuß von Salzsäure zu, so scheidet sich als stickstofffreies Produkt regenerierte Cellulose aus. (Böttcher, D. Ind.-Ztg. 1873, Nr. 2.)

Über ein Verfahren zur vollkommenen oder teilweisen Denitrierung der Salpetersäureester von Kohlenhydraten und Glycerin durch Abspaltung der Nitrogruppen und ihre Bindung an zugesetzte aromatische Körper unter dem Einflusse saurer Katalysatoren siehe D. R. P. 333 708.

Zur völligen Denitrierung von Schießbaumwolle taucht man sie in eine 5—20proz. Lösung von Ammoniumsulfhydrat, wobei die Temperatur steigt, massenhafte Schwefelausscheidung stattfindet und Ammoniakgeruch auftritt. Die regenerierte Baumwolle ist jedoch nicht mit dem Ausgangsmaterial identisch, was schon äußerlich daran zu erkennen ist, daß sie in feuchtem Zustande wesentlich leichter zerreißt als unbehandelte Cellulose. S. a. den Abschnitt „Oxy- u. Hydrocellulose“, ferner auch „Kunstseide“ in Bd. II [201].

Nach Punshon imprägniert man Schießbaumwolle, um sie zu härten, mit einer siedenden Rohrzuckerlösung und trocknet sie dann zwischen 65 und 122°. (Ber. d. d. chem. G. 1872, 739.)

288. Eigenschaften der Schießwolle. Preßstücke. Acetyl- und Chlorschwefelschießwollprodukte.

Das äußere Aussehen der Schießbaumwolle ist nicht verschieden von gewöhnlicher Baumwolle; sie ist geruch-, farb- und geschmacklos. Entzündet verpufft sie rasch mit gelber Flamme; ihre Dichte ist im Mittel 1,66. Schießwolle ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Essigester, Nitrobenzol und Pyridin. In Ätheralkoholmischungen zeigen Pyroxiline die erwähnte [280], vom Stickstoffgehalt abhängige Löslichkeit. Die Gelatinierfähigkeit steigt, je depolymerisierter das Cellulosemolekül ist: Die höher nitrierten Cellulosen mit größerem Molekül, in 2% Aceton gelöst, sind zähflüssiger (Viscositätsbestimmung) als die durch verminderte innere Reibung ihres Moleküls ausgezeichneten niedrigeren Nitrierstufen wie Kollodiumwolle. Die Hygroskopizität der Pyroxiline ist umgekehrt proportional ihrem Stickstoffgehalt; bei den technischen Nitrocellulosen mit 9—13,3% Stickstoffgehalt ergibt sich die Größe der Wasseraufnahmefähigkeit im Mittelwert von 14,6.

Direktes Sonnenlicht und Ultraviolettbestrahlung, längeres Erwärmen auf 40° zersetzen die Nitrocellulosen unter Bildung von Stickoxyden; ihre Verpuffungstemperatur liegt bei 186°; die von der Dichte abhängige Detonationsgeschwindigkeit schwankt zwischen 5500—6900 m/sek; ihre Detonationsfähigkeit wird durch einen Wassergehalt von 20—30% nicht aufgehoben. Die Explosionsprodukte sind Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Kohlensäure, Stickstoff.

Über die Entzündbarkeit von mit Natriumsuperoxyd gemischter, trockener Schießbaumwolle durch einige Tropfen Wasser und die Bedingungen, die man zur Bewirkung sofortiger Entzündung einhalten muß, berichtet L. Vanino in Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 1299.

Über interessante Abbrennversuche sehr großer Mengen rauchlosen Pulvers (50—60 000 kg auf einmal) auf der Pulverfabrik zu Schlüsselburg berichtet Saposchnikow in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 9, 187.

Über Herstellung gepreßter Schießbaumwolle, die man vor dem Pressen im Vakuum z. B. mit Acetondämpfen anlost, siehe D. R. P. 49 154.

Ein Verfahren zum Pressen von Schießbaumwollblöcken ist in D. R. P. 174 347 beschrieben. Vgl. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1906, 233.

Ein Verfahren zur Herstellung von in der Richtung quer zur Längsachse der Ladungen gepreßter Schießbaumwolle ist in D. R. P. 210 934 beschrieben.

Zur Herstellung von Sprengstoffen mischt man flüssige oder feste Nitrokörper (Nitroglycerin, Nitrocellulose, Nitronaphthalin usw.) mit Chlorschwefel, evtl. unter Zusatz eines Verdünnungsmittels (Äther, Alkohol, Benzin) oder bei Gegenwart eines Öles oder Harzöles oder auch Harzes und erhält so hornartige, harte, gelatinierte Massen, die leicht formbar sind und mit Sauerstoff- und Kohlenstoffträgern Sprengstoffe ergeben, die der Sprenggelatine ähnlich sind. Nach dem Zusatzpatent sind auch andere Chlorschwefelverbindungen SCl_4 , S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 und $SOCl_2$ geeignet, als Gelatinierungsmittel zu dienen. (D. R. P. 93 351 u. 95 390.)

Zur Herstellung von acetylierter Nitrocellulose bringt man Kollodiumwolle mit 2 bis 4 Tl. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, evtl. unter Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff oder anderen indifferenten Lösungsmitteln, bei Zimmertemperatur zur Wechselwirkung, fällt das Produkt mit Wasser aus, wäscht es säurefrei und erhält so ein ruhig abtrennendes, gut denitrierbares Produkt, das sich als Zusatzmittel für Sprengstoffe eignet. (D. R. P. 179 947.) Vgl. Bd. II [223].

Über Cellulosenitrate und Celluloseacetonitrate, hergestellt durch Ersatz der Schwefelsäure bei der Nitrierung durch Essigsäureanhydrid als wasserbildendes Mittel, siehe E. Berl und W. Smith, Ber. 1908, 1837. Vgl. den Abschnitt „Kunstseide“ in Bd. II.

289. Nitrokohlenhydrat-Sprengstoffe. — Sprengpapier.

Die Herstellung von nitriertem Zucker und seine Anwendung als Sprengstoff beschreibt schon Thompson in Dingl. Journ. 111, 437.

Zur Herstellung von Sprengstoffen behandelt man eine mit Glycerin versetzte Zuckerköslung bei Gegenwart eines Metallkatalysators, den man z. B. durch Fällung einer Nickelsulfatlösung mit überschüssiger Magnesia erhält, unter hohem Druck bei höchstens 150—155° (um der Zersetzung des Zuckers vorzubeugen) bis zur völligen Sättigung mit Wasserstoff. Man filtriert dann vom Katalysator, dampft das Filtrat weit ein und nitriert den Rückstand. (D. R. P. 298 949.)

Über Herstellung von Nitromelasse aus dem unveränderten Zuckerabfallprodukt oder aus bei Gegenwart von Bleisuperoxyd und Schwefelkohlenstoff vergorener und dann unter Druck mit Sauerstoff behandelter Melasse durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure siehe D. R. P. 27 969.

Zur Herstellung eines Sprengstoffes erhitzt man ein Gemenge von 100 Tl. Melasse, 5 Tl. Äther, 5 Tl. Alkohol, 10 Tl. gesättigter wässriger Schwefeldioxydlösung und 10—15 Tl. Glycerin oder statt des letzteren weitere 15 Tl. Alkohol im geschlossenen Gefäß auf 80—90°, dampft das Ganze dann auf 32—34° Bé ein und nitriert das erhaltene Produkt in einem Gemisch von 2 Tl. 66grädiger Schwefelsäure und 1 Tl. 48grädiger Salpetersäure. Das gewaschene Nitroprodukt bildet den öligen Sprengstoff Petragit, der nach den Angaben des Patentes das Nitroglycerin an Wirkung um das Dreifache übertreffen soll. (D. R. P. 45 857.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen läßt man Melasse mit Wasserstoffsperoxyd 15—20 Stunden bis zur Beendigung der Zersetzung stehen bzw. erhitzt bei Anwendung von Bariumsperoxyd bis zum Aufhören der Gasentwicklung, verdampft in beiden Fällen das überschüssige Wasser, fügt 20—25% reines Knochenöl zu, dickt auf eine Dichte von 40—42° Bé ein, wobei zur besseren Mischung der Masse etwas Äther zugesetzt wird und nitriert in üblicher Weise. Das ausgeschiedene Nitroprodukt wird mit kaltem, dann mit 80° warmem Wasser unter Zusatz von Soda, Ammoniak oder Harnstoff zur Neutralisation gewaschen, worauf man das säurefreie Produkt, eine ölartige Flüssigkeit, trocknet und patroniert. (D. R. P. 97 289.)

Auch der durch Kondensation von Acetaldehyd und Formaldehyd bei Gegenwart von Kalk und folgende Nitrierung erhaltene Nitropentaerythrit eignet sich zur Herstellung eines rauchlosen Schießpulvers. Man mischt den nitrierten Zucker unter Zusatz eines Lösungsmittels oder auch von Nitroglycerin, gelatiniert das Gemenge durch Knetung, entfernt das Lösungsmittel durch Verdampfen bzw. Waschen und preßt es in geeignete Form. Auch für sich allein, unter Zusatz eines Klebstoffes briquettiert, ist der Körper als Explosivstoff verwendbar. (D. R. P. 81 664.)

Die Gewinnung des Pentaerythrits in größeren Mengen, allerdings nach einem Verfahren, das mit gewaltigen Wassermengen arbeitet (Liebig's Annalen d. Chem. 265, 316 und 276, 58), und die Gewinnung des Nitropentaerythrits nach D. R. P. 265 025 beschreibt A. Stettbacher in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1916, 182. — Vgl. [329].

Die erstmalig von Uchatius für Sprengzwecke hergestellte Nitrostärke wurde damals als weißes Schießpulver [256] bezeichnet. (Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1862, 189.)

Eine genaue Angabe über Herstellung von Nitrostärke findet sich in D. R. P. 57 711. Siehe [323], woselbst sich auch Vorschriften zur Herstellung von Nitrostärkesprengstoffgemengen finden.

Über Nitrierung von Stärke mit einem etwa 2proz. Überschuß an Schwefelsäureanhydrid während des Nitrierungsvorganges zu dem Zwecke, um das gebildete Wasser zu binden und ein hochnitriertes Produkt zu erhalten, siehe D. R. P. 172 549.

Nach A. P. 1 376 598 soll man die Nitriersäure bei der Herstellung der Nitrostärke am Boden des die Stärke enthaltenden Gefäßes einleiten.

Zur Herstellung von Nitrostärke (Amylotrinitrat) reinigt und quillt man die Stärke zuerst mit Natronlauge, wäscht, behandelt mit Persalzen, wäscht nach dieser Reinigung abermals, nitriert, entfernt den Säureüberschuß und kocht schließlich mit Wasser in Gegenwart der noch anhaftenden Nitriersäure. Das außerordentlich stabile, in der Struktur und Farbe nicht veränderte, der Nitrocellulose gleichende, jedoch dichtere Produkt gelatiniert bedeutend leichter als Nitrocellulose, ist sehr stabil und unempfindlich gegen Stoß und Feuer, sehr billig und liefert bei der Entzündung keine schädlichen Gase. Die Nitrostärke übertrifft Schießbaumwolle und Trinitrotoluol in vielen

Richtungen, besitzt jedoch gegenüber dem Dynamit den Nachteil, trotz ihrer Unlöslichkeit auch in kochendem Wasser beim nassen Lagern ihre Wirkung zu verlieren. (A. P. 1 211 761.)

Beständige Sprengstoffe werden nach A. P. 891 420 hergestellt aus der leicht zersetzlichen Nitrostärke durch Vermischen mit 2—20% neutralem oder saurem Alkali- oder Ammoniumoxalat.

Nach A. P. 988 858 mildert man die heftige Wirkung der Nitrostärkesprengstoffe durch Zusatz von etwa 10—70% Marmorstaub.

Ein stabiler Sprengstoff besteht aus Nitrostärke und 2—5% Ammoniumcarbonat des Handels, das neben dem normalen Salz noch Bicarbonat und Sesquicarbonat enthält. (A. P. 895 689.)

Zur Erhöhung der Stabilität von Nitrostärke setzt man ihr 3—5% Borax in fester Form oder als Lösung zu oder wäscht das fertige Nitroprodukt (erzeugt in einem Säuregemisch von 33—36% Salpetersäure, 63—67% Schwefelsäure und 3—4% Wasser) zuerst mit schwach ammoniakalischem Wasser, dann mit 5 Tl. einer 10 proz. Boraxlösung (auf 1 Tl. Nitrostärke) und zuletzt mit reinem Wasser. Zur Herstellung von Sprengstoffen mischt man die so stabilisierte Nitrostärke mit 30—70% Eisenfeilspänen allein oder im Gemenge mit Kalk; letzteren kann man auch vor der Zugabe der Eisenfeilspäne der Nitrostärke in der Menge von 2—10% zusetzen. (A. P. 868 686—688 u. 868 760.)

Zur Herstellung eines Sprengstoffes nitriert man ungeleimtes Papier während 2 Minuten wie üblich, wäscht es in kaltem Wasser, taucht es in kalte, verdünnte Ammoniumcarbonatlösung, bis die Blasenbildung aufgehört und erhitzt es während 10 Minuten in 100° warmer, konzentrierter Pikrinsäurelösung. Man hängt das Papier dann in Ammoniakwasser zwecks Bildung von pikrinsaurem Ammoniak, trocknet es und verwendet es in gerollter oder gekörnter Form als Patronenfüllung für Schußwaffen oder für andere Zwecke. (D. R. P. 54 528.) Vgl. Bd. II [195].

Ein früher viel verwendetes sog. Schießpapier erhielt man durch Imprägnierung von Papierbogen mit einer kochenden Lösung von 9 Tl. Chlorat, 4,50 Tl. Kalisalpeter, 3,25 Tl. gelbem Blutlaugensalz, 3,25 Tl. gepulverter Holzkohle, 0,2 Tl. Stärkemehl und 0,5 Tl. chromsaurem Kali in 79 Tl. Wasser und folgendes Trocknen der Bogen bei 100°. Die aus diesem Papier gebildeten Patronen wurden mit einer Auflösung von 1 Tl. Xyloidin in 1 Tl. Essigsäure gegen Feuchtigkeit vollkommen unempfindlich gemacht. Das Xyloidin wurde durch Behandlung von Stärkemehl mit rauchender Salpetersäure und Fällung der Lösung mit Wasser erhalten. (Dingl. Journ. 181, 150.)

Zur Herstellung eines Sprengpapiers bestreicht man ungeleimtes Papier nach D. R. P. 21 160 mit einem heißen Gemenge von 17 Tl. Lindenkohle, 35 Tl. Kalisalpeter, 70 Tl. Kaliumchlorat, 10 Tl. mit 50 Tl. Wasser angerührter Weizenstärke und 17 Tl. gelbem Blutlaugensalz, gelöst in 1500 Tl. Wasser. Dann wird das Papier getrocknet, geglättet, in Streifen geschnitten und zu Patronen gerollt. Vgl. A. P. 765 999: 37 Tl. Chlorat, 25 Tl. Blutlaugensalz, 8 Tl. Schwefel, 30 Tl. Tannin zur Papierimprägnierung.

Weitere aliphatische Nitrosprengstoffe finden sich als wohlcharakterisierte chemische Verbindungen von bekannter Konstitution im Abschnitt „Aromatische Nitrosprengstoffe“ [819 ff.]. Nitroharz und Nitroleim im Kap.: Hochnitrierte aromatische Sprengkörper [820].

S. a. das im gleichen Verlage erschienene Werk, Lange, Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation. Leipzig 1920.

Nitroglycerin.

290. Literatur, Allgemeines, Glycerinbeschaffenheit.

Deutshl. Dynamit-Sprengpulver u. a. $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 1604; A.: 26 868 dz.

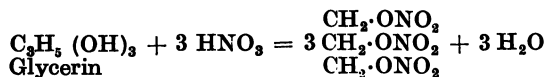
„Über den Dynamid, einen neuen Sprengstoff“, von Alfred Nobel, siehe die ersten Angaben in Dingl. Journ. 190, 124.

Ein ausführliches anschauliches Bild über die Tätigkeit Alfred Nobels entwirft H. de Mosenthal in Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 753 u. 782.

Über das Nitroglycerin siehe auch die Mitteilungen von E. Kopp in Dingl. Journ. 182, 237.

Mit der Geschichte der Nitroglycerinfabrikation ist außer dem Namen Nobel noch jener des britischen Chemikers Mowbray innig verbunden, da letzterer zuerst auf die Notwendigkeit der Verwendung chemisch reinen Glycerins hinwies, so daß erst nach seinen Angaben ein ungefährliches reines Produkt erhalten werden konnte. Mowbray führte auch die Luft als Rührmittel ein und vertrat als erster die Ansicht, daß das gefrorene Nitroglycerin bedeutend unempfindlicher gegen Stoß ist als das flüssige, so daß auf seine Veranlassung das Nitroglycerin nur in gefrorenem Zustande transportiert wurde. (Chem. Ztg. 1879, 625.)

Das Nitroglycerin („Nobels Sprengöl“) ist keine Nitroverbindung, sondern ein Salpetersäureester, das Trinitrat des dreiwertigen Alkohols Glycerin:



Außer diesem dreifachen Nitrat werden die später näher zu beschreibenden Mono- und Dinirate hergestellt, und als Gefrierpunkterhöhende Zusätze bei Sprengstoffmischungen verwendet.

Das Ausgangsprodukt der Nitroglycerinfabrikation bildet das Glycerin, das in bezug auf Reinheit und Konzentration hohen Anforderungen genügen muß.

Glycerin für Sprengstoffzwecke soll neutral reagieren, frei von Zucker, Traubenzucker, Blei, Calciumoxyd, Zersetzungsprodukten der Glycerindestillation (Acrolein, Teer) und von Fettsäuren sein, darf nur Spuren von Chlor, Arsen und Eisen (0,1% Asche) enthalten und soll ein spez. Gew. nicht unter 1,262 (entsprechend einem Wassergehalt von 0,5%) besitzen. (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1906, 21.)

Über die Anforderungen an die Reinheit der für die Nitroglyceringewinnung tauglichen Glycerindestillate und die Gefahren, die durch Verwendung von mit Chloriden, Asche, höheren Fettsäuren, Aldehyden, besonders aber Wasser und organischen teerigen Stoffen enthaltendem Glycerins bedingt sind, siehe O. Heller, Seifenfabr. 33, 29 u. 53.

Das Glycerin kommt als Fettsäureester in tierischen Fetten und fetten Ölen vor, aus denen es durch „Verseifung“ mit Ätzkali oder überhitztem Dampf gewonnen und durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt wird. In den Kriegsjahren wurde durch Vergärung von Zucker mit Hilfe eines besonderen Ferments eine braune Flüssigkeit, Fermentol, gewonnen. Das Fermentol besteht zum größten Teil aus Glycerin und eignet sich gleichgut zur Nitroglycerindarstellung wie das natürliche Produkt. S. Bd. III [357]. Die Brauchbarkeit eines Dynamitglycerins wird durch sog. „Nitrierprobe“ festgestellt, die in der Behandlung einer kleinen Glycerinprobe mit Mischsäure und Feststellung der scharfen Grenzlinie im Scheidetrichter zwischen Nitriersäure und Nitroglycerin besteht.

Über Dynamitglycerin, seine Prüfung nach dem Nobeltest und die zahlreichen Unklarheiten und Ungenauigkeiten, die die einzelnen Vorschriften zur Prüfung des Glycerins nach jenem Test enthalten, berichtet O. Heller in Seifenfabr. 33, 29.

Dynamitglycerin wird in eisernen Fässern von 300—350 kg Inhalt bei mäßiger Wärme gelagert.

291. Fabrikation des Nitroglycerins.

Über die bei der Herstellung des Nitroglycerins zu treffenden Schutzmaßregeln siehe die Arbeit von Scheidung in Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 609.

Die Fabrikation des Nitroglycerins in England ist in einem Ref. in Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, 427 beschrieben.

Über die Herstellung des Nitroglycerins und die zugehörigen neueren Apparate und Anlagen, besonders zur Verhinderung des Eintropfens von Glycerin in das fertige Nitroglycerin, wodurch sich nitrose Gase entwickeln und die hierbei entstehende Temperaturerhöhung zu Unfällen Anlaß geben kann, siehe C. Göpner, ferner G. Schmidt in Chem. Ind. 35, 8, 139 u. 140.

Zur Nitrierung des Dynamitglycerins wird ein Säuregemisch von vorgeschriebenen Mengen konzentrierter Salpetersäure (1,5) und Schwefelsäure (1,845) verwandt. Je weniger Wasser das Gemisch enthält, desto höher die Ausbeute; meist werden 37,5 Tl. HNO₃ und 62,5 Tl. H₂SO₄ gemischt.

Es wurde vorgeschlagen, anstatt frischer Nitriersäure die von einer früheren Nitrierung stammende Abfallsäure zu verwenden, die man auf die ursprüngliche Zusammensetzung aufgefrischt hat. Man vermeidet so in dem ruhig verlaufenden Nitrierprozeß die Schaumbildung. (D. R. P. 195 231.)

Wegen der außerordentlichen Gefährlichkeit der Sprenggölarstellung werden die einzelnen Arbeitsvorgänge in räumlich voneinander getrennten, leicht gebauten und von Erdwällen umgebenen Häusern ausgeführt. Die zur Nitrierung verwendeten, vollkommen aus Blei von 0,8 bis 1 cm Wandstärke bestehenden Apparate haben zylindrische Form mit konischem Boden und Deckel, sind durch Schlangenrohre kühlbar und mit Zuleitungen für Druckluft versehen. 400 bis 500 kg vorgemischte erkaltete Nitriersäure fließen aus dem Lagerbehälter in den Nitrierapparat, worauf man unter Luftdurchblasen und lebhafter Wasserkühlung allmählich 100—500 kg Dynamitglycerin in langsamem Strahl oder mit Druckluft feinst zerstäubt zulaufen läßt. Während der Nitrierung soll sich die Temperatur der Mischung zwischen 25—28° bewegen. Tritt eine an sprunghafter Steigerung der Innentemperatur und dem Auftreten nitroser Dämpfe erkennbare Explosionsgefahr auf, so wird die ganze Charge „ersäuft“, d. h. in den mit Wasser gefüllten Rettungsbottich abgelassen. Der Nitrierprozeß dauert normal 20—30 Minuten; dann wird das Gemisch zur Trennung des Nitroglycerins von der Abfallsäure in den bleiernen, zylindrischen, mit Glasfenstern versehenen Scheider gedrückt. Die Scheidung, bedingt durch die verschiedenen spezifischen Gewichte des Nitroglycerins (1,60) und der Abfallsäure (1,73), findet bei scharfer Trennungsfläche in 30—40 Minuten statt.

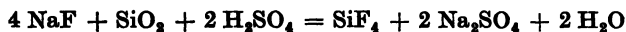
Zur Beschleunigung der Abscheidung des Nitroglycerins bei seiner Herstellung setzt man dem Glycerin oder der Säure oder der Nitrierungsmenge 0,05—0,5% des Glyceringewichtes feste oder flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Fette und Öle bildende Fettsäuren und Fett-Fettsäureester zu. (D. R. P. 171 106.)

Zur Abkürzung der Zeit, die das Nitroglycerin nach seiner Herstellung zur Entemulsionierung braucht, setzt man ihm Fluornatrium zu, das die geringen Mengen der im Nitroglycerin befind-

lichen, aus den Säuren stammenden Kieselsäure in gelatinöses Siliciumfluorid umwandelt, das dann die leichte Trennung der Emulsion bewirkt. (D. R. P. 181 489.)

Oder man fügt dem Glycerin oder der Nitriersäure während oder nach der Nitrierung an Stelle des sonst auch verwendeten Paraffins, das die Detonationsfähigkeit des Produktes herabsetzt, und an Stelle der Flußsäure geringe Mengen Talkum oder Kaolin zu. (D. R. P. 295 578.)

Zur Abkürzung der Scheidung des Nitroglycerins von der Abfallsäure setzt man der Nitrierung nach Beendigung der Operation Fluoride und Kieselsäure bzw. deren durch Säuren leicht zersetzbare Salze zu und erhält so nach der Gleichung



eine stetige Entwicklung von Kieselfluorwasserstoff, dessen feine Gasbläschen das Nitriergemisch lockern und ein rasches Aufsteigen der emulgierten Nitroglycerintröpfchen nach der Oberfläche der Flüssigkeit bewirken. (D. R. P. 288 830.)

Zur schnelleren Ausscheidung des Nitroglycerins nach seiner Fertigstellung leitet man mittels Platinelektroden, von denen die eine sich am Boden des Gefäßes, die andere an der Oberfläche der Flüssigkeit befindet, einen elektrischen Strom durch die fertige Nitrierung, der man zur Erhöhung des Leitungsvermögens geringe Mengen Wasser oder Salze u. dgl. zusetzt. (D. R. P. 208 039.)

Zur Entsäuerung des z. B. aus 100 kg Glycerin durch Nitrierung mit 600 kg Nitriersäure erhaltenen Nitroglycerins läßt man dieses in 120 l mit Preßluft gerührte, gesättigte Sodalösung einfließen und rührt solange der Sprengstoff noch kongosauer reagiert. Nach Ablassen der entstandenen Salpeterlösung wäscht man zweimal mit 60 l Wasser nach. (D. R. P. 325 944.)

Ein Verfahren zur Trennung des Nitroglycerins von den Abfallsäuren ist schließlich auch in A. P. 1 202 065 beschrieben.

Das aus dem Scheider austretende gelbliche Rohprodukt wird zur Entfernung der schwer entfernbaren, noch anhaftenden Hauptsäuremenge im Vorwäscher bei 20° einige Male mit Wasser unter Durchblasen von Preßluft durchmischt, nochmals mit 50° Wasser gewaschen, mit 1—1,5 Proz. Sodalösung behandelt (Stabilisation) und wieder gewaschen; darauf im Laboratorium auf Säurefreiheit untersucht.

Zur Entsäuerung von Nitroglycerin behandelt man es nach der Entfernung der Abfallsäure statt mit fertiger Sodalösung zur Vermeidung der Kohlensäureentwicklung mit der zur Biocarbonatbildung ausreichenden Menge einer Sodalösung und setzt zur Herabminderung der Temperatursteigerung eine gesättigte Nitratlösung zu. (D. R. P. 325 944.)

Die Waschwässer müssen, da sie feinverteiltes Sprengöl mitführen, beim Ableitern in die Bäche zur Vermeidung folgenschwerer Explosionen durch Absitzenlassen in sog. Überläufern von Nitroglycerin befreit werden.

Beim Nitrieren von 100 g Glycerin mit 594 g einer aus 54% Schwefelsäure (3 Mol.) und 46% Salpetersäure (4 Mol.) bestehenden Nitriersäure, die demnach die theoretisch nötige Menge von 3 Mol. Salpetersäure um 25% übersteigt, erhält man 234—235% Nitroglycerin, was der hohen Ausbeute von 95% der Theorie entspricht. Das Glycerin scheidet sich frei von Salpetersäure vollständig in Form von Trinitrat ab, und man erhält eine Abfallsäure, die aus 3 Mol. Schwefelsäure (71,5%), 1 Mol. Salpetersäure (15,3%) und 3 Mol. Wasser besteht. (F. Hofwimmer, Chem. Ztg. 36, 961.)

292. Nitroglycerin-(Nitrocellulose-)abfallsäureaufarbeitung.

Über Verwertung der bei der Fabrikation der Sprengstoffe resultierenden Abfallsäuren, die bei der Schießwoll- und Nitroglycerinfabrikation etwa 10% Salpetersäuremonohydrat, 80 bzw. 70% Schwefelsäuremonohydrat und 10 bzw. 20% Wasser enthalten, siehe das Ref. in Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, 456, aus dem Werke von O. Guttmann, Industrie der Explosivstoffe.

Eine Patenzusammenstellung über Wiedergewinnung der Abfallsäuren bei der Nitroglycerin- und Nitrocellulosefabrikation von M. Schall findet sich in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1917, 57.

Ältere Verfahren zur Wiedergewinnung der Abfallsäuren bei der Nitroglycerin- und Nitrocellulosefabrikation finden sich z. B. in D. R. P. 29 644, 56 655, 190 587, 180 052, 180 587, A. P. 526 752, F. P. 405 819.

In A. P. 348 850 wurde empfohlen, der Abfallsäure, um sie wieder verwendbar zu machen, ein Nitrat zuzusetzen.

Zur Verwertung der Nitrocelluloseabfallsäuren wurde ferner vorgeschlagen, sie nach der Filtration über Quarz entweder direkt zur Gewinnung der Salpeter- oder Schwefelsäure zu destillieren oder sie, um hochgradige Salpetersäure direkt zu erhalten, mit Natronsalpeter zu erhitzen. (E. Allary, Bull. chim. 47, 102.)

Die Denitrierung der Abfallsäuren von Dynamitfabriken mit überhitztem Dampf von 500° bis 400° nach Versuchen, die aus den Jahren 1898—1904 stammen, beschreibt M. H. Lemaitre in Mon. science 57, 217, Ref. in Jahresber. 1913, L, 458.

Zur Verhinderung der Abscheidung des gebildeten Nitroglycerins und der Weiterbildung von gelöstem oder mechanisch gebundenem Nitroglycerin in der Abfallsäure setzt man ihr nach dem

Ablassen des Nitroglycerins unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen durch Kühlung sehr geringe Mengen (etwa 5 %) Wasser zu, die die spätere Konzentration der Säure nicht beeinträchtigen, jedoch eine weitere Abscheidung und Nitroglycerinbildung verhindern, so daß sich jede weitere Nachreinigung erübrigt. (E. P. 15 983/1901 und 3020/1908.)

Zur Abscheidung der in den Abfallsäuren zurückbleibenden Nitroglycerinreste schüttelt man jene mit Chloroform aus, das das Nitroglycerin völlig aufnimmt, zieht die Chloroformlösung ab und kann dann nach Entfernung des Nitroglycerins die beiden Hilfsstoffe nach der Trennung wieder verwenden. Gegenüber dem gebräuchlichen Absetzenlassen der Abfallsäure bringt das Verfahren eine etwa 10 mal größere Ausbeute an Rest-Nitroglycerin. (D. R. P. 250 444.)

Nach D. R. P. 299 030 und 299 720 behandelt man die Nitroglycerinwaschwässer bzw. die ebenfalls noch Nitroglycerin enthaltenden wässrigen Acetonlösungen mit Nitrocellulose, die das Nitroglycerin aufnimmt.

Nach D. R. P. 301 797 entfernt man die in den Abfallsäuren enthaltenen Nitrokörper durch Behandlung mit Trichloräthylen und gewinnt die Nitrokörper dann durch Abtreiben des Lösungsmittels. Nach einem anderen Verfahren scheidet man die gelösten Nitrokörper durch Zusatz von Ammoniumsulfat aus der Nitriersäure aus. (D. R. P. 349 349.)

Ein Verfahren zur Aufarbeitung der Waschwässer der Nitrocellulosefabrikation ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Wässer durch öfteres Benutzen mit Säure anreichert, nimmere die Salpetersäure durch Eisenvitriol und Schwefelsäure oder andere Reduktionsmittel in Stickoxyd überführt und dieses zu Salpetersäure regeneriert [123]. Da die entstandenen Oxydsalze durch Reduktionen wieder in Oxydulsalze übergeführt werden können, vermag man mit derselben Menge Reduktionsmittel unbeschränkte Mengen Salpetersäure in Stickoxyd umzuwandeln. (D. R. P. 288 459.)

Ein Verfahren zur Wiedergewinnung der Nitrocelluloseabfallsäure, die dem abgeschleuderten Produkt noch anhaftet, ist dadurch gekennzeichnet, daß man sie mit Alkalilauge neutralisiert und die Masse dann im Gegenstrom auslaugt. Das Salzgemisch kann getrennt auf Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat verarbeitet oder direkt für Düngezwecke vereint abgeschieden werden. (D. R. P. 309 936.)

Ein mechanisches Verfahren der Wiedergewinnung von Nitriersäure ist ferner in D. R. P. 300 747 beschrieben.

Siehe auch das Nitriersäure-Wiedergewinnungsverfahren durch Abschleudern und Verdrängung der Säure durch folgendes Einspritzen von Schwefelsäure von solcher Konzentration in die Zentrifuge, daß keine Wärmetönung entsteht, nach D. R. P. 300 758. — S. a. [288].

Um die Bildung von Abfallsäuren überhaupt zu vermeiden und dadurch die Lösung des Dintrates völlig auszuschneiden, entfernt man die Salpetersäure schon beim ersten Waschen durch Sodaneutralisation und gewinnt so nicht nur die gesamte freie Salpetersäure als Salz, sondern erhöht auch die Nitroglycerin- und die Nitratenausbeuten, spart 60—80% an Wasser, 30—40% an Zeit und schont die Apparate derart, daß sie auch bei mehrmonatlichem Betrieb wie unbenutzt aussehen. (F. Hofwimmer, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1919, 361, 381 u. 393.)

293. Eigenschaften und Abkömmlinge des Nitroglycerins.

Das Nitroglycerin ist eine ölartige, gelbliche, geruchlose, süßlich schmeckende Flüssigkeit von der Dichte 1,60, gefroren 1,735. Es ist nicht hygroskopisch, wenig löslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, mehr in Spiritus, absolutem Alkohol, Benzol, Methylalkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Es verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und ist nur im tiefen Vakuum unzersetzt destillierbar.

Genaueste Versuche über das Verhalten von Nitroglycerin beim Erhitzen ergaben bei Anwendung eines in das Nitroglycerin selbst eintauchenden Thermometers oder noch besser Thermoelements folgende Daten: Zwischen 50° und 60° beginnt die Zersetzung. Bei 70° wird Jodkaliumstärkepapiert in 16—30 Minuten gefärbt. Bei 135° färbt sich das Nitroglycerin infolge Absorption der nitrosen, von der Zersetzung herrührenden Dämpfe rötlich. Bei 145° treten heftige Zersetzungserscheinungen auf, ein Teil der Flüssigkeit siedet und destilliert über. Zwischen 145° und 215° steigert sich das Kochen, begleitet von starker exothermischer Wärmebildung, bei 218° tritt Explosion ein. (W. O. Snelling und C. G. Storm, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 8, 1.)

Nitroglycerin läßt sich bis 70° unterkühlen und kommt in zwei kristallisierten Isomeren vor: labil: rhombisch bei —2° und stabil-prismatisch bei —13°.

Beiträge zur Kenntnis der Gefrierverhältnisse des Nitroglycerins und der nitroglycerinhaltigen Sprengstoffe bringt S. Nauckhoff in Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, 53. Die in Betracht kommenden Mittel zur Gefrierpunktherabsetzung müssen sich in Nitroglycerin lösen, ohne daß sie die Wirkung des Sprengstoffes mindern oder sich auch bei längerer Aufbewahrung verflüchtigen. Diese Mittel sollen ferner der Gelatinierung der Nitrocellulose nicht entgegenwirken und dürfen die Stabilität des Sprengstoffes nicht verringern.

Als gefrierpunkterhöhenden Zusatz zu Nitroglycerin werden die niedriger nitrirten Glycerine [294] empfohlen. In den letzten Jahren wurden auch verschiedene einfache und gemischte Glycerinester als Zusatzmittel dargestellt, ohne daß sie sich praktisch eingebürgert hätten. Zu nennen

sind das in je zwei Isomeren darstellbare Mononitroglycerin $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot NO_2$ vom S.p. 160°; und das Dinitroglycerin (basisches Nitroglycerin $C_3H_5(OH) \cdot O_2(NO_2)_2$, S.p. 147°); ferner Dinitromonochlorhydrin (Monochlordinitroglycerin) $CH_2ONO_2 \cdot CHONO_2 \cdot CH_2Cl$ (S.p. 193°); Dinitroacetin $CH_2ONO_2 \cdot CHONO_2 \cdot CH_2OC_2H_5O_2$; das Dinitroformin $CH_2ONO_2 \cdot CHONO_2 \cdot CH_2OCHO_2$; das Tetranitrodiglycerin $(CH_2ONO_2 \cdot OHNO_2)_2 \cdot O$. — Andere explosive Alkoholester sind Methylnitrat $CH_3O \cdot NO_2$ (S.p. 60°), Äthylnitrat $C_2H_5O \cdot NO_2$ (S.p. 86°), Glykoldinitrat $C_2H_4(ONO_2)_2$, der Nitropenta-erythrit $C_5(CH_2O \cdot NO_2)_4$ und der schon erwähnte Nitromannit $(C_6H_8O_6NO_2)_6$. Die Veresterung mit Chlorsäuren liefert zwar theoretisch sehr brisante, weil endotherm gebildete Sprengstoffe, die aber wegen ihres leichten Zerfalls und großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit praktisch nicht brauchbar sind.

Die nitrierten Glykole würden sich wegen ihrer sonst wertvollen sprengtechnischen Eigenschaften [299] viel besser einführen, wenn sie nicht in so hohem Maße flüchtig wären.

Physiologisch ist Nitroglycerin ein organisches Gift; gegessen oder beim Einatmen bewirken bereits kleinere Mengen hartnäckigen Kopfschmerz, Klopfen in Stirn und Schläfen, Übelkeit und Bewußtlosigkeit.

Sprengtechnisch besitzt das Nitroglycerin unter allen verwendeten Sprengstoffen die größte Empfindlichkeit gegenüber mechanischen Einwirkungen. Neuere Untersuchungen von **Comey** ergaben (allerdings nur in Ausnahmefällen) neben der mit **Berthelot** und **Abel** bekannten Detonationsgeschwindigkeit von 2000 m/sec eine zweite, bedeutend höhere, bisher nicht beobachtete von 7960—8527 m/sec. Diese auch von **Stettbacher** beobachtete erhöhte Brisanz des Sprengöls könnte vielleicht einer isomeren Form desselben zugeschrieben werden.

294. Dinitroglycerin.

Über die Eigenschaften des Dinitroglycerins, besonders als Zusatzmittel zum Nitroglycerin, um dessen Gefrierpunkt herabzusetzen, s. **A. Mikolajczak, Glückauf 1904, 629.**

Über die Verwendung von Dinitroglycerin und Dinitromonochlorhydrin zur Herstellung nicht gefrierbarer Nitroglycerinsprengstoffe siehe **F. Volpert** bzw. **F. Röwer, Zeitschr. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1906, 169** bzw. **228**. Man mischt z. B. nach **A. P. 948 790** 70 Tl. Dinitroglycerin, 20 Tl. Holzmehl, 10 Tl. Schießbaumwolle allein oder im Gemenge mit Kollodiumwolle. Vgl. **A. P. 853 830**. — Das Dinitroglycerin übertrifft normales Sprengöl wesentlich hinsichtlich seiner Lösefähigkeit für Schießbaumwolle.

Zur Gewinnung von Dinitroglycerin schüttelt man Trinitroglycerin mit der zehnfachen Menge 70proz. Schwefelsäure, bis eine klare Lösung entsteht, schöpft etwa ungelöst gebliebenes Trinitroglycerin ab und gießt die Lösung unter Vermeidung von Temperatursteigerung in 4—5 l Wasser. Aus dieser Lösung extrahiert man das fertige Produkt durch Ausschütteln mit Äther, Benzol oder Benzin. (**D. R. P. 175 751.**)

Zur Herstellung von Dinitroglycerin nitriert man Glycerin nach **D. R. P. 181 385** bei etwa 20° mit der 4—7fachen Menge einer Säure, die in 100 Tl. 60—70 Tl. Schwefelsäuremonohydrat, 15—32 Tl. Salpetersäuremonohydrat und 8—12 Tl. Wasser enthält.

Zur Herstellung von Dinitroglycerin stellt man zuerst aus 100 Tl. Glycerin und 230 Tl. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 Glycerindischwefelsäure her und setzt diese nach erfolgter Abkühlung mit 135—140 Tl. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 um. Man überläßt die Nitrierung sich selbst, stumpft die überschüssigen Säuren z. T. ab und bewirkt die Abscheidung des Produktes durch Stehenlassen. (**D. R. P. Ann. E. 13 423, Kl. 78 c.**)

Bei der Herstellung von Dinitroglycerin neutralisiert man die Salpetersäure statt mit Calciumcarbonat mit Ammoniak und erhält so Ammoniaksalpeter als wertvolleres Nebenprodukt. (**A. P. 879 899.**)

Zur Abscheidung des Dinitroglycerins neutralisiert man das Nitriergemisch mit Ammoniumcarbonat und behandelt die hierbei entstandene Salpeterlauge, die auf dem Öl schwimmt, nach ihrer Konzentrierung, wobei ein großer Teil des gelösten Salpeters zur Abscheidung gelangt, nach dessen Abtrennung mit dem zuerst abgeschiedenen Dinitroglycerin zur Gewinnung des in ihr noch enthaltenen Salpetersäureesters. Man verfährt z. B. in der Weise, daß man Mutterlauge und Öl von den Krystallen abschleusert und mit dem zuerst abgeschiedenen Dinitroglycerin mischt, wobei dieses als Lösungsmittel für die Glycerinester wirkt und der Salpeterlauge den Rest des Di- und Mononitroglycerins entzieht. Die Ausbeute ist höher, als wenn man mit Äther extrahiert. (**D. R. P. 210 558.**)

Zur Reinigung von Dinitroglycerin läßt man es nach Zusatz der zur Bildung seines krystallinischen Hydrates nötigen Menge Wasser (etwa 3%) im Gemenge mit Kieselgur in einem Eis-Salzgemenge krystallisieren und erhält beim Reiben mit dem Glasstab eine bröcklige Masse, die sich aus Wasser umkrystallisieren, durch gelindes Erwärmen trocknen und wieder in den flüssigen Zustand überführen läßt. (**D. R. P. 210 990.**)

Zur Herstellung einer Mischung von Di- und Trinitroglycerin nitriert man eine Lösung von Glycerin und Salpetersäure länger als 5 Stunden nach und scheidet das Sprengöl durch Neutralisation der Säure ab oder man behandelt eine Lösung von Glycerin in Salpeter- oder in Salpeter-Schwefelsäure mit Salpeter-Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure allein zwecks Abscheidung des Sprengöles. Man erhält so z. B. Dinitroglycerin mit 33% Glycerintrinitrat durch langsames Nitrieren von 100 Tl. Glycerin, gelöst in 90 Tl. reinster, untersalpetersäurefreier Salpetersäure vom spez.

Gew. nicht unter 1,5, mittels eines Gemisches von 160 Tl. derselben Salpetersäure und 180 Tl. 64grädiger Schwefelsäure bei 10—15° und trennt das Öl von der Säure im Scheidetrichter. Wegen der größeren Löslichkeit des Dinitroglycerins darf nur wenig Waschwasser bzw. Sodalösung verwendet werden, worauf man wie üblich mit wasserentziehenden Mitteln trocknet, bis das Öl im Benzol klar löslich ist. Aus der vom Öl befreiten Säure erhält man durch Zusatz von 120 Tl. 56grädiger Schwefelsäure wie üblich Glycerintrinitrat. Je nach den Mengenverhältnissen und Konzentrationen sind die Produkte wechselnde Gemenge von Di- und Trinitrat, die dann dieser Zusammensetzung entsprechend in der Sprengstoffindustrie verwendet werden. (D. R. P. 205 752.)

295. Nitrierte Chlorhydrine, Polyglycerine und Glycerinderivate.

Die Herstellung von Monochlorhydrin aus Glycerin und wässriger Salzsäure im Autoklaven bei 105—140° (etwa 1 Atm.) ist in D. R. P. 180 668 beschrieben. Oder man erhitzt z. B. bei 100° mit gasförmiger Salzsäure mehr oder minder gesättigtes Glycerin nach seiner Verdünnung mit etwa 20% Wasser oder wässriger Salzsäurelösung und nach Zusatz einer gleichen Menge gewöhnlichen Glycerins am Rückflußkühler auf etwa 110° und erhält so ein Gemenge, das Hydrine und Chlorhydrine des Di- und Triglycerins enthält und dann in bekannter Weise nitriert, Sprengöl von schwerer Gefrierbarkeit liefert. (E. P. 21 117/1907.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen ist durch den völligen oder teilweisen Ersatz des Nitroglycerins durch nitrierte Chlorhydrine gekennzeichnet. (Schweiz. Pat. 40 469/1907.)

Nach einem in F. P. 370 132 angegebenen Beispiel verarbeitet man z. B. 25 Tl. Nitroglycerin, 5 Tl. Monochlordinitrohydrin, 10 Tl. Dichlormononitrohydrin, 3,5 Tl. Dinitrotoluol, 1,5 Tl. Kollodiumwolle, 20 Tl. Ammonsalpeter, 10 Tl. Kalisalpeter, 9 Tl. Aluminiumstearat und 16 Tl. Kochsalz.

Über die Herstellung des Diglycerins in reiner Form und seine Tetranitrierung zum Zwecke der Herstellung schwergefrierbarer Nitroglycerinsprengstoffe brachte Will nähere Angaben auf dem VI. Int. Kongr. f. angew. Chem. in Rom 1906.

Zur Herstellung des schwer gefrierbaren Tetranitrodiglycerins kocht man Glycerin unter gewöhnlichem Druck bei gleichzeitiger Abdestillierung des Wassers unter Rückfluß, destilliert den zähflüssigen Rückstand im Vakuum zwischen 8—10 mm Druck bei 250° und nitriert das in seinen Eigenschaften dem Glycerin gleichende Kondensationsprodukt wie üblich. (D. R. P. 181 754.)

Ein Sprengöl erhält man auch, wenn man Glycerindischwefelsäure nitriert und das Reaktionsprodukt nach Abstumpfung der Säure mit Kalk mit Äther extrahiert. Das Öl ist gegen Stoß und Schlag unempfindlicher wie Nitroglycerin, gelatiniert leicht mit Kollodiumwolle und erstarrt erst bei —24°. (E. P. 21 117 und 21 116/1907.)

Die Herstellung eines Sprengöles durch Nitrierung eines Gemenges von Polyglycerinen mit Glycerin, wie man es durch Erhitzen des letzteren mit konzentrierter Schwefelsäure auf 130 bis 160° erhält, ist in D. R. P. 58 957 beschrieben.

Zur Herstellung gemischter Ester des Glycerin für Sprengstoffzwecke nitriert man basische Glycerin- und Polyglycerinester der Essig- und Ameisensäure (Acetine, Formine), die noch freie Hydroxylgruppen enthalten, mit überschüssiger Salpetersäure in Form von Salpeter-Schwefelsäuremischung. (D. R. P. 209 943.)

Nach A. P. 1 029 519 erhält man nicht gefrierende, bei niedrigerer Temperatur als Nitroglycerin explodierende Sprengstoffe durch Nitrierung eines Gemenges von Glycerin und basischen Acetinen und Forminen mit Salpetersäure von etwa 65% Schwefelsäuremonohydratgehalt oder mit Salpeterschwefelsäure.

Über Herstellung des Nitroisobutylglycerintrinitrats durch Nitrieren des Kondensationsproduktes von 1 Mol. Nitromethan, 3 Mol. Formaldehyd und 1 g Kaliumbicarbonat als Ersatz für Nitroglycerin siehe Fr. Hofwimmer, Zeitschr. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1912, 43. Das neue Produkt erstarrt zwar erst bei —35°, entsteht auch in sehr guter Ausbeute (90%) und bildet ein sehr stabiles Sprengöl, kommt jedoch als Nitroglycerinersatz erst in Betracht, wenn das Nitromethan billiger herstellbar sein wird.

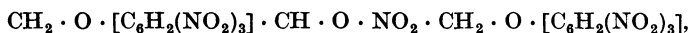
Nach A. P. 994 841 und 994 842 wird Butylglykoldinitrat als Zusatz zum Nitroglycerin anempfohlen, dessen Beständigkeit es erhöhen soll, weil es nicht hygroskopisch, unlöslich in Säuren und beständig gegen Alkalien ist und den Gefrierpunkt herabsetzt. Das Butylglykoldinitrat erhält man aus dem Acetaldehyd durch Kondensation zum Acetaldehyd, Reduktion des letzteren und Nitrierung bei Minus 5°. Andere Sprengstoffe der Nitroglycerinreihe sind ferner angegeben in den A. P. 995 187, 995 373 bis 995 376.

Als Bestandteil der Füllmasse für Granaten u. dgl. verwendet man nach D. R. P. 203 190 die gegen Schlag völlig unempfindlichen Dinitrodialkyloxamide, die man aus den Dialkyloxaminen durch Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure bei 15° erhält. Ein Zusatz von 5% dieser Körper zu Nitroglycerinsprengstoffen verleiht den Produkten vollkommene Stabilität.

Durch Knallquecksilber explodierende Sprengstoffe ohne Salpetersäurerest erhält man durch Tränkung z. B. von Kieselgur mit dem nach Tscherniak (Ber. 1876, 143) aus Monoalkylaminchlorhydrat und Chlorkalk leicht erhaltbaren Alkyldichloraminen. (D. R. P. 801 799.)

Die Herstellung von Trinitrophenoldinitroglycerin für Sprengstoffzwecke aus Chlorhydrinen bzw. ihrem Dinitroäthern und pikrinsaurem Alkali ist in **D. R. P. 74 253** beschrieben.

Zur Herstellung von Sprengstoffen nitriert man Phenyläther des Glycerins oder die aus anderen Phenolen mit Glycerin oder mit anderen mehrwertigen Alkoholen gebildeten Äther und erhält so Moleküle, die Nitrogruppen der Pikrinsäure und des Nitroglycerins zugleich enthalten, also z. B. den noch unbekanntem Körper



von dem 10 g eine Bleiblockausbauchung von 350 ccm, gegen 315 des Tritols erzeugen. (**D. R. P. 294 813.**)

296. Dynamit.

Das Sprengöl (Nitroglycerin) wird für sich nicht als Sprengmittel verwendet, da es sich im Gestein verliert und Ursache zu Nachexplosionen geben kann, außerdem ist sein hoher Gefrierpunkt (+ 8°) nicht geeignet, seine Handhabung zu erleichtern. Es bildet jedoch die Grundsubstanz einer großen Sprengstoffklasse, der Dynamite. Je nach Bindung des Sprengöls, nach Form und Zusätzen unterscheidet man das die unwirksame Kieselgur als Saugstoff enthaltende Gurdynamit und die mit Kollodium gelatinierte Sprenggelatine; die mit Sprenggelatine und wirksamen Zumischpulvern verknüpften Gelatinedynamite und die schwer gefrierbaren und wettersicheren Dynamite. Letztere erhalten meist zur Erhöhung der Wettersicherheit einen Zusatz krystallwasserreicher Salze, z. B. Bittersalz, deren Wassergehalt während der Explosion einen Teil der freiwerdenden Wärme absorbiert (Wetter- oder Kohlendynamite, „Grisoutite“).

Zur bequemeren ungefährlicheren Handhabung seines Sprengöls hatte Nobel seit 1863 zahllose Versuche angestellt, diesen Sprengkörper durch Vermengung mit festen, porösen Körpern in haltbare handhabungssichere Form zu bringen. Durch Zufall soll er in der Kieselgur die aus mikroskopisch kleinen Diatomeenalgeschalen bestehende, in der Lüngeburger Heide, Schottland und Italien sich findende Kieselerde, diese aufsaugende Substanz gefunden haben.

Über die zur Dynamitgewinnung verwendete gegrabene und grüne Kieselgur, die Zusammensetzung und Aufarbeitung der natürlichen Produkte siehe **Dingl. Journ. 233, 75.** — Vgl. **Bd. I [471].**

Die Kieselgur zieht in ihre langgestreckten gerieften Röhrchen durch Capillarkräfte bis zu 82% Nitroglycerin ein und hält sie infolge der Oberflächenspannung fest. Die dadurch entstehende plastische formbare Masse nannte Nobel „Dynamit“.

Die rohe Kieselerde wird zur technischen Herstellung des Dynamits evtl. geschlämmt, getrocknet und ausgeglüht, wodurch sie völlig entwässert und von organischen Resten befreit wird. Zugleich wird das Gefüge der Gur gelockert und ihre Saugfähigkeit erhöht. Nach dem Erkalten werden 3 Tl. Sprengöl mit 1 Tl. Kieselgur von Hand geknetet, in die Patroniermaschine gebracht und in Gestalt von 10 cm langen, 2,2 cm dicken Würsten in Paraffin- oder Pergamentpapier verpackt. Das Aussehen des Dynamits ist je nach Reinheit der Kieselerde gelb bis rotbraun bei einer durchschnittlichen Dichte von 1,6. Nachteile des Gurdynamits sind: seine Giftigkeit und Gefrierbarkeit, seine allmähliche Auslaugung durch Wasser, wodurch er schließlich alles Nitroglycerin verlieren kann; die infolge des beigemengten kraftverzehrenden Kieselgurs (trotz größerer Zersetzungsgeschwindigkeit als flüssiges Sprengöl) erheblich geringere Sprengkraft. In kleinen Mengen entzündet, brennt Dynamit mit ruhiger Flamme ab.

Ein gegen den Rückstoß des abfeuernden Geschützes unempfindliches Dynamit erhält man durch Ersatz der die Aufsaugung des Nitroglycerins bewirkenden Kieselgur durch Factis, den man zweckmäßig vorher in Benzol quellen läßt. Die gequollene Masse wird dann mit Knallquecksilber, Ammoniumnitrat, Pikrinsäure usw. gemischt, vom Benzol filtriert und hinterbleibt als trockener, leicht patronierbarer Körper. (**D. R. P. 110 621.**)

Zur Herstellung von Sprengstoffen preßt man ein Gemisch von gekörnten Metalloxyden und Aluminium in Formen, verwendet die Formlinge zum Aufsaugen von Sprengöl und erhält so Sprengkörper, die durch kräftige Initialzündung detonieren. (**D. R. P. 298 948.**)

Gelatinepulver, wettersichere Sprengstoffe.

297. Sprenggelatine und Gelatinedynamite, allgemein.

Zehn Jahre nach der Einführung des Dynamits (1873) ersetzte Nobel die unwirksame Kieselgur durch einen selbst explosiven Körper, die Kollodiumwolle. Er brachte den neuen Sprengstoff in Form des Gemenges von flüssigem Sprengöl mit geringen Mengen niedrig nitrierter Schießwolle als feste, wasserunlösliche und nicht auslaugbare Gelatine auf den Markt. Dieser hochbrisante Sprengkörper ist die Sprenggelatine.

Zur Herstellung der möglichst aktiven Sprenggelatine darf die verwendete Kollodiumwolle nur geringe Mengen unlösliche Schießbaumwolle und unnitrierte Baumwolle enthalten; sie soll zu 95% löslich sein und 12—12,5% Stickstoff enthalten; ihr Feuchtigkeitsgehalt darf 0,25—0,5%

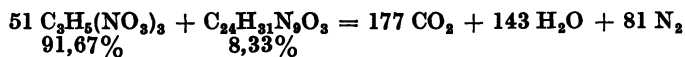
Wasser nicht übersteigen. (Ein hochwertiger Sprengstoff soll dagegen nach A. P. 1 411 674 aus Nitroglycerin und Schießbaumwolle erst durch Zusatz von 3—15% Wasser erhalten werden.) Von dieser trockenen, klumpenfreien Kollodiumwolle werden 7—10% auf 90—93% Nitroglycerin, das in Kupferwannen auf 50—60° vorgewärmt ist, aufgestreut; nach zweistündigem Stehen wird die Masse tüchtig von Hand oder mit Knetmaschinen durchgeknetet. Die gleichmäßig durchsichtige, elastische Masse wird in den bereits erwähnten Wurstmaschinen in handliche Form gebracht.

Je nach der Zusammensetzung und den Mengeverhältnissen bezeichnet man z. B. ein Gemenge von 92 Tl. Nitroglycerin und 8 Tl. Nitrocellulose als Sprenggelatine, ihr Gemenge mit 14% Salpeter und 6% Holzmehl als Gelatinedynamit usw. Die größte Leistung in mk zeigt die Sprenggelatine mit 195, während sich die Zahlen beim Dynamit, bestehend aus 75 Nitroglycerin und 25 Kieselgur, auf 125, beim reinen Nitroglycerin auf 175 und beim Gelatinedynamit auf 167 stellen. Die Leistungszahlen einer größeren Zahl von Sprengstoffgemengen aus Chlorat, Nitraten, Nitrokörpern usw. finden sich in einer Tabelle in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1890, 494.

Der Gelatinedynamit, besonders in der wenig brisanten Form seines Gemenges mit aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen, ist seiner Wirkung wegen und als nicht bröckelnde, schmiegsame Masse unersetzlich und kann durch die nicht plastischen Gemenge von Ammonsalpeter und flüssigen oder geschmolzenen Nitrokörpern nie verdrängt werden. (A. Stettbacher, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengwes.* 1918, 405.)

Sprenggelatine ist ein reines Nitrocellulose-Nitroglyceringemisch, das weder zum Flüssigwerden noch zum Ausschwitzen neigen soll, durch Mischen von Hand bei gewöhnlicher Temperatur und weiter durch Mischmaschinen (wenn die Temperatur beim Stehen gestiegen ist) bereitet wird und einen zulässigen Zusatz von 2% Calcium- oder Magnesiumcarbonat enthält. Sprenggelatine ist demnach nicht eine Lösung von wenig Nitrocellulose in viel Nitroglycerin, sondern ein durch kolloidale Lösung von bestimmten Nitroglycerinmengen in Nitrocellulose entstandenes Gel, das gleich einem Schwamm ungelatiniertes Nitroglycerin aufzusaugen vermag. Letzteres kann, wenn die Gelbildung beendet ist, nicht mehr mit unangegriffener, von Gel umhüllter Nitrocellulose zusammentreffen, so daß ein Überschuß an Nitroglycerin bleibt, der nicht aufgenommen wird und dann ausschwitzt, bis bei längerem Lagern eine vollständige Durchgelatinierung eintritt. Das anfängliche Schwitzen darf daher nicht durch Nitrocellulosezugabe verhindert werden, da sonst, um im Bilde zu bleiben, der Schwamm verhärtet und an Wirksamkeit verlieren würde, denn nach Ansicht W. A. Hargreaves überträgt das nicht gelatinierte Nitroglycerin, also das in den Poren des Schwammes abgelagerte flüssige Magma, die Detonationswelle. Das freie Nitroglycerin läßt sich, da es im Gel beweglich ist, aus diesem entfernen, was durch Pressen oder Saugen (Aufsaugungsfähigkeit poröser Hüllen oder von Talkum) bewirkt werden kann, und darum lassen Schichten, die das Gel koagulieren (z. B. Magnesia), das freie Glycerin nicht mehr durch, so daß die Sprenggelatine nicht mehr ausschwitzt und an poröse Hüllen nichts mehr abgibt. Nach W. A. Hargreaves ist die beste Sprenggelatine jene, die, ohne zu schwitzen, aber auch ohne in ihrem Gefüge freies Nitroglycerin beim Lagern weiter aufzunehmen, am meisten freies Nitroglycerin enthält. Gegen das Ausschwitzen hilft daher, wie gesagt, nicht vermehrter Nitrocellulosezusatz, sondern intensive Gelatinierung beim ersten Mischprozeß. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 44.)

Für diese Ansicht spricht die wechselnde Detonationsgeschwindigkeit der Sprenggelatine, die, für die Praxis zu 2000 m/sec ermittelt, bis zu 7000 m/sec steigen kann (Blehl). Sprenggelatine läßt sich ohne Verminderung der Sprengkraft lange unter Wasser aufbewahren; sie gefriert schwerer, taut leichter auf als Gurdynamit, ist wärmebeständiger, brennt mit fahler Flamme rasch ab und ist gegen Stoß und Reibung unempfindlicher als Dynamit, erfordert aber kräftigen Initialzündung. Theoretisch zersetzen sich folgende Mengen:



Sprenggelatine hat die Dichte 1,62; 1 kg liefert bei der Detonation 828 l Gas, d. h. das 1350fache Volumen; sie ist das energiegewaltigste aller festen Sprengmittel.

Die Sprenggelatine ist in hartem Gestein, zufolge ihrer Energiedichte, von entscheidender Wirkung und arbeitet sehr wirtschaftlich, in weichem Gestein wird die Wirkung infolge ihrer verhältnismäßig langsamen Detonationsgeschwindigkeit durch das nachgebende weiche Material „totgeschlagen“. Sprenggelatine ist nicht schußsicher, militärisch deshalb nicht verwendbar. Schwer gefrierbare Sprenggelatine, sog. „Spezial-Sprenggelatinen“, durch Zusatz von aromatischen Nitrokörpern als gelb-rote gummiartige Massen erhalten, wurden mit ausgezeichnetem Erfolg beim Bau der Jungfraubahn verwendet.

298. Sprenggelatinegewinnung. Einzelverfahren. Hilfsgelatinierungsmittel.

Zum Mischen von Nitrocellulose mit Nitroglycerin verfährt man in der Weise, daß man z. B. 10 Tl. Nitrocellulose in 100 Tl. Wasser unter lebhaftem Umrühren mittels Luft möglichst gleichmäßig verteilt und in diese Masse 10 Tl. Nitroglycerin eingießt, das während des ständigen Rührens von der Nitrocellulose vollkommen aufgenommen und zurückgehalten wird, während

das Wasser abfließt. Nach einer Abänderung des Verfahrens gelatiniert man diese Gemische von wenigstens 30% Nitrocellulose mit 70% oder weniger Nitroglycerin oder Dinitrobenzol unter Druck mit oder ohne Erwärmung. (D. R. P. 55 650.)

Man kann auch die wassergetränkte Nitrocellulose bei 6°, höchstens 10° mit Nitroglycerin mischen und durch folgendes Erwärmen auf 60—90° Gelatinierung herbeiführen, wobei das vorhandene Wasser beim folgenden Quetschen und Kneten teils abfließt, teils verdampft. Man braucht so im Gegensatz zum Verfahren des Hauptpatents (D. R. P. 51 471) kein überschüssiges Nitroglycerin, sondern es genügt jene Menge, die im fertigen Erzeugnis enthalten sein soll, wodurch die Herstellungsgefahr gemindert wird. Jedenfalls ist mit weniger als 20% Nitroglycerin und der entsprechenden Menge Kollodiumwolle kein plastischer schmiegsamer Salpetersprengstoff herstellbar. (D. R. P. 56 785.)

Zur Gewinnung rauchschwacher Nitrocellulose - Nitroglycerinpulver mit einem Gehalt an Nitroglycerin unter 30% walzt man ein mechanisch geknetetes Gemenge von 25 Tl. Nitroglycerin, 74 Tl. Nitrocellulose und 1 Tl. Natriumammoniumoxalat (zur Bindung der sich bildenden sauren gasförmigen Produkte) bei 85—95° und preßt die Masse bei derselben Temperatur unter einem Druck von 150—700 Atm. zu Röhren. (D. R. P. 255 903.) Man kann auch von einem in der üblichen Weise nach D. R. P. 53 296 (vgl. [321]) in Wasser gelatinierten Gemenge von 23 Tl. Nitroglycerin und 77 Tl. Nitrocellulose ausgehen, die Paste durch Walzen, Pressen oder Erwärmen entwässern, dann zwischen 85—95° heißen Walzen bis zur Homogenität mechanisch verkneten und noch warm wie oben in Form pressen. (D. R. P. 256 572.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Nitroglycerin durch nicht flüchtige, die Nitrocellulose gelatinierende Nitrokörper, die unterhalb 100° sieden oder schmelzen, z. B. durch 20—30% Di- oder Trinitrotoluol. (D. R. P. 295 181.)

Zur Gelatinierung z. B. von Nitrocellulose auch im feuchten Zustande durchtränkt man sie mit der Gelatinierungsflüssigkeit auf elektroosmotischem Wege und bewirkt so ein völlig gleichmäßiges Durchdringen des zu gelatinierenden Materials. (D. R. P. 309 260.)

Zur Herstellung Nitroglycerin enthaltender Sprengstoffe bzw. plastischer Nitroglycerinsprengstoffe setzt man Gelatinedynamiten zwecks Erhöhung der Wettersicherheit und Erzielung gefahrloser Handhabung eine Hilfgelatine, hergestellt aus Wasser, Ammoniaksalpeter und Stärke oder stärkehaltigen Substanzen, evtl. unter weiterem Zusatz von trocknenden Salzen zu. (E. P. 1784/1907.)

Der Sprengstoff „Forcité“ wird nach D. R. P. 15 073 aus 76 Tl. einer besonders bereiteten Nitroglyceringallerte mit 15 Tl. Salpeter und 9 Tl. Sägemehl hergestellt. Die Nitroglycerin-gallerte erhält man durch Vermengen von Nitroglycerin mit 7% eines Produktes, das man durch Kochen von Baumwolle mit 5 Tl. Dextrin und etwas essigsäurem Ammonium unter 6 Atm. Druck gewinnt.

Um den schwächeren, nur 30—40% gelatinisiertes Nitroglycerin enthaltenden Nitroglycerinsprengstoffen die zur Anpassung in die Bohrlöcher nötige Elastizität zu verleihen, setzt man ihnen ganz oder teilweise in Wasser lösliche, amorphe Kohlenhydrate, wie Stärke oder Dextrin, an Stelle der wasserunlöslichen Kohlenstoffträger zu, verarbeitet also z. B. zur Herstellung eines schlagwettersicheren Sprengstoffes zur gemeinsamen Gelatinierung 32 Tl. Nitroglycerin, 0,7 Tl. Kollodiumwolle, 35, 8 Tl. Ammonsalpeter, 1 Tl. vegetabilisches Öl, 8 Tl. Alaun, 3 Tl. Ammonoxalat, je 2 Tl. Holzmehl und Kochsalz unter Zusatz von 15,5% Dextrin. (D. R. P. 182 030.). Vgl. F. P. 333 443.

Gelatöse Nitroglycerinsprengstoffe können nach D. R. P. 172 651 auch mit feuchter Kollodiumwolle hergestellt werden, wenn man die feuchte Nitrocellulose mit trockenem Leimpulver oder ähnlichen in Wasser quellbaren Körpern versetzt (Dextrin, Stärke) und erst dann gelatiniert, wenn in etwa 24 Stunden der Leim die ganze Feuchtigkeit aufgenommen hat. Man mischt z. B. 2,7 Tl. feuchter Kollodiumwolle (35% Wasser enthaltend) mit 3 Tl. Leim, Dextrin, Stärke oder anderen in Wasser quellbaren Körpern, ferner mit 7 Tl. Holzmehl, 24 Tl. Natronsalpeter und 3 Tl. Ammoniaksalpeter, bis die gequollene Masse homogen ist, und benützt diese dann erst zur Gelatinierung mit 60,25 Tl. Nitroglycerin.

Zur Gelatinierung von Nitroglycerin verwendet man nach D. R. P. 180 685 statt der Kollodiumwolle Glycerin - Leimlösung (enthaltend 1 Tl. Leim und 7 Tl. Glycerin), die man z. B. zu 11,5% einem Sprengstoff, bestehend aus 63% Nitroglycerin, 19,3% Natronsalpeter und 6,2% Holzmehl zusetzt. Die Mengenverhältnisse (in der Schrift sind mehrere Beispiele mit den zugehörigen Blockausbauchungen angegeben) ändern sich je nach dem gewünschten Grad der Zähigkeit der Sprenggelatine.

Zum Gelatinieren von Nitroverbindungen bedient man sich nach D. R. P. 93 351 des Chlorschwefels, nach D. R. P. 95 390 auch anderer Schwefelverbindungen (Schwefelmono-, -tetra- und -oxychlorid, besonders Sulfuryl- und Thionylchlorid), die man den Gemengen von Nitrokörpern mit Fetten, Ölen oder Harzen, evtl. bei Gegenwart von lösenden, aufsaugenden oder sauerstoffabgebenden Mitteln beigibt.

Die Gelatinisierung von Nitrocellulose bei Gegenwart gewisser Urethane ist im Norw. P. 34 656 beschrieben.

Nach **D. R. P. 337 461** erhält man einen für Bergwerkszwecke geeigneten Sprengstoff aus in Furfurol gequelltem Nitroglycerinpulver in Mischung mit sonst üblichen Sprengstoffbestandteilen.

Über einen eigenartigen Sprengstoff, den man durch Nitrierung von mit Salzsäure vorbehandeltem Formaldehyd erhält, ist in einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 140** berichtet. Es dürfte sich um die Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ handeln, die auch bei niedriger Temperatur beträchtliche Mengen Nitrocellulose löst und mit ihr ein Sprengmittel liefert, das bei der Explosion größere Gasmengen giebt, als die entsprechende Sprenggelatine aus Nitrocellulose und Nitroglycerin.

299. Gelatinedynamite allgemein, schwer gefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe.

Eine weitere Klasse wichtiger Nitroglycerinsprengstoffe verdanken wir wiederum der rastlosen Arbeit (1873—1874) **Nobels**. Durch Mischung von schwächer gelatiniertem Sprengöl mit Beimischungen salpetersaurer Salze und Holzmehl erhielt er die sog. Gelatinedynamite. Diese Mischdynamite sind billige, verwendungsfähige Sprengmittel von hoher Arbeitsleistung; sie enthalten 60—65% gelatiniertes Sprengöl (96—97% Nitroglycerin und 3—4% Kollodiumwolle) und 30—40% Zumischungen von 75% Salpeter, 25% Holzmehl (auch Roggen- und Kartoffelmehl) und 1% Soda. Holzmehl wird durch Schleifen und Mahlen von Fichten- und Tannenholzklotzen gewonnen und zur Entfernung anhaftender (bis 12%) Feuchtigkeit leicht geröstet. Die fabrikatorische Herstellung der Gelatinedynamite ist ein einfacher Mischprozeß, der mit den abgewogenen Mengen der Sprenggelatine und den Zusätzen in geeigneten Knetmaschinen ausgeführt wird. Die erhaltene plastische Masse wird dann in Wurstform gepreßt, die fertigen Stücke erhalten eine Umhüllung von paraffiniertem Papier.

Die Gelatinedynamite sind um so stabiler, je mehr Kollodiumwolle sie enthalten. Schlagempfindlichkeit und Gefrierbarkeit sind etwa gleich der des Gurdynamits; die Detonationsgeschwindigkeit beträgt bei frischer Ware 6000 m/sec, nach 3—4 wöchentlicher Lagerung nur noch 2000—3000 m/sec; gefrorener Gelatinedynamit detoniert mit 7000 m/sec.

Die für Spezialzwecke verwendeten schwer gefrierbaren Gelatinedynamite werden durch Beimengungen aromatischer Nitrokörper und niederer Salpetersäureester des Glycerins dargestellt. Von ersteren werden hauptsächlich flüssiges oder geschmolzenes Dinitrobenzol und -toluol mit dem gelatinierten Öl vermengt. Dadurch entstehen weniger schlagempfindliche, plastische, erst bei 50—60° schmelzende Pasten, die in oben erwähnter Weise mit Beimengungen geknetet und geformt werden. Da diese Sprengkörper meistens unter 40% Nitroglycerin enthalten, sind sie zwar weniger kräftig als die gewöhnlichen Gelatinedynamite, aber auch weniger schlagempfindlich und vereinigen sonst alle ihre Vorzüge.

Aus zahlreichen exakt ausgeführten Versuchen geht hervor, daß die gefrorenen Sprengstoffe, Gurdynamit, Sprenggelatine oder Gelatinedynamit durchaus nicht empfindlicher gegen Stoß und Schlag sind als das nichtgefrorene plastische Material. Es zeigt sich ferner, daß beim Wiederauftauen der Patronen eine Zersetzung des nitroglycerinhaltigen Sprengstoffes, namentlich aber eine erhebliche Ausscheidung von Nitroglycerin nicht stattfindet. Die Versuche wurden mit 50% Nitroglycerin enthaltendem Gurdynamit, 65% Gelatinedynamit und 8% Nitrocellulose enthaltender Sprenggelatine ausgeführt. (**Zeitschr. f. Österr. Berg- u. Hüttenwes. 1905, 21.**) — Vgl. [293].

Um Dynamit weniger stoßempfindlich zu machen und seine Gefrierempfindlichkeit von + 8 auf — 20° herabzusetzen, mischt man es mit Di- oder Trinitrobenzol oder -toluol oder deren Isomeren. (**F. P. 333 502.**)

Zur Herabsetzung der Gefrierbarkeit nitroglycerinhaltiger Sprengstoffmischungen mit Nitrocellulose, Kalisalpeter und Calciumcarbonat, setzt man ihnen 2—10% eines nitrierten Toluoles zu. (**E. P. 28 710/1903.**)

Oder man mischt nach **Lux. P. 5488/1904** 61% Dinitroglycerin, 1,8% Kollodiumwolle, 30% Kalisalpeter und 7,2% Holzmehl oder 38,4% Di- bzw. 25,6% Trinitroglycerin mit denselben Mengen der übrigen Bestandteile und erhält so Sprengstoffe, die auch bei anhaltendem und starkem Frost nicht gefrieren.

Auch ein Zusatz von 5—30% eines nitrierten Glykols z. B. Dinitromethylglykol oder Äthylenglykoldinitrat ist geeignet, die Gefrierbarkeit von Nitroglycerinsprengstoffen aufzuheben. (**D. R. P. 179 789.**)

Ebenso wie durch Zusatz von Dinitroglycerin läßt sich auch durch einen Zusatz von 5—20% Monochlordinitroglycerin die Gefrierbarkeit von Nitroglycerinsprengstoffen aufheben. (**D. R. P. 183 400.**) Vgl. Belg. Pat. 182 706.

Schwer gefrierbare Nitroglycerinsprengstoffe erhält man ferner durch Zusatz von 5% Dinitromonochlorhydrin und 10% Mononitrodichlorhydrin zu einem Gemenge von 25% Nitroglycerin, 20% Ammonsalpeter, 10% Kalisalpeter, 16% Kochsalz, 9% Aluminiumstearat, 3,5% Dinitrotoluol und 1,5% Kollodiumwolle. (**E. P. 17 891/1906.**)

Zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit und Handhabungssicherheit von Dynamit, Melinit, Roburit verarbeitet man sie mit Silicaten oder Kieselsäure, die zugleich die Gefrierbarkeit der Nitroglycerinsprengstoffe herabsetzen. (**F. P. 381 311.**) Vgl. [290] u. [324].

300. Gelatinedynamite mit Salpeter, Cyanamid, Harnstoff.

Über das Sprengmittel von **J. Engels** (vgl. **D. R. P. 36 705**), bestehend aus 5—10 Tl. Schießbaumwolle, 70—60 Tl. Nitroglycerin, 15,5—18 Tl. nitriertem Papier, 0,5 Tl. Nitrostärke, 0,5—1 Tl. Nitromannit, 0,5 Tl. Wasserglas und 8—10 Tl. Salpeter, siehe das Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1887, 575**, woselbst auch die Herstellung der einzelnen nitrierten Stoffe genau beschrieben ist.

Nach **D. R. P. 108 402** wird ein Sprengstoff, der die Brisanz des Kohlencarbonits besitzt, hergestellt aus einem 40° warmen Gemisch von 4 Tl. Terpentinöl und 1 Tl. Kollodiumwolle mit 30 Tl. Nitroglycerin bei 75—80°. Die erhaltene Gelatine verknetet man mit einem Gemenge von 40 Tl. Kalisalpeter, 24 Tl. Bittersalz und 1 Tl. Soda.

Sprengstoffe von bestimmter Kraft und Detonationsgeschwindigkeit bestehen aus einem Gemisch von 85 Tl. Nitroglycerin und 3 Tl. Nitrocellulose als Gelatine mit Zusätzen wechselnder Mengen von 70 Tl. Natronsalpeter und 30 Tl. Holzmehl bzw. 80 Tl. Salpeter, 12 Tl. Harz, 1 Tl. Schwefel, 3,9 Tl. Ammoniumperchlorat und 0,1 Tl. Natriumbenzoat. (**E. P. 18 692/1905.**)

Nach **E. P. 8769/1910** stellt man Sprengstoffe her durch Mischen von 62 Tl. Nitroglycerin, 3,5 Tl. Schießbaumwolle und 3 Tl. Kieselgur. Man läßt nach einiger Zeit die Mischung in Gelatine fließen, deren Temperatur höchstens 50° beträgt, setzt nach 5 Minuten 21,5 Tl. Kaliumnitrat, nach weiteren 5 Minuten 6,13 Tl. Cellulose, 1,87 Tl. Kieselgur sowie je 1 Tl. Magnesiumcarbonat und Eisenoxyd hinzu, und rührt zu einer homogenen Masse. Vgl. ferner **A. P. 988 799**: Ein Gemenge von 3 Tl. Nitrocellulose, 7 Tl. Nitroglycerin, 10—20% Silicium, 80—90% Blei- oder Zinkoxyd und Zusätze von Ammoniumnitrat, Kohlenwasserstoffen und Ölen.

Zur Herstellung eines voluminösen Pulvers für Jagd- oder Platzpatronen versetzt man gelatinierte Nitrocellulose, in geeignetem Lösungsmittel gelöst, mit der doppelten Menge Barytsalpeter, trocknet und körnt die Masse und behandelt sie dann mit Wasser, so daß der Salpeter herausgewaschen wird und die Körner, ohne ihr Volumen vergrößert zu haben, poröse Struktur zeigen. (**E. P. 16 492/1907.**)

Nach **E. P. 27 515/1903** stellt man Sprengstoffe unter Zusatz von Cyanamid her; man verwendet z. B. ein Gemenge von 60 Tl. Nitroglycerin, 30 Tl. löslicher Nitrocellulose und 1 Tl. Cyanamid.

Um die Verbrennungstemperatur herabzusetzen und die Lagerbeständigkeit der gelatinierten Nitrocellulosepulver zu erhöhen, setzt man ihnen Cyanamid, Dicyandiamid oder Tricyandiamid zu. (**D. R. P. 201 215.**) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man das Mono-, Di- und Tricyandiamid, -diamid, -triamid durch Salze des Dicyandiamidins und verarbeitet z. B. 4 bzw. 6 Tl. seines salpetersauren Salzes mit 58 Tl. Nitroglycerin und 38 bzw. 36 Tl. Nitrocellulose. (**D. R. P. 205 762.**)

Andere Sprengstoffe, die gelatinierte bzw. unlösliche Nitrocellulose enthalten, setzen sich z. B. zusammen aus 66—75% des gelatinierten Produktes und 33—25% Ammoniumperchlorat bzw. aus 37 Tl. unlöslicher Nitrocellulose und 58 Tl. Nitroglycerin, denen man 5 Tl. Cyanamid zusetzt. (**E. P. 21 482/1903.**)

Ein anderes rauchloses Schießpulver besteht aus 40—30 Tl. Nitroglycerin, 40—50 Tl. Nitrocellulose und 20—25 Tl. Nitroguanidin oder aus 30 Tl. des letzteren, 20 Tl. Pikrinsäure, 40 Tl. Ammoniumnitrat und 10 Tl. Dinitrotoluol. (**A. P. 899 855.**)

Nach **D. R. P. 80 831** setzt sich ein nitroglycerinhaltiges Schießpulver zusammen aus 150 Tl. Nitroglycerin, 50 Tl. Schießbaumwolle, 10 Tl. Bärlappsamen und 4 Tl. fein zerstoßener Harnstoffkrystalle. Die Masse erhält bei Herstellung von Geschützpulvern noch einen Zusatz von 7 Tl. Baumwollsamöl, um eine größere Widerstandsfähigkeit des Gemenges gegen Feuchtigkeit zu erzielen.

Die Sprengstoffe vom Typus des Nitroglycerins, der Nitrostärke, Nitrocellulose usw. werden nach **E. P. 12 748/1912** und **12 745—46/1912** wesentlich haltbarer, wenn man ihnen statt Vaselin (s. nächstes Kap.) Carbaminsäureester oder Harnstoffderivate oder Anilide zusetzt.

301. Gelatinedynamite mit anderen Zusätzen.

„Cordit“ besteht nach **O. Guttmann**, **Dingl. Journ. 301, 15**, aus einer Mischung von 58 Tl. Nitroglycerin, 37 Tl. Schießbaumwolle, die etwa 10% lösliche Nitrocellulose enthält, 19,2 Tl. Aceton und 5 Tl. Vaselin. Näheres über Eigenschaften und Herstellung dieses wichtigen Sprengstoffes findet sich im Original.

Durch Zusatz von 2,5 Tl. Vaselin und 2,5 Tl. Olivenöl zu einem Sprengstoffgemenge von z. B. 50—60 Tl. Nitrocellulose und 30—40 Tl. Nitroglycerin neben 0,9 Tl. weinsaurem Kalium und 4 Tl. weinsaurem Barium erhöht man die Verbrennungswärme des rauchlosen Pulvers und seine Stabilität, setzt zugleich die Verbrennungsgeschwindigkeit herunter und erhält Explosionsrückstände, die als Schmiermittel wirken und die sauren Verbrennungsgase neutralisieren. (**E. P. 15 564—565/1905.**)

Zur Herstellung des Baelendynamits löst man 75 Tl. der nach [280] erhaltenen reinen Dinitrocellulose zusammen mit 5 Tl. Nitroglycerin bei 60° im Wasserbade und verrührt die erhaltene Gelatine mit 6 Tl. Pech, 2 Tl. Harz, 5 Tl. Schwefel und 7 Tl. Holzmehl oder Dextrin. Das Ganze wird schließlich 20—30 Minuten verknetet. (**D. R. P. 42 898.**)

Um Gelatinedynamit mit höchstens 30—40% Nitroglycerin sprengkräftiger und plastischer zu machen, setzt man dem Gemenge von Schießwolle und Nitroglycerin bei Beginn der Gelatinierung lösliche Kohlenstoffträger, wie Zucker, Stärke, Gummi oder Dextrin in der Menge von etwa 15% zu. (F. P. 833 443.)

Nach E. P. 800/1881 besteht die „Diaspongelatine“ aus etwa 95 Tl. Nitroglycerin, 5 Tl. Nitrocellulose und 0,5—2 Tl. Alkohol.

Zur Herstellung sehr wirksamer Explosivstoffe setzt man den Sprenggelatinen nach D. R. P. 144 846 eine Lösung von Acetylen in Aceton zur Erhöhung der Kraftwirkung nach D. R. P. 172 869 metallisches Aluminium und Magnesium in Form von Metallwolle zu.

Zur Herstellung von rauchlosen Schießpulvern gelatiniert man 60 Tl. Nitrocellulose und 28 Tl. Nitroglycerin unter Zusatz von 12 Tl. Magnesiumsuperoxyd oder Magnesiumhydrocarbonat mit Aceton, bringt die Masse in die gewünschte Form des Pulvers und trocknet dann wie üblich. (F. P. 405 822.)

Zur Gewinnung rauchloser Nitrocellulose-Nitroglycerinpulver verketnetet man nach A. P. 1 063 469 25% Nitroglycerin, 74% Nitrocellulose und 1% Natriumammoniumoxalat, walzt bei 90—100° und preßt unter 400—1000 Atm. bei 100°. Durch den Zusatz des Ammoniumdoppelsalzes wird die Abspaltung saurer Gase aus dem Sprengstoffgemisch verhindert.

Nach Schwed. P. 34 505 und 35 011 erhält man Schießpulver, das keine Flamme an der Gewehrmündung bildet bzw. ohne Flamme verbrennt, wenn man eine Gelatine aus 20—35% Nitroglycerin und 80—65% Nitrocellulose mit Estern organischer Säuren oder Campher oder Carbamid versetzt. Eine weitere Dämpfung wird durch Zusatz von 2—5% eines Lithiumsalzes erreicht.

Zur Dämpfung der Explosionswirkung und zur Erhöhung der Sicherheit setzt man der in Drahtform zu bringenden Sprengelatine etwa 10% Tannin zu und gewinnt so ein zähes Material, das sich für Verwendung in Schießwaffen eignet. (D. R. P. 53 294 und 51 189.)

Zur Herstellung eines rauchlosen, stabilen Pulvers mit niedriger Verbrennungstemperatur verarbeitet man 62—66% Kollodiumwolle, 28—32% Nitroglycerin und 5—7% Phenanthren bei wenigstens 100° im Walzwerk, bringt die aus dem Walzwerk kommenden zerkleinerten Platten in weitmäschigen Leinwandsäckchen auf die Dauer von 30 Minuten in ein mit Nitroglycerin gesättigtes 60—70° warmes Wasserbad, wodurch die Substanz dadurch, daß sie etwas Wasser aufnimmt und aufquillt, gleichsam eine nochmalige innerliche Durcheinandermischung erfährt. Zur völligen Gelatinierung werden die nassen, warmen, gequellten Stücke noch einmal warm gewalzt, wodurch ein Produkt resultiert, aus dem sich kein Phenanthren mehr ausscheidet. (D. R. P. 291 578.)

Zur Herstellung eines lagerbeständigen, rückstandlos verpuffenden, Cordit an Sprengkraft übertreffenden Sprengstoffes verarbeitet man 64,35% mit alkalischer Zuckerlösung und Wasser gewaschenes Nitroglycerin und 32,46% in einer ähnlichen Lösung gekochte und dann gewaschene Nitrocellulose mit 2% Calciumpikrat und 1% Kieselgallerte. (E. P. 16 505/1915.)

Nach D. R. P. 132 166 sollen Sprengelatine-Sprengstoffe durch Zusatz von 10—15% Aluminiumpikrat oder Aluminiumnitrokresylat wettersicherer und sprengkräftiger werden. — S. a. [324].

302. Schlagwettersichere Sprengstoffe.

Die Frage der schlagwettersicheren Sprengmittel wurde zuerst um das Jahr 1880 von einer französischen Bergwerkskommission studiert. Sie erkannte als allgemeine Ursache der Schlagwetterentzündung durch Sprengarbeit die hohe Temperatur der Explosionsgase, die Schußflammen, und zwar fand man, daß nur Sprengstoffe mit einer Explosionstemperatur von weniger als 2200° zuzulassen seien, da deren Verbrennungsgase sich durch die geleistete Sprengarbeit auf 650°, d. h. unter die Entzündungstemperatur der Schlagwetter abkühlen.

Bekanntlich sind schlagende Wetter entweder Grubengas- oder Kohlenstaubexplosionen; erstere sind die häufigeren und wegen ihrer rascheren Ausbreitung auch gefährlicheren. Die Entzündlichkeit eines Grubengas-(CH₄)Luftgemisches ist an bestimmte Grenzen gebunden: Unter einem Methangehalt von 6% und über 15% hört die bei 9% Methangehalt stärkste Entzündungsgefahr auf. Diesem Gasgemenge vergleichbar sind feinverteilte staubförmig in der Luft schwebende feste Körper wie Schwefel, Zucker, Aluminiumpulver. Kohlenstaub ist besonders deshalb zu Explosionen geneigt, da er 22—35% Gase an seiner Oberfläche verdichten kann; seine Entzündung tritt bei 400—1400° ein.

Zuverlässige Kriterien für die Schlagwettersicherheit eines Sprengmittels sind seine Flammenlänge, Flammendauer und Nachflammung. Je kleiner die durch die Temperatur der Explosionsgase hervorgerufene Flammenerscheinung, je kürzer ihre Dauer und je geringer die Nachflammung ist, desto wettersicherer ist ein Sicherheitssprengstoff. Diese drei Daten können durch geeignete photogrammetrische Messungen festgestellt werden. Ausschlaggebend ist die Nachflammdauer, die darin besteht, daß nach der Detonation durch Berührung unverbrannter Gase mit dem Luftsauerstoff eine zweite Feuererscheinung auftritt. Die Nachflammdauer steht für jeden Sprengstoff in einem spezifischen Verhältnis zur Detonationsgeschwindigkeit; als Höchstwert gilt das Verhältnis 1 : 15, d. h. die Nachflammdauer darf höchstens das 15fache der Detonationsdauer betragen.

Nach A. P. 1 857 865 setzt man Sprengpulvern fein verteilte Metall-Sauerstoffverbindungen zu, die auf schlagende Wetter reduzierend einwirken sollen.

Zur Körnung von Sicherheitssprengstoffen bringt man sie im Gemisch z. B. von 80 Tl. Chlorat und 20 Tl. Dextrin oder einem anderen quellbaren Körper mit Wasser in Berührung, so daß die trockenen Pulver sich zusammenballen. (D. R. P. 298 448.)

Schlagwettersichere Nitroglycerinsprengstoffe erhält man durch Verknüpfung der Sprengelatine mit konzentrierten Lösungen krystallwasserhaltiger Salze. (Norw. P. 84 476.)

Seit etwa 35 Jahren werden die schlagwettersicheren Sprengmittel praktisch in sog. Schlagwetterversuchsstrecken geprüft. Eine derartige moderne Versuchsanlage besteht aus einem 25 oft auch 100—300 m langen, 1,3 m breiten mannshohen Gang von elliptischem Querschnitt. Am vorderen Teil befindet sich die 5 m lange Explosionskammer, am entgegengesetzten Ende der stählerne Schießmörser zur Aufnahme der zu prüfenden Sprengladung. Grubengas oder Kohlenstaub treten in der Mitte der Versuchsstrecke ein. Die Prüfung eines Sprengstoffs beginnt mit einer mittelstarken Ladung. Je nachdem Zündung erfolgt oder nicht, wird die Ladung von Schuß zu Schuß um ein bestimmtes Quantum, z. B. 50 g, vermindert oder vermehrt, bis Zündung des Wetters eintritt. Als Grenzladung gilt diejenige höchste Lademenge, die nach 5 Schüssen das Gasgemisch nicht zur Explosion brachte. Absolut schlagwettersichere Sprengstoffe gibt es nicht; ihre Sicherheit hört von einer bestimmten Lademenge an auf. Auch beeinflussen Enge des Mörsers oder Bohrlochs, aus dem abgefeuert wird, die Wettersicherheit eines Sprengstoffs.

303. Die wichtigsten wettersicheren und -unsicheren Sprengstoffe.

Zusammensetzung wichtiger, schlagwettersicherer Sprengstoffe.

Ammonit	Dahmenit A	91,3% NH_4NO_3 + 6,5% Naphthalin + 2,2% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
	Roburit L	87,5% NH_4NO_3 + 7% Dinitrobenzol + 0,5% KMnO_4 + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
	Westfalit	91,0% NH_4NO_3 + 4% KNO_3 + 4% Harz,
	Favier II	80,9% NH_4NO_3 + 11,7% Dinitronaphthalin + 7,4% NH_4Cl .
Wetterichere Gelatinedynamite	Ammoncarbonit	82% NH_4NO_3 + 10% KNO_3 + 3,8% Nitroglycerin + 0,2% Kollodiumw. + 4% Mehl,
	Grisoutine	88% NH_4NO_3 + 11,7% Nitroglycerin + 0,25% Kollodiumw.
	Kohlencarbonit	25% Nitroglycerin + 34% KNO_3 + 39,5% Mehl + 1% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,5% Soda,
	Phönix I	30% Nitroglycerin + 32% NaNO_3 + 38% Mehl,
	Nobelit	28% Nitroglycerin + 39,7% NH_4NO_3 + 2,5% Holz + 0,7% Kollodiumw. + 11% Dextrin + 0,5% Holzmehl + 17,6% NaCl ,
	Wetterdynamit	52% Nitroglycerin + 13% Kieselgur + 35% Na_2CO_3
	Grisoutine D	45% Nitroglycerin + 12% Kieselgur + 42% MgSO_4 + 1% Na_2CO_3 ,
Ardeer Powder	31% Nitroglycerin + 14% Kieselgur + 4% KNO_3 + 41% MgSO_4 .	

Durchschnittlich enthalten demnach die wettersicheren Gelatinedynamite neben 25—40% Sprengöl, 27—46% Ammonsalpeter und als flammenlöschende Zusätze 13—26% Kochsalz, Soda, Alaun, Kaliumchlorid.

Zusammensetzung der nichtschlagwettersicheren organischen Sprengkörper.

Nichtgelatinierte Nitroglycerinpulver	Dynamit I	75% Nitroglycerin + 25% Kieselgur,
	Dynamit II	18% Nitroglycerin + 72% KNO_3 + 10% Holzkohle,
	Dynammon	65% Nitroglycerin + 18% NaNO_3 + 11% Lohmehl + 6% Holzmehl.
	Rhexit	45% Nitroglycerin + 47,2% NH_4NO_3 + 7,8% Rotkohle.
Gelatinierte Glycerinsprengkörper	Sprengelatine	90% Nitroglycerin + 10% Kollodiumwolle,
	Gelatinedynamit	62,5% Nitroglyc. + 2,5% Kollodiumwolle + 25,5% NaNO_3 + 8,75% Mehl + 0,7% Soda,
	Gelignit	54% Nitroglycerin + 3% Kollodiumwolle + 34% KNO_3 + 8% Holzmehl + 1% Kreide,
	Ammonsprengelatine	38% Nitroglycerin + 3% Kollodiumwolle + 50 NH_4NO_3 + 5% Mehl + 0,5% Soda,
	Donarit	3,8% Nitroglycerin + 0,2% Kollodiumwolle + 80% NH_4NO_3 + 12% Trinitrotoluol + 4% Mehl.
Ammonsalpetersprengstoffe	Felsit	22% Nitroglycerin + 55% NH_4NO_3 + 20% Dinitrotoluol,
	Sekurit	37% NH_4NO_3 + 34% KNO_3 + 29% Mono- + Dinitrobenzol,
	Roburit	82,5% NH_4NO_3 + 17,5% Dinitrobenzol,
	Dynammon I	88% NH_4NO_3 + 12% Rotkohle,
	Densit	49,8% NH_4NO_3 + 33,7% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + 16,5% Trinitrotoluol.

Ammonate	{	Ammonat	72% NH_4NO_3 + 23,5% Aluminiumpulver + 4,5% Rotkohle,
		Anagon	84,5% NH_4NO_3 + 1,5% KNO_3 + 5,5% Aluminiumpulver + 8,0% Rotkohle + 0,5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
{	{	Cheddit	80% KClO_3 + 10% Dinitronaphthalin + 2% Dinitrotoluol + 8% Rizinusöl,
		Permonit	37% KClO_3 + 38% NH_4NO_3 + 10% Trinitrotoluol + 7% Mehl + 1% Leimgelatine.

Siehe auch die wettersicheren Ammonsalpetersprengstoffe [259—264] und die Verwendung des Ammoniumoxalates z. B. [264], ferner auch das Register.

Ein Beweis für den Wert des Ammoniumoxalates als Sprengstoffkomponente zur Herabsetzung der Explosionstemperatur, jedoch nur bei hochbrisanten Sprengstoffen, ist in der Tatsache zu erblicken, daß nach englischem Gesetz die Kohlengrubensprengstoffe diesen Zusatz enthalten müssen.

Geschosstreibmittel.

304. Literatur und Allgemeines über rauchlose Pulver.

Romocki, S. J. v., Die rauchschwachen Pulver. Berlin 1896.

Über die rauchlosen Pulver und die Nitrocellulosen siehe E. Bravetta, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 7, 493.

Die Fabrikation der rauchlosen Pulver in den verschiedenen Staaten, die Art der Nitrierung und andere Einzelheiten über Schießwolle beschreibt A. Bulsson in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 8, 286.

Über die aus filtrierten Nitrocelluloselösungen hergestellten celluloidartig durchsichtigen Schießpulver (Poudres B) siehe J. Delpech, *Zentr.-Bl.* 1919, IV, 1125.

Die rauchschwachen oder rauchlosen Pulver entstanden aus dem Bestreben, den bei der Verkleinerung der Geschosßkaliber eingetretenen Verlust an Geschosßgewicht, d. h. an ballistischer Leistung einer Handfeuerwaffe, durch Vergrößerung der Anfangsgeschwindigkeit der Kugel auszugleichen. Als Ersatz für das ballistisch vollkommen ausgenützte Schwarzpulver bot sich die ohne Rauch und Rückstand verbrennende Schießbaumwolle. Die Umwandlung dieses brisanten Sprengstoffs in ein langsamer, mit geregelter Geschwindigkeit verbrennendes Treibmittel erreichte man durch Gelatinieren. Durch Auflösen der Nitrocellulose in geeigneten Lösungsmitteln und Verdunsten des letzteren blieb die Schießbaumwolle als dichte kolloidale Masse zurück. Vorteile der rauchlosen Pulver sind: Mehrfache Leistungsfähigkeit, Fortfall lästiger Rauchentwicklung, größere Gleichförmigkeit der Pulvermasse, größere Unempfindlichkeit gegen Nässe, geringere Gefahr bei der Verarbeitung.

Man kann drei Gruppen von rauchlosen Pulvern unterscheiden: Nitrocellulosepulver mit oder ohne Zusatz sauerstoffhaltiger Salze und nicht reagierender organischer Körper, ferner Nitrocellulose-Nitroglyceringemische, ebenfalls mit oder ohne den genannten Zusätzen und schließlich Gemenge von Pikrinsäure oder Nitroderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Nitroglycerinpulver von Art des Ballistits sind die kräftigsten Treibmittel; je größer der Nitroglyceringehalt, desto weittragender die Wirkung, desto größer aber auch Schußtemperatur, Ausbrennung und Abnutzung des Geschützrohres.

Ein rauchschwaches Pulver soll bei geringstem Eigengewicht in kleinem Raum geringen Gasdruck, aber hohe Kraft entwickeln, so daß dem Geschosß große Anfangsgeschwindigkeit und möglichst rasante Bahn verliehen wird. Das Pulver soll ferner ohne Rückstand verbrennen, niedere Schußtemperatur besitzen, völlig lagerbeständig und in der Handhabung ungefährlich sein und nur geringe Mengen unschädlichen Rauches entwickeln. Diesen Bedingungen entspricht für Schußwaffen am ehesten die Schießbaumwolle, für Geschützpulver die Pikrinsäure und verwandte Stoffe. (O. Guttman, *Dingl. Journ.* 275, 112.)

Das beste Pulver ist nach Dawson das bei normalem Klima stabilste, das zugleich dem Geschosß die gestreckteste Laufbahn gibt, also die höchsten ballistischen Leistungen aufweist. Diese Bedingungen erfüllen am besten die Nitrocellulosepulver, die in ihrer Wirkung auch eine hohe von der Temperatur unabhängige Regelmäßigkeit zeigen, das Laufinnere wenig angreifen, chemisch genügend stabil sind und während der Herstellung keine besonderen Gefahrmomente bedingen. Es gibt kein einziges Nitroglycerinpulver, das diese Eigenschaften zu gleicher Zeit aufweist. (A. Bulsson, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 8, 368.) Nebenbedingungen, die ein rauchschwaches Pulver erfüllen muß, sind: bis auf Bruchteile von Millimetern gleiche Korngröße, bestimmter Feuchtigkeitsgehalt und gleichmäßige Verpuffungstemperatur.

Die Herstellung rauchloser Schießwollpulver geschieht durch zweistündiges Kneten der stabilisierten Schießbaumwolle, die nach dem erwähnten Verdrängungsverfahren von Wasser durch Überbrausen mit Alkohol befreit, mit geeigneten Gelatiniermitteln, wie Aceton oder einem Äther-Alkoholgemisch (2 : 1) von höchstens 7—8% Wassergehalt gemischt wird; oft setzt man Campher zu.

Ein Verfahren zur Herstellung von Schießpulver aus Nitrocellulose ist dadurch gekennzeichnet, daß letztere mit dem flüssigen Gelatinierungsmittel in luftdicht abgeschlossenem Raume mechanisch gemischt wird, worauf ebenfalls unter Luftabschluß das Auspressen des fertigen Pulvers erfolgt. (D. R. P. 254 434.)

Eine Apparatur zur Fabrikation von Pyroxylinmassen ist ferner in A. P. 1 195 431 beschrieben. Man behandelt z. B. 150 Tl. Celluloidschnitzel mit 200 Tl. eines flüchtigen Lösungsmittels in einer nur 2 Umdrehungen in der Minute beschreibenden Trommel und bewirkt so, daß die Gallerte dauernd fließt.

Nach Verjagen des flüchtigen Lösungsmittels, das in großem Überschuß angewandt, natürlich zurückgewonnen werden muß, bleibt eine gelatinöse, plastische Masse zurück, die zu 0,3—0,7 mm dicken Bändern von gewünschter Stärke ausgewalzt und auf Schneidemaschinen in quadratische oder rechteckige Stücke zerteilt wird. Hierauf folgt unter Zusatz von 1% (der Chargenmenge) Graphit das Polieren des Pulvers, wodurch Verbrennungsgeschwindigkeit, Gasdruck usw. geregelt werden. Beigaben von 0,1—1% in Benzol gelösten Paraffins, phlegmatisieren die Pulver.

Zur Herstellung von rauchschwachem Blättchenpulver walzt man die mit weniger als 30% Nitroglycerin ohne Zusatz flüchtiger Lösungsmittel hergestellte Nitrocellulosegelatine unter 100° aus, überzieht das Blatt mit evtl. gefärbtem wässrigem Stärkekleister, trocknet ihn bis zur Häutenbildung ein und schmilzt auf die Flächen trockene organische Stoffe ein. (D. R. P. 299 760.)

Neben der von Vielle 1886 eingeführten Stabilisierung der Pulver durch Zugabe von 2—8% des schwerflüchtigen Amylalkohols (Sp. 132°) wird seit 1896 Diphenylamin (2% als Stabilisator) verwendet.

Nitroglycerinpulver stellt man fabrikatorisch durch Mischen feuchter Kollodiumwolle mit Sprengöl in Quetschwerken und 24stündige Trocknung bei 60—90° dar. Das anhaftende Wasser wird durch hohle heiz- und kühlbare Kalanderwalzen abgepreßt, worauf der Gelatine stabilisierende Zusätze und Aceton beigegeben werden. Hierauf geht die gummiartige, acetonfeuchte Masse in hydraulische Pressen, in welchen sie zu Würsten, Bändern, Nudeln oder Röhren von gewünschten Dimensionen gepreßt wird. Das Aceton wird unter Rückgewinnung in Vakuumtrocknern bei 40—60° in ca. einer Stunde aus der Gelatine entfernt. Wichtige Vertreter der Nitroglycerinpulver sind: der Ballistit (60% Kollodiumwolle und 40% Nitroglycerin) und der englische, unlösliche Schießbaumwolle enthaltende Cordit (65% Schießbaumwolle, 30% Nitroglycerin, 5% Vaseline). Die rauchlosen Pulver werden fast ausschließlich zu Militärzwecken verwendet.

305. Rauchlose Schießwollpulver, Lösung, Gelatinierung.

Aus wertvollen Untersuchungen die A. Matteoschat über die Löslichkeit einer 12,95% N enthaltenden Nitrocellulose in Ätheralkohol anstellte, geht hervor: Im Mengenverhältnis von Äther und Alkohol, wie 1 : 1 (Löslichkeit 14,2%) bis 3 : 1 (Löslichkeit 57,7%) ergab sich der große Löslichkeitsunterschied von 43,3%, ebenso wie beim gleichbleibenden Verhältnis 1 : 1 mit 99,5proz. (Löslichkeit 52,3%) und 80proz. Alkohol (Löslichkeit 14,2%) eine Differenz von 38,1% erhalten wurde, so daß also beim Verhältnis 1 : 1 nur 99,5proz. Alkohol benutzt werden darf, während schwächerer Alkohol nur im Verhältnis 2 : 1 bzw. 3 : 1 genügende Löslichkeit gibt. Die höhere Löslichkeit, wird erzielt, wenn man zuerst den Alkohol und dann den Äther zusetzt. Der Verminderung des Alkohols entspricht, wenn man 99,5proz. Spirit anwendet, auch Verminderung der Löslichkeit und zwar um 11,8 bzw. 27,3%, wenn man vom Verhältnis 1 : 1 des 99,5proz. Spiritus auf 2 : 1 bzw. 3 : 1 geht, während sie bei einer Vermehrung des Alkohols über das Verhältnis 1 : 1 nicht steigt, im Gegenteil, sie sinkt im Verhältnis 2 Tl. Spirit zu 1 Tl. Äther um 17,9% von 52,3% des Verhältnisses 1 : 1. Bei Anwesenheit von mehr Äther als Alkohol ergibt also schwächerer Spiritus die höchste Löslichkeit. Es ergibt sich daher aus den Untersuchungen, daß bei allen Löslichkeitsbestimmungen Angabe des Mischungsverhältnisses, der Alkoholstärke und der Reihenfolge der Anwendung von Alkohol und Äther anzugeben sind. (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 9, 105.) Vgl. [280] u. Bd. II [198].

Auch die Viscosität einer Schießwolllösung bleibt bei einer bestimmten Temperatur stets konstant, wenn man die Menge des trockenen Ausgangsmaterials, des Lösungsmittels und des Wassergehaltes immer gleich hoch bemißt. (Th. Chandelon, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 268.)

Zur Bereitung eines rauchschwachen, voluminösen Jagdpulvers verknetet man z. B. den Pulverbrei aus 20% Kollodiumwolle und 80% hochnitrierter Cellulose mit einem Gemisch von 66 Tl. Schwefeläther und 34 Tl. Alkohol, walzt die Masse zu etwa 0,1 mm starken Bändern, die man in Blättchen zerschneidet und trocknet nun möglichst rasch, so daß die unvollständig gelatinisierte Masse nicht glatt, sondern wellenförmig eintrocknet, wodurch das Volumen des Pulvers vergrößert erscheint. (D. R. P. 83 095.)

Auch der gewöhnliche Brennspritus des Handels bildet ein Lösungsmittel für Schießbaumwolle bei Gegenwart von Nitrokörpern, z. B. Trinitrotoluol. (D. R. P. 99 875.) Die nähere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in [321].

Um auch den aus vergälltem Alkohol gewonnenen Äther zum Gelatinieren von Nitrocellulose für Sprengstoffzwecke verwenden zu können, reinigt man den aldehydhaltigen Äther mit festen Ätzalkalien und trennt ihn in gereinigtem Zustande von dem gebildeten Aldehydharz ab. (D. R. P. 298 822.)

Bei Herstellung eines Nitrocellulosepulvers schaltet man bei der Gelatinierung den Alkohol dadurch völlig aus, daß man die Eigenschaft der Nitrocellulose benützt, sich bei etwa 0° in Äther zu lösen, bzw. eine teigige, breiartige Masse zu liefern, die ihren kolloidalen Zustand behält. Diese Nitrocellulose-Äthergelatine läßt sich gut trocknen und dient allein oder mit anderen Sprengstoffen zur Schießpulverherstellung. (D. R. P. 125 100.)

Zur Herstellung eines für die Fabrikation von rauchlosem Pulver geeigneten Kollodiums mischt man unlösliche Nitrocellulose etwa von der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$, die also bei gewöhnlicher Temperatur in einer Mischung von 2 Tl. Äther und 1 Tl. Alkohol unlöslich ist, mit Äther und setzt das Gemenge dann einer unterhalb des Gefrierpunktes von 95proz. Alkohol liegenden Temperatur aus. Man erhält so eine Gallerte, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr in unlösliche Nitrocellulose übergeht und getrocknet oder als Bindemittel direkt zur Schießpulverherstellung dienen kann. (D. R. P. 127 143.)

Zur Körnung nitrierter Cellulose verknetet man die Schießbaumwolle mit derselben Gewichtsmenge Essigäther oder Ätheralkohol und fügt nun die halbe Gewichtsmenge 60° warmes Wasser zu oder leitet von unten Dampf in die in der Knetmaschine befindliche Masse. Aus den erhaltenen Körnern treibt man dann das Lösungsmittel je nach seinem Siedepunkt mit Wasserdampf bei normalem oder höherem Druck aus. Das Material soll sich durch besonders hohe Stabilität auszeichnen. Die gelatinierte Masse wird dann nach der Verknetung zu dünnen, durchscheinenden Platten kalandriert, aus denen man die Pulverblättchen ausstanzt. Die Reste des Essigäthers werden noch durch einen besonderen Trockenprozeß entfernt, worauf man die Blättchen zur Glättung mit Graphit rollt, um eine zu rasche Fortpflanzung der Entzündung von Korn zu Korn zu verhindern. (D. R. P. 57 399.)

Zur Gewinnung gelatinierter Nitrocellulose läßt man ein Gemenge von 1 Tl. Baumwolle und 25—30 Tl. einer Lösung aus gleichen Teilen Zinkchlorid, Essigsäure und rauchender Salpetersäure 3—4 Tage bei 10—15° stehen, verknetet die erhaltene Gelatine bis zur Neutralität mit Wasser und trocknet das Produkt, bzw. verarbeitet es naß weiter. In ähnlicher Weise lassen sich auch andere cellulosehaltige Stoffe, z. B. auch Lycopodium, in gelatinierte Nitrokörper verwandeln. (D. R. P. 74 070.)

Zur Überführung fester Nitrocellulose in den strukturlosen Zustand ohne vorherige Lösung der Nitrocellulose und zur gleichzeitigen Entfernung von Verunreinigungen behandelt man das Material mit einem Lösungsmittel, wie Aceton und gleichzeitig mit einer unwirksamen, mit diesem Lösungsmittel mischbaren Flüssigkeit wie Wasser. Ebenso kann man auch Nitrobenzol und Alkohol verwenden, die gleich der ersten Mischung die Verunreinigungen aufnehmen und zugleich den Faserzustand der Nitrocellulose aufheben. (D. R. P. 117 349.)

Als Gelatinierungsmittel für Nitrocellulose und als Ersatz für das sonst verwendete Aceton eignet sich auch das Furfurol allein oder im Gemisch mit Holzgeist, Äther, Benzol, Chloroform, Ameisenäther oder Essigäther. (D. R. P. 302 460.)

Rauchschwache Schießpulver erhält man durch Formen eines Gemisches von Nitroglycerin, Nitrocellulose und Methylphenylurethan bei 82° unter Druck. (D. R. P. 329 775.)

Zur Erhöhung der Stabilität und Plastizität rauchloser Pulver setzt man ihnen Anilide organischer Säuren zu, in denen der Imidwasserstoff durch ein Radical ersetzt ist. Diese Säurederivate lösen sich selbst leicht in Äther und Alkohol und besitzen großes Lösungsvermögen für Nitrocellulose, so daß sie auch als Campherersatz in Nitrocellulosepulvern dienen können. (D. R. P. 296 591.)

Nach D. R. P. 337 495 wird das hornartige rauchschwache Schießpulver in Mischung mit flüssigen Mononitrokörpern zerkleinert und mit den bekannten Sprengstoffbestandteilen verarbeitet. Als beste Lösungsmittel sind genannt: das Mononitrotoluol, Mononitrobenzol oder Mononitroxylol.

306. Eigenschaften der rauchlosen Pulver. — Hexanitroäthan.

Die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Treibmittels darf eine gewisse, durch die Ausbauchung im Trauzischen Bleiblock festgelegte obere Grenze nicht überschreiten.

Zur Prüfung der Stabilität werden periodische Untersuchungen der Fertig- und Lagerware nach ausführlichen Vorschriften von Bergmann-Junk, Krupp und Sy vorgenommen.

Zur Vermeidung der durch die hohen Verbrennungstemperaturen und sauren Eigenschaften der Gasprodukte hervorgerufenen Ausbrennung und starken Abnutzung der Geschützrohre suchte man nach Ersatzpulvern mit niedrigeren Explosionstemperaturen. Eine gleiche Arbeitsleistung bei niedrigerer Temperatur ergab ein Gemisch aus 80—90% Ammonitrat und 20—10% Holzkohle. Dieses Ammonpulver hat die auffallend niedrigere Explosionstemperatur von 1720° (Nitropulver 2700°), seine Verbrennungsgase sind basischer, nicht erodierender Natur. Trotz seiner kleinen Wärmeenergie von nur 680 Kal. bleibt seine ballistische Leistungsfähigkeit erhalten, da jene durch gesteigerte Verbrennungsgeschwindigkeit ausgeglichen wird. Die billige, gefahrlose Herstellung des Ammonpulver ließ seine ausgedehnte Verwendung bei der Artillerie aussichtsreich erscheinen. Diesen unzweifelhaften Vorzügen steht leider praktisch die kaum völlig beherrschbare Hygroskopizität und damit Dichteänderung dieses Pulvers gegenüber, die unberechenbaren Einfluß auf ballistische Gleichmäßigkeit und praktische Verwendung ausübt.

Einen Vergleich der gebräuchlichsten Treibmittel in bezug auf Explosionswärme, Gasvolumen und Anfangsgeschwindigkeit gibt folgende Tabelle nach Stettbacher:

1 kg Pulver	Nitroglycerin- pulver mit 40% Sprengöl	Schießwoll- pulver	Schwarzpulver
Explosionswärme in Kalorien . . .	1290	900	685
l-Gasvolumen	840	830	285
Anfangsgeschwindigkeit m/sec . . .	960	860	430

Die physikalischen und ballistischen Eigenschaften der rauchschwachen Pulver differieren trotz ihrer gemeinschaftlichen Grundsubstanz stark. Außerlich stellt Gewehrblättchenpulver kleine viereckige Scheibchen von kornartiger Beschaffenheit und silbergrauer Farbe dar, Cordit gleich hellbraunen Schnüren von 4—5 cm Länge; Schwergeschützpulver sind oft meterlange, zolldicke Röhren oder Stangen. Die Nitroglycerinpulver sind weniger porös und hygroskopisch, aber durch Wasser angreifbarer als Schießwollpulver. Frei entzündet brennen die gelatinieren Pulver lebhaft; die Sicherheit übertrifft die von Schwarzpulver. Ihre Detonationstemperatur liegt bei 176—177°. Die Gelatinierung setzt die chemische Beständigkeit auf bisher nicht geklärte Weise herab, so daß in den Jahren 1907—1915 mehrere Selbstentzündungen auf Kriegsschiffen zahlreiche Opfer an Menschenleben forderten. Jedenfalls müssen die Pulver möglichst kühl, nicht über 40° gelagert sein.

Die Explosionsprodukte der rauchlosen Pulver bestehen vorwiegend aus H_2O , CO_2 , CO , N , daneben CH_4 und H_2 . Die Offensivität, d. h. eine neue Richtung, erhielt das Kraftproblem der Treibmittel durch die Darstellung des Hexanitroäthans $C_2(NO_2)_6$, das im Neubabelsberger Laboratorium 1913 als einheitlicher, allein nicht brennbarer Nitrokörper von großem Sauerstoffüberschuß gefunden wurde. Dieser merkwürdige Körper wirkt stark oxydierend, vergast gleichzeitig restlos, wird durch Stoß und Reibung nicht zur Explosion gebracht. Er steigert aber als Zusatz zu den bisher gebräuchlichen Nitroglycerin- und Nitrocellulosepulvern deren ballistische Leistungsfähigkeit bedeutend. Hexanitroäthansmischungen können durch geeignete Bearbeitung, die ähnlich den vorerwähnten Methoden in der Hauptsache in warmer Gelatinierung, Trocknung und Pressung bestehen, weitgehend, je nach ihrem Verwendungszweck, abgestimmt werden, ihre Verbrennungsgeschwindigkeit ist in beliebiger Weise regelbar. Über Herstellung des Hexanitroäthans siehe [319].

Die Rauchentwicklung der rauchschwachen Pulver ist bei Handfeuerwaffen ganz minimal, nimmt aber bei Geschützen mit größer werdendem Kaliber zu, da zur Entzündung der rauchschwachen Geschützpulver eine Beiladung rauchstarken Pulvers erforderlich ist. Außerdem vergrößert die bei der Verbrennung freiwerdende Wassermenge bei großen Ladungen die lästige Rauchmenge. Die Schußentwicklung geht in wenigen Zehntausendsteln einer Sekunde vor sich, reicht deshalb nicht zur vollständigen Oxydation der Nitroglycerinpulver aus, so daß einzelne Pulverteile erst vor der Rohrmündung unter Rauchentwicklung vollständig verbrennen.

307. Progressive rauchlose Pulver.

Das erste progressive Schießwollpulver stellte Nobel durch Zusammenwalzen chemisch verschieden zusammengesetzter, fest aufeinanderhaftender Pulverschichten dar, deren Bestandteile so gewählt wurden, daß die Verbrennung des Pulvers von außen nach innen mit wachsender Geschwindigkeit erfolgt. Man verwendet z. B. für die innere Schicht ein Gemisch von 60% Nitroglycerin und 40% Nitrocellulose (12% N) für die äußeren Schichten ein Gemisch von je 45% der genannten Bestandteile und 10% Bernsteinsäure oder Phthalsäureäther, die als Lösungsmittel für die Nitrocellulose dienen, zugleich genügend hoch siedend und darum während der Lagerung des Pulvers nicht verdunsten können. (D. R. P. 97 960.) — Vgl. [256].

Ein progressiv wirkendes rauchloses Schießwollpulver kann man in der Weise gewinnen, daß man die Schießwolle oberflächlich bzw. tiefer reichend, je nach der gewünschten Verbrennungsgeschwindigkeit, mit einem Reduktionsmittel behandelt, die Schießbaumwolle also z. B. in so viel einer 15proz. Pottaschelösung einlegt, daß das in ihr enthaltene Alkali hinreicht, um der Trinitrocellulose etwa 25% ihres Salpetersäuregehaltes zu entziehen. (D. R. P. 54 818.)

Zur Herstellung von Schießpulver trocknet man die Lösung von Nitrocellulose oder Nitrostärke oder Nitrozucker in äußerst dünnen Lagen, die man fortschreitend nach beendeter Verdunstung des Lösungsmittels in der eben aufliegenden Schicht übereinander ausbreitet, wobei die Verdunstung durch einen heißen Luftstrom bewirkt wird. Man erhält so ein von jedem Lösungsmittel freies und daher auch nicht zur Porosität neigendes Pulver. (D. R. P. 110 289.)

Zur Fertigstellung von Nitrocellulosepulver überzieht man die Körner zuerst mit Kollodiumdichtet sie dann ab und poliert unter Beimischung von Paraffin. Dieses Pulver brennt sehr langsam, dann nach Verzehrung des Paraffins schneller und schließlich nach Entfernung der Kollodiumschicht mit normaler Schnelligkeit. (D. R. P. 114 500.)

Zur Verlangsamung der Zündgeschwindigkeit von körnigem gelatinisiertem Nitrocellulose enthaltendem Schießpulver mischt man die Körner mit einem brennbaren, hochschmelzenden Nitro-

kohlenwasserstoff, der, wie z. B. Nitrotoluol, in geschmolzenem Zustande Nitrocellulose löst, gießt, wenn jedes Korn umhüllt ist, das überflüssige Überzugsmaterial ab und erhitzt die Körner schließlich, um eine gleichmäßige Überzugsschicht zu erhalten, auf etwa 70°. (D. R. P. 120 201.)

Zur Herstellung progressiv verbrennender rauchschwacher Schießpulver behandelt man sie oberflächlich mit ebenfalls Energie besitzenden, schmelzbaren Körpern, wie aromatischen Nitroverbindungen. (D. R. P. 300 726.)

Pulverkörper und Sprengstoffe von besonderen Eigenschaften erhält man ferner durch Überziehen von Nitrocellulose mit einem Gemenge von Ammoniumnitrat, Chlorat und Tragant in wässriger Lösung. (A. P. 777 125.)

Nitrocellulosepulver von bestimmtem Stickstoffgehalt erhält man durch Mischen der Lösungen schwach und hochnitrierter Nitrocellulose in einem Verhältnis, das dem gewünschten Stickstoffgehalt entspricht, worauf man die Lösungsmittel verdunstet. (F. P. 333 259.)

Zur Herstellung eines rauchlosen Pulvers von bestimmtem Stickstoffgehalt löst man verschiedene hochnitrierte Cellulosen von verschiedener Löslichkeit einzeln, in dem jeweils für sie passenden Lösungsmittel, mischt die Lösungen miteinander und führt sie dann in Pulverform über. (D. R. P. 179 634.)

Zur Regelung der Brennzeit von rauchschwachem Nitroglycerinpulver setzt man ihm gewisse Mengen Schwarzpulver zu. (D. R. P. 308 538.)

Zur Erzeugung eines Progressivpulvers, dessen Verbrennungsgeschwindigkeit von außen nach innen ständig und gleichmäßig zunimmt, ohne daß eine Nachbehandlung mit Zusatzstoffen nötig wäre, gibt man ihm eine von außen nach innen abnehmende Dichte dadurch, daß man gelatinisierte Nitrocellulose formt und die Gelatinierungsflüssigkeit zum Teil verdampfen läßt, worauf man den Verdunstungsvorgang durch Einbringen des Pulvers in Wasser (bei der Gelatinierung mit Aceton oder Ätheralkohol) oder in Benzol (Essigestergelatinierung) oder in eine andere Flüssigkeit, die die Wirkung des Gelatinierungsmittels aufzuheben vermag, unterbricht. Wenn sich das Pulver nach längerem Aufenthalt im Wasser gerade noch schneiden läßt, werden die Formlinge zur Verdrängung der letzten Reste des Gelatinierungsmittels erhitzt und fertiggemacht. Das Vortrocknen im Luftstrom kann wegfallen, wenn Manöver-, Jagd- und Beiladungspulver von niedrigem kubischen Gewicht erzeugt werden sollen. (D. R. P. 263 577.)

Die Herstellung von Sprengpatronen aus Schichten verschiedener Brisanz zwecks Erreichung einer vollkommen sicheren Detonation ist in D. R. P. 298 509 beschrieben.

308. Mündungsfeuer, Nachschwaden.

Durch unvollständig verbrannte Pulvergase, die sich mit Luft mischen, entstehen oft im Rohrrinnern explosible Gasgemische, die, entzündet, die sog. Nachflammer verursachen. Im heißen Geschützrohr entzündet, schlägt die Flamme beim Verschlußöffnen nach hinten. Zur Verhütung dieser Gefahr für die bedienende Mannschaft wird bei großkalibrigen Geschützen nach jedem Schuß Druckluft zur Entfernung der Gase durch das Rohr geblasen.

Das Mündungsfeuer rührt von der explosionsartigen Verbrennung her, die dadurch entsteht, daß die großen Mengen von Kohlenoxyd und Methan, die bei der Zersetzung der Treibladungen entstehen, in Mischung mit Luft zur Entzündung gelangen. Zur Herabsetzung der hierzu nötigen hohen Temperatur setzt man den Ladungen Wasser oder krystallwasserhaltige Salze, auch Kohlenstoff und Schwefel zu, die die auftretende Kohlensäure reduzieren und dabei Wärme verbrauchen. Man rechnet bei einem 75 mm Geschütz mit 150 ccm Wasser bzw. 20 g Vaseline. Nach anderen Angaben genügen für dieses Geschütz 3%, für die 105 mm-Kanone 6,5% Vaseline, das anderen Zusatzstoffen, wie Holzkohle, Graphit, Ruß, Naphthalin, Cellulose usw., was Mündungsfeuer verhütende Wirkung betrifft, wesentlich überlegen ist. (Delpech, Zentr.-Bl. 1920, II, 104.) Diese Beigaben setzen allerdings die Stabilität der Pulver herab, erhöhen die Rauchentwicklung und mindern die ballistische Leistung stark.

Über den Flammenschein beim Artillerieschießen und über die flammenlosen Pulver überhaupt schreibt Delpech in Chem.-Ztg. 1920, 403.

Die erste Anregung zur Verwendung nasser Schießwolle gab E. O. Brown, die Beimischung hygroscopischer Salze zu Sprengstoffen wurde von Robert empfohlen, der beobachtet hatte, daß solche Gemenge bei gewöhnlicher Erschütterung oder Reibung, sowie durch Schlag oder Stoß nicht, wohl aber durch detonierende Knallpräparate explodieren. (Polyt. Zentr.-Bl. 1874, 67.)

Zur Verhinderung des Mündungsfeuers setzt man einer Pulvermischung aus 75% Nitrocellulose und 25% Nitroglycerin 5% Vaseline und 1—2% Natriumbicarbonat zu. (D. R. P. 175 399.) Nach dem Zusatzpatent setzt man den rauchschwachen Pulvern an Stelle der indifferenten Stoffe geringe Mengen Fett- oder Harzseifen zu, die die Lagerbeständigkeit der Produkte günstig beeinflussen, leichter in dem Sprengstoff verteilbar sind und die Leistung seiner Komponenten nicht herabsetzen. Ein Schießpulver mit geringem Mündungsfeuer setzt sich z. B. zusammen aus 40 (25%) Nitroglycerin, 54% (70) Nitrocellulose und 6% (5) medizinischer oder Kaliseife. (D. R. P. 195 486.)

Nach A. P. 903 958 wird ein als Geschütz- und Gewehrpulver geeigneter rauchloser Sprengstoff, der eine niedrige Verbrennungstemperatur besitzt und mit kleiner, wenig leuchtender

Flamme brennt, zugleich auch einen die sauren Verbrennungsprodukte neutralisierenden Rückstand liefert, hergestellt aus 30—40% Nitroglycerin, 60—50% Nitrocellulose, 2,5% Vaseline, 2,5% Olivenöl, 0,9% Kalium- und 4,0% Bariumtartrat.

Zur Verhinderung des Mündungsfeuers, also zur Herabsetzung der Explosionstemperatur wird in **D. R. P. 243 846** empfohlen, dem Pulver statt der bisher verwendeten indifferenten Stoffe (Vaseline, Paraffinöl, Campher) etwa 2—5% oxalsaures, weinsaures oder citronensaures Natrium zuzusetzen. — Vgl. **F. P. 364 413**.

Zur Herabsetzung der Explosionstemperatur brisanter Sprengstoffe empfiehlt **P. Dupré** in einem Referat in **Jahr.-Ber. d. chem. Techn. 1906, 494** einen Zusatz von Ammoniumoxalat.

Zur Verhütung des Mündungsfeuers soll man den Pulvern ferner ein Gemenge von 75% Paraffin und 25% Magnesiumhydrat zusetzen. (**F. P. 385 796**.)

Zur Herabsetzung der hohen Verbrennungstemperatur von Sprengstoffen setzt man ihnen Stoffe zu, die wie z. B. Harnstoff oder Guanidin bei der Verbrennung große Mengen Stickstoff bilden, der die Treibkraft steigert und zugleich einen Teil der gebildeten Wärme an sich zieht. Besser noch als das teuere Guanidin mit 71% Stickstoff eignet sich nach **A. Frank** das zwar nur 66,66% Stickstoff enthaltende, jedoch wesentlich billigere, aus dem Kalkstickstoff leicht gewinnbare Dicyandiamid, das überdies noch die günstige Eigenschaft besitzt, während der Lagerung evtl. auftretende saure Zersetzungsprodukte der Nitrocellulose zu neutralisieren. Zweckmäßiger ist es, nicht das zu leicht lösliche Dicyandiamid, sondern sein schwer lösliches Mononitroprodukt zu benutzen, das immer noch mehr Stickstoff enthält als der Harnstoff. Die Versuche mit dem sehr stabilen und schwer löslichen Tricyantriamid (Melamin $C_3N_6H_6$) sind noch nicht abgeschlossen, dürften jedoch, wenn sich das Produkt billiger herstellen ließe, einen vollen Erfolg ergeben. (**Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1684**.)

Vollständig substituierte Harnstoffe setzen den Sprengstoffen beigemischt nicht nur deren Verbrennungstemperatur herab, sondern erhöhen auch ihre Stabilität und regeln das Verhältnis zwischen Gasdruck und Geschwindigkeit. (**D. R. P. 194 876**.)

Als billigster Zusatz zu rauchschwachen Pulvern zur Verhütung des Mündungsfeuers dient nach **D. R. P. 301 659** Kaliumchlorid in der Menge von 0,5—5%.

Zur Schonung des Rohrmaterials und zur Herabsetzung der Verbrennungstemperatur von rauchschwachen Nitrocellulose-(Nitroglycerin-)pulvern setzt man ihnen Methylphenylcyanamid oder Diphenylcyanamid evtl. zusammen mit Campher, Vaseline usw. zu. (**D. R. P. 300 635**.)

Zur Unschädlichmachung von Nachschwaden bettet man in die Sprengstoffpatrone ein Gemisch von 50% Ammoniumcarbonat und je 25% Natriumbicarbonat und Calciumchlorid ein, bzw. beschickt das Bohrloch mit einer Mischung von Permanganat, Kaliumchlorat und Salmiak in Patronenform und bringt sie zugleich mit dem Sprengstoff zur Entzündung. (**D. R. P. 185 363, A. P. 854 533, F. P. 364 999**.)

Die Verwendung eines Gemisches von Ammoniumcarbonat und -urat, Kalk und Eisenvitriol zum Unschädlichmachen der Nachschwaden ist in **A. P. 354 345** vorgeschlagen.

Zur Erhöhung der Schlagwettersicherheit von Sprengstoffen und zur Verminderung der freien Salzsäure in den Schwaden setzt man bekannten Sprengstoffen nach **D. R. P. 175 391** äquivalente Mengen von Salmiak und Kali- und (oder) Natronsalpeter zu.

Nach **A. P. 1 011 699** kann man die Explosionsgase unschädlich machen und von sauren Dämpfen befreien, wenn man der Sprengstoffpatrone im Bohrloch eine Patrone vorlagert, die 65% Ammoniumcarbonat, 33% Kaliumbichromat und 2% Campherharz enthält.

309. Die wichtigsten Geschosstreibmittel. Einige schießtechnische Daten.

Zusammensetzung der wichtigsten Treibmittel.

Jagdpulver.

Bezeichnung	% Zusammensetzung
Hirschmarke	78% KNO_3 , 10% Schwefel, 12% Kohle,
Schutzpulver	33% KNO_3 , 24% Schießwolle, 24% Kollodiumwolle, 13% Cellulose, 4% Paraffin, 2% Wasser,
E. C.	26% Schießwolle, 28% Kollodiumwolle, 4% Cellulose, 38% KNO_3 , 2% Campher,
Walsrode	99% Nitrocellulose, 1% Essigäther,
Amberit	77% Nitrocellulose, 11% $Ba(NO_3)_2$, 11% Paraffin, 2% flüchtige Bestandteile,
Franz. Pulver J	83% Nitrocellulose, 17% $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Gewehrpulver.

Gewehrpulver M 71	76% KNO_3 , 9% Schwefel, 15% Kohle,
Franz. Pulver B	68% Schießwolle, 29% Kollodiumwolle, 3% Vaseline,
Schwab	98% Schießwolle, 2% flüchtige Bestandteile,
Ballistit	59% Kollodiumwolle, 40% Nitroglycerin, 1% Diphenylamin,
Cordit MD	65% Schießwolle, 30% Nitroglycerin, 5% Vaseline,
Plastomenit	68% Schießwolle, 6% Dinitrotoluol, 13% Trinitrotoluol, 13% $Ba(NO_3)_2$.

Geschützpulver.

Braunes Prismenpulver	78—80% KNO ₃ , 19—20% Kohle, 0—3% Schwefel,
Amidpulver	40% KNO ₃ , 38% NH ₄ NO ₃ , 22% Kohle,
Filit	59% Kollodiumwolle, 40% Nitroglycerin, 1% Diphenylamin,
Maxim-Schüpphaus	85% Schießwolle, 10% Nitroglycerin, 5% Ricinusöl,
Pyrokollodiumpulver	98% Schießwolle, 2% flüchtige Bestandteile.

Das japanische Pulver für Feldgeschütze bestand 1906 aus 40% Kollodiumwolle mit 11% Stickstoff und 60% Schießwolle mit 13,4% Stickstoff.

Über deutsches Militärpulver liegen folgende Angaben vor: Gewehrpulver von Korngröße 1,0 × 1,8 × 0,4 mm hat die Zusammensetzung 97,14% Schießwolle, 0,30% Äthylalkohol, 1,08% Campher, 0,60% Äthyläther, 0,75% Harnstoffderivate, 0,13% Graphit; Dichte 1,62. Feuchtigkeitsgehalt 1,16%, Gasvolumen von 1 kg 897 l, Explosionstemperatur 2475°, Geschößgeschwindigkeit 860 m pro Sekunde, Höchstdruck der 3,5 g-Ladung 3235 kg/qcm.

Geschützpulver von Abmessungen 130 × 4 × 15 mm in Röhrenform und obiger Zusammensetzung, aber Dichte 1,61, Feuchtigkeitsgehalt 1,77% und Campherzusatz 1,3%; erzeugt bei einem Ladegewicht von 450 g, Geschößgewicht von 6,85 kg eine Geschößgeschwindigkeit von 406 m pro Sekunde einen Höchstdruck von 1594 kg/qcm.

Die Arbeitsbilanz eines Schusses aus dem deutschen Infanteriegewehr M 98 ist nach C. Cranz folgende:

Die 3,3 g schwere Pulverladung gibt . . . 2762 Kal. = 1170 m/kg,
davon entfallen auf

Translationsenergie an der Mündung	905	„ = 384	„ = 32,4%
Rotationsenergie an der Mündung	4	„ = 1,7	„ = 0,14%
Rückstoßenergie an der Mündung	3	„ = 1,3	„ = 0,12%
Laufwärme	620	„ = 263	„ = 22,4%
Verluste	1230	„ = 520	„ = 45%

Die beinahe die Hälfte der Pulverenergie verbrauchenden Verluste bestehen aus der ins Freie abziehenden Wärmeenergie der Schußgase, aus der Bewegungsenergie des Knalls und der Vibrationsenergie im Rohr.

Die Gewichte einiger Pulverladungen sind:

franz. 75 mm Feldartilleriegeschöß	0,720 kg Pulver
franz. 75 mm Granate	0,850 kg „
franz. 30,5 cm Granate	110—130 kg „
franz. 38,0 cm Granate	207—318 kg „
franz. 15,5 cm Rimailko-Granate	12,00 kg „

Über die ballistische Überlegenheit der rauchlosen Pulver und die geschichtliche Entwicklung der Handfeuerwaffen gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Jahr	Schwarzpulver				Rauchloses Pulver		
	1740	1841	1870	1884	1888	1905	1911 ¹⁾
Gewehrkaliber . . . mm	20,1	15,4	15,4	11,0	7,9	7,9	7,54
Geschößgewicht . . . g	30	31	21,5	25	14,7	10,1	11,3
Pulverladung . . . g	14,5	4,8	4,8	5,0	2,6	3,2	3,2
Geschwindigkeit . . m/sec	150	280	340	430	620	860	805
Mündungsenergie . . m/kg	34	122	125	231	283	374	372
Bestrichener Raum . . .	100	200	250	350	550	550	700
Schußzahl pro Minute . .	4	5	8	12	20—25	20—25	20—25
Größte Visierschußweite .	300	560	1200	1600	2000	2000	2000
Größte Gesamtschußweite	1200	2000	2500	3000	4000	4000	4000

Die Verringerung der Anfangsgeschwindigkeit beim horizontalen Schuß ist:

Entfernung m	S-Geschöß	Schweizer Geschöß	Französ. 75 mm-Kan.	28 cm-Kan.
0	895	805	529	975
300	649	665	495	957
500	511	581	473	946
1000	294	412	422	916
2000	153		346	858
5000			246	701
20 000				349

1) Für das neue schweizerische Infanteriegeschöß.

Schießtechnische Daten einiger neuer Schiffs- und Feldgeschütze gibt folgende Tabelle (Kriegstechn. Zeitschr. 1918, S. 95—102):

		Amerikanische Küstengeschütze	Krupp					
Kaliber	cm	18 Zoll = 45,72	40,6	30,5	21	15	7,5	7,5
Seelenlänge	Kaliber	30	50	40	45	50	40	50
Seelenlänge	m		20,32	12,20	9,42	7,45	3,00	3,75
Rohrlänge	m		21,37	12,99	9,96	7,84	3,19	3,94
Rohrgewicht	kg	60 960	113 100	38 200	15 400	5590	677	850
Geschoßgewicht	kg	941	920	390	125	46	5,8	5,8
Pulverladung	kg		338	123	46	19	1,9	2,1
Mündungsgeschwindigkeit	m	655	940	840	890	940	840	840
Mündungsarbeit	mt	20 592	41 430	14 030	5047	2072	234	261
Durchschlag: cm Stahl		42	145	91	66	50	20	24
(nach Mündung)		(nach 7300 m)						

Aromatische Nitrokörper. Nitrosprengstoffgemenge.

310. Teerleichtöl, Nitro-, Di- und Trinitrobenzol.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Patente über Nitroverbindungen von Kohlenwasserstoffen und Derivaten derselben bringt Oelker in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 9, 193.

Siehe auch das Werk von O. Lange: Zwischenprodukt der Teerfarbenfabrikation. Leipzig 1920.

Die aromatischen Nitrosprengstoffe, wie Nitrobenzole, -toluole, -naphthaline, nitrierte, aromatische Alkohole und ihre Substitutionsprodukte (Anisol, Kresol), Nitroaniline, Diphenylaminderivate, stammen ausschließlich aus dem bei der trockenen Destillation von Steinkohle erhaltenen Teer. Dieser als Nebenprodukt der Kokerei oder Leuchtgasfabrikation gewonnene Gasteer ist ein Gemisch vieler wertvoller Verbindungen, das zunächst durch fraktionierende Destillation in Leichtöl bis 170°, Mittelöl (Carbolöl) bis 240°, Schweröl bis 270° und Grün- oder Anthracenöl bis 400° getrennt wird.

Für die Sprengstoffherstellung allein wichtig ist das klare, rotbraun-floureszierende Leichtöl, das 3—4% der Gesamtteermenge ausmacht. Es setzt sich zu etwa ein Drittel aus Benzol und Toluol zusammen, enthält bedeutende Mengen Phenole, neben Pyridinbasen.

Zur Entfernung der Pyridinbasen, von Thiophen und Schwefelkohlenstoff werden Waschungen mit Schwefelsäure und Oleum vorgenommen, dann beseitigt man die phenolartigen Körper mit Natronlauge. Naphthalin scheidet sich aus den obersten Leichtölfractionen beim Abkühlen kristallinisch ab, wird gereinigt und schließlich sublimiert.

Die einzelnen Ausgangsstoffe werden auf Geruch, Aussehen, spezifisches Gewicht und Siedepunkt genau untersucht. Siedepunkt (SP) und spezifisches Gewicht (D) sollen betragen für: Benzol C_6H_6 , SP 80,4°, D bei 15° 0,885; Toluol $C_6H_5CH_3$, SP 110,8°, D 0,872; m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$, SP 140°, D 0,867; Naphthalin $C_{10}H_8$, SP 79,6°, D 0,867; Phenol C_6H_5OH , SP 180—181°; Anisol $C_6H_4OHCH_3$, SP 152°; Kresol $C_6H_4OHCH_3$, SP 190—210°; Anilin $C_6H_5NH_2$, SP 184,2°, D 1,0265. Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$, SP 190°.

Die Darstellung von Nitrobenzol geschieht heute im kontinuierlichen, möglichst automatischen Betrieb. 280 kg Nitriersäure (aus 100 kg 75% HNO_3 (1,40) und 180 kg 95% H_2SO_4 (1,84) bestehend) laufen in dünnem Strahl zu 100 kg Benzol. Durch Kühlung wird die Temperatur auf 25—30° gehalten. Nach der Nitrierung wird die Charge mit Sodalösung neutral gewaschen, im Dampf destilliert und schließlich rektifiziert. Ausbeute 152%. Das ältere kontinuierliche Verfahren arbeitet mit zylindrischen, 3 cbm fassenden Apparaten mit Rührwerk und Wasserkühlung. Benzol und Mischsäure treten von unten mit geregelter Zulaufgeschwindigkeit ein, im unteren Apparateteil findet weitgehende Nitrierung statt. Das spezifisch leichtere Nitrobenzol steigt im Apparat als praktisch benzolfreies Produkt in die Höhe und geht aus dem Überlauf zur Wäscherei. 12stündige Produktion 4500 kg Nitrobenzol. Der vollkommenste, ohne Rührwerk und andere mechanische bewegte Teile arbeitende Nitrierapparat wurde von Kubierschky konstruiert. Bei ihm fließen Benzol und Milchsäure, nur durch geringen Flüssigkeitsdruck bewegt, der Nitrierkolonne in ununterbrochenem Strome zu. Das Benzol tritt unten in die Apparatur ein, ihm sinkt

die oben zufließende Mischsäure infolge ihres höheren spezifischen Gewichtes im Gegenstrom entgegen. Am Boden sammelt sich die Abfallsäure, während das spezifisch leichtere Nitrobenzol durch einen Überlauf der Waschkolonne zuläuft. Von dort gelangt das Nitrobenzol zur Entfernung seines Benzolgehalts (10%) in die Dampfdestillation und zuletzt zur Trennung von Wasser in den Scheider. Die aus säurebeständigem Material bestehende Vorrichtung arbeitet mit höchster Zweckmäßigkeit; der Säureverbrauch beträgt ein Minimum; Ausnützung der Salpetersäure und Reinheit des Nitrobenzols sind vollständig. Das so erhaltene technische Produkt siedet bei 208—210°, hat das spez. Gewicht 1,187, ist farblos bis weingelb, riecht nach Bittermandeln und ist giftig. Nitrobenzol ist als Sprengstoffbestandteil unwichtig und dient fast ausschließlich als Ausgangsprodukt für Dinitrobenzol.

Das Dinitrobenzol wird als Gemisch seiner drei Isomeren entweder durch direkte Behandlung von Benzol mit stärkerer Nitriersäure [310 kg C_6H_6 und 1800 kg Mischsäure aus 720 kg HNO_3 (1,45) und 1080 kg H_2SO_4 (1,84)] mit nachfolgender Erhitzung auf 80—100° oder durch weiteres Behandeln des oben beschriebenen Nitrobenzols erhalten. Erschwerend ist dabei die Giftigkeit der mit Wasserdampf flüchtigen Nitrobenzoldämpfe. Dinitrobenzol ist eine langfaserige, bei 80—81° schmelzende gelbe kristallinische Masse; es besteht hauptsächlich aus dem m-Produkt. Sprengtechnisch findet Dinitrobenzol als Hauptbestandteil vieler Chlorat- und Ammonsalpetersprengstoffe wie auch neuerdings als Geschoßfüllmittel Verwendung. Das sprengtechnisch sehr geeignete Trinitrobenzol findet wegen seiner umständlichen Darstellung auf dem Umwege über Trinitrotoluol-Trinitrobenzoesäure nur beschränkte Verwendung.

In den Sprengstoffen Bellit oder Securit bildet das Trinitrobenzol im Gemenge mit der Dinitroverbindung und Ammoniumnitrat den Hauptbestandteil. Zur Verbesserung dieser Sprengstoffe läßt man den Sauerstoffträger weg und verwendet das Trinitrobenzol wie die Pikrinsäure allein, und zwar am besten in geschmolzenem oder in amorphem Zustande, in dem man das Trinitrobenzol dadurch überführen kann, daß man seine Verbindung mit Benzol an der Luft verwittern läßt. (D. R. P. 79 477.)

311. Literatur und Allgemeines über Nitrotoluole. Trinitrotoluolgewinnung.

Die Nitrotoluole werden als Homologe der Nitrobenzole mit den gleichen Apparaten unter ähnlichen Bedingungen wie diese hergestellt. Das Mononitrotoluol $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ bildet sich bei Nitrierung von Toluol als gelbe Flüssigkeit von spez. Gewicht 1,165; es ist ein iniges Gemisch von 40% flüssiger o- und 60% fester p-Verbindung. Technisches Dinitrotoluol $C_6H_3 \cdot (CH_3)(NO_2)_2$ ist ein Gemenge isomerer Dinitro- und geringer Mengen Mono- und Trinitrotoluole. Praktisch nimmt man auf 500 kg Toluol 2400 kg konzentrierte Schwefelsäure und 900 kg konzentrierte Salpetersäure (1,48); die Ausbeute ist 980 kg Dinitrotoluol. Das zu nitrierende Toluol fließt der auf 50° gekühlten Mischsäure innerhalb 4—6 Stunden zu; nachdem die ganze Menge zugegeben ist, wird eine halbe Stunde auf 80—90° erwärmt. Die Charge wird im Scheider mit 15% Wasser gemischt gewaschen; das obenauf schwimmende Dinitroprodukt wird abgeschöpft. Die Abfallsäure enthält noch 68% H_2SO_4 , 4—5% HNO_3 und den Rest Wasser. Das technische Dinitroprodukt bildet gelbe bei 35—50° schmelzende Kristalle; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Zersetzungspunkt 300°.

Der größte Teil des Dinitrotoluols wird weiterverarbeitet zum Trinitroprodukt.

Über Einzelheiten der Toluolnitrierung bis zum Trinitrotoluol siehe die ausführlichen Angaben von E. J. Hoffmann in *Med. Chem. Eng.* 1916, 467.

Die Herstellung und die Eigenschaften des Trinitrotoluols als Sprengstoff beschreibt ferner C. Häussermann, in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1891, 508 u. 661.

Die Industrie des Trinitrotoluols in Italien und deren Entwicklungsbedingungen beschreibt M. Giua in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 10, 109. Vgl. ebd. *Jahrg.* 7, 425.

Über Trinitrotoluol als Handelssprengstoff, besonders im Gemisch mit Nitraten oder anderen Oxydationsmitteln, zur Unschädlichmachung des bei den Sprengungen in großer Menge entstehenden Kohlenoxydes siehe *Zentr.-Bl.* 1919, II, 202.

Der größte Fortschritt in der Sprengstofftechnik der letzten Jahre war die Einführung des Trinitrotoluols, das ehemals nur als geringfügige Komponente gewerblichen Sprengstoffen und Jagdpulvern zugesetzt, jetzt berufen erscheint, die Pikrinsäure in all ihren Formen als Lyddit, Melinit, Schimose usw. zu verdrängen und auch die Schießbaumwolle als Minen- und Torpedofüllung zu ersetzen. Trinitrotoluol hat neben der hohen Detonationsgeschwindigkeit von 7620 m pro Sekunde, der großen entwickelten Gasmenge (pro Kilogramm 850 l), einer Sprengwirkung von 1485 ccm (gemessen im Bleiblock) und einer Detonierbarkeit, die für 0,1 g Substanz (mit einem 2 kg Fallgewicht) erst bei 80 cm Fallhöhe erreicht wird, gegenüber der feuchten Schießwolle den Vorzug, daß es nicht unter ständiger Aufsicht gehalten werden muß, keine Verpackung nötig hat und auch keines Detonationsüberträgers bedarf, während die nasse Schießwolle eine Vorlage trockener Nitrocellulose erhalten muß, was natürlich die hohe Unempfindlichkeit der nassen Wolle gegen Stoß stark herabsetzt. Gegenüber Pikrinsäure hat das Trinitrotoluol den Vorzug, mit Metallen keine explosiven Salze zu geben. Es bleibt ferner, auch wenn es unverhüllt jahrelang im Seewasser lag, noch detonierbar und ist gegen Stoß so unempfind-

lich, daß die mit ihm gefüllten Geschosse auch beim Zerschmettern an Panzerplatten nicht explodieren, wenn sie keinen Zünder haben. Man verwendet das Trinitrotoluol am besten mit einem elektrolytischen Kupferüberzug versehen und kann es dann gefahrlos auf weite Strecken transportieren, da es ohne Detonatoren überhaupt nicht explodiert. (*Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 8, 272.)

Vergleiche hierzu die Ausführungen von E. Molinari und F. Quartieri in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 8, 405, die die angegebenen Zahlenwerte über Detonationsgeschwindigkeit, Wirkungswert, Haltbarkeit usw. des Trinitrotoluols, namentlich aber die Angaben über die altbewährte, nasse Schießwolle bezweifeln.

Trinitrotoluol wird gewonnen entweder durch Nitrieren von Toluol oder durch Weiternitrieren der Zwischenstufen Mono- und Binitrotoluol. Von den sechs theoretisch möglichen Trinitrotoluolen wurden bisher nur α - (Sch. p. 80,6°), β - (Sch. p. 112°) und γ -Trinitrotoluol (Sch. p. 104°) hergestellt. Von diesen hat das erstere allein, das symmetrische Trinitrotoluol, praktische Bedeutung als Sprengstoff.

Die Nitrierung des Toluols zu Trinitrotoluol erfolgt in den üblichen heiz- und kühlbaren ummantelten Nitriergefäßen über das Mono- und Di- zum Trinitroprodukt wie üblich mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Nach dem Ablassen der Mischsäure wäscht man das Trinitrotoluol mit kaltem Wasser, zerkleinert es in einer Steinmühle, neutralisiert mit Pottasche und Soda, kocht zur Stabilisierung 4 Stunden mit Aceton und Soda, läßt auskrystallisieren, entfernt das Lösungsmittel, wäscht schmelzend und krystallisierend bis zur völligen Entfernung von Aceton und Soda und krystallisiert dann aus Alkohol um, den man abschleudert und von dessen Rest (etwa 40%) man das auskrystallisierte Trinitrotoluol durch Trocknen befreit. (F. M. Vasquenz, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 6, 301.)

Im einzelnen werden zur Fabrikation des Trinitrotoluols $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ („Trotyl“) 980 kg Dinitrotoluol mit 2650 kg wasserfreier Nitriersäure von 24% HNO_3 -Gehalt, also einem 1,87fachen Überschuß, gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis behandelt. Zur Bindung des bei der Reaktion entstehenden Wassers werden 1000 kg Monohydrat zugegeben. Der Nitrierprozeß dauert normal 2—3 Stunden unter allmählicher Temperatursteigerung der Charge auf 100—110°, starker Dampfentwicklung und Auftreten nitroser Gase. Nebenhergehende Oxydationsvorgänge (Bildung von Trinitrobenzoesäure, Tetranitromethan) können nun durch sorgfältige Überwachung der an sich einfachen Nitrierung eingeschränkt werden; oft drücken diese Nebenreaktionen die zu erwartende Ausbeute auf 87—88% herab. Die fertig nitrierte Charge bleibt zur Trennung von der trüben Abfallsäure 2—3 Stunden bei 80—90° im Scheider. Die Abfallsäure, eine gelbe, dickliche Flüssigkeit, löst $\frac{1}{3}$ des gesamten Trinitrotoluols; sie wird neuen Chargen zugeleitet. Das tiefgelbe, durchscheinende Trinitrotoluol kommt mit etwa der doppelten 70—80° heißen Wassermenge zur Waschung; es wird durch Einleiten von Wasserdampf kurze Zeit durchgerührt, wobei weiße Tetranitromethandämpfe entweichen. Zur weiteren Neutralisation folgt eine zweite Waschung mit der gleichen Wassermenge und Dämpfung in verbleiten Apparaten bei 2—3 Atmosphären Druck. Das „Rohtri“ vom Erstarrungspunkt 76—77,5° stellt eine braunrote, durchscheinende, ölige Flüssigkeit dar, die nach 6—8 Stunden zu Blöcken erstarrt.

312. Trinitrotoluolreinigung.

Zur Reinigung des Trinitrotoluols entfernt man die Säure durch kurzes Rühren mit Wasser, da längere Rührarbeit zur Abspaltung von Nitrogruppen führt; der Zusatz von Natriumbicarbonat zum Washwasser ist aus demselben Grunde zu vermeiden. Wasser und andere flüchtige Produkte entfernt man bei 95—100° und krystallisiert schließlich aus Alkohol oder Toluol um oder behandelt mit Schwefelsäure (die nur die Unreinigkeiten sulfoniert) und etwas Salpetersäure von der Mindestdichte 1,2. Das Produkt ist umso reiner, je geringer seine Acidität ist, die ihrerseits nicht eine Funktion des Mineralsäuregehaltes ist, sondern auf der Anwesenheit organischer Säuren oder Phenole beruht. (M. Copisarow, *Chem. News.* 1916, 37.)

Die Lösung z. B. aus 500 kg zu faustgroßen Stücken zerteiltem „Rohtri“ und 2600 l eines Gemisches von 92% Alkohol und 8% Benzol läuft 78° warm in vorgewärmte Filter und krystallisiert in mantelgekühlten emaillierten Gefäßen innerhalb 6—8 Stunden aus. Die Ausbeute beträgt 80% des gelösten Rohtri bzw. 170% des angewandten Toluols.

Durch Ersatz des Alkohols als Lösungsmittel gegen o-Nitrotoluol vermag man die Ausbeute auf 90% zu erhöhen. Das Verfahren arbeitet rascher, und überdies erzielt man den Vorteil, daß man das Umkrystallisierungsmittel direkt wieder als Ausgangsmaterial für die Trinitrotoluolfabrikation von neuem der Nitrierung unterwerfen kann. (D. R. P. 277 325.)

Verfahren zur Herstellung von Trinitrotoluol und zu seiner Reinigung durch Umkrystallisieren aus z. B. der doppelten Menge heißem Trichloräthylen sind in D. R. P. 299 661 und 299 015 beschrieben.

Die aus den Krystallisierhäusern anfallenden, braunrot syrupösen Alkohollaugen werden aus mit Raschigringen beschickten Kolonnenapparaten mit gespanntem Wasserdampf destilliert; 8000 l werden durchschnittlich in 18 Stunden bewältigt. Als Blasenrückstand verbleibt unreines, blauschwarzes Trinitrotoluol; Nebenprodukte treten bei der Alkoholdestillation in Form des bei 18° siedenden Äthylnitrats und Tetranitromethans auf.

Zur Aufarbeitung des rund 82% Dinitrotoluols und 18% Trinitrotoluol enthaltenden halbfesten Rückstandes der alkoholischen Trinitrotoluolreinigung nitriert man das ungereinigte Produkt zur Gewinnung einer mit Schießbaumwolle gelatinierenden Substanz mit Schwefelsäure, die 15—17% Salpetersäure und 6% Wasser enthält oder behandelt es zur Gewinnung von Isotrotyl, das zur Schmelzpunktherabsetzung hochschmelzender Sprengstoffe dienen kann, mit einer Schwefelsäure, die nur 4% Wasser enthält. (M. Coplsarow, Zentr.-Bl. 1919, IV, 148.)

Zur Herstellung eines als Sprengstoff wirkenden flüssigen Gemisches isomerer Trinitroverbindungen des Toluols behandelt man die bei der Reindarstellung von Trinitrotoluol verbleibenden Destillationsrückstände, die bisher als wertloses Abfallprodukt galten, mit einer an Schwefelsäure reichen und an Salpetersäure armen Nitriersäure. Das Produkt besitzt selbst Sprengstoffeigenschaften und liefert mit Kollodiumwolle eine gute Gelatine. Man erhitzt z. B. 100 Tl. der bei der Reindarstellung des Trinitrotoluols verbleibenden Rektifikationsrückstände mit einem Stickstoffgehalt von etwa 15% mit 185 Tl. einer Mischsäure, die 85% Schwefelsäure und 15% Salpetersäure enthält, längere Zeit auf 85—100° und erhält so 87 Tl. flüssiges Trinitrotoluol vom Erstarrungspunkt 14° mit einem Stickstoffgehalt, der je nach der Qualität der angewendeten Alkoholdestillationsrückstände 16,6—17,2% beträgt. Die Bleiblockausbauchung schwankt zwischen 250—280 ccm netto. (D. R. P. 264 508.)

Schließlich wurde auch vorgeschlagen, zur Vermeidung der organischen Lösungsmittel starke Schwefelsäure zu verwenden, d. h. das Rohtri in ihr warm zu lösen und es aus der Lösung durch Abkühlung bzw. Verdünnung wieder zur Abscheidung zu bringen. Man verfährt am besten in der Weise, daß man aus der Nitrierungsmasse die Salpetersäure abdestilliert und erforderlichenfalls bis zur Lösung der Substanz Schwefelsäure oder Oleum hinzufügt. Das Trinitrotoluol löst sich im eigenen Gewicht 100 proz. Schwefelsäure bei 80—100° und krystallisiert nach dem Abkühlen verlustlos heraus, während Dinitrotoluol und andere Verunreinigungen in Lösung bleiben. (D. R. P. 287 788.)

Das aus 1-, 2-, 4-, 6-Trinitrotoluol bestehende gelbweiße Reintrinitrotoluol („Reintri“) schmilzt bei 80—81,5°, es bildet die als Sprengstoff „Trotyl“ bekannte Verbindung. Es ist schwer zu 0,2—0,16% wasserlöslich, wenig hygroskopisch; leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroin, schwerer in Alkohol (1,6%) und Schwefelkohlenstoff. Die Dichte krystallisierten Trinitrotoluols ist 0,8, geschmolzen 1,54, gepreßt 1,63; es ist wärmebeständig, schmilzt zu einer durchsichtig gelben Flüssigkeit; bei 140—150° beginnt langsame Zersetzung, bei 240° verbrennt es unter starker Rauchentwicklung, um 310° findet Verpuffung statt.

313. Anforderungen, Verarbeitung des Trinitrotoluols.

Militärisch am wertvollsten ist die Schußsicherheit des Trinitrotoluols und damit die Ausschaltung von Rohrkrepiern. Als Abnahmebedingungen gelten: Höchster Feuchtigkeitsgehalt 0,1%, Aschenbestand nicht über 0,1%, klar gelb, geruchlos und durchsichtige Schmelze, Schmelzpunkt 80,80—80,85°; nur Spuren freier HNO₃ und H₂SO₄; ausgeglichene Dichte von 1,50—1,60. Trinitrotoluol ist das Universalfüllmittel für alle Arten Geschosse, Bomben, Minen, Torpedos.

Zur Füllung von Geschossen eignet sich das Trinitrotoluol trotz seiner etwas geringeren Brisanz besser als die Pikrinsäure, da es chemisch völlig indifferent, leicht herstellbar, gegen mechanische Einflüsse unempfindlich, lagerbeständig, leicht schmelzbar und nicht giftig ist. Andere Stoffe, wie Hexanitrodiphenylamin, kommen teils wegen ihrer übergroßen Empfindlichkeit, teils wegen ihrer Giftigkeit nicht in Betracht, und ebenso entsprechen auch Nitrate der aliphatischen Reihe in dem genannten Sinne nicht den gestellten Anforderungen. (Zentr.-Bl. 1919, IV, 168.)

Zur Herstellung von Geschoß- oder Torpedofüllungen mischt man nach D. R. P. 181 574 95% Trinitrotoluol mit 5% Naphthalin, wobei eine wenig empfindliche additionelle Doppelverbindung von molekularen Mengen der Bestandteile entsteht, die sich in dem überschüssigen Trinitrotoluol löst.

Zur Herstellung eines plastischen, zur Füllung von Geschossen, Minen u. dgl. geeigneten Sprengstoffes setzt man dem zur Verwendung gelangenden Trinitrotoluol 13—15% feste, flüssige oder in Lösung getauchte Harze mit oder ohne Dinitrotoluol oder Kollodiumwolle zu. (D. R. P. 193 213.)

Zur Vereinigung von Sprengkörperstücken bedient man sich nach D. R. P. 177 788 des geschmolzenen Trinitrotoluols als Bindemittel. Man kann so beliebig große Sprengkörper von beliebiger Form aus einzelnen Stücken entsprechend dem auszufüllenden Hohlraum herstellen, ohne daß die Dichte sich merklich ändert und ohne daß eine langsamere Übertragung der Detonation von einem der Teilkörper auf den anderen stattfindet.

Zur Herstellung von Sprengladungen aus schmelzbaren Sprengstoffen (Trinitrotoluol) mischt man einen geschmolzenen und dann gekörnten Sprengstoff mit einem plastischen oder krystallinisch-mehlförmigen Sprengstoff, wodurch man die Dichte und damit die Kraftwirkung des Gemisches steigert, da das krystallische und plastische Füllmaterial die Detonationsfortpflanzung mit Sicherheit augenblicklich weiterleitet. Zu demselben Zwecke mußte man sonst gepreßte oder gegossene Körper, z. B. aus Trinitrotoluol, in bestimmte Formen gießen und diese sorgfältig aneinanderlegen. (D. R. P. 250 122.)

Zur Verdichtung schmelzbarer explosiver Nitrokörper, wie Trinitrotoluol oder Pikrinsäure, die zur Füllung von Torpedos oder Granaten dienen sollen, setzt man die geschmolzenen Körper

unter den Druck von Druckluft und kühlt sie während der Druckeinwirkung schnell ab. (D. R. P. 185 957 und 185 958.) Nach einer Abänderung des Verfahrens läßt man den Luftdruck während des Erstarrens der Nitrokörper nur von innen auf die umhüllende, einen etwas geringeren Durchmesser als die Gießform besitzende Pappbüchse wirken und preßt diese so direkt gegen die Gießformwandungen, so daß Staubbildung des Nitrokörpers vermieden wird. (D. R. P. Anm. B. 57 215, Kl. 78 c.)

Gegenüber den trockengepreßten Sprengladungen unempfindlichere Sprengstoffe erhält man, wenn man Gemische vor dem Pressen schmilzt, die Massen zerkleinert und dann erst preßt. (D. R. P. 304 299.)

Vgl. ferner: Verfahren zur Herstellung von Sprengladungen aus schmelzbaren Sprengstoffen durch Zentrifugieren, wobei die Zentrifugalkraft zur weiteren Erhöhung der Dichte des Sprengstoffes und zur Beseitigung von Blasen gegen den Boden der Formen wirkt. (D. R. P. Anm. C. 23 115, Kl. 78 e.)

Ferner: Verfahren zum Guß von Sprengladungen von besonderer Dichte ohne Hohlstellen, durch Umgießen eines kalten, stabförmigen, auch seinerseits gegossenen oder gepreßten Sprengstoffkörpers. (D. R. P. 255 026.)

314. Andere Nitro-, besonders Trinitrobenzolderivate. — Nitronaphthaline.

Als Ladung für Sprengfüllungen und Zündsätze eignet sich nach Norw. P. 83 488 Dinitro-dinitrosenzol allein oder im Gemisch mit anderen Sprengmitteln.

Über den Ersatz des Trinitrotoluoles in Sprengladungen durch 30—50% Trinitroxylol siehe J. Marshall, Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 248 und D. E. Schweizer, Zeitschr. f. d. Schließ- u. Sprengstoffwes. 14, 24. Die Nitroxylol $C_6H_3(CH_3)_2NO_2$ sind teils flüssige, teils feste Körper, die sich vorzüglich zum Phlegmatisieren und als Zumengungen zu Sicherheitssprengstoffen eignen.

Das Trinitroanisol $C_6H_4(NO_2)_3OCH_3$ Schp. 64° und Trinitrophenetol $C_6H_3(NO_2)_3OC_2H_5$ Sch. 78° fanden in Mischungen mit Ammonsalpeter im Verhältnis 1 : 1 zur Füllung großer Fliegerbomben Verwendung. Das m-Trinitrokresol $C_6H_3CH_3OH(NO_2)_3$ schmilzt bei 100° zu einem gelben Öl von saurer Eigenschaft. Es wurde unter dem Namen Kresylit in Mischung mit Pikrinsäure von französischen Munitionsfabriken im Kriege massenhaft zu Geschosßfüllungen verwendet. Der österreichische Ekrasit war ein wasserlösliches, schußsicheres, wenig schlagempfindliches Ammoniumkresylat.

Auch die Velterinsprengstoffe bestehen aus Trinitrokresolammonium und Ammoniumnitrat unter geringem Zusatz von Kaliumchlorat. Die größte Explosivkraft zeigt ein Gemenge von 22% Kresylat und 78% Nitrat, die größte Wettersicherheit dieselben Bestandteile im Verhältnis von 4,5 : 95,5%. Velterindynamit enthält statt des Chlorates etwa 10% Nitroglycerin beigemischt, das mittels 1% löslicher nitrierter Baumwolle gelatiniert wurde. Man verarbeitet die Masse zusammen mit Aceton und preßt sie nach dessen Verdunstung zu einer Dichte von 1,45 in Hülsen. Velterindynamit detoniert nur mit starken Zündsätzen von 1,5 g knallsaurem Salz. (D. R. P. 90 851.)

Der Sprengstoff Vigorit besteht aus Di- oder Trinitromesitylen oder Di- oder Trinitropseudocumol mit Sauerstoffträgern und feinverteiltem Eisen oder Kupfer unter evtl. Zusatz von Nitrocellulose. (E. P. 5284/1904.)

Ein plastischer, schwer gefrierbarer Sprengstoff besteht aus einer Gelatine, die aus flüssigen Mono-, Di- oder Trinitroderivaten des Xylols, Cumols und Cymols unter Zusatz von sauerstoffhaltigen oder sauerstoffabgebenden Stoffen und Kohlenstoffträgern, z. B. Kohlenwasserstoffen bereitet wird. Um die Explosionstemperatur der in der Konsistenz den Gelatinedynamiten gleichenden Masse zu erhöhen, setzt man Legierungspulver aus Aluminium und Mangan evtl. unter Zusatz von Silicium- oder Aluminium-Eisenlegierungen zu und mischt ferner zur Erhöhung der Zähigkeit der Gelatine und zur Erleichterung der Preßarbeit, sowie zur Herabsetzung des Gefrierpunktes einige Prozent Methylalkohol bei. Diese Sprengstoffe vermögen ohne daß der Gefrierpunkt wesentlich erhöht wird, eine bedeutende Menge Nitroglycerin aufzunehmen. (D. R. P. 313 467.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen eignet sich nach D. R. P. 79 314 die Trinitrobenzoesäure, die bei höherer Temperatur für sich oder in Form ihrer Salze in Trinitrobenzol und Kohlenensäure zerfällt. Sie läßt sich nach Art der Pikrinsäure allein in komprimiertem Zustande oder nach Art des Roburits in Verbindung mit Sauerstoffträgern (Ammoniumnitrat) verwenden.

Ein sehr stabiler und sicherer Sprengstoff wird aus Nitrophthalsäure und Kaliumchlorat als Sauerstoffträger hergestellt. (A. P. 762 447.)

Über die Verwendung von diazobenzolsulfosauren Salzen zur Herstellung von Sprengstoffen siehe D. R. P. 46 205.

Zur Herstellung von Sprengstoffen behandelt man die Diazoverbindungen mehr oder weniger hochnitrierter, sonst beliebig substituierter Derivate des Diphenylamins oder seiner Homologen mit Salpetersäure und erhält so haltbare Verbindungen, deren Schlagempfindlichkeit im allgemeinen nicht größer ist als jene der Pikrinsäure. (D. R. P. 290 156.)

Praktisch weniger wichtig sind: das orangefarbene wasserlösliche Trinitroanilin $C_6H_4NH_2(NO_2)_3$, Sch. 186° (Pikramin); das beständige, bei 288° schmelzende 2-, 4-, 6-Trinitro-m-phenylen-diamin $C_6H_3(NO_2)_3(NH_2)_2$; das farblose, bei 206° schmelzende 1-, 3-, 2-, 4-, 6-Trinitro-m-dimethyldinitroaminobenzol $C_6H(NO_2)_3N(CH_3NO_2)N(CH_3 \cdot NO_2)$.

Über die Verwendung von Trinitrobenzol und Trinitroanilin in der Sprengstofftechnik siehe **D. R. P. 79 477, 84 628.**

Über die Herstellung von 2, 4, 6-Trinitro-3-Aminophenetol oder -anisol und seine Verwendung als Sprengstoff siehe **E. D. 18 777/1911.**

Die Darstellung der Nitronaphthaline geschieht in einfacher Weise durch Nitrieren in gußeisernen Apparaten: 100 kg Naphthalin werden in 180 kg Nitrinsäure langsam eingetragen, die Scheidung wird bei 70°, dem Schmelzpunkt des Nitronaphthalins vorgenommen, man wäscht mehrmals und dämpft unter Umrühren. Es resultieren bei teilweiser Oxydation zu Phthalsäure unter Bräunung 81—82% der theoretischen Ausbeute als rotbraunes, öflüssiges 1-Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$ (Schp. 56—58°, Sp. 304°). Weitere Nitrierung führt zum technischen mattgelben Dinitronaphthalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$ (Schp. 140—145°) und nach Lösen dieses Produkts im 6—7fachen Schwefelsäureüberschuß und Zugabe der notwendigen Salpetersäuremenge zum hellgelben, bei 122° schmelzenden Trinitronaphthalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$ (Naphthit). Durch weiteres energisches Nitrieren entsteht die Tetranitrostufe vom Schmelzpunkt 220°, das sprengtechnisch dem „Trotzyl“ ebenbürtig ist. Die technischen Nitronaphthaline sind Mischungen verschiedener Nitrierggrade; ihre Sprengkraft hängt von ihrem Stickstoffgehalt ab.

Als Sprengstoff eignet sich nach **D. R. P. 300 149** nitriertes Tetrahydronaphthalin allein oder in Mischung mit anderen Stoffen.

315. Nitrierte Phenole. — Pikrinsäure, Herstellung u. Eigenschaften.

Über einige Eigenschaften der Pikrinsäure, des Trinitrobenzols und -toluols berichtet **H. Dauriche** in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengwes.* 7, 402.

Über Fabrikation der Pikrinsäure siehe *Zentr.-Bl.* 1920, IV, 693.

Beiträge zur Kenntnis der Fabrikation der Pikrinsäure liefern ferner **M. Marquoyrol** und **P. Loriette** in *Chem. et Ind.* 4, 19.

Bei Herstellung der leichter als die Kohlenwasserstoffe nitrierbaren Phenole geht man in der Technik von Chlorbenzol aus und trennt das entstandene o- und p-Nitrochlorbenzolgemisch mit 10% Natronlauge unter Druck. Von geringerer Bedeutung sind das gelbe, schwer kaltwasserlösliche, bei 45° schmelzende o-Nitrophenol, das farblose, in Wasser leichter lösliche, bei 114° schmelzende p-Nitrophenol und das schwach gelbliche in Wasser und Alkohol leichtlösliche, ebenfalls bei 114° schmelzende 1, 2, 4-Dinitrophenol. Letzteres wurde im Weltkrieg in Mischungen mit Pikrinsäure zu Geschosßfüllungen in großen Mengen verwendet; mit Basen bildet es gefärbte, stark explosive Salze.

Erwähnt seien noch die praktisch bedeutungslosen, jedoch in die Sprengstoffreihe der nitrierten Phenole gehörigen Explosivkörper aus nitriertem Resorcin und den Umsetzungsprodukten des Pikrylchlorides. Das Trinitroresorcin-(Styphninsäure-)pulver wird nach **D. R. P. 76 511** und **78 103** hergestellt. Durch Lösen in Alkohol unter Zusatz von Paraffin und folgende Verdunstung des Lösungsmittels umgibt man die einzelnen Körner des Sprengstoffes mit einer Hülle, die die Verbrennung der ganzen Ladung in Einzelverbrennungen auflöst, wodurch die Brisanz des Sprengstoffes herabgesetzt wird.

Zur Herstellung des als Sprengmittel verwendbaren Trinitrophenylnatriumsuperoxydes erhitzt man eine Lösung von 5 Tl. Natriumsuperoxyd und 200 Tl. Wasser mit 15,9 Tl. gepulvertem Pikrylchlorid während 2—3 Stunden und läßt die tiefbraune Lösung zur Ausscheidung der luftbeständigen rotbraunen Krystalle des Produktes stehen. Das gereinigte Präparat verpufft beim Erhitzen, bzw. explodiert im erhitzten engen Raum. (**D. R. P. 96 855.**)

Unter den drei isomeren Trinitrophenolen ist die α -Verbindung der unter dem Namen Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$ bekannte militärische Sprengstoff. Zu seiner Herstellung werden 100 kg Phenol mit 110 kg konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren und Dampfheizung auf 80° zu p-Phenolsulfosäure umgesetzt. Man fügt 200 l Wasser hinzu und nitriert auf Wasserbädern in Steintöpfen die erhaltenen 410 kg Phenolsulfosäurelösung mit 350 kg 65% Salpetersäure (1,40), d. h. dem 1,14fachen Überschuß. Unter Entwicklung großer Mengen nitroser Dämpfe steigt die Temperatur bis 115°; beim Abkühlen setzt sich die Pikrinsäure am Boden des Topfes nieder. Der Niederschlag wird durch Abnutschen oder Zentrifugieren von anhaftender Säure möglichst befreit und mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen. Die Ausbeute ist 86—87% der Theorie.

Nach den Forschungen von **M. M. Marquoyrol** und **P. Loriette** ist die niedrige Ausbeute bei der Pikrinsäurefabrikation dadurch zu erklären, daß ein Teil des Phenols sich in Form von Dinitrosulfosäuren in der Mutterlauge befindet. Es wurde erkannt, daß es zur Erhöhung der Ausbeute nicht nötig ist, bei 125° oder 150° zu nitrieren, sondern daß es genügt, die wie üblich ausgeführte Nitrierung auf 110° zu erhitzen. Über die Herstellung der Pikrinsäure siehe ferner das betreffende Kapitel in **Lange**, Die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation, Leipzig 1920.

Pikrinsäure kristallisiert in gelben Blättchen, ist schwerlöslich in Wasser, sehr leichtlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, schmeckt bitter und ist giftig. Das technische Produkt, dessen Reinheit und Ausbeute wesentlich von der Qualität des verarbeiteten Phenols abhängen schmilzt bei 121—122,5°, seine Explosionstemperatur ist 300°. Die mittlere Dichte ist geschmolzen 1,64, auf 4000 Atm. gepreßt 1,74.

Gegen Reibung, Stoß und Schlag ist Pikrinsäure wenig empfindlich, wohl aber detonieren ihre Metallsalze — Pikrate — sehr leicht. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird sie unter Salpetersäureabspaltung zersetzt.

Die Explosionsprodukte der Pikrinsäure sind je nach den äußeren Bedingungen chemisch und quantitativ verschieden: Es entstehen Kohlensäure, Methan, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Stickoxyde. Die Giftigkeit der Sprenggase beruht vorwiegend auf ihrem Gehalt an Kohlenoxyd, das in einer Beimengung von 0,4—0,5% zur Atemluft tödlich wirkt. 1 kg Geschoßfüllung entwickelt 300 l Kohlenoxyd. Die Prüfung des Trinitrophenols geschieht qualitativ durch Färbung, quantitativ durch Ausfällen mit Akridinchlorhydrat und Nitronnitrat. Militärtechnisch soll Pikrinsäure einen Schmelzpunkt nicht unter 120° und den Feuchtigkeits- und Aschengehalt nicht über 0,1% aufweisen. Pikrinsäure wurde mit 1867 als Zusatz zu Sprengpulvern (Oxonit, Dionit, Viktorit) verarbeitet; seit 1886 ist sie als brisantes Sprengmittel unter verschiedenen Namen in allen Staaten eingeführt.

316. Pikrinsäure- und Pikratsprengstoffe.

Die Verwendung der geschmolzenen Pikrinsäure allein oder im Gemenge mit anderen Stoffen wurde erstmalig von Turpin in D. R. P. 38 734 beschrieben. Dieser Mellinit wird erhalten, wenn man Pikrinsäure im Öl- oder Glycerinbad bei 130—135° schmilzt und die Schmelze in 100° warme Formen gießt, um ihr zu rasches Abkühlen zu verhüten. Das Produkt hat seit der Zeit im Kriegswesen und auch bei der Bereitung höchst brisanter Steinsprengstoffe eine bedeutende Rolle gespielt. (D. R. P. 38 734.)

Der Sprengstoff Schimose besteht aus nahezu reiner geschmolzener Pikrinsäure. Nähere Angaben über diese und andere japanische Sprengstoffe und Pulver macht A. W. Saposchnikoff in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1906, 69.

Die Nitro- bzw. Chlorcatactine bestehen nach D. R. P. 46 425 aus Pikrinsäure-Kohlenwasserstoffgemischen (Benzol und Naphthalin und ihren Abkömmlingen) im Gemenge mit der 1 $\frac{1}{2}$ —2 $\frac{1}{2}$ fachen Menge salpetersaurer Salze bzw. Chlorate.

Nach E. P. 18 519/1890 soll die Masse, die man durch Tränkung von Sägemehl mit einer Pikrinsäurelösung und folgende Trocknung erhält, einen wirksamen Sprengstoff darstellen.

Zum Sprengen harter Steinarten eignet sich nach F. P. 452 454 ein Gemenge von 45 Tl. Pikrinsäure und 40 Tl. Salpeter oder Nitronaphthalin, das man in Wasser bzw. Äther gelöst durch Holzmehl oder Stärke aufsaugen läßt, worauf die komprimierte Masse mit geschmolzenem Trinitrotoluol überzogen wird.

Zur Umwandlung der Pikrinsäure in dichte und leichter schmelzbare Form erhitzt man sie in Mischung mit 5—10% Trinitrotoluol kurze Zeit auf mehr als 82°, so daß letzteres schmilzt und beim Erkalten die Pikrinsäurekörner zusammenkittet. Um ein Abstäuben der so erhaltenen, z. B. in Patronen gegossenen Masse zu verhüten, überzieht man sie noch mit Paraffin oder einem ähnlichen Stoff. (D. R. P. 69 897.)

Zur Erhöhung der Sprengkraft von Pikrinsäure, aber auch Westphalit, Carbonit u. a. setzt man ihnen 10—20% Aluminiummetalle in Form der besonders wirksamen Metallwolle zu. (A. P. 812 195.)

Die Salze der Pikrinsäure unterscheiden sich von ihr selbst dadurch, daß sie direkt explodierbar sind. Sie bilden sich nicht nur bei der Berührung der Pikrinsäure mit Metallen, sondern auch aus der Säure und anorganischen Salzen die in zahlreichen Sprengstoffen vorhanden sind. Ebenso wie das Trinitrophenol verhält sich, was Salzbildung betrifft, auch das Trinitrokresol, auch dessen Schwermetallsalze, besonders das Bleisalz, dann die Alkali- und Bariumsalze, ferner die Calcium- und Silbersalze sind gegen Reibung äußerst empfindlich und neigen in der genannten Reihenfolge absteigend zur heftigen Verpuffung. Auf diese Tatsachen, die H. Kast versuchsmäßig geprüft hat, ist bei der Mischung der Sprengstoffe und bei ihrer Herstellung besondere Rücksicht zu nehmen. Besonders ist zu beachten, daß der wässrige Brei des Trinitrokresols, noch mehr jener der Pikrinsäure, mit Metallen in Pulver- oder Plattenform unter Salzbildung in dem Maße reagiert, als die freien Säuren und die Salze leicht wasserlöslich sind. (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1911, 7, 31 u. 67.)

Von den mit Pikrinsäure in Reaktion gebrachten Metallen wirkt Blei am meisten, Zinn am wenigsten ein, dazwischen liegen, beim Blei beginnend, Zink, Nickel, Kupfer, Eisen und das ebenso wie das Zinn kaum angreifbare Aluminium. Wegen der Explosivität der erhaltenen Metallverbindungen der Pikrinsäure erhalten diese von J. Saposchnikow ausgeführten Versuche praktische Bedeutung für das Füllen von Geschossen, die Armaturen aus verschiedenen Metallen tragen, mit Melinit und fester Pikrinsäure, da auch während der kurzen Eingießdauer des geschmolzenen Sprengstoffes schon Reaktionen mit den Metallen einzutreten vermögen. (Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1911, 18B.)

Zur Verhütung der Einwirkung von Pikrinsäure und ähnlichen Nitrosprengstoffen auf andere Körper bei Gegenwart von Feuchtigkeit setzt man ihnen eine geringe Menge (5%) von feinst gepulvertem Calciumcarbonat, möglichst gleichmäßig gemischt, zu und neutralisiert so jene in der Feuchtigkeit sich auflösenden Spuren der Pikrinsäure, die dadurch verhindert werden, saure Reaktion auf die Umgebung auszuüben. (D. R. P. 243 063.)

Um Eisen, z. B. Geschößwandungen, Preßformen oder eiserne Sprengkapseln, gegen Pikrinsäure unempfindlich zu machen, passiviert man die Teile mit Salpeter-, Chlor- oder Chromsäure und spült dann mit Wasser ab oder erzeugt an den Eisenteilen mittels galvanischen Kontaktes Sauerstoff, wodurch die Bildung von Pikraten verhindert wird. (D. R. P. 303 126.)

Die Herstellung von Sprengstoffen mittels der Doppelsalze, z. B. von 3 Äquivalenten Natriumpikrat und 1 Äquivalent Blei- oder Bariumpikrat wurde erstmalig in E. P. 14 140/1884 vorgeschlagen. Man setzte diesen Doppelpikraten noch 2—10% Kaliumpikrat, 20—5% Nitronaphthalin, 40—20% Kalisalpeter, etwas Zucker, Gummi arabicum, Lampenschwarz zu.

Siehe auch die von Brugère angegebenen Mischungen von 54 Tl. Ammoniumpikrat und 46 Tl. Salpeter in D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 43.

Der Sprengstoff „Bronolith“ besteht nach D. R. P. 32 891 aus einem eingedampften Gemenge von 30—15 Tl. pikrinsaurem Bariumnatrium, 30—8 Tl. pikrinsaurem Bleinatrium, 10—2 Tl. Kaliumpikrat, 5—20 Tl. Nitronaphthalin, 20—40 Tl. Kalisalpeter, 1,5—3 Tl. Zucker, 2—3 Tl. Gummi und 0,5—4 Tl. Kienruß.

Zur Erzeugung von Alkali-, Erdalkali-, Erd- und Schwermetall pikraten trägt man 10 Tl. gepulverte Pikrinsäure in 30 Tl. Ricinusöl ein, setzt die zur Bildung des Pikrates nötige Menge der Base in möglichst konzentrierter, wässriger oder auch in alkoholischer Lösung oder auch in feingepulvertem Zustand zu und erhält bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen im Wasserbad je nach der betreffenden Base das bezügliche Pikrat kristallisiert in theoretischer Ausbeute. Die Oxyde und Carbonate können auch aus den Oleaten, Stearaten oder Palmitaten der betreffenden Metalle erhalten werden, wobei die durch die Pikrinsäure freiwerdende Fettsäure sich im Öl löst. (D. R. P. 122 151.)

Rauchloses Geschützpulver wird nach D. R. P. 96 568 hergestellt aus 68 Tl. Ammoniumpikrat, 26 Tl. Kaliumbichromat und 7 Tl. Kalium- oder Natriumpermanganat oder Kaliumhyperwolframat unter Zusatz von Strontium- oder Bariumnitrat zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit. Am besten löst man Bichromat und Permanganat jedes für sich in kochendem Wasser, teigt mit der ersteren Lösung das Ammoniumpikrat an und fügt allmählich die Permanganatlösung zu. Der evtl. auch noch mit Strontiumnitrat gemischte Teig wird bei niedriger Temperatur getrocknet und gemahlen.

317. Tetra- und Pentanitro-Benzolderivate.

Von den aromatischen Nitroaminen gelangte das hochbrisante Tetranitromethylanilin $C_6H_5(NO_2)_3 \cdot N(CH_2 \cdot NO_2)$ (eigentlich Trinitrophenylmethylnitramin, gekürzt „Tetryl“) im Weltkrieg zu großer Bedeutung.

Das Tetryl wurde zum ersten Male von M. K. Mertens dargestellt, doch erkannte erst 6 Jahre später (1883) P. v. Romburgh seine Konstitution und seinen Explosivcharakter. (S. Thomas, Zeitschr. f. Schießwes. 15, 66.) Ab 1906 wurde es in Deutschland fabriziert. — Man vereinigt 100 kg reines Dimethylanilin unter Rühren und Kühlung auf 25° in emaillierten Apparaten mit 1000 kg bleifreier Schwefelsäure. Zunächst bildet sich Dimethylanilinschwefelsäure, die man langsam innerhalb 10 Stunden in 700 kg Salpetersäure (1,48) fließen läßt. Wirksame Kühlung mäßigt die Temperatur der stürmisch erfolgenden Reaktion



auf 38—42°. Das mit 90proz. Ausbeute gebildete Tetryl wird abgeschöpft, auf der Nutsche mit Wasser und zur Entfernung labiler Verunreinigungen mit Alkohol gewaschen. Aus Benzol umkristallisiert erhält man ein lockeres, blaßgelbes Mehl, das unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichtlöslich in Benzol und Aceton ist. Tetryl ist stark giftig, färbt die Haut rot, brennt mit leuchtender Flamme, soll zwischen 125 und 128° schmelzen, ist wenig schlagempfindlich und mit geeignetem Initialimpuls leicht detonierbar. In Mischung mit 30—40% Trinitrotoluol benützte man zu es Sprengfüllungen für Torpedos. Seine wichtigste Verwendung findet Tetryl, schwefelhart gepreßt, zu Detonatoren von unerreichter Wirkung. Es übertrifft die Pikrinsäure an Kraft, ist jedoch stoßempfindlicher.

Über die Fabrikation des Tetryls berichtet F. Langenscheidt in Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 7, 445 und F. M. Vasquez, ebd. 6, 301.

Über Herstellung und Wirkungsweise des Trinitrotoluols und Tetranitromethylanilins siehe ferner Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1911, 301. Vgl. B. Flürscheim Chem.-Ztg. 1912, 1185 und E. P. 3907/1910.

Geringere Bedeutung besitzen das hochbrisante, unbeständige, bei 147° schmelzende 2-, 3-, 4-, 6-Tetranitrophenylmethylnitramin und das stark explosive, gegen 132° schmelzende Pentanitrophenylmethylnitramin.

Das sprengtechnisch ausgezeichnete, 1910 von Flürscheim dargestellte Tetranitroanilin $C_6H(NO_2)_4 \cdot NH_2$ gewinnt man als Explosivstoff in der Weise, daß man Dinitrobenzol mit Na-disulfidlösung partiell reduziert und das erhaltene m-Nitroanilin mit Mischsäure bei 70—80° nitrirt. Es gleicht, was Stabilität und Empfindlichkeit gegen Knallquecksilber betrifft, dem Tetryl, ist jedoch unempfindlicher als dieses gegen Stoß, Schlag und Erhitzung, sehr lagerbeständig und wirkt auf Metalle nicht ein. Es übertrifft alle festen Nitrokörper an Explosivkraft und Dichte (1,867), eignet sich zur Herstellung von Detonatoren, zusammen mit Trinitrotoluol

zum Füllen von Granaten, allein für Minen und Torpedos, und kann andern Pulvern und Ammonsalpetersprengstoffen beigemischt werden. Es schmilzt bei 217—220°, verbrennt rasch; bei längerem Lagern tritt unter Bildung saurer nitroser Gase Zersetzung ein. (B. Flürschheim, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 8, 185.) — Vgl. F. Langenscheidt, ebd. 7, 445.

Über die Verwendung des evtl. in der Aminogruppe substituierten, durch gewöhnliche Sprengkapsel detonierbaren Tetranitroanilins allein oder zusammen mit Kohlenstoffträgern, in Gemengen mit anderen Sprengstoffen (auch gelatiniert) siehe D. R. P. 241 697. Vgl. D. R. P. 242 079; E. P. 8224 und 8907 von 1910.

Als Hauptbestandteil der Geschoß-, Sprengkapsel-, Zündhütchenzündsätze des D. R. P. 356 398 tritt 1, 2-Dinitroso-3, 5-dinitrobenzol oder sein 4, 5-Isomeres allein oder in Mischung mit anderen Zündsatzbestandteilen auf.

Die beiden isomeren Tetranitroanisole $C_6H(NO_2)_4 \cdot OCH_3$ gehören zu den stärksten aller Sprengkörper; sie finden zur Füllung von Detonatoren und Sprengkapseln Verwendung. Tetranitro- und Pentanitrophenol sind gelbe, bei 140° und 190° schmelzende Körper.

Auch der durch Weaternitrierung von Tri- u. Tetranitrophenyläther (aus Trinitrochlorbenzol und Phenol- bzw. Nitrophenolalkali) bei Wasserbadtemperatur erhaltbare Pentanitrophenyläther vom Schmelzpunkt 210° soll sich als Sprengstoff eignen. (D. R. P. 81 970.)

318. Di- bis hexanitrierte Diphenyl-(amin-)derivate.

Von nitrierten Diphenylsprengkörpern ist das Hexanitrodiphenylamin $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot NH \cdot (NO_2)_2C_6H_5$ (Hexyl) besonders wichtig. Im großen stellt man durch Kondensation von 1-, 2-, 4-Chlordinitrobenzol mit 1 Mol. Anilin in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Alkohol, zunächst das in kleinen roten Nadeln kristallisierende Dinitrodiphenylamin, her. Dieses nitriert man mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure bei Siedetemperatur in emaillierten Apparaten weiter. Beim Erkalten scheidet sich das Tetranitroprodukt als schmutziggelbes Pulver aus, wird zentrifugiert und direkt mit konzentrierter Salpetersäure zum Hexyl nitriert, das man nach mehrmaligem Waschen bei 50—60° trocknet.

Hexyl ist ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 238°, nur aus Eisessig und konzentrierter Salpetersäure krystallisierbar. Es erzeugt brennende Hautwunden und ist sehr giftig. Es wurde mit 30—40% Trinitrotoluol gemengt, im Kriege als hochbrisantes Geschoß- und Torpedofüllmittel verwendet.

Eine Übersicht über die Herstellungsverfahren des Hexanitrodiphenylamins bringt A. Stettbacher in Zeitschr. f. Schieß.-Wes. 1919, 89.

Siehe auch die Angaben aus der Fabrikationspraxis des Hexanitrodiphenylamins von T. Carter, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 8, 205 u. 251.

Zur Herstellung des als wertvolles Sprengmittel dienenden Hexanitrodiphenylamins nitriert man unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin zuerst mit der vierfachen Menge 32grädiger Salpetersäure zum Tetranitroprodukt, zieht die Flüssigkeit ab und nitriert mit derselben Menge 46grädiger Säure bei Kochhitze weiter. Man kann auch in einer Operation, wenn auch nicht mit so guten Ausbeuten, zum Ziel gelangen. Wesentlich ist die Ausführung der Nitrierung der Abwesenheit von Schwefelsäure, wodurch ein sehr stabiles Produkt erhalten wird. (D. R. P. 86 295.)

Vgl. E. P. 8156/1906 und A. P. 984 020: Gewinnung eines Sprengstoffes, der stickstoffreicher ist als Pikrinsäure, aus dem lange Zeit als Farbstoff verwendeten „Aurantiagelb“. Man preßt zu diesem Zweck 80 Tl. Aurantiagelb (Hexanitrodiphenylamin-Na-salz) und 20 Tl. Trinitrotoluol hydraulisch bis zum spez. Gewicht 1,6—1,7.

Zur Herstellung von Sprengkörpern schmilzt man Trinitrotoluol, trägt in die Schmelze Hexanitrodiphenylamin ein und formt aus der Masse Sprengkörper. Gegenüber der einfachen Mischung der Bestandteile erhält man so ein dichteres, homogenes, haltbares Produkt, daß sich auch bei höherer Temperatur nicht entmischt und gegen Stoß und Schlag unempfindlich geworden ist. (D. R. P. 315 806.)

Weitere sprengtechnisch wichtige Hexanitrokörper sind: Hexanitrodiphenyl, ein verdoppeltes Trinitrobenzol; es bildet hellgelbe stabile, schlag- und stoßunempfindliche Krystalle vom Schmelzpunkt 230°; seine Sprengkraft übertrifft die des Hexyls noch um 16%. Ferner das weiße, wasserunlösliche Hexanitrodiphenyloxyd, das lagerbeständig ist und bei 277° schmilzt; das goldgelbe, schwer alkohol- und ätherlösliche bei 226° schmelzende Hexanitrodiphenylsulfid (Pikrylsulfid) und das gelblichweiße, wasserunlösliche, bei 307° schmelzende Hexanitrodiphenylsulfon.

Über die Verwendung von Hexanitrooxanilid zur Herstellung von Schießpulvern und Ammoniaksalpetersicherheitsprengstoffen siehe F. P. 391 106.

Zur Herstellung des 2-, 4-, 6-, 3'-, 4'-, 6'-Hexanitrodiphenyloxydes, das wenig schlagempfindlich, lagerbeständig, der Pikrinsäure an Sprengkraft erheblich überlegen ist und sich daher hervorragend als Sprengstoff eignet, kondensiert man m-Nitrophenol mit Pikrylchlorid und nitriert den in 94% Ausbeute erhaltenen Tetranitroäther in konzentriert schwefelsaurer Lösung bei 100° mit einem Gemenge starker Salpetersäure und 10proz. Oleum. Nach etwa 2 Stunden trennt man den erkalteten Niederschlag von der Säure ab. (D. R. P. 281 053.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen verwendet man allein oder in Verbindung mit anderen Komponenten Hexanitrodiphenol, das gegenüber dem Hexanitrodiphenylamin und gegen-

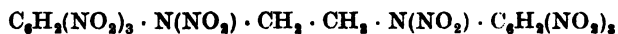
über der Pikrinsäure wesentlich größere Sprengkraft besitzt, was sich in der etwa 10% größeren Ausbauchung des Bleiblocks äußert. Es ist überdies ungiftig, völlig neutral, reagiert nicht mit Metallen und ist darum vollkommen stabil und lagerbeständig. Es eignet sich auch zusammen mit Knallquecksilber oder Bleiacid zur Füllung von Zündhütchen. (D. R. P. 286 786.)

Die Herstellung von 2-, 4-, 6-, 2'-, 4'-, 6'-Hexanitrodiphenylsulfid aus 2 Mol. 1-Chlor-2-, 4-, 6-trinitrobenzol und 1 Mol. eines Thiosulfates bei Gegenwart säurebindender Mittel in der Wärme in geeigneten Lösungsmitteln ist in D. R. P. 275 087 beschrieben. Vgl. D. R. P. 94 077.

Das Hexanitrodiphenylsulfid baucht in der Menge von 50 g eine Bleikugel von 40 mm Durchmesser um 16,3 cm aus, während die Zahlen derselben Mengen von Pikrinsäure, Trinitrotoluol und Schießwolle mit 20% Wasser, 15,3 bzw. 14,8, bzw. 14 cm betragen. Der Sprengstoff ist chemisch sehr beständig, ungiftig, leicht preßbar und liefert bei der Detonation große Mengen freier, schwefeliger Säure, die den Aufenthalt in geschlossenen Räumen unmöglich macht. (D. R. P. 286 543.) Der Sprengstoff eignet sich zur Füllung von Geschossen, Minen und Torpedos, und zwar allein oder unter Zusatz anderer Nitrokohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffverbindungen oder Sauerstoffträger.

Ähnlichen Zwecken dient das Hexanitrosulfobenzid. Man erhält die Substanz durch Oxydation einer Suspension von Hexanitrophenylsulfid in Salpetersäure mit Oxydationsmitteln. (D. R. P. 269 826.)

Über die Herstellung des als Sprengstoff von hoher Empfindlichkeit verwertbaren Octonitroäthylen-diphenyldiamins der Konstitution



siehe D. R. P. 300 082.

319. Andere organische Nitrosprengstoffe. Sprengel-Explosivkörper.

Die Herstellung von Tetranitromethan ist in D. R. P. 184 229 beschrieben. Das gelbe Öl, das durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung weiter gereinigt wird, gibt mit 33% Schießbaumwolle und 33% Trinitrotoluol einen Sprengstoff, der der Sprenggelatine an Explosivkraft überlegen ist. (D. R. P. 184 229.)

Hexanitroäthan, $C_2(NO_2)_6$, vom Schmelzpunkt 142° , das für sich allein nur durch Vermittlung einer Sprengkapsel zur Explosion gebracht werden kann, dient im Gemenge mit verbrennlichen Substanzen, die auch selbst explosiv sein können, besonders im Gemenge mit Nitrocellulose- oder Nitroglycerinpulvern, deren ballistische Leistungsfähigkeit es wesentlich steigert, als kräftiges Treib-, Spreng- oder Zündmittel. So erhält man z. B. ein kräftiges Geschützpulver aus 68 Tl. Nitrocellulose, 16 Tl. Hexanitroäthan, 9 Tl. Trinitrotoluol und 7 Tl. Diäthylidiphenylharnstoff; eine Granatfüllung aus 65 Tl. Trinitrotoluol und 45 Tl. Hexanitroäthan; eine die Sprenggelatine übertreffende Mischung aus 36 Tl. Trinitrotoluol und 64 Tl. Hexanitroäthan. Da sich das Hexanitroäthan jedoch schon bei 50° zu zersetzen beginnt, dürfte es kaum technische Verwendung finden. (D. R. P. 277 594.) Vgl. W. Will, Knöfler und Betz, Ber. 47, 961 u. [306].

Man gewinnt das Hexanitroäthan durch Nitrierung von Tetranitroäthan in konzentrierten Säuren. Dadurch, daß das neue Sprengmittel keinen Wasserstoff besitzt, ist es weniger zersetzlich als die wegen ihrer Empfindlichkeit in der Sprengstoffindustrie nicht verwendbaren wasserstoffhaltigen Nitrofettkörper. (D. R. P. 281 906.)

Über Herstellung des Dinitrodialkyloxamides und seine Verwendung als Zusatzmittel zu Granatfüllmassen aus Nitroglycerin und Nitrocellulosepulvern siehe D. R. P. 203 190.

Zur Herstellung eines gegen Schlag relativ unempfindlichen Geschößtreibmittels vermischt man den durch Nitrierung von Hexamethylentetramin erhaltenen Nitrokörper $C_6H_8N_4O_6$ mit Nitrocellulose evtl. unter Zuhilfenahme von leicht flüchtigen Lösungsmitteln oder nicht flüchtigen Gelatinierungsmitteln. Jener Nitrokörper löst sich beim Erwärmen in Trinitrotoluol oder ähnlichen Körpern, und diese Lösungen gelatinieren mit Nitrocellulose. (D. R. P. 298 589.)

Dieses Nitrohexamethylentetramin, auch erhaltbar nach D. R. P. 104 280, ist ferner für sich allein oder in Mischung mit anderen Sprengstoffkomponenten zur Herstellung stabiler und schlagempfindlicher Explosivstoffe verwendbar. (D. R. P. 299 028.)

Die Sprengstoffe des D. R. P. 310 789 bestehen aus den Nitrierungsprodukten von Äthylen oder anderen ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Sprengstoffe werden mit Aufsaugungskörpern oder Gelatinierungsmitteln vermischt.

Gemenge von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen mit Salpetersäure wurden erstmalig von H. Sprengel in Dingl. Journ. 212, 323 als Sprengmittel empfohlen, z. B. ein Gemenge von Nitrobenzol oder 2 Tl. Dinitrobenzol und 3 Tl. Salpetersäure.

Der ehemals im Handel befindliche Sprengstoff Panklastit bestand aus einem Gemenge von gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff und der durch Glühen von Bleinitrat erhaltenen Untersalpetersäure. Die Flüssigkeit wurde von Infusorienerde oder Calciumcarbonat aufgesaugt, als Füllstoff für Granaten oder Geschosse verwendet, die durch Raketen geworfen wurden. (D. R. P. 19 576.)

Nach **D. R. P. 28 539** bringt man zur Herstellung einer Sprengpatrone eine mit stärkster Salpetersäure gefüllte Glasröhre in die mit Pikrinsäure gefüllte Patrone und bewirkt die Explosion durch Zertrümmerung der Glasröhre: Vgl. **E. P. 2242/1880**.

Über die Herstellung saurer plastischer Sprengstoffe, beispielsweise aus 3,33 kg Mono- oder Polynitrobenzol (-toluol usw.), 6,67 kg Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,53 und 4 kg feiner Holz- wolle, siehe **D. R. P. 44 041**. Vgl. **E. P. 10 655** und **10 667/1887**.

„Hellhoffit“ war ein zu Sprengungen in Kohlengruben früher viel verwendeter Sprengstoff, der aus einer Auflösung von Nitroverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe in konzentrierter Salpetersäure besteht und eine rubinrote Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,4 darstellt. Nach **R. Schnelder** und **A. Wiesner**, **Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw.** 1887, 52 u. 243 soll der Sprengstoff überraschend wirksam sein, doch ist die Handhabung der flüssigen Mischung, die in Bleipatronen eingefüllt wird, recht schwierig.

Zur Herstellung der sog. Emmenssäure erwärmt man höchst konzentrierte, rauchende Salpetersäure mit überschüssiger Pikrinsäure bis zur Beendigung der Entwicklung rotbrauner Dämpfe gelinde und erhält so Krystalle, die ebenso wie die Rückstände der Mutterlauge zur Herstellung von Sprengmitteln mit Nitraten oder Chloraten oder auch mit Nitroglycerin, für Feuerwerkszwecke mit flammenfärbenden Stoffen gemischt bzw. verschmolzen werden können. (**D. R. P. 49 904**.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen verrührt man 12 Tl. rohe, schwarze Carbolsäure mit 10 Tl. Schwefelpulver zu einem Brei und trägt diesen allmählich in ein Gemisch von 40 Tl. Kalisalpeterpulver und 18 Tl. 40grädiger Salpetersäure ein. Nach Beendigung der Reaktion neutralisiert man mit 3 Tl. calcinierter Soda, mischt 7 Tl. entharztes und entsäuertes Holzmehl und 10 Tl. Braunstein zu, patroniert die Masse und trocknet bei höchstens 35° an der Luft. (**D. R. P. 97 581**.)

Nach **F. P. 476 930** kombiniert man zur Herstellung von Sprengstoffen Betain mit sauerstoffreichen Säuren.

Ein anderer derartiger Sprengstoff vom sog. Sprengeltypus aus brennbaren Stoffen und Sauerstoffträgern, deren Mischung erst am Verwendungsorte vorgenommen werden kann, enthält als Sauerstoffträger Tetranitromethan $C(NO_2)_4$, 1861 von **Schischkow** erstmalig dargestellt, das gegenüber dem in ihm enthaltenen brennbaren Stoff einen großen Sauerstoffüberschuß enthält. Man verarbeitet den Zusatzstoff im Gemenge mit Erdöl (1 : 7), Ruß (1 : 2,5), Zucker (1 : 2), Benzol (1 : 6,3) oder Eisessig (1 : 2,2). (**Belg. P. 203 879**.)

320. Hochnitrierte Öl-, Erdöl-, Casein-, Leim-, Harzprodukte.

Nach **D. R. P. 12 122** soll man durch direkte Nitrierung roher Teeröle Sprengstoffe erhalten können, wenn man die Nitrierungsprodukte mit Sauerstoffträgern versetzt.

Auch in **D. R. P. 17 822** wird empfohlen, die direkten Nitrierungsprodukte von Kohlen, Torf, Pech oder Paraffin als Gemengebestandteile von Sprengstoffen zu verwenden.

„Emilit“ ist ein durch Nitrieren der in Alkalien löslichen, vom Phenol befreiten, bei 185 bis 250° siedenden Steinkohlenteerölbestandteile erhaltener Sprengstoff. (Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn.** 1888, 494.)

Ein rauchlos verbrennender Sprengstoff wird in der Weise erhalten, daß man 100 Tl. eines über 260° siedenden Grenzkohlenwasserstoffgemenges der Teer- oder Erdöldestillationsindustrie vom mindest spez. Gewicht 0,86—0,91 mit der doppelten Menge Salpetersäure (1,4) im Wasserbade bis zur Beendigung der Entwicklung roter Dämpfe erwärmt, die Masse in die 20fache Menge Wasser gießt, durch Auskochen von der überschüssigen Säure befreit und das schon bei 42—50° sich verflüchtigende Produkt mit Ammonitrat und dann weiter zur Herabsetzung der Hygroskopizität des Salzes mit 5% Naphthalin vermischt. (**D. R. P. 58 682**.)

Zur Herstellung von Erdöl-Nitroprodukten, die nicht nur zu Schmierzwecken, sondern auch als Lack-, Kautschuk- und Guttaperchabeimischungen, zusammen mit Nitrocellulose zur Herstellung celluloidartiger Massen und mit Ammoniumnitrat oder dgl. zur Herstellung von Sprengstoffen dienen können, im übrigen nahezu geruchlos sind und mit starker Alkalilauge wasserlösliche Alkalisalze brauner bis schwarzer Farbstoffe bilden, nitriert man evtl. mit etwas Schwefelsäure vorgereinigte Erdöldestillate vom spez. Gewicht 0,870 und mehr bei 80° mit einem Gemisch von Oleum und Salpetersäure. Die Vorreinigung verhindert die zu heftige Einwirkung der Nitriersäure, die zur Zersetzung und Entzündung führen könnte. (**D. R. P. 154 054**.)

Zur Herstellung von Gemischen aromatischer Nitroverbindungen aus Solventnaphtha nitriert man diese in gereinigtem Zustande bei höchstens 30° mit 60—70% Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,49—1,52 und 130—140% Schwefelsäure von 1,84—1,86 spez. Gewicht, erwärmt dann auf höchstens 80°, hebert die Säure von dem vornitrierten Produkt ab, nitriert abermals unter Zugabe von 20% Schwefelsäure und einem neuen Nitriergemisch und erhält so vorwiegend die Di- und Trinitrokörper. Nach dem Zusatzpatent nitriert man einzelne Fraktionen der Solventnaphtha, um vorwiegend feste oder flüssige Nitroprodukte zu erhalten. Man trennt diese Summennitrierung nach dem Waschen durch Pressen und befreit die festen Nitrokörper durch Auskochen mit Alkohol vollständig vom Öl. (**D. R. P. 212 906** und **214 887**.)

Zur Herstellung von Nitroverbindungen, die als Sprengöle geeignet sind, nitriert man die bei der pyrogenen Zersetzung organischer Stoffe mit Ausnahme des Alkoholes entstehenden Gase mittels Salpeterschwefelsäure ohne die gasförmigen Olefine zu entfernen. (**D. R. P. 369 368**.)

Zur Herstellung von Nitrocasin für Sprengstoffzwecke nitriert man das mit Essigsäure ausgefällte Milchcasein im Salpeter-Schwefelsäuregemisch, wäscht das Produkt nach 30 Minuten während der Nitrierung mit Ammoniumcarbonatlösung und setzt es getrocknet in der Menge von 30% einem Gemisch von 55% Ammoniumnitrat oder -oxalat, 10% Erdöl, 10% Naphthalin zu. Dieses und auch andere Gemenge, die daneben noch Chlorat und nur 3% des Nitrocasin enthalten, sind nur durch Zündhütchen zur Detonation zu bringen. (D. R. P. 39 388.)

Ein Jagd- und Scheibepulver erhält man nach D. R. P. 38 363 durch Nitrierung von 1 Tl. gepulvertem Harz mit 1,5 Tl. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,42—1,46 und Vermengen dieses Nitroharzes mit 5 Tl. Pyroxolin und 6 Tl. Salpeter; schließlich körnt man das Pulver unter Zusatz von Bindemitteln.

Zur Herstellung von Sprengstoffen werden nach den Schwed. P. 30 530 und 30 531 Harz oder seine Nitrierungsprodukte längere Zeit mit nitrierten oder diazotierten organischen Verbindungen behandelt. Nachträglich werden diese Produkte nitriert.

Nitrierter Leim wurde erstmalig von Lelarge und Amlaux durch Nitrieren von mittels Salpetersäure hergestelltem, flüssigem Leim als Sprengstoff hergestellt. Er war unter dem Namen Nitrocolle bekannt. (Jahr.-Ber. 1885, 284.)

321. Nitrosprengstoffgemenge: Schießwolle mit nitrierten Benzolderivaten.

Über Herstellung eines Sprengstoffes aus einer Schießbaumwoll-Nitrobenzolgelatine mit einem Zusatz von Kaliumchlorat, Salpeter und 3% der ganzen Masse Schwefelantimon siehe D. R. P. 31 786.

Ähnlich wie in [298] beschrieben, kann man durch Ersatz des Nitroglycerins gegen Nitrokörper zu wertvollen Sprengstoffen gelangen. Man vereinigt z. B. die wässrige Nitrocellulosesuspension mit gleichen Teilen Pikrinsäure und Dinitrobenz l in unter 100° geschmolzenem Zustande, wobei jedoch das zum Anrühren der Nitrocellulose dienende, ebenfalls warme Wasser vorher mit Pikrinsäure gesättigt werden muß, da sich die zugeführte Pikrinsäure sonst zum Teil lösen würde. Man kann dieses Mischverfahren auch dazu benutzen, um andere Stoffe in Explosivstoffe überzuführen, also z. B. Anilin, Nitroglycerin, und die als Stabilisatoren dienenden Salze Natrium- oder Ammoniumcarbonat zu vereinigen. (D. R. P. 53 296.)

Um bei der Gelatinierung der Schießbaumwolle (1 Tl.) mit Temperaturen von 40° auszukommen, verreibt man die Kollodiumwolle mit einem bei 35° flüssig werdenden Gemenge von Nitronaphthalin (0,5 Tl.) vom Schmelzpunkt 61° und m-Dinitrobenzol (7,5 Tl.) vom Schmelzpunkt 90° zu einer sirupdicken Flüssigkeit, die dann zur Herstellung von Sprengstoffen benutzt wird. Die Nitrokörper können auch durch Gemische anderer nitrierter aromatischer Stoffe ersetzt werden. (D. R. P. 93 228.)

Schieß- und Sprengpulver, die sich durch große Stabilität auszeichnen, werden nach D. R. P. 99 875 durch gemeinschaftliches Auflösen und Ausfällen von Nitrokohlenwasserstoffen und Nitrokohlenhydraten erhalten. Man löst z. B. 75 Tl. Nitrocellulose und 25 Tl. Dinitrobenzol in Essigäther, fällt die Lösung mit Wasser, filtriert, trocknet und preßt in erwärmtem Zustande. Rührt man ein Gemenge von Nitrocellulose und Nitrokörpern, z. B. Trinitrotoluol mit gewöhnlichem Brennspritus, der sonst Schießwolle nicht löst, in der lauwarmen Mischmaschine, so löst sich die Mischung bald gelatineartig, und man erhält nach Abdunstung des Alkohols oder nach dem Abkühlen weiße Flocken des stabilen, direkt als Sprengmittel verwendbaren Pulvers. Statt der Nitrocellulose lassen sich mit demselben Erfolg auch Nitrostärke oder Nitromannit verwenden. Auch kann man das erhaltene ausgefällte Gemenge in seiner Wirksamkeit verändern, wenn man dem getrockneten Niederschlag so viel trockenes Ammoniumnitratpulver zusetzt, daß eine vollständige Verbrennung des Gemenges herbeigeführt wird.

Nach D. R. P. 141 314 verwendet man zur Herstellung von stabilen Schießpulvern die unlösliche sog. Hexanitrocellulose im Gemenge mit Nitroglycerin oder Trinitrobenzol oder einem nitrierten Zucker. Die Bestandteile werden in Benzollösung vereinigt, und man erhält so aus 45 Tl. Nitroglycerin und 45 Tl. Hexanitrocellulose ein sehr geeignetes Pulver für militärische und Jagdzwecke. Ein Zusatz von Vaseline ist geeignet, die Brisanz der Pulver beliebig zu regeln, sie ferner wasserdichter zu machen und ihnen eine fettige Konsistenz zu verleihen. Man mischt z. B. 80% Nitrocellulose, 12% Trinitrobenzol, 3% Nitromannit und 5% Vaselineöl. Weitere Vorschriften siehe im Original.

Zur Erzeugung eines gepreßten Sprengstoffes mischt man unter Wasser Schießbaumwolle und Trinitrotoluol, preßt die Masse in Formen und verpackt sie in beliebiges Material. Die Sprengstoffe sind lufttrocken und feucht detonierbar. (D. R. P. 325 612.)

Nach A. P. 951 445 werden zur Herstellung eines Sprengstoffes Schießbaumwolle und Trinitroanisol in der Wärme zu einem gelatineartigen Produkte vermischt.

Die „Lundholmschen Sprengstoffe“ bestehen nach E. P. 6448/1892 aus nitrierten organischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen (Nitrobenzol, -phenol, -naphthalin), ferner aus nitrierten Celluloseabkömmlingen und einem Lösungsmittel, z. B. Campher, Acetin u. dgl. Vgl. E. P. 12 744/1892.

Ein hochbrisanter Sprengstoff wird nach A. P. 1 373 844 aus hochnitrierter Cellulose und einem flüssigen Nitrokohlenwasserstoff erzeugt. Die Nitrocellulose wird feucht angewandt.

Zur Erhöhung der Explosionskraft und -geschwindigkeit, z. B. von Nitrocellulosesprengstoffen, führt man diese zwischen Druckwalzen durch und bedruckt sie in vorschreitender Bahn mit teigigen, brisanten Sprengstoffen von Art der Pikrinsäure oder der Chlorate. (D. R. P. 174 930.)

Ein die Patronenhülsen, Geschosse und Geschützbestandteile nicht angreifendes, rauchschwaches Pulver wird in der Weise hergestellt, daß man ein Gemenge von Nitrocellulose und einer heißen alkoholischen Lösung von Trinitrotoluol und Pikrinsäure und Trinitrokresol, z. B. im Verhältnis 86,4 : 6,8 : 6,8 in vorliegendem Falle unter weiterem Zusatz von 10 Tl. Bariumnitrat eintrocknet. (D. R. P. 180 724.)

Man erhält ferner rauchschwache z. B. Manöverpulver in der Weise, daß man 100 Tl. trockene Schießwolle mit 13% Stickstoffgehalt und 25% Löslichkeit in Ätheralkohol mit 40 Tl. Alkohol anfeuchtet und mit 100 Tl. Äther verknetet, worauf man in der Maschine 150 Tl. Trinitrotoluolpulver einarbeitet. Die kühl und möglichst trocken zu haltende, jedoch zur Vermeidung der Staubtrockne mit Alkohol übersprühte Masse, wird nach ihrer Formung und Trocknung zur Entfernung des überschüssigen Trinitrotoluols mit Alkohol von 65—75° systematisch ausgelaut, worauf man das Pulver in kochendem Wasser wässert und in bekannter Weise trocknet. (D. R. P. 260 604.)

Physikalisch und chemisch beständige rauchschwache Schießpulver erhält man nach D. R. P. 298 567 aus 72% Nitrocellulose, 5% Dinitrotoluol und mindestens 21%, am besten 23%, Trinitrotoluol, die beide im eutektischen Verhältnis stehen, mit Zusatz eines flüchtigen Lösemittels. Nach dem Zusatzpatent wird ein ähnliches Gemenge von Di- und Trinitrokörpern, z. B. von 18—40% Trinitrotoluol und 2—8% Dinitrotoluol, zusammen mit 5—30% Nitroglycerin oder Nitrozucker und 40—70% Nitrocellulose verarbeitet. (D. R. P. 298 859.) Vgl. D. R. P. 295 181.

Durch Mischung von Di- und Trinitrotoluol mit Nitroglycerinen oder Nitrokohlenhydraten im eutektischen Verhältnis erhält man auch ohne Anwendung flüssiger Lösungsmittel rauchschwache Pulver. (Norw. P. 83 112.)

322. Schießwolle mit Nitronaphthalinen, Nitraten, Wachs u. a.

Zur Herstellung rauchschwachen Schießpulvers gelatiniert man nach D. R. P. 125 098 ein Gemenge von Nitrocellulose und Dinitronaphthalin (z. B. 85 bzw. 15%) mit Aceton, Ätheralkohol oder Essigäther nach evtl. Zusatz von Nitroglycerin. Dieses Schießpulver zeichnet sich vor dem Nitroglycerinpulver durch geringere Verbrennungswärme bei sonst gleicher ballistischer Leistungsfähigkeit aus. Auch Gemenge z. B. von 45 (50) Nitrocellulose, 25 (15) Dinitronaphthalin und 30 (35) Nitroglycerin brachten gute Resultate. Siehe auch D. R. P. 125 100.

Ein schwer gefrierender, sog. Extradynamit wird nach E. P. 26 334/1910 hergestellt aus einer Gelatine von Nitrocellulose und flüssigem Di- oder Trinitrotoluol, der man die nötigen sauerstoffabgebenden Verbindungen (Nitrate, Perchlorate, Chromate) zusetzt.

Zur Herstellung von plastischen Ammoniaksalpetersprengstoffen verknetet man die durch Lösen von Nitrosemicellulose in Nitrotoluol oder Nitroxyl hergestellte vaselineartige Paste mit bis zu 22% Ammoniaksalpeter allein oder seinen Gemischen mit anderen Sprengstoffkomponenten zu einer festen plastischen Masse. (E. P. 3937/1909.)

Nach E. P. 8951/1885 mischt man zur Herstellung eines Sprengstoffes Dinitrocellulose allein oder im Gemenge mit Nitraten oder Kohle mit einer Lösung von Campher in Benzin, trocknet, körnt und sublimiert den Campher ab.

Vgl. auch die Herstellung eines Sprengstoffes aus einem Gemenge von Schießbaumwolle mit Natronsalpeter nach E. P. 4230/1880. Tonit besteht aus 52 Tl. Schießbaumwolle und 48 Tl. Bariumnitrat.

Ein rauchloses Jagdpulver stellte A. Jaksch in der Weise her, daß er gereinigte Cellulose wie üblich nitrirte, das ausgewaschene Produkt 15 Minuten mit einer konzentrierten Lösung von Barytnitrat kochte und das abgepreßte Produkt bei 40° trocknete. (Chem.-Ztg. 1890, 303.)

Ein rauchloses Schießpulver erhält man ferner durch Mischen von salpetersaurem Harnstoff mit Nitrocellulose oder Dynamit. (D. R. P. 3867.)

Nach D. R. P. 163 350 bewirkt der Zusatz von Guanidin zu Sprengstoffen in nitroglycerin- oder nitrocellulosehaltigen Mischungen abschwächende Wirkung, vor allem erzeugt es jedoch, besonders in der Form von Guanidinpikrat zugesetzt, Ströme von Stickstoff, wodurch der Gasdruck wesentlich erhöht wird. Als Pulver für Schieß- und Sprengzwecke eignet sich z. B. eine Mischung von 25 Tl. Guanidinpikrat und 75 Tl. Schießbaumwollpulver. Häufig setzt man auch 1—2% Guanidinnitrat zu. — Vgl. [265].

Rauchschwache Pulver von hoher Beständigkeit und niedriger Verbrennungstemperatur erhält man nach D. R. P. 300 635 durch Zusatz von Methylphenylcyanamid oder Diphenylcyanamid zu Nitrocellulosepulvern oder Gelatinedynamiten.

S. auch D. R. P. 54 435: Herstellung eines rauchschwachen Schießpulvers aus 100 Tl. Schießbaumwolle und 20 Tl. Karnaubawachs. — Vgl. [264].

323. Nitrostärkesprengstoffgemenge.

Die Herstellung von Nitrostärke siehe [289] durch Lösen von bei 100° getrockneter Kartoffelstärke in der 10fachen Menge 20—25° warmer Salpetersäure (1,501), wodurch zunächst eine Salpetersäurestärkelösung entsteht, die man dann in Nitroglycerinabfallsäure nitrirt, ist

mit dem zugehörigen Apparat in **D. R. P. 57 711** beschrieben. Die so dargestellten Präparate lösen sich leicht in Nitroglycerin schon in der Kälte zu schließlich waschbaren Massen und werden auch zusammen mit Nitrocellulose verarbeitet.

Nach **E. P. 1471/1886** wird ein für Feuerwaffen verwendbares Schießpulver erhalten durch Vermischen einer Gelatine von 25 Tl. Schießbaumwolle und 20 Tl. Campher mit 100 Tl. Nitroglycerin, 106 Tl. nitrierter Stärke und 200 Tl. Nitrodextrin (beide mit einem Gehalt von etwa 12% Stickstoff). Man verknetet die Masse bei 60°, nachdem man ihr evtl. noch Nitrate, Chlorate oder auch Pikrate zugesetzt hat, um die Verbrennung zu regulieren und zerschneidet den in dünne Platten ausgewalzten Sprengstoff in entsprechend kleinere Teile.

Ein rauchloses Schießpulver besteht nach **D. R. P. 51 755** aus einem Gemenge von Nitrostärke, einem Salpeter, einem Pikrat, einem Chlorat, Nitronaphthalin oder Kohle, unter Zusatz einer Lösung von Nitrobenzol in Benzol zur Erreichung der Plastizität der Masse.

Gekörntes rauchloses Schießpulver erhält man nach **D. R. P. 54 434** durch Mahlen und Pressen eines Gemenges von 8—10% Nitrobenzol und 90—95% Nitrostärke. Das ähnlich wie Schwarzpulver 6—12 Stunden gemahlene Produkt wird unter hohem Druck zu Kuchen gepreßt und sodann gekörnt.

Auch durch Nitrierung von Malzkörnern, Maischeabfällen, Schilf, Moos, Johannisbrot, Ölpreßrückständen usw. mit Salpeter-Schwefelsäure erhält man nach dem Waschen und Behandeln mit Schwefelalkalien unter Druck Körper, die mit einem Eigengehalt von etwa 13,5% Stickstoff zu Sprengstoffen bzw. gefahrlos zu handhabendem rauchschwachem Schießpulver verarbeitet werden können. Man behandelt sie zu dem Zweck während etwa 12 Stunden unter 4—5 Atm. Flüssigkeitsdruck mit 5—20proz. Lösungen von Salpeter, wäscht die Masse dann, trocknet sie bei 80°, verknetet mit einer 20proz. Lösung von Dinitrocellulose und preßt die Masse in Formen. (**D. R. P. 56 786.**) Nach dem Zusatzpatent mischt man das aus den Kohlenhydraten erhaltene Produkt entweder direkt oder durch Vermittlung eines Lösungsmittels (Alkohol, Essigäther, Nitrobenzol, Äther oder auch Anilin oder Paraffin) mit Nitromelasse, Nitrozucker bzw. Nitroglycerin. (**D. R. P. 62 159.**)

Zur Herstellung eines brisanten Sprengstoffes, der gegen Feuchtigkeit unempfindlich ist, imprägniert man Natronsalpeter mit der gleichen Menge Nitrobenzol und setzt dann, bezogen auf den Salpeter, die 6fache Menge Nitrostärke zu oder vermischt 25 Tl. mit 5 Tl. Nitrobenzol behandelten Natronsalpeters mit 70 Tl. Nitrocellulose. (**A. P. 861 177.**)

Zur Herstellung eines rauchschwachen Schießpulvers nitriert man ein trockenes oder getrocknetes Gemenge von 2 kg Nitrocellulose und 1 kg Stärke bei niedriger Temperatur mit 10 kg Salpetersäure. Nach Zusatz von Schwefelsäure oder viel Wasser verliert das zunächst plastische, durchscheinende Produkt seine Knetbarkeit, erstarrt, wird zerkleinert, entsäuert und nach Vermischung mit Sauerstoffsalzen gekörnt. (**D. R. P. 130 523.**)

324. Vorwiegend Nitroglycerin enthaltende Sprengstoffgemenge.

Ursprünglich mischte Nobel das Nitroglycerin als solches oder in Form von Nitrocellulosegelatine ohne Beigabe anderer brennbarer Stoffe mit Nitraten oder Chloraten (**D. R. P. 36 872**), ähnlich wie nach **A. P. 347 424** Nitroglycerin, Nitrocellulose, gekörnte Nitrate und Roggenmehl einen wirksamen Sprengstoff geben sollen.

Durch Zusatz von Campher, der sich in der Menge von 10—30% im Nitroglycerin löst, soll man die Stabilität der Sprengstoffe erhöhen können, ohne ihre Wirksamkeit zu mindern. (**D. R. P. 5528.**)

Der sog. Atlasdynamit bestand nach **D. R. P. 10 232** aus 18—28 Tl. Schießbaumwolle, 55—44 Tl. Nitroglycerin, 5—10 Tl. Pyropapier, 20—16 Tl. Nitrostärke und je 1 Tl. Nitromannit und Wasserglas, das Atlaspulver aus 50 Tl. (75) Nitroglycerin, 2 Tl. Magnesiumcarbonat, 14 Tl. (21) Holzfaser und 34 Tl. (2) Natronsalpeter.

Der Sprengstoff „Petalit“ besteht nach **D. R. P. 14 830** aus je 20 Tl. Nitrocetyl (aus Walrat), Nitroceryl (aus Wachs) und Nitroglycerin, 16 Tl. Salpeter, je 1 Tl. Pottasche und Walrat, 6 Tl. Nitrocellulose und 16 Tl. Holzkohle.

In **A. P. 323 088** wird empfohlen ein dynamitartiges Sprengstoffgemenge aus Nitroglycerin, Natronsalpeter, Torf und Kalkhydrat zu verwenden, in **A. P. 307 989** wird die Herstellung eines Sprengstoffes aus Nitroglycerin und trockenem Natriumsulfat empfohlen.

Nach **A. P. 335 006** sollen Gemenge von Nitroglycerin mit harzsaurem Calcium oder Magnesium geeignete Sprengstoffe ergeben, wogegen in **A. P. 333 345** vorgeschlagen wird, dem Nitroglycerin ein erkaltet zerkleinertes Schmelzgemenge von Sägemehl und Schwefel zuzusetzen.

Das „Brainspulver“ bestand nach **N. Engels, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1879, 423** aus je 18% Kaliumchlorat und -nitrat, je 12% Holzkohlenpulver und Holzmehl und 40% Nitroglycerin.

Nach **E. P. 2483/1880** wird ein Sprengstoff erhalten durch Nitrieren eines Gemenges von Glycerin mit 30% seines Gewichtes Glucose. 60 Tl. dieses Nitrokörpers vermenget man dann weiter mit 18 Tl. Braunstein, 10 Tl. Ferrocyankalium, 2 Tl. Schwefelantimon und 10 Tl. Sägemehl.

Zur Herstellung eines besonders wirksamen Sprengstoffes nitriert man nach **E. P. 2386/1911** ein Gemenge von 80 Tl. Glycerin und 20 Tl. Zucker, reinigt die Masse durch Waschen, zuerst in Wasser, dann in 40° warmer 2proz. und schließlich in 0,2proz. Sodalösung und gelatiniert 93 Tl. dieses gereinigten Nitrokörpers mit 7 Tl. Schießbaumwolle.

Eine Nitroglycerinmischung bestand ferner nach **R. Gotthell, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 200** aus 75 Tl. einer Lösung von Nitroglycerin mit 2—3 Tl. Naphthalin, 23 Tl. Infusorienerde und 2 Tl. Kreide.

Um Nitroglycerin bei jeder Temperatur, bei der es noch flüssig bleibt, gelatinieren zu können, löst man in ihm 10% Pikrinsäure auf und mischt dann erst die feingemahlene Kollodiumwolle bei. (**D. R. P. 42 452.**)

Eine Sprengstoffkombination aus 40 Nitroglycerin, 27 Tl. Ammonsalpeter, 8 Tl. Paraffinöl, 4 Tl. Naphthalin, 5 Tl. Kalisalpeter, 12 Tl. Roggenmehl und je 2 Tl. Kollodiumwolle und Weizenmehl ist in **A. P. 789 252** angeführt.

Zur Erhöhung der Sicherheit von Nitroglycerinsprengstoffen ersetzt man nach **D. R. P. 97 852** die evtl. vorhandenen Nitrate bis zu etwa 5% durch Chromate, Bichromate oder Permanganate. Eine solche Sprengstoffmischung besteht z. B. aus 30% Nitroglycerin, 28,5% Natronsalpeter, 36,5% Holz- oder Getreidemehl und 5% Kaliumbichromat. Vgl. **E. P. 5330** und **5331/1886**: Nitroglyceringemenge mit Chloraten, Nitraten usw.

Ein hochbrisanter Sprengstoff besteht aus 96—97% Nitroglycerin, der Lösung von 1 Tl. Pikrinsäure in 7 Tl. Nitrobenzol und Campher. (**A. P. 860 509.**)

Ein handhabungssicherer brisanter Sprengstoff wird auch erhalten, wenn man 97 Tl. Nitroglycerin, $\frac{1}{2}$ Tl. Campher und 3 Tl. einer Lösung von 1 Tl. Pikrinsäure in 7 Tl. Mononitrobenzol zusetzt. (**E. P. 26 791/1907.**)

Über den Zusatz von 2,5% Phenanthren zu Nitroglycerin oder ähnlichen Sprengstoffen zwecks Herabminderung der hohen Explosionstemperatur (vgl. Ballistit) siehe **G. Spica, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1912, 189.**

Die Herstellung der Wetterdynamite durch Zusatz von 30—60% Krystalsoda, Salmiak, Ammoniumnitrat oder Ammonsulfat zu Nitroglycerin, Sprenggelatine oder Dynamit wurde erstmalig von **J. Mayer in Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenwes. 1889, 187** der Wirkungsweise nach beschrieben.

Nach **N. Engels, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1879, 423** besteht ein früher häufig verwendeter Lithofracteur aus 12—14% salpetersaurem Baryt, 1—2% Braunstein, 2—2,0% Natriumbicarbonat, 2—2,8% präpariertem Sägemehl, 0—0,2% Harz, 2—2,0% Schwefelblüte, 3—3,0% Holzkohle, 1—1,0% Kleie, 22—17,5% Infusorienerde und 55—55,5% Nitroglycerin. Über die Vorzüge dieser Lithofracteurs (auch von anderer ähnlicher Zusammensetzung) siehe das Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1877, 385.**

Zur Erhöhung der Schlagwettersicherheit der in den **E. P. 25 884** und **26 617/1901** beschriebenen Sprengstoffmischungen setzt man den Gemengen z. B. aus 39 Tl. Nitroglycerin, 1 Tl. Kollodiumwolle, 7 Tl. flüssigem Paraffin, 19 Tl. Ammonsalpeter, 4 Tl. Kalisalpeter und 14 Tl. Roggenmehl, 16% Kochsalz oder Kaliumchlorid zu. (**E. P. 18 531/1903.**) Vgl. **E. P. 20 216/1903**: Kaliumperchlorat statt Kochsalz.

Das Nobel-Ardeerpulver enthält auf 31—34 Tl. Nitroglycerin und 47—51 Tl. Magnesiumsulfat 11—14 Tl. Kieselgur, 4—6 Tl. Kalisalpeter und je $\frac{1}{2}$ Tl. Ammonium- und Calciumcarbonat. Es enthalten ferner Dynamit V: 44 Tl. Nitroglycerin, 44 Tl. Natriumsulfat, 12 Tl. Holzmehl. Grisoutin II: 44 Tl. Nitroglycerin, 44 Tl. Natriumsulfat, 12 Tl. Holzmehl. Grisoutit: je 44 Tl. Nitroglycerin und Magnesiumsulfat, 12 Tl. Cellulose. Securiphor II: 36,36 Tl. Nitroglycerin, 24,55 Tl. Ammoniumnitrat, 3,64 Tl. Kaliumnitrat, 9,09 Tl. Kochsalz, 11,36 Tl. Sebacinäure, 9,09 Tl. Mehl, 3,18 Tl. Erdöl, 1,82 Tl. Holzmehl, 0,91 Tl. Nitrocellulose. Diese vorwiegend Nitroglycerin enthaltenden Sicherheitssprengstoffe sind in Belgien für Bergwerksbetriebe zugelassen. Die Zusammensetzung zahlreicher anderer in Belgien zugelassener Sicherheitssprengstoffe (Densit, Favier, Wallonit, Minit, Fractorit, Cormil, Colinit, Flammivor usw.) ist in **Cerrus et Explosivs 13, Nr. 157**, und **14, Nr. 160** angegeben. Siehe auch das Register und **[800]**—**[808]**.

325. Vorwiegend Nitrokohlenwasserstoffe enthaltende Sprengstoffgemenge.

Die in **D. R. P. 10 283** genannten Bestandteile (Atlasdynamit **[324]**) lassen sich nach **D. R. P. 36 705** auch durch Gemenge eines Nitrokohlenwasserstoffes mit 8—10 Tl. Salpeter, 10—30 Tl. Ammoniumnitrat und 0,5 Tl. Wasserglas ersetzen.

Nach **D. R. P. 39 511** nitrirt man zur Herstellung von „Roburit“ 1 Tl. Naphthalin mit 5 Tl. Natronsalpeter und 6 Tl. konzentrierter Schwefelsäure während 3 Stunden in der Wärme, mischt 1 Tl. des trockenen, rotbraunen Nitroproduktes mit 0,8 Tl. chloresaurem Kali und läßt allmählich zur Chlorierung des Nitrokörpers 5 Tl. konzentrierter Salzsäure zufließen. Die auf diese Weise aus verschiedenen Substanzen erhaltenen Chlornitrokörper werden zur Herstellung der äußerst brisanten Sprengstoffe mit etwa 2—3,5 Tl. eines Sauerstoffträgers (Kalisalpeter) vermengt. Man kann auch zuerst chlorieren und dann nitrieren, also z. B. 5 Tl. Teer mit 15 Tl. Salpetersäure (1,45) und 12 Tl. 24proz. Salzsäure unter Kühlung vereinigen, allmählich erwärmen und 1 Tl. der erhaltenen plastischen Masse in kleinen Partien in einem Gemisch von 5 Tl. Salpetersäure und 15 Tl. Schwefelsäure nitrieren.

Nach **D. R. P. 43 866** wird die Heftigkeit der Explosionswirkung des Roburits durch Zusatz von einigen Prozent Schwefel gemildert. Man kann ferner die Chlornitroprodukte, ohne die Wirkung des Sprengstoffes zu mindern, durch nichtchlorierte, aromatische Verbindungen (Nitrobenzol, Dinitrobenzol u. dgl.) oder auch durch chlorierten und nitrirten Steinkohlenteer

ersetzen. Ein solches Roburitpulver besteht z. B. aus je 1 Tl. Dinitrochlorphenol, Pikrinsäure und Trinitrochlor-naphthalin, je 0,5 Tl. Nitro- und Dinitrobenzol, je 2,5 Tl. Ammoniak und Kalisalpeter.

Die Herstellung und Eigenschaften der „Velterine“, das sind Sprengstoffe aus Trinitrokresolammonium und Ammoniumnitrat sind in **D. R. P. 90 851** beschrieben.

Ein gegen Stoß und Reibung unempfindliches Schießpulver wird nach **D. R. P. 58 379** hergestellt durch Neutralisation von 48 Tl. Trinitrokresol mit 20 Tl. kohlen-saurem Baryt unter Zusatz von 33 Tl. Bariumnitrat als Sauerstoffträger. Der trockene Sprengstoff erhält schließlich einen Zusatz von 2—4% Wachs, Paraffin oder Stearin in alkoholischer Lösung, dann wird der Teig getrocknet und entsprechend geformt.

Zur Herstellung saurer plastischer Sprengstoffe löst man 4 Tl. Dinitrobenzol in 6 Tl. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,53, rührt 2,8 Tl. nitrierte feine Holz- wolle ein und fügt zur Voll- endung der Nitrierung noch 1,06 Tl. derselben Salpetersäure zu, worauf man, ohne kühlen zu müssen, da keine Erwärmung stattfindet, das Ganze in geschlossenen Porzellan- gefäßen innig verknetet. Der erhaltene Sprengstoff, der auch mit anderen Nitrokörpern der aromatischen Reihe hergestellt werden kann, gelangt in luftdicht geschlossenen, innen paraffinierten Bleihülsen zur Verwendung. (**D. R. P. 44 041.**)

Nach **A. P. 940 580** besteht ein Sprengstoff aus Di- und Trinitrophenol, einem Nitro- kohlen- wasserstoff und verschiedenen Zusätzen.

Für Torpedos, Geschosse usw. wird in **A. P. 895 254** eine Füllung vorgeschlagen, die aus einem molekularen Gemenge von Pikrinsäure und Trinitrokresol besteht. Dieses Gemenge schmilzt schon bei 70°, während der Schmelzpunkt der Komponenten bei 122 bzw. 107° liegt.

Nach einem anderen Verfahren setzt man dem Trinitrotoluol allein oder im Gemenge mit flüssigem Dinitrotoluol 5% Styrax oder 12% Copai- vabalsam zu, verarbeitet also z. B. 85% Trinitrotoluol, 4,5% Styrax, 0,5% Kollodium- wolle und 10% flüssiges Dinitrotoluol. (**F. P. 369 661** und **Belg. P. 193 469.**)

Ein rauchloses Pulver wird nach **A. P. 878 726** hergestellt aus 43% Ammonium- pikrat, 34% Bariumnitrat, 10% Kaliumpikrat, 1% Ferrocyankalium, 4% Kalium- permanganat und 8% feinstem Holzmehl.

Granatfüllmassen, die aus hochnitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, setzt man, um sie in stark komprimiertem Zustande empfindlicher zu machen, vor der Pressung Ferro- silicium oder Carborundum zu. (**F. P. 379 506.**)

Zur Herstellung von Sprengstoffen verteilt man 5—75% Nitrate, Perchlorates oder andere Sauerstoffträger in Form geschmolzener, runder oder eckiger Körner in 95—25% organischer Nitro- körper von Art der Pikrinsäure des Trinitrotoluols, Tetranitromethylanilins usw. (**E. P. 8129/1915.**) Vgl. **E. P. 6664/1886, 11 400/1901, 26 146/1904.**

Ähnliche Sprengstoffe entstehen durch Mischen von Chloraten, Perchloraten oder Nitraten mit Nitroprodukten alkylierter, aromatischer Diamine (Phenylen-, Toluyldiamin). (**F. P. 391 107.**)

Nicht staubende und nicht reißende gepreßte Sprengkörper, die sich durch hohe Dichte (1,7—1,72) auszeichnen, erhält man durch gemeinsames Pressen von 80 Tl. Hexanitrodiphenyl- amin und 20 Tl. Trinitrotoluol. (**D. R. P. 315 305.**)

Zur Herstellung eines wirksamen, in trockenem oder feuchtem Zustand detronierbaren Spreng- stoffes preßt man wasserfeuchte Schießbaumwolle und wasserunlösliche nitrierte Kohlenwasser- stoffe, wie Trinitrotoluol oder Trinitronaphthalin in Formen. (**D. R. P. 325 612.**)

Die Beschreibung der Herstellung verschiedener Arten von Sprengstoffen, die Trinitrotoluol als hauptsächlichen Bestandteil neben Nitrocellulose, Ammoniumperchlorat und Natriumnitrat enthalten, findet sich in **A. P. 1 058 891** und **1 061 774.**

Zündung der Sprengschüsse. Sprengstoffhüllen.

326. Literatur und Allgemeines über Sprengstoffzündung.

Deutshl. Zündhütchen gefüllt u. a. $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 224; A.: 6525 dz.

Escales, R. und A. Stettbacher, Initialexplosivstoffe. Leipzig 1916.

Eine ausführliche Arbeit über das Wesen der Initialzündung, die Initialzündsätze, deren Her- stellung, Eigenschaften, Prüfung und Verwendung bringt **L. Wöhler** in **Zeitschr. f. angew. Chem.** **1909, 2089.**

Eine tabellarische Zusammenstellung der Patente, betreffend Zündhütchen, Sprengkapseln und andere Initialzündungen, von **A. Oelker** findet sich in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.** **10, 140 ff.**

Mitteilungen über Initialzündungen brachte **L. Wöhler** auf der **Vers. d. Ver. d. Chem., Hamburg 1920**.

Eine zusammenfassende eingehende Arbeit über Herstellung, Zusammensetzung, Eigenschaften, Prüfung und Verwendung der Sprengkapselzündsätze (Knallquecksilber, Kaliumchlorat, Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Tetryl, Azide), ferner über Zündung durch detonierende Zündschnüre sowie durch Influenz veröffentlicht **Neitzel** in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.** 8, 145, 167, 190, 209 u. 231.

Über Acetylsilber, Bleiazid, Silberazid, Diazobenzolperchlorate und andere neuere Initialexplosivstoffe, ihre Brisanz und ihr Durchschlagsvermögen und über das Resultat eigener umfassender Versuche auf dem Gebiet berichtet in einer wertvollen Abhandlung **A. Stettbacher** in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.** 11, 1, 34 u. 147.

Die ersten Zündmittel für Feuerwaffen waren Stücke glühender Kohle oder glühendes Eisen, wodurch die freiliegende Pulverladung entflammt wurde. Die aus gesponnenem Hanfgarn, mit Bleizuckerlösung getränkte Lunte trat um 1378, um 1500 das Schlagfeuerzeug, 1520 das Steinschloß aus Schwefelkies, Feuerstein oder Achat auf. Bis zu Anfang des 19. Jahrhunderts blieben diese auf mechanischer Funkenerzeugung beruhenden Zündmittel im Gebrauch; 1807 fand der Schotte **Forsyth** die chemische Zündung durch Entflammung einer Kaliumchloratzündpille durch den Schlag des Büchsenhahns, 1825 konstruierte **Dreyse** das Zündnadel-schloß, 1818 der Engländer **Egg**, 1820 **Deboubert** das eine chlorathaltige Füllung bergende Zündhütchen. In Hannover fand 1828 der erste größere Truppenversuch mit Zündhütchen statt, deren Wirkung auf der hohen lokal freiwerdenden Wärmemenge oder auf stoßartigen Erschütterungen der Sprengladung beruht. Die Sprengkapseln werden in innige Berührung mit der Ladung gebracht und an einer Zündschnur befestigt, während das Zündhütchen durch den Schlag eines Bolzens zur Explosion gebracht wird und diese auf die Ladung überträgt.

Als Zündsprengstoffe (Initialexplosivstoffe) kommen Knallquecksilber, verschiedene Metallazide und wenig andere Fulminanzstoffe zur Verwendung. Erwähnt seien die kaum je ausgeübten Verfahren und Einrichtungen zur Zündung von Sprengschüssen mittels in die Sprengpatrone eingeleiteter Gase (z. B. Chlor) oder Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure (siehe die Sprengel-Explosivstoffe [319]), die in **D. R. P. 76 978** und **84 704** beschrieben sind.

Die Verfahren des **D. R. P. 255 026** (Detonieren von Trinitrotoluolkörpern mittels eingesetzter stabförmiger Initialladungen) und des **D. R. P. 245 087** (kumulative Initiierung) bespricht **Stettbacher** (siehe auch die Angaben über die Wirkung der Brisanzhohlkörper) in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.** 10, 16.

Eine Siebvorrichtung für gegen Reibung hochempfindliche Zünd- und Knallsätze ist z. B. in **D. R. P. 260 405** beschrieben.

327. Knallquecksilber und Edelmetallfulminate.

Lit.: **Knoll, R.**, Das Knallquecksilber und ähnliche Sprengstoffe. Wien und Leipzig 1908.

Der heute noch wichtigste Initialkörper ist das Knallquecksilber, da die Quecksilberazide wegen ihrer heftigen, sehr leicht auslösbaren Explosionswirkung das zwar teurere Knallquecksilber in der gewöhnlichen Form nicht ersetzen können. Das Quecksilberfulminat wurde 1799 von dem Engländer **Howard** entdeckt. Der neue Körper war lange Zeit Gegenstand fortgesetzter analytischer Untersuchungen von **Liebig**, **Kékulé**, **Wöhler**, **Scholl**, **Nef** u. a., ohne daß es gelungen wäre, die Konstitution des mit so besonderen Eigenschaften begabten Stoffes aufzuklären. Erst 1907 brachten die Forschungen **Wielands** die Erkenntnis vom Bau des Knallquecksilbers, das als Salz der Knallsäure $C = NOH$ demnach $Hg(CNO)_2$ bestimmt wurde.

Über die Herstellung des weißen (nicht durch metallisches Quecksilber gefärbten) und grauen Knallquecksilbers, den Einfluß verschiedener Zusätze (Salzsäure, Kupfersalze, Kochsalz) bei seiner Gewinnung aus Alkohol, die Reinigungs-, Umkrystallisierungs- und Bestimmungsmethoden des Knallquecksilbers siehe die ausführliche, mit Mikrophotographien illustrierte Arbeit von **A. Salonina** in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.** 1910, 42 u. 67.

Die Fabrikation des Knallquecksilbers, die Methoden seiner Reinigung, durch Umkrystallisieren, die Aufbewahrung des Präparates bis zur Verwendung in irdenen Töpfen unter Wasser und schließlich die Verarbeitung der bei der Knallquecksilberfabrikation entstehenden Nebenprodukte, z. B. der Mutterlauge aus den Retorten, der Kondensation des Rohäthers und des gebrauchten Waschsprites beschreibt **O. Hagen** in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.** 1911, 4, 28 u. 44. Vgl. ferner die älteren Arbeiten von **E. Beckmann**, **Ber. d. d. chem. Ges.** 1886, 993 und **C. A. L. de Bruyn**, **Ber. d. d. chem. Ges.** 1886, 1370.

Im Laboratorium sind zur Darstellung des Quecksilberfulminats mehrere Wege gangbar. Für Initialzündler wird es ausschließlich in folgender Weise gewonnen: Man trägt beispielsweise 60 g Quecksilber in 510 g Salpetersäure (1,14) bei Zimmertemperatur ein. Die dunkelgrüne Lösung wird mit dem 8—10fachen Überschuß (600 ccm) der angewandten Quecksilbermenge an konzentriertem 95proz. Alkohol versetzt. Unter charakteristischem Knattern steigen aus Kohlen-säure bestehende Gasblasen auf, und die Flüssigkeit siedet unter Entwicklung weißer Dämpfe

auf, zu denen sich später nitrose Gase gesellen; man gießt nun noch Alkohol nach, saugt das braune grobkristallinische Knallquecksilber ab, wäscht es aus und trocknet die Masse bei 78°. Die Ausbeute an unreinem Produkt, das 1—2% Oxalsäure, metallisches und gebundenes Quecksilber enthält, beträgt 130%.

Über die Reinigung des Knallquecksilbers durch Lösung des Fulminates in Pyridin oder Cyankalilösung und Ausfällung mit Wasser bzw. Säure siehe **P. Wolf, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 7, 272**; vgl. **R. Philip, ebd. S. 109**.

Nach Angaben von **Bruyn** (siehe oben) kann man das Verfahren völlig gefahrlos gestalten, wenn man in 550 g in einer Kochflasche befindlichen 98,5proz. Alkohol eine 70° warme Lösung von 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,34 eingießt. Die wasserhelle Mischung wird, wenn nötig, auf dem Wasserbade angewärmt und, wenn Gasentwicklung beginnt, ins Freie gestellt. Unter Entwicklung brauner Dämpfe geht die Reaktion recht stürmisch vor sich, man spült das abgeschiedene grauweiße Knallquecksilber in ein Becherglas und arbeitet auf wie üblich.

Über den Ersatz des Alkohols bei der Knallquecksilberdarstellung (man braucht das 17fache der theoretischen Menge) durch Lignon, ein durch Holzgeist, Methylacetat und Aceton verunreinigtes, bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnenes Dimethylacetat oder besser noch durch Paraldehyd siehe **L. Wöhler und K. Theodorowits, Ber. 38, 1345**.

Knallquecksilber ist grau gefärbt und hat süßlichen Metallgeschmack; es ist giftig, sehr flammenempfindlich, unlöslich in kaltem Wasser, gut löslich in Ammoniak, Cyankalium und Pyridin. Es verpufft bei 186°; Dichte 4,42.

Spreng- und Durchschlagkraft des Knallquecksilbers sind viel geringer als bei den gebräuchlichen Sprengstoffen; seine hohe Brisanz beruht einerseits auf seiner hohen Dichte, andererseits auf dem guten Verhältnis seiner Explosionswärme und seines spezifischen Gasvolumens. Bereits bei 1—2% Feuchtigkeitsgehalt verliert Knallquecksilber zum Teil seine Detonationsfähigkeit, die auch durch hohe Drucke (3000 Atm.) stark herabgemindert wird. $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ entwickelt 410 Kal., $\text{Cd}(\text{CNO})_2$ Knallcadmium sogar 509 Kal. pro Gewichtseinheit.

Knallsilber Ag-CNO , entdeckt von **Brunatelli**, wird analog dem Knallquecksilber dargestellt; es scheidet sich in schweren, lichtempfindlichen, teilweise wasserlöslichen Krystallen ab. Knallsilber ist wesentlich schlagempfindlicher als $\text{Hg}(\text{CNO})_2$; selbst unter Wasser explodiert es bei dem leichtesten Stoß. Als eine komplexe Silberoxyd-Ammoniakverbindung von äußerster Explosivität ist das schwarze **Bertholletsche Knallsilber** anzusehen. Es bildet sich beim Verdunsten einer konzentrierten Lösung von Silberoxyd in Ammoniak. Das seit Jahrhunderten bekannte Knallgold $\text{Au}(\text{CNO})$ (**Basilus Valentinus**, „aurum fulminans“) entsteht wie **Berthollets Knallsilber** als olivgrünes, mit scharfem Knall explodierendes Pulver.

328. Knallquecksilberzündsätze, Ersatz- und Zusatzbestandteile.

Die normalen Fulminatzündsätze enthalten 10—48% Knallquecksilber, 24—50% Kaliumchlorat, 9—40% Schwefelantimon, 4—31% Glaspulver mit Zusätzen von Schwefel, Bariumnitrat, Bleisuperoxyd, Chromat und Schellack oder Gummi arabicum als Bindemittel. Ein einheitlicher schlagempfindlicher Ersatzstoff für das Knallquecksilber ist noch nicht gefunden, wenn auch die Azide und Nitrodiazobenzolperchlorate als Detonatoren gute Eigenschaften besitzen und jedenfalls bedeutend wertvoller sind als die vielen vorgeschlagenen Gemenge aus Chloraten, Rhodanverbindungen, Thiosulfaten, Superoxyden usw. Einen Fortschritt bedeutet die Aufnahme eines Satzes aus Kaliumchlorat, bzw. Perchlorat und Schwefelantimon in Mischungsverhältnisse 1 : 1 bestehend, der gefahrlos, haltbar, zündkräftig und empfindlich ist, besonders wenn man dem Lack der Zinnfolie, mit der die Kapseln ausgekleidet werden, roten amorphen Phosphor und Diphenylamin zusetzt. (**P. Wolf, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 11, 4**.)

Der von **Wöhler** vorgeschlagene teilweise Ersatz des Fulminates durch Nitrokörper brachte nicht nur eine wesentliche Verbilligung der Kapselfüllmasse, sondern zugleich eine Herabsetzung der Handhabungsgefährlichkeit und gesteigerte Zündwirkung. Derartige Sicherheitssprengkapseln enthalten z. B. 20% Knallquecksilber und 80% Trinitrotoluol. Der beste Fortschritt ist schließlich durch die Einführung der Tetrylazid-Sprengkapseln [330] zu verzeichnen.

Zündsätze gelten im allgemeinen als rostfrei, wenn sie kein Halogen enthalten. Als Ersatz des Kaliumchlorates kommen die Nitate, und zwar vornehmlich das nichthygroscopische Bariumnitrat in Betracht, das bei warmem und feuchtem Lagern zwar auch, wenn auch nicht so stark, in seiner Wirkung zurückgeht, wie die als Chloratersatz empfohlenen Perborate, Superoxyde, Chromate und Permanganate. Dieses Zurückgehen in der Wirkung kann durch dichten Kapselabschluß und Zusatz von 1—10% säurebindender Stoffe (Carbonate, Diphenylamin) zum Zündsatz vermieden werden, ebenso wie die etwas geringe Zündkraft der Bariumnitratsätze durch Erhöhung des Knallquecksilberanteiles auf 30—50% ausgeglichen werden kann. (**O. Mertens, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 9, 70**.)

An Stelle des Knallquecksilbers soll man nach **Ö. P. v. 6. Nov. 1881** ein Gemenge von 2 Tl. amorphem Phosphor, 8 Tl. Mennige und 2 Tl. Kaliumchlorat als Zündhütchenfüllung verwenden.

Nach Ö. P. Anm. 2845/06 wird eine Masse zur Füllung von Zündhütchen, besonders geeignet zur Zündung von rauchschwachem Pulver, hergestellt aus einem innigen Gemenge von 30 Tl. Gummi arabicum, 60 Tl. chlorsaurem Kali, 10 Tl. amorphem Phosphor, 7 Tl. chromsaurem Kali, 3 Tl. Kork, 3 Tl. Mehl, 5 Tl. Mennige, 20 Tl. Bleioxyd, 10 Tl. Schwefel und 88 Tl. Wasser. Jedes Hütchen bekommt einen Tropfen dieser Mischung, dann wird bei 75° getrocknet und schließlich mit einem harten Fett abgedeckt.

Ein Zündsatz besteht nach A. P. 1 899 104 aus Quecksilberfulminat und Bleioxyd.

Eine Zündmischung setzt sich zusammen aus je 1 Tl. weißem und rotem Phosphor, 2 Tl. rotem Ton, 3 Tl. Kaliumchlorat und 5 Tl. Gummi arabicum. (A. P. 775 822.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung phosphorhaltiger Zündsätze sind dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphor für sich, um ihn von den Sauerstoffträger zu trennen, mit Hilfe eines Bindemittels und Wasser, Spiritus oder Öl als zähe, trocknende Masse auf den Kapselboden oder die Zündmasse oder die Innenseite des Zündmitteldeckels aufpreßt oder aufpöfzt. (D. R. P. 274 000.)

Durch Zusatz von 17% Ammoniumperchlorat zu 83% Knallquecksilber vermag man die Treibkraft des letzteren derart zu steigern, daß man in den Zündsätzen mit 40% des sonst nötigen Knallquecksilbers auskommt, wenn die Sprengstoffe selbst Ammoniumperchlorat enthalten. (D. R. P. 124 103.)

Um das Rosten der Läufe bei Verwendung von Zündsätzen mit Knallquecksilber zu verhindern, ersetzt man das Kaliumchlorat des Zündsatzes nach D. R. P. 176 719 ganz oder teilweise durch Chromat. Derartige Gemenge sind z. B.: 36 Tl. Knallquecksilber, 40 Tl. Blei- oder Quecksilberchromat, 20 Tl. Schwefelantimon und 4 Tl. Glaspulver oder 40 Tl. Knallquecksilber, 10 Tl. Kaliumchlorat, 26 Tl. Bleichromat und 6 Tl. Glaspulver. Oder man setzt dem üblichen Knallquecksilbersatz aus 36—40 Tl. Fulminat und 10 bzw. 20 Tl. Chlorat oder Schwefelantimon 4—6 Tl. Glaspulver und 40 Tl. Blei- oder Quecksilberchromat oder ein Gemenge von 20 Tl. des ersteren und 16 Tl. Bleisuperoxyd zu. (Belg. P. 181 120.) Vgl. E. P. 27 005/1904.

Zur Herstellung metallhaltiger Knallquecksilberzündsätze verwendet man bei Erzeugung der zündenden Stichflamme ein Gemisch von Metallpulver und Schwefel, wobei man durch Schmelzen des Schwefels oder durch sein Auflösen, z. B. Kollodium, dafür sorgt, daß eine Einwirkung auf das Knallquecksilber nicht stattfindet. (D. R. P. 209 812.)

Bei der Herstellung von Zündhütchen setzt man dem üblichen Zündsatz Aluminiumpulver und mittels eines Schellackfirnisses angeteigtes Kaliumchlorat zu, so daß eine Wechselwirkung zwischen dem letzteren und dem Metallpulver vermieden wird. (D. R. P. 190 074.)

Über das Acetylsilber C_2Ag_2 , seine thermitartige, knallose Verbrennung im Vakuum, wenn ganz reine Präparate vorliegen, und die hohe Wirksamkeit verunreinigter, aus saurer Lösung gefällter Produkte, die gegenüber den reinen etwa 10 mal so große Gasmengen liefern, siehe J. Egger und H. Schimank, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1918, 153 u. 286; vgl. Ber. 1918, 454.

Eine Zündmasse für Sprengkapseln bzw. für elektrische Zünder setzt sich zusammen aus Knallquecksilber und Acetylsilber oder Acetylenquecksilber, bzw. einer Acetylenmetallverbindung im Verhältnis 2 : 1. (Ö. P. 7214/1906 und 7968/1907.)

Oder man mischt 60 Tl. Knallquecksilber, ebensoviel Kaliumchlorat, 5 Tl. Aluminiumpulver und 20 Tl. einer Mischung gleicher Teile Acetylsilber und Kaliumpikrat. (E. P. 6705/1906.)

Zur Herstellung einer gegen Stoß und Reibung wenig empfindlichen, jedoch durch den elektrischen Strom leicht entzündbaren Zündmasse setzt man dem Gemenge von 60 Tl. Knallquecksilber, 60 Tl. Kaliumchlorat und 5 Tl. Aluminium, 20 Tl. Acetylenquecksilber oder dieselbe Menge einer Mischung von gleichen Teilen Acetylsilber und Kaliumpikrat zu. (D. R. P. Anm. V. 8454, Kl. 78 d.)

Ein Zündsatz zum Gebrauch in Torpedos, Minen oder Sprengpatronen besteht aus Knallquecksilber mit einem Zusatz von 12½% Knallsilber. (E. P. 13 988/1906.)

329. Knallquecksilbersprengstoffe. Nitrokörper-Zündsätze.

Das Knallquecksilber dient in geeigneten Gemischen auch als selbständiger Sprengstoffbestandteil. So erhält man z. B. nach E. P. 25 550/1912 einen Sprengstoff aus je 20% Knallquecksilber und Antimonsulfid, der doppelten Menge Bariumnitrat und je 10% Calciumsilicid und Bleisuperoxyd. Evtl. erfolgt noch ein Zusatz von Kaliumpikrat und Glaspulver.

Ein ähnlich zusammengesetztes Sprengmittel besteht nach E. P. 21 337/1911 aus je 25% Bariumnitrat und Knallquecksilber, 35% Bleisuperoxyd und 15% Schwefelantimon. Zur Erhöhung der Explosionskraft wird dem Gemenge nach E. P. 23 493/1911 noch Kaliumpikrat zugegeben, während man die Zündbarkeit durch Zusatz von 6% Glaspulver, 15% Bariumsilicid und 4% Bariumchromat statt des Bleisuperoxydes erhöhen kann. (F. P. 435 049.)

Über Herstellung eines Sprengstoffes aus 3 Tl. Knallquecksilber (22% Wasser enthaltend), 2 Tl. eines Gemisches aus 16 Tl. Bariumsuperoxyd, 7 Tl. Spießglanzerz und 4½ Tl. Trinitrotoluol siehe E. P. 2682/1911.

Zur Herabsetzung der Entzündungstemperatur von Sprengstoffen verwendet man nach E. P. 23 450/1912 das Benzoylperoxyd, das man in der Menge von 40% mit 60% Knallquecksilber vermischt.

Über die Herstellung von Knallquecksilber und Knallquecksilber-Kaliumchloratsprengstoff siehe Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwes. 11, 294.

Nach A. P. 1 029 287 ersetzt man das Kaliumchlorat der Knallquecksilberzündsätze zur Vermeidung der rostbildenden Dämpfe durch Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 81° oder durch andere nitrierte Benzol- oder Naphthalinabkömmlinge und vermahlt diese, wie üblich, naß mit einem 22% Wasser enthaltenden Knallquecksilberbrei unter Zusatz von Antimonglanz und Bariumsuperoxyd.

Sicherheitssprengkapseln erhalten eine Füllung mit Di- oder Trinitroxytol oder -mesitylen mit einem kleinen Knallquecksilberaufsatz. (E. P. 19 402/1905.)

Zur Bereitung eines durch Schwarzpulverzündung initiierbaren Zündsatzes mischt man 45 Tl. Ammonsalpeter, 19,5 Tl. Di- oder Trinitrotoluol, 22 Tl. Aluminium, 4,5 Tl. Bleisuperoxyd, 2,5 Tl. Kohle, 1 Tl. Schwefel und 5,5 Tl. Kalisalpeter in Form feinsten Pulver. (Ö. P. 1754/1905.)

Zur Herstellung von Zündsätzen füllt man eine Sprengkapsel nach D. R. P. 166 804 mit 0,7—0,8 g Tetranitromethylanilin statt mit der bisher verwendeten Pikrinsäure oder mit Trinitrotoluol, setzt eine kleine Initialkapsel von 0,4 g Knallquecksilber auf und erzielt so eine bedeutend höhere Wirkung als mit einer mit 2 g normalem Zündsatz gefüllten Kapsel. Nach Zusatz 168 490 läßt sich auch das billigere Tetranitroäthylanilin verwenden.

Als Zündladungsbestandteil für Geschößsprengladungen, Minen oder Sprengkapseln eignet sich an Stelle der Pikrinsäure das ebenso kräftig wirkende, jedoch weniger schlagempfindliche Dinitrodimethylxamid. (D. R. P. 291 880.)

Wirksame Initialzündsätze enthalten ferner Nitropentaerythrit allein oder im Gemenge mit Pikrinsäure, Trinitrotoluol und ähnlichen Körpern unter Aufsatz einer Initialladung von Knallquecksilber oder Bleiazid. Zur Gewinnung des Nitropentaerythrits trägt man fein gepulvertes Pentaerythrit in stark überschüssige Salpetersäure von 96% unter Rühren ein, nitriert stets unter 30°, setzt dann stark überschüssige Schwefelsäure zu, trennt das erhaltene Nitroprodukt von der Säure, wäscht es neutral, trocknet und kristallisiert es aus Aceton um. Der Stickstoffgehalt des Körpers beträgt 17,72%, er ist stabil, gibt nach zweistündigem Erhitzen auf 80° keinen Test und erzeugt in der Menge von 1 g mit einer Aufladung von 0,2 g Bleiazid im 10 × 10 cm-Bleiblock eine Ausbauchung von 46 ccm. (D. R. P. 265 025.) — Vgl. [289].

Zur Füllung von Zündhütchen für Flobertgewehre verwendet man allein oder im Gemenge mit Sauerstoffträgern und anderen Zündsatzkomponenten das normale Bleisalz des Trinitroresorcins (C₆H(NO₂)₃O₂Pb), das gegenüber dem Knallquecksilber den Vorteil besitzt, nur schwachen, kaum sichtbaren Rauch zu entwickeln und den Lauf nicht zu verschmutzen. Die Ladung kann wegen ihrer geringeren Brisanz, ohne unzulässig hohen Gasdruck und Hülsenreißer zu bekommen, über das normale Maß erhöht werden. Zur Verarbeitung auf Initialzündsätze füllt man z. B. in eine Kapselhülse Nr. 8 1 g Trinitrotoluol mit 0,2 g des Bleitritroresorcins und 0,15 g Knallquecksilber und erzielt dieselbe Wirkung, wie mit einem Gemenge von 1 g Trinitrotoluol und 0,55 g Knallquecksilber. Diese Füllung ist auch wesentlich wasserunempfindlicher als Knallquecksilber allein. (D. R. P. 285 902.)

Ein Zündhütchensatz enthält nach Norw. P. 81 685 neben den gewöhnlichen Zündsatzkomponenten als wesentlichen Bestandteil das normale Bleisalz des Trinitroresorcins.

Nach E. P. 138 088/1918 übersichtet man die Masse einer Zündpatrone, die aus einer Nitroverbindung besteht, mit Bleiazid und folgend mit einer Ladung von kristallisiertem oder wasserfreiem Bleitritroresorcinat, das die Oberfläche fester macht und leichtere Entzündung der Masse ermöglicht.

Bei der Herstellung von Zündmassen, die Bleiazid oder Trinitroresorcinat enthalten, setzt man während der Verarbeitung zweckmäßig Benzol als die Gefahr herabsetzendes Mittel zu, in dem man evtl. Kolophonium löst, das dann beim Pressen als Bindemittel wirkt. (E. P. 156 429.)

Nach D. R. P. 298 017 verwendet man zur Zündhütchenfüllung das normale Bleisalz des Trinitroresorcins allein oder zusammen mit Sauerstoffträgern und anderen Zündsatzkomponenten. Vgl. D. R. P. 809 210.

Nach A. P. 1 406 977 erhält eine Zündergrundmasse einen Zusatz von Hexautrodiphenylamin.

330. Azide (Stickwasserstoffsäure, Chlorstickstoff).

Die 1890 von Curtius entdeckte Stickwasserstoffsäure von der Konstitution $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$, oder

nach neuerer Auffassung $\text{NH}=\text{N}\equiv\text{N}$ (aliphatische Diazoverbindung, eine unerträglich riechende Flüssigkeit) explodiert schon ohne äußere Veranlassung mit so großer Heftigkeit, daß schon 0,05 g der Substanz arge Zerstörungen hervorrufen können.

Über die Verwendung von Stickwasserstoffsäure, erhalten nach D. R. P. 65 584 aus Diazuanidinsalzen mit starken Alkalien, als Sprengstoff siehe D. R. P. 66 806 und 66 813.

Um die äußerst explosiblen Verbindungen der Stickwasserstoffsäure für Sprengzwecke nutzbar machen zu können, fällt man die Säure in den Poren von nicht oder wenig explosiblen Körpern aus. (D. R. P. 849 584.)

Das Verfahren zur Herstellung von Stickwasserstoffsäure aus Hydrazinhydrat und Salpetersäureestern in alkalischer Lösung ist in **D. R. P. 205 688** beschrieben.

Zur Herstellung von Stickwasserstoffsäure und ihren Salzen bringt man Hydrazinhydrat bzw. seine Salze mit Diphenylnitrosamin in alkalisch-alkoholischer Lösung zur Reaktion. (**D. R. P. 273 667.**)

Die Säure liefert relativ beständige Alkalisalze, so das nur verpuffende Natriumsalz und ein Kaliumsalz, das unzerstört geschmolzen werden kann, dann aber auch Schwermetallsalze, die leicht explodieren. Wöhler stellte durch Erhitzen von Cupriazid mit Kupferhydroxyd basische Azide her, die, ohne ihre starke Wirkung eingebüßt zu haben, doch wesentlich unempfindlicher gegen Stoß sind. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 2089.)

Man erhält die ungefährlichen Alkaliazide, z. B. das Natriumazid NaN_3 , über das aus Natriummetall und trockenem Ammoniak bei 350° erhaltbare Natriumamid [149] durch Behandeln mit Stickoxydul bei 200° . Das gelblich gefärbte, in Wasser leicht, in 98 proz. Alkohol schwer lösliche, nicht hygroskopische Salz bildet das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der technisch wichtigen Schwermetallazide. Bleiazid $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ und Silberazid $\text{Ag}(\text{N}_3)$ erhält man leicht durch doppelte Umsetzung des löslichen Metallsalzes mit Natriumazid in geringem Überschuß; sie werden mehrmals gründlich durchgewaschen und bei $50\text{--}60^\circ$ getrocknet. Blei- und Silberazid sind weit weniger empfindlich gegen Flamme, Schlag und Reibung als Knallquecksilber; ihre Verpuffungstemperatur liegt bei 286° , sie sind ungiftig und können nicht totgepreßt werden. Silberazid färbt sich am Licht tief violett.

Die Explosionsempfindlichkeit der Azide hängt ganz wesentlich von ihrer Krystallgröße ab. Größere Krystallaggregate explodieren durch geringsten Anstoß, während feine, milchige Niederschläge unempfindlicher gegen mechanische Einwirkung sind. Die bedeutende Initialwirkung der Azide des Quecksilbers, Silbers, Bleies und Kupfers ist auf die gegenüber dem Knallquecksilber größere Anfangsgeschwindigkeit ihrer Entzündung zurückzuführen. Die Grenzladung, d. h. die zur auslösenden Überwindung des beständigen Sprengstoffmoleküls nötige Menge Initialsubstanz, eines Zündmittels, hängt von der Auslösungsbeschleunigung des detonativen Zerfalls ab. Sie beträgt beim Knallquecksilber 0,3 g, beim Bleiazid im Vergleich nur 0,025 g. Man benutzt Spuren dieser Azide (weniger als 0,01%) zur Erhöhung der Initialwirkung des Knallquecksilbers oder des Schwefelstickstoffes. Ueberdies hat besonders das Bleiazid gegenüber dem Knallquecksilber den Vorzug der leichteren Vernichtbarkeit der Abfälle, der Lager- und Feuchtigkeitsbeständigkeit und damit der größeren Detonationssicherheit. (*L. Wöhler, Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 1111.)

Das zur Zeit wirksamste und zuverlässigste Zündmittel ist Tetrylazid, das man in der Weise in der Sprengkapsel verwendet, daß man in mehreren Portionen zuerst das Tetryl einpreßt, dann ein oder zwei Teile Azid und zur Sicherheit noch etwas Knallquecksilber obenauf drückt. Solche Kapseln detonieren noch dann vollständig, wenn die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Knallquecksilber-Kaliumchlorat versagt. Einzelheiten über das Herstellungsverfahren bringt **A. Stettbacher** in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 11, 273.

Technisch unverwendbar ist wegen seiner enormen Explosivität das Chlorazid (Chlorstickstoff) von der Formel NCl_2 (**Dulong** 1811), ein stechend riechendes Öl, das nur in Benzollösung aus chlorgeättigter Natronlauge und Salmiaklösung gefahrlos hergestellt werden kann. Eine andere völlig gefahrlose Methode zur Bereitung des Chlorstickstoffes auf elektrolytischem Wege (Vorlesungsversuch) wurde von **Böttger** in *Pharm. Zentrh.* 1873, Nr. 48 angegeben.

Die Herstellung von Chlorazid N_2Cl aus Natriumazid und Natriumhypochlorit in Gegenwart einer schwachen Säure beschreibt **F. Raschig** in *Ber.* 1908, 4194.

331. Herstellung von Aziden und Azidzündmischungen.

Zur Herstellung von Alkaliazid durch Einwirkung von Stickoxydul auf geschmolzenes Alkaliamid läßt man jenes unter erhöhtem Druck auf die kräftig durchgerührte bzw. nach dem Erstarren zerkleinerte Reaktionsmasse einwirken, löst dann das aus Azid und Alkalihydroxyd bestehende Reaktionsprodukt in Wasser und dampft die Lösung im Vakuum ein, bis sich das in konzentrierter Alkalilauge wenig lösliche Azid abscheidet, das dann in einer Ausbeute von 90% der Theorie durch Filtration gewonnen werden kann. (**D. R. P. 302 561.**)

Zur Herstellung von ladefähigen Schwermetallaziden mischt man eine wässrige Lösung eines Schwermetallacetates allmählich mit einer Lösung von wässriger Stickstoffwasserstoffsäure. Man erhält so gleichmäßige feine Krystalle, die Pressungen bis zu 15 000 kg/qcm ertragen, ohne zu explodieren. (**D. R. P. 310 090.**)

Nach **D. R. P. 353 367** und **359 426** eignen sich als Zündsätze für Sprengkapseln und Zündhütchen die doppelsalzartigen Verbindungen indifferenten Salze und Schwermetallazide, die man erhält, wenn man die leichtlöslichen Salze und die ebenfalls leichtlöslichen Schwermetallazide in Salzform bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zusammenfließen läßt.

Zum Ersatz des Knallquecksilbers verwendet man für sich allein oder in Verbindung mit anderen brisanten Sprengstoffen im Initialzündsatz Schwermetallsalze der Stickwasserstoffsäure. (**D. R. P. 196 824.**) Zur Herstellung von Initialzündern verwendet man nach dem Zusatzpatent ferner Schwermetallazide in Gemeinschaft mit Knallquecksilber und anderem in der Wirkung ähnlichen, als Sprengstoffe bisher nicht benützten brisanten Verbindungen, initiiert also

z. B. die Trinitrotoluolzündladung durch den Aufsatz eines Gemisches von 1 cg Bleiazid mit 2 cg Knallquecksilber oder ebensoviel Diazobenzolnitrat oder 5 cg Schwefelstickstoff. Für den Fall, daß die Hauptfüllung des Zünders aus Knallquecksilber besteht (allein oder im Gemenge mit Chlorat) setzt man 1 cg Bleiazid auf und steigert die Wirkung weiter dadurch, daß man die Ladung mit einem Druck bis zu 2000 Atm. zusammenpreßt. Knallquecksilber ohne jenen Zusatz wird bekanntlich schon bei 250 Atm. totgepreßt. (D. R. P. 288 942.)

Zur Füllung von Sprengkapseln oder Zündhütchen ersetzt man das Knallquecksilber ganz oder teilweise durch das durch Fällung einer Lösung von Stickstoffnatrium mit Bleinitrat erhaltbare Bleiazid. (F. P. 384 792.)

Nach E. P. 160 953 setzt man zur Erhöhung der Empfindlichkeit von Bleiazidsprengstoffen einer Lösung z. B. von 8 g Natriumazid in 200 ccm Wasser und einer Bleiazidlösung, die im Liter 117 g Fettsubstanz enthält, bei etwa 15° ein Krystalloid, z. B. 450 g Natriumnitrat gelöst in 1 l Wasser, zu.

Über einen Zündsatz für Zünder mit Stickstoffblei als wirksamer Substanz siehe D. R. P. 224 669.

Nach D. R. P. 341 960 phlegmatisiert man das Bleiazid ehe man es dem Zündsatz zusetzt mit Benzol oder anderen niedrig siedenden Flüssigkeiten.

Zur Herstellung von Sprengkapseln für bergbauliche und militärische Zwecke setzt man den mit einem geeigneten Nitrokörper geladenen Sprengkapseln zuerst eine Initialladung von Bleiazid auf und bringt auf diese entweder eine Ladung von Knallquecksilber oder eine Mischung von Knallquecksilber mit Kaliumchlorat oder nach dem Zusatzpatent eine andere geeignete, leicht entzündliche Substanz als Flammenüberträger. Die Füllungen setzen sich also z. B. zusammen aus 0,8 Tl. Tetranitromethylanilin (Tetryl), 0,2 Tl. Bleiazid und 0,2 Tl. Knallquecksilber oder je 0,85 Tl. Tetryl mit 0,15 Tl. Bleiazid und 0,05 Tl. Kaliumpikrat bzw. 0,1 Tl. eines Gemenges von Kaliumchlorat mit 20% Milchzucker. Diese Sprengkapseln sind mit Zündschnur zuverlässig detonierbar und werden durch Feuchtigkeitsaufnahme in ihrer Wirkung nicht beeinträchtigt. (D. R. P. 281 497 und 284 400.)

Zur Herstellung eines Detonators wählt man als Hauptladung einen Sprengstoff, der durch eine Flamme nicht direkt zur Detonation gebracht werden kann und als Zündladung ein mit Gummi arabicum gebundenes Gemisch von Bleiazid und Trinitrotoluol. (A. P. 1 185 880.)

Nach D. R. P. 805 100 setzt man einem Initialzündsatz, z. B. aus 80% Bleiazid und 16% Tetranitromethylanilin, 4% Infusorienerde oder einen ähnlichen indifferenten Stoff zu und umhüllt die einzelnen Teilchen der Mischung, die sich dann besonders zum Entzünden von flüssigen Sauerstoff enthaltenden Patronen eignen, mit Gummi arabicum.

Zur Herstellung ladefähiger Schwermetallazide läßt man z. B. bei Zimmertemperatur 100 l einer 2proz. Natriumazidlösung innerhalb 4—5 Stunden in eine im offenen Gefäß gerührte, mit 80—100 ccm Eisessig angesäuerte filtrierte Lösung von 6 kg Bleiazetat $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ in 120 l Wasser einfließen. Die abgeschiedenen Bleiazidkrystalle (4,46 kg) werden auf dem Filter mit kaltem Wasser neutral gewaschen und bei 40—50° getrocknet. (D. R. P. 310 090.)

Auch das Pikrylazid ist zur Herstellung von Sprengladungen für Kapseln, Zünder oder Hütchen geeignet. (D. R. P. 341 961.)

Die Art der Füllung einer Patrone für Feuerwaffen ist dadurch gekennzeichnet, daß ihre Zündmasse aus einem Gemenge von Nitrocellulose, einem einen alkalischen Rückstand hinterlassenden Alkalisalz der Stickwasserstoffsäure und einem Lösungsmittel besteht, das nach Mahlung der Masse entfernt wird, worauf man das Mahlprodukt schließlich zwecks Bildung der Zündmasse mit einem explosiblen Salz der Stickwasserstoffsäure mischt. Der den alkalischen Rückstand erzeugende Bestandteil der Masse dient dazu, den beim Abbrennen des rauchlosen Pulvers entstehenden sauren Niederschlag zu neutralisieren. (D. R. P. 310 844.)

Die Zündsätze des D. R. P. 310 049 enthalten z. B. 15% Bleiazid, 40% Barytsalpeter oder ein anderes Nitrat, 25% Schwefelantimon und 20% Kaliumchlorat oder einen anderen Sauerstoffträger.

Das Initialzündmittel des D. R. P. 350 564 enthält als wesentlichen Bestandteil Cyanurtriazid. Statt dieser einheitlichen Substanz kann nach dem Zusatzpatent auch das rohe Diazotierungsprodukt von Cyanurtrihydrazid Verwendung finden. (D. R. P. 352 223.)

Zur Herstellung von Zündsätzen für Zündhütchen verwendet man Schwefelstickstoff in Verbindung mit Oxydationsmitteln (Bleisuperoxyd, -nitrat, Bariumnitrat, Kaliumpermanganat) und den übrigen Zündsatzkomponenten. Die Masse zeigt große Durchschlagkraft, intensive Zündung, ist gegen Schlag genügend empfindlich, sonst stabil und lagerbeständig und entwickelt keine den Gewehrlauf angreifenden Gase. (D. R. P. 277 566.) Vgl. F. P. 455 869.

332. Rhodan-, Diazopersalz-, Hydronitrid- u. a. Initialzündsätze.

Als Ersatz für Knallquecksilber dienen Rhodanmetallverbindungen, besonders Rhodan ammoniakverbindungen des Kupfers mit Sauerstoffträgern allein oder zusammen mit Kohlenstoffträgern. Man füllt z. B. Kaliumchlorat mit Rhodan ammonium in Kupferkapseln, fügt zur Bildung der explosiven Kupferverbindung einige Tropfen eines Lösungsmittels (Alkohol oder Aceton) zu und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Auch im Gemenge mit 85 Tl. Ammoniak-

salpeter oder 5 Tl. Dinitronaphthalin läßt sich das Kupferammoniakrhodanat verarbeiten und liefert dann ebenso wie mit Pikrinsäure oder Nitroglycerin höchst brisante Sprengstoffe. (D. R. P. 148 208.)

Nach E. Herz, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1912, 284 erhält man einen knallquecksilberfreien Zündsatz durch Fällen von 1 Tl. krystallisiertem Natriumthiosulfat mit einer Lösung von 1,1 Tl. Kupfervitriol in überschüssigem, konzentriertem Ammoniak. Der Niederschlag von Kupferammonthiosulfat wird bei 50° getrocknet und durch Zusatz von sauerstoffabgebenden Körpern, Gummi- oder Gelatinelösung, Fällen mit Alkohol, Pressen und Trocknen in geeignete Form gebracht. Vermengt man diesen Satz mit Bleithiosulfat und Glaspulver, so wird er empfindlicher, während ein Zusatz von Schwefelantimon seine Brisanz herabsetzt.

Eine andere Knallsatzmischung besteht aus 30% Quecksilbersulfocyanid, 25% Kaliumchlorat, 25% Trinitronaphthalin und 10% dinitronaphtholsulfosauren: Diaminonaphthol. (A. P. 751 605.)

Ein quecksilberfreier, leicht und vollständig mit geringem Rückstand verbrennender Zündsatz, der eine gleichmäßige, heiße Flamme liefert, besteht nach A. P. 1 027 814 aus 20% Antimonsulfid, 25% Blei- oder Kupfersulfocyanid und 50% Kaliumchlorat oder Bariumperoxyd mit etwas Trinitrotoluol.

Über Herstellung von Initialzündsätzen aus Persulfocycansäure, Isodithiocycansäure, Pseudoschwefelcyan und den Schwermetallsalzen dieser Verbindungen mit Kaliumchlorat oder perchlorat siehe D. R. P. 263 231. Man erhält das gegen Luft- und Temperatureinwirkung beständige Persulfocycankupfer ($S_2C_2N_2Cu$) dadurch, daß man Persulfocycansäure in Kalilauge löst und sofort mit überschüssigem Kupfersulfat fällt. Der braungelbe Niederschlag wird ebenso wie der gelbe des mit Bleiacetat erhaltenen Persulfocycanbleies gewaschen und bei 100° getrocknet. Zur Gewinnung der Isodithiocycansäureschwermetallsalze verrührt man 10 Tl. Persulfocycansäure mit einer Lösung von 7,6 Tl. Ätzkali in Wasser, filtriert, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Quantum Alkohol und schüttelt gut durch. Von den beiden sich bildenden Flüssigkeitsschichten enthält die untere das Isodithiocycankali, das durch überschüssige Kupfersulfatlösung in das gelblichrote Isodithiocycankupfer $S_2C_2N_2Cu$ übergeführt wird. Auch die Metallverbindungen des Pseudoschwefelcyans ($S_2C_2N_2$)₂Cu und ($S_2C_2N_2$)₂Pb werden in ähnlicher Weise durch Fällung der ätzalkalischen Lösung erhalten und sind ebenfalls bei Temperaturen von 100° beständig. Zur Gewinnung der Zündsätze nimmt man auf 1 Tl. jener Salze $2\frac{1}{2}$ —2 Tl. Kaliumchlorat oder Kaliumperchlorat.

Bei der Herstellung von Initialzündsätzen aus perchlorsauren Diazoverbindungen aromatischer Verbindungen löst man, z. B. zur Gewinnung des Nitrodiazobenzolperchlorates $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2N_2ClO_4$, reines krystallisiertes m-Nitroanilin in überschüssiger, verdünnter Perchlorsäure vom spez. Gewicht 1,12 und diazotiert die, noch die entsprechende Menge freier Säure enthaltende, freie Lösung wie üblich mit Natriumnitrit evtl. unter Kühlung. Das als feines Krystallmehl abgeschiedene Produkt wird mit stark verdünnter Perchlorsäure, Alkohol und schließlich Äther gewaschen. Ebenso verwendbar sind die Diazoperchlorate der Homologen des Benzols, Naphthalins und Anthracens, besonders jene der einfachen und substituierten Benzoldiamine. Die überlegene Zündfähigkeit dieser Verbindungen äußert sich z. B. darin, daß die in einer Sprengkapselhülle befindliche Ladung von Pikrinsäure schon durch einen Aufsatz von 0,015 bis 0,02 g Nitrodiazobenzolperchlorat zur völligen Explosion gebracht wird, und dieser Stoff auch allein als Sprengkapselfüllung in Mengen von 0,02—0,05 g zur Zündung der üblichen Dynamit-, Chedit- usw. Sprengstoffe genügt. Sogar Ammonsalpetersprengstoffe gelangen mit 0,01—0,3 g dieser Stoffe zur Detonation. (D. R. P. 256 679.) — Vgl. D. R. P. 94 054 und W. Kummer, Montan. Rundsch. 11, 2.

Als Zündmasse eignet sich nach E. P. 136 946/19 das nicht hyroskopische, mit anderen Sprengstoffen mischbare Einwirkungsprodukt von Perchlorsäure auf cyclische Amine oder Aminverbindungen von Art des p-Phenylendiamins.

Zur Herstellung eines Zünders bringt man in durchlöcherter, mit Zündpille versehene Metallhüllen evtl. zugleich mit einem Absorptionsmittel flüssige Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs oder der Halogene, auch Schwefel oder Superoxyde ein, bringt die Hülse dann in die Ladung und trinkt beide mit brennbaren Stoffen. (D. R. P. 300 750.)

Die Herstellung von Zündsätzen für Sprengkapseln und Initialzündern aus Hydrazinverbindungen der Chlorate und Perchlorate von Schwermetallen ist in D. R. P. 341 063 beschrieben.

Zur Gewinnung von Hexamethylen-tri-peroxyddiamin löst man 28 Tl. Hexamethylen-tetramin und 42 Tl. Citronensäure in 140 Tl. 30proz. Wasserstoffsuperoxydlösung. Das Produkt scheidet sich aus der anfänglich warm gewordenen Lösung in kleinen Krystallen in 66% Ausbeute aus und wird, da in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol rein und trocken gewaschen. Es hat stark explosive Eigenschaften, läßt sich jedoch unter Wasser gefahrlos aufbewahren und versenden. (D. R. P. 263 459.)

Die Verwendung von Hexamethylen-tri-peroxyddiamin für sich oder gemeinschaftlich mit anderen Sprengstoffen zur Herstellung von Initialzündern, also zur Füllung von Sprengkapseln, Zündhütchen usw., bringt den Vorteil, daß dieser organische Körper, dessen Explosionswirkung jene des Knallquecksilbers um das 4—5fache übertrifft, im Gegensatz zu den metallhaltigen Zündsätzen bei der Explosion nur Gase und keine Asche liefert, so daß die Sprengwirkung erhöht wird. (D. R. P. 274 522.) Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 443.

Als Initialzündsätze sind auch die Schwermetall-Hydronitride geeignet. Zu ihrer Herstellung behandelt man Natriumhydrinitrid in konzentrierter Lösung mit einer ebenfalls konzentrierten Salzlösung des betreffenden Metalles, saugt die feinen Krystalle ab, wäscht sie mit Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum. Während das Natriumsalz relativ gefahrlos ist, sind die Schwermetallverbindungen recht gefährlich, besonders dann, wenn sie in großen Krystallen vorliegen, da sie in dieser Form sogar unter Wasser zur Zersetzung neigen. Die mit diesen Stoffen ausgeführten Versuche ergaben, daß sie in feinsten Form gegen Stoß und Schlag unempfindlicher sind als die Fulminate und daß sie schon in der Menge von 0,01—0,04 g (gegen 0,2 g Knallquecksilber) genügen, um $\frac{1}{2}$ kg Trinitrotoluol vollständig zu detonieren. Man kann sie als Zusatz zu Fulminaten verwenden, deren Brisanz durch Zusatz von Spuren Hydrinitrid wesentlich gesteigert werden kann. (A. L. Kibler, Zeitschr. f. Sprengstoffe 8, 336.)

Über einen Sprengstoff aus gleichen Teilen Kaliumchlorat und Bariumhypophosphit, der äußerst heftig explodiert und evtl. als Ersatz für Knallquecksilber dienen könnte, siehe A. Berg und L. Carl-Mantrand, Ref. in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1894, 509.

Durch nasse Verarbeitung von Bleinitrat und Bleihypophosphit erhält man die in den Eigenschaften dem Bleiazid gleichende, das Knallquecksilber an Detonationsgeschwindigkeit übertreffende Doppelverbindung $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$, die wegen ihrer großen Beständigkeit und sehr heißen Explosionsflamme zur Darstellung hochempfindlicher knallquecksilberfreier, keinen Rost bildender Perkussionszündsätze dienen kann. (E. v. Herz, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1916, 365 u. 388.)

Nach D. R. P. 289 016 eignen sich als Zündsätze die Komplexverbindungen der Metallsalze von unterphosphoriger Säure mit Metallsalzen sauerstoffabgebender anorganischer Säuren.

Ein mittels Knallquecksilbers detonierbarer Sprengstoff ohne Salpetersäurerest besteht nach D. R. P. 301 799 aus Kieselgur, die man mit Alkyldichloramin tränkt. Über dessen Herstellung s. Tscherniak, Ber. 1876, 143.

333. Zündhütchenfüllung und -abdichtung: Zündungsarten.

In Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 6, 301 ff. beschreibt O. Hagen die Zündsatzfabrikation. Er behandelt nach Besprechung der Materialien (Knallquecksilber, Kaliumchlorat, Schwefelantimon, Glaspulver, Gelatine) eingehend das Mischen der Zündsatzbestandteile nach den verschiedenen Verfahren unter Berücksichtigung der speziellen Zündsätze (z. B. von Ziegler, ferner den Brandel-, Phosphor-, Rhodan-, Rhodanquecksilbersatz) und erörtert schließlich das Granulieren, Trocknen und Sieben der Zündsätze. Den Schluß der umfassenden Arbeit bildet die Besprechung der chemischen Untersuchung der Produkte. — Ebd. Jahrg. 10, 177 ff. bespricht derselbe Verfasser das Füllen der Zündhütchen.

Eine Siebvorrichtung für gegen Reibung hochempfindliche Zünd- oder Knallsätze ist in D. R. P. 260 405 beschrieben.

Knallquecksilber tritt seit 1831 als wesentlicher Bestandteil der Zündkapseln auf; 1832 konstruierte Flobert die erste Einheitspatrone.

Die ersten Sprengkapseln waren mit reinem Knallquecksilber gefüllt, dem bald zur Erhöhung der Zündkraft und Verminderung der Feuchtigkeits- und Schlagempfindlichkeit 20% Kaliumchlorat zugesetzt wurden. Zur Herstellung dieser Sprengkapselfüllungen werden gut gereinigtes Knallquecksilber und Kaliumchlorat in eine 5—6 proz. Gummilösung eingetragen, in engmaschigem Koliertuch ausgewunden und in besonderen Lademaschinen durch Hebelpressen bei 200 Atm. in die Kapsel gepreßt. Die Ladung eines Patronenzündhütchens für Handfeuerwaffen, das die Treibladung eines Geschosses zu zünden hat, wiegt 18—30 Milligramm, für Geschütze 98—100 Milligramm. Die Geschosßzündhütchen, welche die im Artilleriegeschosß befindliche Sprengladung und Projektile im bestimmten Moment zur Explosion bringen sollen, werden durch eine beim Aufschlagen der Granate in das Hütchen eindringende Stahlnadelspitze ausgelöst; ihre Ladung wiegt 0,1—0,34 g.

Über die Herstellung lagerbeständiger Sprengkapseln aus Zink mit einer inneren, das Knallquecksilber völlig einschließenden Messing- oder Kupferröhre siehe D. R. P. 304 858.

Als Ersatz der bis dahin in die Geschosßzünder eingebauten Messinglagen eignet sich das zugleich als Brennmasse dienende und bei der Verbrennung überschüssigen Sauerstoff abgebende keinen Rückstand hinterlassende Celluloid als feste Masse, die zugleich eine Berührung mit Eisen verträgt, das in den verschiedenen Brandsatzmischungen als Gemengbestandteil auftritt. (D. R. P. 299 030.)

Nach D. R. P. 305 140 kleidet man die Sprengkapsel-Metallhülsen zur Verringerung der Zersetzungsmöglichkeit des Knallquecksilbers mit Acetylcellulose oder Celluloid aus.

Bestimmte Sorten von Zündhütchen für Patronenhülsen mit einem aus 13,7% Knallquecksilber als Trockensubstanz, 33,4% Antimontrisulfid, 41,5% Kaliumchlorat, 10,7% Glaspulver und 0,7% Gelatine zusammengesetzten Zündsatz werden gegen eindringende Feuchtigkeit nicht, wie sonst üblich, durch eine Stanniolscheibe, sondern durch eine folgendermaßen hergestellte Aufschmelzdecke geschützt: In einen kupfernen oder eisernen Schmelzkessel trägt man 1 kg Schellack, halborange, und 1 kg Kolophonium in erbsen- bis haselnußgroßen Stücken ein und erhitzt über einem kleinen, mit Holzkohlen geheizten Windofen unter Umrühren mittels hölzernen Spatels. Sobald die Schmelze frei von Klumpen ist, wird sie auf Weißblech ausgegossen,

nach vollständigem Erstarren in einem Messingmörser gestoßen, durch ein 360 mm-Maschensieb gesiebt und auf einem 1600 mm-Maschensieb abgestaubt. Diese trockene feinkörnige Mischung wird auf den eingepreßten Zündsatz gepreßt und das Zündhütchen bis zum Schmelzen der Lack-schicht erhitzt. Näheres über Konstruktion der Zündhütchen, Werkzeuge usw. siehe **O. Hagen, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1916, 385 u. 409.**

Zur Herstellung feuchtigkeitsbeständiger Sprengkapseln setzt man auf den Nitrokörper der Kapsel zuerst Knallquecksilber oder einen ähnlichen Initialkörper, deckt diesen mit einem nicht durchlochtem Innenhütchen oder einem festen Lack ab und preßt nun auf diese Decke eine zum Durchschlagen des Innenhütchens ausreichende Menge eines durch Grubengase nicht zersetzlichen, leicht entzündlichen Zündstoffes auf. (**D. R. P. 300 660.**)

Die Friktionszündung wird durch Reibung eines gezahnten Stahldrahtes in einem entzündbaren Kaliumchlorat-Schwefelantimongemisch ausgelöst. Sie fand ausgedehnte Verwendung bei der Handgranatenzündung und in der zivilen Sprengtechnik. Der hierbei verwendete Brandsatz wird feucht in eine Kupferröhre eingestopft und darin getrocknet; er besteht aus ca. 60% KClO_3 , 24% Sb_2S_3 und 12% einer 5% Gummilösung.

Elektrisch zu zündende Ladungen werden entweder durch Funken- oder die heute mehr verwendete Glühzündung zur Explosion gebracht; ihre Brandsätze enthalten leicht entzündbare Mischungen von Kaliumchlorat, Schwefelantimon und Schießwolle in lockerer Füllung. Elektrische Sprengkapseln enthalten neben dem Zündsatz noch einen eigentlichen Sprengsatz aus Fulminaten und Aziden. Die offensichtlichen Vorteile elektrischer Zündung bestehen im Wegfall jeder Rauchentwicklung, der Möglichkeit räumlicher Entfernung vom Orte der Sprengung und des gleichzeitigen Abfeuerns mehrerer Schüsse, in der Genauigkeit, mit der der Zeitpunkt der Explosion bestimmt werden kann und vor allem in der Sicherheit gegen Schlagwettergefahr.

Die Herstellung eines aus mehreren konzentrischen Lagen verschiedener Metalle bestehenden Glühfadens für elektrische Glühzündung ist in **D. R. P. 309 270** beschrieben.

334. Detonatoren, Zündsatzverstärker.

Detonatoren (Zündzwischenladungen) sind verstärkte Sprengkapseln zur Entzündung schwer detonierbarer, z. B. mit Pikrinsäure gefüllter Geschosse; sie erhöhen den kleinen Zündstoß einer Sprengkapsel auf das 10—100fache. Ihr Gewicht schwankt von 10 bis mehreren hundert Gramm. Der ideale Detonatorstoff ist das hochbrisante Tetryl, das unter hohen Drucken zu glas-harten Preßkörpern von der Dichte 1,8 verdichtet werden kann ohne seine außerordentliche Detonationsfähigkeit zu verlieren.

Eine einfach zusammengesetzte Zündmasse, die durch einen glühenden Platindraht entzündet werden kann und sich daher zur Minenzündung eignet, besteht aus zerriebenem Schießpulver, das man mit einer schwachen Gummilösung zu einem Teige anrührt. Ein Gemisch, das sich schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur (etwa bei 170°) entzünden läßt, besteht aus einem Gemenge von 6 Tl. Kaliumchlorat, 4 Tl. Schwefelantimon und 10proz. Gummilösung. (**Techn. Rundsch. 1908, 410.**)

Ein Zündsatz für elektrische Zündung setzt sich nach **Abel, Dingl. Journ. 186, 419**, zusammen aus einer innigen Mischung von Phosphorkupfer und chloresaurem Kali, der man zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit etwas pulverisierten Koks zusetzt.

Ein brennbares Zwischenzündpulver besteht nach **D. R. P. 120 588** aus 5 Tl. chloresaurem Kali, 3 Tl. Schwefelantimon, 2 Tl. Bleisencyanür und 1 Tl. Retortengraphit. Die mit Wasser verriebene Masse wird auf Pappkartons getrocknet und zum Gebrauch in den Zwischenraum einer Leitungsunterbrechung zur Induktionsstrom-Minenzündung eingeführt.

Die Zündmasse für Zündnadelgewehrpatronen bestand nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 344** aus 16 Tl. chloresaurem Kali, 2 Tl. schwarzem Schwefel-Antimon, 3 Tl. Zucker, 2 Tl. gelbem Blutlaugensalz und 4 Tl. Bleisuperoxyd, das Ganze gemischt mit 10 Tl. mit heißem Wasser ausgelaugtem Schwarzpulver. Die schwach feuchte Masse wurde in Stückchen von der Größe einer Erbse in aus Pappe gefertigte Zündspiegel geschlagen und in einem warmen Raume getrocknet.

Die Herstellung des von **W. H. Leonard** erfundenen kontinuierlichen Zündsatzes, bestehend aus 40 Tl. Schellack, 13 Tl. Phosphor, 14 Tl. amorphem Phosphor, 32 Tl. Kaliumchlorat, 12 Tl. Mennige und 4 Tl. Alkohol ist in **Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 423** beschrieben.

Nach **D. R. P. 158 713** enthält ein Geschößzünder in dem durch ein dünnes Aluminiumblech von dem Vorwärmsatz getrennten Zündraum ein Gemenge von 45,5 Tl. Kalisalpeter, 30 Tl. Kaliumbichromat, 16 Tl. Schwefel und 8,5 Tl. Aluminiumpulver.

Nach **D. R. P. 214 705** und **Zusatz 216 961** werden Zwischenzündpulver zum Entzünden von Minen auf elektrischem Wege hergestellt aus Aluminium oder seinen Gemengen mit sauerstoff- und kohlenstoffhaltigen Substanzen unter Zusatz anderer zerkleinerter Metalle (Kupfer, Zinn, Magnesium). Man vermag mittels dieses billigen Satzes die Zündtemperatur einheitlich zu regeln.

Zur Steigerung der Explosionskraft von Sprengstoffen bringt man in einer vom Sprengstoff abgetrennten und mit ihr durch einen Celluloidbrandsatzkanal verbundenen Kammer ein alu mi n o

thermisches Gemisch unter, bei dessen Abbrennen hohe Wärmemengen frei werden, die die Explosionskraft des Sprengstoffes steigern. (D. R. P. 304 210.)

Nach A. P. 994 273 (siehe auch 953 798) stellt man ein Sicherheitspulver für Zündungen her aus 67% Ammoniumnitrat, 10% Nitrocellulose, 2% einer Lösung von 1 Tl. Asphalt in 4 Tl. Nitrobenzol, 20% trockenem Kochsalz (letzteres zur Herabsetzung der starken Wärmeentwicklung) und schließlich 1% kohlen saurem Kalk, um die Zersetzung der Nitrocellulose zu verhindern.

Um komprimierte Ammonsalpetersprengstoffe völlig zu detonieren, durchzieht man die Patrone der Länge nach mit einer metallischen Zündröhre, die mit Trinitrotoluol und einem kleinen Knallquecksilberaufsatz gefüllt wird. (A. P. 868 876.)

Eine andere Sprengkapsel besteht aus einer mit Knallsatz allein oder mit Pikrinsäure oder Trinitrotoluol gefüllten Metallhülse, die einen Boden aus gelatinierter Nitrocellulose erhält und der man oben noch eine innere Kapsel aufsetzt, die zentral durchlocht ist. (D. R. P. 182 985.)

Zur Detonierung nasser Schießwolladungen bedient man sich zwecks Detonationsübertragung des Trinitrobenzols oder -phenols und erhält so sichere Zündung, auch dann, wenn die Ladungen längere Zeit unter Wasser bleiben müssen. (D. R. P. 200 293.) Vgl. E. P. 8157/1907.

Zur Herstellung von Sprengkapseln und Sprengkörpern mischt man die verschiedenen Vorlagestoffe (Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Perchlorat usw.), um sie leichter detonierbar und brisanter zu machen, mit sauerstoffhaltigen Stoffen, wie z. B. Ammoniumperchlorat, und preßt dann in die evtl. in Stufen ausgekantete Vorladungs-Perchloratmasse das Knallquecksilber oder Metallazid mit oder ohne Bedeckkapsel ein. (D. R. P. 300 150.)

Als Ersatz für Naturharze, die man Sprengstoffen als Übertragungsmittel und zur Vergrößerung der Detonationsgeschwindigkeit und Brisanz zusetzt, eignet sich das Cumaronharz oder Gemische von Cumaronprodukten mit stickstoffhaltigen Körpern. Es kann auch als Träger für flüssige Luft dienen. (D. R. P. 300 040.)

Nach D. R. P. 293 449 besteht ein Zündsatz aus Schwarzpulver oder seinen Bestandteilen und Kolophonium.

335. Allgemeines über Zündschnüre.

Eine Patent-Literaturzusammenstellung über Zündschnüre und Zünder von A. Oelker findet sich in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 10, 66 u. 78.

Die Herstellung von Zündschnüren und Bergwerksschwärmern beschreiben Hall und Howell in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 8, 105 u. 148. Vgl. E. Neumann, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 1910, 87, 107, 130, 148, 168.

Über das Penkertsche sprengkapsellose Zündverfahren für Chloratsprengstoffe und die Einführung der Penkertschen Zange zur Erzielung mächtiger Feuergarben aus Zündschnüren siehe K. Meller, *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 11, 272.

Die einfachste von dem Engländer Bickford 1883 hergestellte Zündschnur war ein unter lästiger Rauchentwicklung langsam abbrennender, in einem dünnen Gewebeschlauch eingehüllter Pulversatz. Die gewöhnlichen Zündschnüre enthalten fein gekörntes Schwarzpulver, dessen Brenngeschwindigkeit durch geeignete Mischung verschiedener Korngrößen geregelt ist. Je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck sind solche Pulversätze für trockene Bohrlöcher einfach mit geteertem Jutegarn, für feuchte Arbeiten unter Wasser doppelt mit stärkerer Isolierung durch Gummilösungen, Leim oder nahtlose weiche Guttapercha geschützt. Die Brenndauer einer gewöhnlichen guten Zündschnur soll 1 cm pro Sekunde betragen.

Schnellbrennende Zündschnüre brennen mit einer Geschwindigkeit von 150 m/sec, deutsche Muster mit 90 m/sec ab. Detonierende oder Knallzündschnüre mit Füllungen aus Schießwolle, Dynamit, Knallquecksilber und phlegmatisierenden Beigaben von 20% Paraffin wurden in den Jahren 1887 in Frankreich und Österreich militärtechnisch verwendet. Neuere als Zündseele Trinitrotoluol oder Tetryl führende Knallzündschnüre sind in Blei- oder Zinnröhren gefüllt; sie brennen mit einer Schnelligkeit von etwa 6000 m/sec ab.

Über die Verwendung dieser detonierenden Zündschnur in einer mit Trinitrotoluol gefüllten Bleiröhre zur Sprengung von Erzen und Kalkstein siehe H. Souder, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 445.

Eine äußerliche Vereinigung der gewöhnlichen mit der detonierenden Zündschnur brachte die Harlésche Einheitsschnur, die eine mit gewöhnlichem Pulversatz umhüllte Knallzündschnur darstellt. Je nach Bedarf kann die mit 1 cm/sec fortschreitende langsame Zündung oder die mit kilometerschnellem Tempo durch Sprengkapselauslösung erfolgende Zündung benützt werden. Die Ballistitschnur vereinigt die in der Einheitsschnur durch verschiedene Pulversorten erreichten Geschwindigkeiten in einem Pulversatz, der, einfach entzündet mit 12 bis 13 cm/sec, mit brisanten Sprengkapseln ausgelöst aber 5000 m/sec fortschreitet.

In D. R. P. 263 378 ist ein dosenartiges, mit Einführungsrohren versehenes Verbindungsstück für Zündschnüre geschützt, mit dessen Hilfe man eine beliebige Zahl dieser Schnüre gleichzeitig zur Detonation bringen kann.

Ein Verfahren zur Herstellung von Zünd- oder Sprengstofffüllungen für biegsame Rohre oder Schläuche ist dadurch gekennzeichnet, daß man Preßkörper von Sprengstoffen kugelgelenkartig aneinanderreihet. (D. R. P. 247 447.)

Die wesentlichste Eigenschaft der Zündschnüre ist ihre gleichmäßige Brenngeschwindigkeit, die über bzw. unter den normalen Zustand nicht mehr als 10% schwanken soll. Zu beachten ist hierbei, daß die Brenngeschwindigkeit unter dem im Bohrloch erhöhten Druck größer wird, während Temperaturerhöhungen ebenso wie Feuchtigkeit sie verzögern. Beschleunigend wirken aber andererseits wieder mechanische Verletzungen von Brennschnüren, und zwar zum Teil in so hohem Grade, daß es zur Verpuffung kommen kann, so daß auf die Vermeidung dieser Zündschnurverletzungen durch fallendes Gestein das Hauptaugenmerk zu richten ist. (W. O. Snelling und W. C. Hope, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 28.)

Eine Zündschnur für den Gebrauch in Kohlenbergwerken soll zur Erzielung höchster Sicherheit gute mechanische Konstruktion mit gleichmäßiger Verbrennungsgeschwindigkeit und sicheres Zünden bei richtigem Pulvergewicht vereinigen, auch die Anzündungsmethoden müssen sicher und zuverlässig funktionieren. (Hall und Howell, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 8, 105.)

336. Herstellung von Zündschnuren und Zündschnurzündern.

Zur Herstellung von Sicherheitszündschnüren imprägniert man die Garne, um ihnen völlige Wasserbeständigkeit zu verleihen, mit einer Mischung gleicher Teile Alaun-, Bleizucker- und Leimlösung und tränkt die aus diesem Material gedrehten Schnüre mit Teer oder anderen harzartigen Substanzen. (D. R. P. 5672.)

Nach einem Referat in *Jahr.-Ber. d. chem. Techn.* 1884, 374 werden Zündschnüre durch Imprägnieren mit einem auf 160° erwärmten Gemenge von 6 Tl. Wachs und je 1 Tl. Harz und Asphalt wasserdicht gemacht.

Ein rußfrei brennendes Zündband erhält man durch Imprägnieren eines lockeren Gewebes mit einer Zündmasse aus Schwefel und Lycopodium; Überziehen der Rückseite des Bandes mit Lycopodium allein und schließliches Eintauchen der Streifen in eine elastische, leicht brennbare Überzugsmasse. (D. R. P. 80 414.)

Über Anfertigung rotgefärbter Zündschnüre aus Schießwolle siehe Böttger, *Dingl. Journ.* 207, 261.

Über Herstellung von Zündschnüren aus einer plastischen, zu dünnen Strängen preßbaren Masse aus Nitroglycerin und etwa $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes Campher, der Hälfte chloresäurem Kali, $\frac{1}{6}$ gepulvertem Ferricyankalium und so viel Nitrocellulose, als zur Erreichung der Konsistenz nötig, siehe D. R. P. 45 712.

Zur Herstellung einer elastischen Zündschnur vermischt man eine verknetete Gelatine aus 38 Tl. Nitroglycerin, 30 Tl. Nitrocellulose und essigsäurem Äthyl oder einem anderen Lösungsmittel mit 30 Tl. Kaliumbichromatpulver, 2 Tl. Vaseline und 2—4% des Ganzen Tragantgummilösung und verwendet diese Masse zur Umhüllung von Textilfäden, worauf die so erhaltene biegsame Seele zwischen zwei weichen Textilstoffflächen eingebettet wird. Die Mittelfäden werden, ehe man sie mit der Zündmasse umgibt, zweckmäßig mit Bichromatlösung getränkt und getrocknet. (D. R. P. 86 620.)

Zur Herstellung einer detonierenden Zündschnur umgibt man leicht initiiere Sprengstoffe mit einem Mantel von Gewebefasern oder Pappe, der wasserdicht imprägnierte Einlagen enthält. (D. R. P. 341 177.)

Die Herstellung einer Zündschnur, deren Seele mit nitrierten Fäden verbunden ist, so daß man je nach der Nitrierungsintensität die Brenngeschwindigkeit nach Erfordern bemessen kann, ist in D. R. P. 84 860 beschrieben.

Zündschnüre, die die Zündung ohne Feuererscheinung fortzupflanzen vermögen, werden nach D. R. P. 88 117, 89 063, 90 125 und 90 126 durch Imprägnierung des betreffenden Faserstoffes mit einem trocknenden Öl (mit oder ohne Zusatz von Sikkativ) im Gemenge mit der Lösung gewisser Salze hergestellt, die, wie Magnesiumsulfat, kristallisierte Soda usw. durch ihren hohen Krystallwassergehalt die Lebhaftigkeit der Entzündung mildern. Andererseits werden Salze zugesetzt, die nach Art der Chlorate, Chromate und Manganate Sauerstoff abzugeben vermögen. Zweckmäßig werden die verwendeten Faserstoffe mit Nitrocellulose gemengt.

Nach D. R. P. 91 902, Zusatz zu 88 117 ist es empfehlenswert, Zündschnuren zur Vermeidung von Feuererscheinungen bei ihrer Entzündung schwer verbrennliche Stoffe, wie Leim und Eiweißstoff, ferner, um auch Wettersicherheit und Wasserdichtigkeit zu erreichen, Chromleim zuzusetzen, worauf im letzteren Falle durch Belichtung die Chromleimschicht wasserunlöslich gemacht wird.

Eine Zündschnur mit Papierumwicklung ist in D. R. P. 239 164 und 239 165 beschrieben.

Zur Herstellung von Sicherheitszündern für Zündschnuren bedient man sich nach D. R. P. 82 925 der Diazosulfosäuren des Benzols und Naphthalins, die in Verbindung mit dinitrokresolsäuren Salzen Körper geben, die die Eigenschaft besitzen, bei ihrer schon zwischen 50 und 150° erfolgenden Zersetzung ohne sichtbares Glühen zu verbrennen. Zwischen Zündschnur und dieser flammenlos brennenden Masse wird zweckmäßig eine kleine, aus 1 Tl. chloresäurem Kali und 3 Tl. Zucker bestehende Zündpille eingeschaltet.

Über Herstellung von Zündschnüren mit Verwendung von Diazoverbindungen siehe auch **D. R. P. 94 054.**

Als Kern der Zündschnur des **D. R. P. 336 280**, die für augenblickliche Feuerübertragung dienen soll, verwendet man reinsten Tetranitropentaerythrit am besten zusammen mit Tetranitrotoluol oder einem anderen flüssigen oder leicht schmelzbaren Nitrokörper.

Eine Anzündevorrichtung für Zündschnüre besteht nach **D. R. P. 90 965** aus einem in Stabform gepreßten Gemenge von 5 Tl. Chlorkalium, 2 Tl. Schwefelantimon, 1 Tl. Leim und mehr oder weniger Mehl (je nach der längeren oder kürzeren Brenndauer, die gewünscht wird); der Stab trägt am unteren Ende einen Kolben, in den eine explosive Mischung, bestehend aus 32 Tl. Mennige, 32 Tl. Kaliumchlorat, 12 Tl. Kaliumbichromat, 24 Tl. Schwefelantimon und etwa Leim, eingefüllt wird.

Bei Herstellung von Zündern für Zündschnüre setzt man zwischen Schnur und Zünderkopf eine Celluloidkapsel, so daß das Schnurende die Explosionsmasse nicht direkt berührt, sondern wasserdicht, aber leitend mit ihr verbunden ist. (**D. R. P. 249 574.**)

Als wenig feuchtigkeitsempfindlicher, gleichmäßig und ohne besondere Anfeuerung brennender Zündschnurersatz eignen sich durch Auslaugen porös gemachte Nitrocellulosestangen, die Holzkohle evtl. zusammen mit Salpeter enthalten, mit Acetylcellulose oder einem anderen schwer verbrennenden Stoff überzogen und nötigenfalls in Metallröhren eingekittet sind. Nach einer Abänderung des Verfahrens preßt man gekörnte oder geschnittene Nitrocellulosepulver in Pappe- oder Metallröhren ein und erhält so etwa dreimal langsamer als Schwarzpulversätze brennende, nicht hygroskopische Verzögerungszünder. Nach einem weiteren Zusatzpatent mischt man die Nitrocellulosepulvermasse ohne Kohlezusatz nur mit Salpeter, laugt dann den Überschuß des letzteren bis auf 1—3% aus und preßt das nunmehr noch zu graphitierende Pulver in Röhrenform. Auch diese Sätze brennen sehr langsam und sind einfach herstellbar. (**D. R. P. 324 004—005.**)

337. Zündbänder, Luntten, Verzögerungszünder. — Handgranaten.

Ein auch im Regen nicht verlöschender Luntensatz wird aus 4 Tl. Salpeter, 2 Tl. Schießpulver, 2 Tl. Holzkohlenpulver und 1 Tl. Schwefelpulver erhalten. Die Mischung wird in zündholzartige Papphülsen gepreßt. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 1029.**)

Zündstreifen, deren Flamme durch den Wind nicht ausgelöscht wird, erhält man nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1148** wie folgt: Blätter von Papier, Pappe, dünnem Holz werden mit einer Salpeterlösung getränkt; nach dem Trocknen wird zwischen zwei derartig mit Salpeter imprägnierte Platten eine Glaspulver und Bimsstein enthaltende phosphorhaltige Gummimischung gebracht; die Stellen, an denen die fertigen Zündstreifen angefaßt werden, bleiben unbedeckt. Die Streifen werden, soweit die Phosphormischung reicht, mit einem Firnis überzogen, um sie vor Feuchtigkeit zu schützen.

Zur Herstellung von Sicherheitszündern bestreicht man Papierstreifen mit der in Sprit verriebenen Mischung gleicher Gewichtsteile feingeriebenen chlorsauren Kalis und Bleieisencyanürs (letzteres wird dargestellt durch Fällung einer Lösung von Bleizucker mit gelbem Blutlaugensalz) und umhüllt die Streifen mit einer wasserdichten Schicht. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 1514.**)

Zündstreifen für Sicherheitsgrubenlampen werden, um nach dem Abbrennen einen nicht zusammenhängenden Rückstand zu erhalten, mit einem feinst gepulverten wasserunlöslichen Stoff wie Schlämmkreide, Ton oder Glaspulver durchsetzt. (**D. R. P. 160 548.**)

Eine andere für Gaszündungs-Zündbänder geeignete Masse besteht aus Sauerstoffträgern, Phosphor und überwiegend schwach nitrierter Cellulose, wodurch die Bildung des die Durchsichtigkeit des Lampencylinders beeinträchtigenden und von ihm schwer zu entfernenden Beschlages bei der jeweiligen Entzündung vermieden wird. (**D. R. P. 193 710.**)

Über Herstellung eines paraffinierten Zündbandes mit Zündpillen aus rotem Phosphor und Kaliumchlorat siehe **D. R. P. 181 386** und **181 387.**

Zur Herstellung einer Zündmasse für Zündstreifen bzw. für Zündbänder verreibt man in der Kälte eine Lösung von Gummi arabicum in Wasser mit Phosphortrisulfid, Zinkoxyd und einer alkoholischen Harzlösung bis zur völligen Verdunstung des Alkohols, worauf noch Kaliumchlorat zugegeben wird; bzw. man vermischt Phosphortrisulfid mit unterschwefligsaurem Bleioxyd und fügt Kaliumperchlorat oder salpetersaures Bleioxyd oder andere sauerstoffabgebende Stoffe zu. (**D. R. P. 204 644** und **204 508.**)

Eine andere Masse für Zündbänder besteht aus 1000 Tl. amorphem Phosphor, 550 Tl. Kaliumchlorat, 800 Tl. Bleisuperoxyd und 600 Tl. Kreide, Glaspulver oder eines anderen Füllkörpers im Gemenge mit wässriger Tragant- oder Gummiarabicumquellung. Die auf dem Band getrocknete Masse wird mit einem Lack und evtl. auch mit Paraffin überzogen. (**D. R. P. 195 400.**)

Zur Verbesserung der aus Glimm- und Wachsfäden bestehenden, nicht bloß glimmenden, sondern mit Flamme brennenden Luntten bringt man noch einen dritten Bestandteil in die Masse, der die Eigenschaft hat, Sauerstoff abzugeben, und erhält so eine Lunte, die sich mittels eines Cereisens zum flammenden Brennen bringen läßt. Eine derartige Lunte, bestehend aus einem Docht, einem Wachs- oder dgl. Faden und einer dritten Fadenart, die mit einem Sauerstoffträger, z. B. chlorsaurem Kali, getränkt ist, flammt beim Anblasen auf und verbrennt weiter mit Flamme. (**D. R. P. 295 798.**)

Als Verzögerungszünder für Sprengungen verwendet man Glycerin, das zum Zwecke der Verzögerung verdünnt ist, und festes Permanganat, die beim Zusammentreffen eine Zündflamme geben. (D. R. P. 356 672.)

Ein Zündgemisch, dessen Entzündungszeitpunkt regelbar ist, erhält man durch Zusammenmischen von Natriumthiosulfat, Kaliumchlorat und Zinkchlorid mit oder ohne Zusatz von Schwefel und Kaliumpersulfat. (D. R. P. 337 621.)

Zur Herstellung von Verzögerungssätzen für Zünder überzieht man Holzkohle und evtl. auch Salpeter enthaltende Nitrocellulosestangen, die, wenn unter Weglassung der Kohle nur mit Salpeter allein erzeugt, bis zu einem Gehalt von etwa 1—3% des Salzes mit Wasser ausgelaugt wurden, mit Acetylcellulose oder anderen schwer verbrennlichen Stoffen. (D. R. P. 324 004—006.)

Eine Handgranate erhält nach D. R. P. 300 760, 305 099 und 307 730 einen aus Magnesium oder Gemischen von Sauerstoffträgern und Leicht- oder Erdalkalimetagranalien bestehenden Geschoskörper, der von innen heraus mittels eines Gemisches aus Bariumsuperoxyd und Aluminiumgranalien unter evtl. Zusatz von Kohlenstoffträgern und Schwefel zur Entzündung gebracht wird.

338. Sprengstoffumhüllung, Patronenhülsen.

Deutschl. Patronen gefüllt $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 312; A.: 37 263.

Zur Verhütung der Grubengasentzündung durch die Flamme des explodierenden Sprengstoffes soll man die Patronen mit einer wasserdichten Hülle umgeben, die mit einer feuerlöschenden Flüssigkeit gefüllt ist. (D. R. P. 38 003.)

In D. R. P. 6064 wird empfohlen, die Sprengstoffkörner aus Nitraten, Kohle und Nitroglycerin (70 : 10 : 3) mit einem lackartigen Gemenge aus einer Schmelze von 19 Tl. Schwefel, 3 Tl. Harz und 2 Tl. Asphalt zu überziehen und so eine Schutzschicht auf den einzelnen Teilchen anzubringen, die die Hygroskopizität der Nitrats aufhebt.

In D. R. P. 32 328 wurde vorgeschlagen, die Patronen zum Schutz mit geschmolzenem Schwefel zu überziehen.

Um Sprengstoffe feuchtigkeitsdicht abzuschließen, taucht man die Patronen in eine Mischung der Lösung von Kolophonium oder Schellack in 25—80% Aceton und der Lösung von Celluloid in 5—90% Aceton. Das Abdichtungsmittel brennt leicht ab, neigt nicht zur Selbstzersetzung und übt keinen schädlichen Einfluß auf den Sprengstoff aus. (Ö. P. 15 235.)

Um Sprengstoffladungen gegen Bruch und Auseinanderfallen zu schützen, überzieht man sie mit einem trikotartigen Gewebe und versieht das Ganze mit einem Lackanstrich. (F. P. 363 645.)

Die Imprägnierung von Schießbaumwolle (zu dem Zwecke, um sie feuchtigkeitsunempfindlicher und gefahrloser zu machen) mit geschmolzenem Paraffin bzw. einer Lösung von Bienenwachs in Benzin ist genauer in D. R. P. 690 bzw. E. P. 2468/1877 beschrieben.

Nach E. P. 4917/1882 überzieht man Schießbaumwolle dadurch mit einer schützenden Schicht, daß man sie zuerst in einem Schwefelkohlenstoffbade wäscht, das 20% fein gepulverten Salpeter enthält, worauf man nochmals mit Schwefelkohlenstoff spült und dann in eine Mischung von 80 Tl. Kolloidum und 20 Tl. Schwefelkohlenstoff taucht. Vgl. D. R. P. 26 014.

Nach E. P. 5821/1891 kann man die Explosivität der Schießbaumwolle mildern und sie auch gleichzeitig gegen atmosphärische Einflüsse schützen, wenn man die noch feuchten Produkte zuerst mit Gelatine- und dann mit einer Tanninlösung behandelt, so daß je nach der Stärke dieser Lösungen verschiedene starke Niederschläge auf den Cellulosefasern entstehen.

Zur Erhöhung der Entflammbarkeit von Chloratsprengstoffen überzieht man sie nach F. P. 451 754 mittels wässriger Gummilösung als Klebmittel in der Granuliertrommel mit einer dünnen Schwarzpulverschicht.

Nach A. P. 1 028 951 überzieht man Chlorat-Kohlenhydratsprengstoffe zum Isolationsschutz mit einem unentflammaren Material, das aus 2 Tl. Kohle, 2 Tl. Braunstein, 2 Tl. Ziegelmehl und 1 Tl. Milchzucker besteht.

Soll ein Sprengstoff, der aus Sauerstoffträgern und Nitroderivaten (Dinitrobenzol, Nitrophenol, Mono- und Dinitronaphthalin) besteht, wasserdicht gemacht werden, so vermischt man ihn im fertigen gepulverten Zustande mit einem kleineren bestimmten Teil einer beliebigen Faktisart und verarbeitet die entstandene Paste zu Patronen. (D. R. P. 104 505.)

Zur Herabsetzung der Hygroskopizität von Ammoniakalpetersprengstoffen überzieht man sie, z. B. 75% Ammoniumnitrat und 5% Nitroglycerin mit 20% einer wasserdichten Masse, die aus der Lösung von festem Trinitrotoluol in flüssigem Nitrobenzol oder Mononitrotoluol besteht. Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man einer solchen Lösung von 10% Tri- in 28% Mononitrotoluol noch 10% Schießbaumwolle zu und verwendet 12% dieser wasserdichten Mischung zum Überziehen eines Gemenges von 68% Ammoniakalpeter, 10% Aluminium und 10% nicht gelatinierter Nitrocellulose. (A. P. 850 266 und 850 267.)

Über die Herstellung eines stabilisierenden Überzuges auf Schießbaumwollscheiben durch Eintauchen in eine konzentrierte Lösung von Phenanthren in Essigäther siehe G. Spica, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 1912, 129.

Nach E. P. 10 062/1912 überzieht man einen Nitroglycerinsprengstoff, der z. B. aus 5—35% Nitroglycerin, 65—95% Nitrocellulose und 0,1—1% Diphenylamin besteht, um ihn feuchtigkeits-

beständig zu machen, zuerst mit einer Campherlösung, dann mit einer 20 proz. wässerigen Lösung von Kaliumtartrat und poliert die Körnchen nach dem Trocknen mit Graphit.

Bei der Herstellung von Preßkörpern aus gekörnten Sprengstoffen vollzieht man diese Körnung unter Zusatz von Formaldehyd und Eiweiß, die den Zutritt der Luftfeuchtigkeit verhindern und preßt dann während oder nach dem Körnungsprozeß. (D. R. P. 804 000.)

Zur Herstellung eines wasserdichten und schlagsicheren Überzuges für Sprengpatronen soll sich statt des sonst verwendeten paraffinierten Papieres nach D. R. P. 91 781 und 92 173 besser ein Überzug von Chromleim oder einer Leim-Gerbsäure- oder Leim-Formaldehydverbindung eignen.

Zur Herstellung von Patronenhülsen löst man mit einer Lösung von Chlorat getränkte und getrocknete Schießbaumwolle in Kolloidum oder mischt sie direkt mit 12—14% Kolloidum, gießt die Masse im ersten Falle zur Herstellung von Blättern, die zur Erzeugung der Patronen dienen, auf Glasplatten aus, bzw. verwendet das getrocknete Gemisch als solches zu Schieß- bzw. Sprengzwecken. (D. R. P. 36 718.)

Die Bauart einer mit Leinölfirnis imprägnierten undurchlässigen Patronenhülse für erdöhlhaltige Sprengstoffe ist in D. R. P. 296 935 beschrieben.

Die Schlagwettersicherheit von Sprengpatronen wird durch deren Umhüllung mit Asbestpapier wesentlich gesteigert, so daß man sogar gewöhnlichen Dynamit I in Schlagwettergruben verwenden kann, was bei der üblichen Umhüllung mit paraffiniertem Papier nicht möglich ist. (D. R. P. 84 514.)

Zur Umhüllung hygroskopischer Sprengstoffe eignet sich eine außen metallisierte Papierpatronenhülse. (D. R. P. 83 313.)

Eine Hülse für Sprengsätze kann auch dadurch erzeugt werden, daß man die gepreßten Sprengmaterialien mit einer leichtflüssigen, niedrig schmelzenden Metallegierung bzw. mit einer leicht flüchtigen Metallegierung umgießt. (D. R. P. 67 076.)

Um Sprengstoffe für Geschosse, Minen und Torpedos vor Feuchtigkeit zu schützen, macht man die gegossenen Körper z. B. aus Trinitrotoluol elektrisch leitend und überzieht sie sodann galvanisch mit Kupfer oder Nickel. Diese Überzüge, die nicht stärker als 0,1 mm zu sein brauchen, verhindern besser als die gebräuchlichen, viel Raum einnehmenden Papphüllen den Zutritt von Luft und Licht an die Sprengmasse und verhindern weiter das Abblättern und Abstoßen der Kanten des Sprengkörpers. (D. R. P. Anm. B. 59 214, Kl. 78 e.)

Eine in der Längsrichtung gefaltete oder gewellte Patronenhülse, die sich bei Druck in der Richtung der Längsachse zu weiten vermag, ist in D. R. P. 256 789 beschrieben.

FEUERWERK, ZÜNDMITTEL, BRENNSTOFFE (BRIKETTIERUNG).

Feuerwerkerei.

339. Literatur und Allgemeines. Rohstoffe, Satzarten.

Deutschl. Feuerwerk $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 132; A.: 8195 dz.

Gieslingen, G. v., Martin Webskys Lustfeuerwerkskunst. 1891. — Sandmann, M., Die Feuerwerkerei. Weimar 1890. — Pirker, A., Die vornehme Kunstfeuerwerkerei, wertvolle Fundgrube usw. Klagenfurt 1892. — Eschenbacher, A., Die Feuerwerkerei. Wien und Leipzig 1897. — Bujard, A., Die Feuerwerkerei. Sammlung Göschen 1912. — Vgl. ferner: Loden, Lustfeuerwerkerei, Leipzig 1898; Bujard, Leitfaden der Pyrotechnik, nebst Besprechung der einschlägigen Polizeiverordnungen, Stuttgart 1899.

Zahlreiche, auch in den genannten Werken enthaltene Vorschriften sind einer umfassenden Arbeit von Winkelblech entnommen, die dieser in *Dingl. Journ.* 1851, I, 208 u. 294 veröffentlichte. Verfasser beschreibt die Herstellung der verschiedenen gefärbten Flammen, Lichter und Sterne und die Vorbereitung der Materialien, ebenso wie die Mischung der verschiedenen Salze zur Erzielung besonderer feuerwerktechnischer Effekte.

Über Lustfeuerwerkerei findet sich in *Polyt. Zentrh.* 1859, Nr. 21 u. f. eine sehr ausführliche, heute noch lesenswerte Mitteilung, in der die einzelnen Abschnitte von den Stoffen und Werkzeugen, die zur Kunstfeuerwerkerei erforderlich sind, von den Land-, Luft-, Luftschiffahrts- und Wasserfeuerwerken mit großer Ausführlichkeit behandelt sind.

Über die Feuerwerkskunst im Dienste der Armee siehe *J. Engel, Prometheus* 25, 737 und 27, 20.

Zahlreiche Vorschriften zur Herstellung von Feuerwerkskörpern und bengalischen Flammen (auch zur Erzeugung unschädlicher Pharaoschlangen) mit Verwendung von Schellack als Grundmaterial veröffentlicht auch **F. Daum** in **Seifens.-Ztg. 1912, 1044**.

Die historische Entwicklung der Feuerwerkerei hängt eng zusammen mit der Geschichte des Schießpulvers. Die Chinesen und viele orientalischen Völker zeigten frühe schon rege Freude an Feuerwerkskünsten, die, zunächst als friedliche Lustbarkeit gepflegt, bald eine bedeutende Rolle im Kriegswesen dieser Völker spielte. In Europa entwickelte sich die Lust- und Kunstfeuerwerkerei unabhängig vom Osten; sie wurde meist im Zusammenhang mit der Kriegsfeuerwerkerei betrieben. Diese Vereinigung von Kunst- und Kriegsfeuerwerkerei bezeugen uns viele Feuerwerksbücher des 14. und 15. Jahrhunderts, in denen die Gesamtheit des damaligen pyrotechnischen Wissens in ausführlichen Anweisungen über Raketenpulversätze, Feuerkegel, Granaten, Pechkränze usw. angegeben ist. Das Artilleriepersonal setzte seine Ehre darein, aus Anlaß größerer Feste des Herrscherhauses oder hoher Feiertage großartige Feuerwerke abzubrennen, deren zum Teil ausführlich in Einzelheiten gehende Beschreibungen vorhanden sind. Seit Mitte des 18. Jahrhunderts bildet die Lustfeuerwerkerei einen besonderen Ausbildungszweig der Artilleriefeuerwerker, die bis in die zwanziger Jahre des folgenden Jahrhunderts durch weitere Arbeiten wesentlich gefördert wurde.

Die offizielle Trennung der Lustfeuerwerkerei von der Kriegsfeuerwerkerei erfolgte erst später; erstere wurde aber weiter „nebenamtlich“ betrieben und fand durch mancherlei Liebhaberei hoher Personen wesentliche Förderung. Hervorragende Privatfeuerwerker, wie **Ruggiori**, trugen ihre reiche Erfahrung in weitere Kreise; bedeutendere Fortschritte sind besonders seit Einführung von Schießwolle, des Nitropapiers und Knallsilbers, der Pikrinsäure und anderer moderner Explosivstoffe zu verzeichnen.

Feuerwerksmischungen sind aus wenigen Körpern zusammengesetzt. Als Brandsatz dienen Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, Harze, Teer, denen sauerstoffabgebende Körper, wie Alkalinitrate, -chlorate und -perchlorate zur besseren Verbrennung beigemischt sind. Starke oder gefärbte Lichteffekte werden durch Zugaben von Barium-, Strontium-, Kupfersalzen und feinen Metallpulvern erzielt. Die sog. Fundamentalsätze aller Feuerwerksmischungen sind: Schießpulver (Korn- oder Mehlpulver), Salpeterschwefel, grauer Satz und der Kohlensatz.

Kornpulver verwendet man zu Stoßladungen zwecks Herausschleuderns von Leuchtkugeln aus Raketen, Bomben, Mörsern und zu Knalleffekten, wobei eine rasche Verbrennung erwünscht ist. Für langsames, ruhigeres Abbrennen werden Mehlpulversätze von wechselnder Zusammensetzung vorgezogen. Der Salpeterschwefel stellt eine annähernd den Äquivalentgewichten entsprechende Mischung von 3 Tl. Salpeter mit 1 Tl. Schwefel dar, die unter geringer Gasentwicklung im wesentlichen zu Kaliumsulfat, Schwefeldioxyd und Stickstoff verbrennt. Der graue Satz besteht aus 100 Tl. Salpeterschwefel und 7 Tl. Mehlpulver. Kohlensätze nennt man Mischungen von 500 Tl. Mehlpulver mit 6—8 Tl. Kohle. Sie werden unterteilt in faule oder matte Sätze, deren Wirkung durch weiteren Zusatz von Holzkohle gemäßigt werden kann. Treibsätze bestehen aus Mehlpulver, Salpeter, Kohle und chlorsaurem Kali; Funkensätze aus Salpeter, Schwefel und Kohle, z. B. 16 Tl. KNO_3 , 9 Tl. Kohle, 4 Tl. S. Brillantsätze sind Funkensätze mit flammenfärbenden Metallsalzzusätzen.

Ein Feuerwerksatz für bengalische Flammen enthält das Sägemehl, das Schwefel, Harze u. dgl. ersetzen soll, in geröstetem Zustande. Die flammenfärbenden Mittel sind die üblichen. (**D. R. P. 304 356**.)

Kurze Angaben über die Methoden zur Bestimmung der Reinheit pyrotechnischer Handelschemikalien finden sich in **Zentr.-Bl. 1920, IV, 376**.

Für die Lustfeuerwerkerei ist ein Gehalt des Kaliumchlorates von 0,1% Bromat noch zugelassen, für Chloratsprengstoffe 0,15%, während für Zünd- und Knallkapseln im Interesse der Lagerbeständigkeit nur bromatfreies Kaliumchlorat Verwendung finden soll, was allerdings bei der heutigen elektrolytischen Herstellungsweise des Chlorates nicht möglich ist. Nach Untersuchungen, die von **A. Jung** in **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 8, 412** angestellt wurden, ist übrigens das Bromat weniger die Ursache der Zersetzungserscheinungen von solchen Spreng- und Feuerwerkspräparaten als vielmehr der Schwefel, von dem gefordert werden muß, daß er möglichst rein und säurefrei ist. Für Zündhütchen und Sprengkapseln muß allerdings, wie oben erwähnt, völlige Reinheit des Chlorates verlangt werden. — Vgl. [270].

Die Herstellung von Feuerwerkereisätzen mit nitrirtem Leim als Grundlage ist in **Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1. Septemberheft** beschrieben.

340. Feuerwerkszündung. Leucht- und Farbflammsätze allgemein.

Die Zündung der Feuerwerkskörper erfolgt durch den Anfeuerungsteig, Luntten und Stoppen, Schießwollzündschnüre, Dynamitzünder, Zündlichter, Zeitzünder und Initialzündung.

Der Anfeuerungsteig wird auf jene Stellen der Feuerwerkskörper aufgestrichen, die rasch Feuer fangen sollen; auch dient er zur Befestigung der Luntten und Zünder an Fröschchen, Schwärmern, Raketen usw. Er ist ein gut durchgeknetetes Gemenge von 1000 g Mehlpulver mit 570 bis 720 cm Spiritus.

Zur Herstellung von Stoppen, das sind leicht entzündbare, rasch abbrennende Zündschnuren, zieht man Wollstränge, die in kochender 5proz. Salpeterlösung imprägniert und dann

an der Luft getrocknet werden, mit Spiritus befeuchtet, durch einen dünnen Anfeuerungsbrei, bestehend aus einer wässrigen Mischung bzw. Lösung von Mehlpulver, dem man je 5% Salpeter, Kornpulver und Dextrin zusetzt.

Die Feuerwerkslunte, die nicht brennen, sondern nur langsam abglimmen soll, erhält man durch Kochen einer Hanfschnur in 5proz. Bleizuckerlösung und folgendes gutes Trocknen an der Luft.

Zündlichter sollen mit langer Flamme brennen und werden dort verwendet, wo die Zündkraft einer einfachen Lunte versagt. Sie sind starke, 40—50 cm lange Papphülsen von 1 cm Durchmesser, in die ein Gemenge von 100 Tl. KNO_3 , 85 Tl. Mehlpulver und 7 Tl. Kolophonium leicht eingestampft wird. Satzröhrchen sind kleinere Zündlichter vom Durchmesser 0,5 cm, Länge 6—8 cm, mit 2—3 cm hoher Füllung.

Zeitzündler unterscheiden sich von den übrigen Satzpulvern nur durch ihr für die Brenndauer charakteristisches Mischungsverhältnis. Alle übrigen Zünderarten sind in [334] ff. ausführlich beschrieben.

Leucht- und Farbflamsätze enthalten fast ausnahmslos noch chloresaures Kali; solche Buntfeuer werden zur Beleuchtung größerer Räume in Tiegeln offen abgebrannt (Flammen) oder sind als Lichter in dünne Papphülsen gefüllt oder werden als Sterne in der Luft schwebend verbrannt. Die Buntfeuersätze verdanken ihre Leuchtkraft den beim Verbrennungsprozeß aufwärts gerissenen, stark glühenden, festen oder gasförmigen Körpern. Die Leuchtkraft ist abhängig von der Geschwindigkeit des Abbrennens, der Glühtemperatur des farbgebenden Metallsalzes, der Schlackenbildung und Schmelzbarkeit der Schlacken. Die Brauchbarkeit eines farbgebenden Körpers zu Leuchtsätzen prüft der Feuerwerker durch Beimengung der staubfein gemahlene Substanz zu einem Probesatz aus 20 Tl. KClO_3 , 5 Tl. Schwefel und 1 Tl. Mastixharz.

Durch Mischen einzelner Farbtöne werden nuancierte Buntfeuer erreicht: rot und gelb geben Orange, blau und gelb schwaches Grün, rot und blau zusammen Violett; können die einzelnen Bestandteile eines Buntsatzes ohne weiteres in Pulverform mechanisch zusammengemischt werden, so nennt man ihn kalten Satz, dem der durch Zusammenschmelzen erzeugte warme Satz gegenübergestellt wird. Kaliumchloratschwefel besteht aus 125 Tl. KClO_3 und 35 Tl. Schwefel.

Während des Krieges wurde beim Ansetzen der Leucht- und Brandsätze ausschließlich trocken gearbeitet, d. h. die Bestandteile wurden durch Trockenmischung in möglichst innige Berührung zueinander gebracht. Dabei ist es von Wichtigkeit, alle Materialien vor ihrer Verwendung auf völlige Trockenheit zu prüfen, da, wie in einer österreichischen pyrotechnischen Fabrik während des Krieges einwandfrei festgestellt wurde, nur Feuchtigkeit die Ursache von Explosionen ist. So neigen besonders Sätze aus Baryt- oder Strontiumsalpeter, mit Chlorat, Aluminium und Magnesium zur Selbstentzündung, namentlich dann, wenn die einzelnen Bestandteile vor dem Zusammenmischen scharf getrocknet waren und dann offen an feuchten Orten aufbewahrt wurden. Natürlich ist auch die Gegenwart von Spuren nicht neutraler Salze geeignet, die Entzündlichkeit der Sätze zu erhöhen. Die Trockenaufbereitung der Leuchtsätze geschah vor allem aus dem Grunde, um das im Massenbetrieb umständliche und gefährliche Trocknen der fertigen Produkte zu vermeiden.

341. Bunte Flammen.

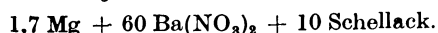
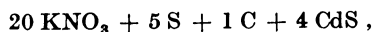
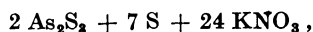
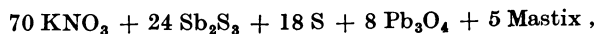
In Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 15, 121 bringt K. Gelingshelm Angaben über die Herstellung wohlfeiler, lagerbeständiger und gefahrloser, verschieden gefärbter Flamsätze.

Über ein Verfahren zur Erzeugung leuchtender Flammen durch Verstäubung von Substanzen in die zu färbende Flamme mit Hilfe von Preßluft siehe D. R. P. 116 240.

Bunte Flammen haben neben dem farbgebenden Metallsalz noch Zusätze von Kalium-, seltener dem teureren Natriumchlorat, an Kaliumperchlorat, Kaliumsulfat, Ammonchlorid, Alaun, Kalomel u. a. m. Diese Verbindungen üben eine teils mäßigende Wirkung auf die Verbrennungsgeschwindigkeit aus, teils führen sie eine Steigerung der Verbrennungstemperatur herbei. Von einzelnen Farbmischungen sind zu nennen:

Ein mit blendend weißem Lichte verbrennender Satz wird nach R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868, 288 hergestellt durch äußerst vorsichtiges Vermengen von 1 Tl. Pikrinsäure mit 2 Tl. staubtrockenem Kaliumpermanganatpulver.

Ein helles, weißes Signallicht erhält man nach J. H. Johnson, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 206 aus 100 Tl. chloresaurem Kali, 10 Tl. Schwefelantimon und 15 Tl. gekochtem Leinsamenöl, das man auch durch Harz oder Terpentinöl ersetzen kann. Ähnlich werden rote und grüne Signallichter unter Verwendung der entsprechenden färbenden Erdalkalisalze hergestellt. Weiß geben ferner die Sulfide des Arsens, Antimons und Cadmiums, auch Magnesiummetall. Z. B.



Nach Uhden, *Dingl. Journ.* **163**, 397 liefert ein besonders für Flammen und Leuchtkugeln verwendbarer Satz aus 20 Tl. Salpeter, 5 Tl. Schwefel, 1 Tl. Kohle und 4 Tl. Schwefelcadmium eine schöne weiße Flamme mit prachtvoll blauem Rande. Bläulichweißes Licht kann mit 11 Tl. Mennige, 12 Tl. Antimonbisulfid, 32 Tl. Kalisalpete und 8 Tl. Schwefel erzeugt werden. Blaue Flammen erhält man aus Kupfersalzen, z. B. aus 2 Bergblau + 1 NH_4Cl + 2 KNO_3 + 3 KClO_3 + 4 Bärlappsamen.

Ein prächtiges Grünfeuer erhält man nach W. Crookes, *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* **1863**, 319 aus 8 Tl. chlorsaurem Thallium, 2 Tl. Kalomel und 1 Tl. Harz. Häufiger werden Bariumnitrat und -chlorat als grünfärbender Flammzusatz angewandt, z. B. 12 BaNO_3 + 5 KClO_3 + 4 S oder 20 BaClO_3 + 1 S + 1,5 Schellack. Letztere Kombination gibt nur eine matte Flamme, da die Temperatur des verbrennenden Schellacks nicht den genügenden Grad erreicht und weil der gelb verbrennende Schellack das Grün der Barytflamme stark beeinträchtigt. Vgl. S. Kerber, *Industrieblätter* **1878**, 141. Gelbe Flammen geben Natriumverbindungen, besonders calcinierte Soda (oder Natriumoxalat), z. B. ein Gemenge von 10 Tl. Soda, 20 Tl. Kaliumchlorat, 5 Tl. Schwefel und 1 Tl. Mastixharz.

Ein gefahrlos aufbewahrbarer Rotfeuersatz besteht nach E. Jacobsen, *D. Ind.-Ztg.* **1872**, 308 aus einem einfachen Gemenge von 4 Tl. salpetersaurem Strontium und 1 Tl. Schellack, die man in einer Blechschale bis zum Schmelzen des Schellacks erhitzt. Das halb geschmolzene Gemisch wird nach dem Erkalten gepulvert und liefert in dem Maße, als man den Strontiumsalzgehalt erhöht, einen schwerer entzündbaren Satz, der, auch wenn er feucht ist, mit orangeroter Flamme verbrennt, die durch Zusatz von chlorsaurem Kali röter wird.

Die Herstellung der verschiedenen roten, meistens magnesiummetallhaltigen Schellackfeuer ist in *Techn. Rundsch.* **1906**, 470 beschrieben. Ziegelrot brennende Flammen erzeugt man z. B. aus Calciumcarbonat oder -sulfat, carminrote, fast ausschließlich mit Strontiumchlorid oder -nitrat (4 SrNO_3 + 1 KNO_3 oder 50 SrNO_3 + 1,5 Mg mit 1 bzw. 10 Tl. Schellack), seltener mit Lithiumsalzen.

Es sei erwähnt, daß durch Vermischen von Rotfeuer mit Grünfeuer (z. B. durch gleichzeitiges Abbrennen einer Strontian- mit einer Barytsalzmischung) eine blendend weiße Flamme entsteht. Man erhält z. B. aus dem trockenen Gemenge von Rosenrotfeuer (23 Tl. Chlorcalcium, 61 Tl. chlorsaures Kali und Schwefel) und einem gewöhnlichen Grünfeuersatze rein weißes Licht. (F. Field, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **120**, 347.) Andererseits vermag man aus Rotfeuer und Weißfeuer (aus Kalisalpete, Schwefelantimon und Kohle), die man nebeneinander abbrennt, allen entstehenden Schatten eine intensiv grüne Färbung zu verleihen. (*Dingl. Journ.* **148**, 235 und 149, 77.)

Prächtige farbige Flammen stellt man nach einem Referate in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* **1868**, 302 her unter Verwendung von pikrinsaurem Ammoniak. Für Gelb verwendet man 50 Tl. dieses Ammonsalzes mit 50 Tl. pikrinsaurem Eisenoxydul, für Grün 48 Tl. mit 52 Tl. salpetersaurem Baryt, für Rot 54 Tl. des Ammonsalzes mit 46 Tl. salpetersaurem Strontium.

Vollständig sichere Sätze für Buntfeuer, die beim Verbrennen keine schädlichen Gase entwickeln und nicht zu rasch oder zu langsam abbrennen, erhält man nach J. N. Braunschweiger, *Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl.* **1871**, 59 wie folgt: Rotfeuer aus 9 Tl. salpetersaurem Strontium, 3 Tl. Schellack und $1\frac{1}{2}$ Tl. chlorsaurem Kali; Grünfeuer ebenso, jedoch mit Verwendung von 9 Tl. salpetersaurem Baryt; Blaufeuer aus 8 Tl. schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, 1 Tl. Schellack und 6 Tl. chlorsaurem Kali.

In *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* **1876**, 507 teilt S. Kern je 15 Vorschriften zur Herstellung von Grün-, Rot- und Violettfeuer mit. So erhält man beispielsweise ein Grünfeuer aus 36 Tl. Kaliumchlorat, 40 Tl. Bariumnitrat und 24 Tl. Schwefel, ein Rotfeuer aus 40 Tl. Kaliumchlorat, 39 Tl. Strontiumnitrat, 18 Tl. Schwefel und 3 Tl. Kohlenpulver, ein Violettfeuer aus 52 Tl. Kaliumchlorat, 29 Tl. Calciumcarbonat, 4 Tl. Kupfersalz und 15 Tl. Schwefel usw.

Erzeugung farbiger Flammen nach *Dingl. Journ.* **124**, 378. Weiß: 64% Salpeter, 21% Schwefelblumen, 15% Schießpulver oder 76% Salpeter, 22% Schwefel, 2% Kohle. Grün: 60% salpetersaurer Baryt, 22% Schwefel, 18% chlorsaures Kali. Rot: 56% salpetersaures Strontium, 24% Schwefel, 20% chlorsaures Kali. Rosa: 20% Schwefel, 32% Salpeter, 27% chlorsaures Kali, 20% Kreide, 1% Kohle. Blau: 27% Salpeter, 28% chlorsaures Kali, 15% Schwefel, 15% schwefelsaures Kali, 15% schwefelsaures Kupferoxydammoniak. Die verschiedenen Substanzen werden einzeln, jede für sich, zerrieben und dann erst, nur mit den Händen, untereinander gemischt.

342. Feuerwerkskörper mit besonderen Zusätzen.

Feuerwerkssätze mit amorphem Phosphor sind besonders wirkungsvoll, explodieren jedoch bei Gegenwart geringster Mengen chlorsauren Kalis. Der Satz wird lose in den Hut von versetzten Raketen oder als Bombenversatz in lose Papierhüllen eingefüllt. Man erhält weißes Feuer aus 100 Tl. Kalisalpete und 10 Tl. amorphem Phosphor, bläuliches Feuer aus 500 Tl. Kalisalpete, 300 Tl. kohlenensaurem Baryt, 200 Tl. Aluminiumpulver, 5 Tl. amorphem Phosphor, röthliches Feuer aus 500 Tl. salpetersaurem Strontium, 300 Tl. kohlenensaurem Strontium, 200 Tl. Aluminiumpulver Marke 00, 5 Tl. amorphem Phosphor. (K. Gelingsheim, *Erf. u. Erf.* **43**, 295.)

Für pyrotechnische Zwecke eignet sich ein erst bei 350° unter Lichterscheinung, Knall und Rauchentwicklung detonierendes geschmolzenes Gemenge von gleichen Teilen Kalisalpete und Natriumacetat. (*Polyt. Notizbl.* **1872**, Nr. 7.)

Eine Masse für bengalische Flammen und Leuchtkugeln erhält man nach **D. R. P. 34 020** durch Ausgießen einer Mischung von 100 Tl. flüssigem Kollodium, 1—10 Tl. Magnesiumstaub und 3 Tl. chlorsaurem Barium oder Strontium auf glatte Flächen.

Ein Buntfeuersatz, mit einem allerdings unzulässigen Zusatz von 1 Tl. Kalomel, besteht nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1887, 266** im Übrigen aus 2 Tl. Kaliumchlorat, 5 Tl. Bariumnitrat, 1,5 Tl. Schwefel, 0,20 Tl. Holzkohle und 0,12 Tl. Schellack.

Zur Herstellung eines festen, mit verschiedenen gefärbten Flammen brennenden Produktes für pyrotechnische Zwecke festigt man Petroleum mit einer Casein-Ammoniakgallerte unter evtl. Zusatz von Torf als Absorptionsmittel und setzt der Masse die die Flamme färbenden Strontium-, Barium- oder Kalksalze zu. (**E. P. 6165/1911.**)

Den üblichen Mischungen für Signalf Feuerwerke soll (wohl zur Erhöhung der Leuchtkraft) nach einem alten englischen Patent Lein- oder Terpentinöl oder auch Harz zugesetzt werden. (**Ber. 1873, Nr. 4.**)

Auch die Pikrinsäure wird zu pyrotechnischen Zwecken verwendet. So geben gleiche Teile pikrinsaures Ammoniak und pikrinsaures Eisenoxyd einen sehr schönen Goldregen; 48 Tl. pikrinsaures Ammoniak und 52 Tl. salpetersaurer Baryt Grünfeuer; 54 Tl. pikrinsaures Ammoniak mit 46 Tl. salpetersaurem Strontium Rotfeuer. (**D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 11.**)

Durch Behandlung käuflicher Pikrinsäure mit rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme entsteht die sog. „Emmensäure“ [**319**], die sich im Gemenge mit flammenfärbenden Stoffen zur Herstellung von Feuerwerk, gemischt mit Nitraten, Chloraten oder Nitrokörpern zur Herstellung von Sprengstoffen eignet. (**D. R. P. 49 904.**)

Für die Feuerwerkerei empfiehlt es sich nach **Pool, D. Ind.-Ztg. 1867, 398**, ein Pulver zu verwenden, das auf 2 Tl. nitrirten Leim 1 Tl. Schwefel und 6 Tl. Salpeter enthält.

Nach **D. R. P. 97 404** wird ein Feuerwerksatz in folgender Weise hergestellt: Man mischt 1 Tl. gepulvertes Magnesium und 1,2 Tl. Kaliumchloratpulver, formt das Gemenge mit einem leichtverbrennlichen Bindemittel (Kollodium oder Harz) zu Stäbchen oder Streifen, imprägniert diese entweder nach der Formung oder vorher mit hochschmelzendem Paraffin (etwa 2,2 Tl.) und erreicht so, daß der Satz zunächst ähnlich wie eine Kerzenflamme, und nach Verbrennung des Fettes in der gewünschten Weise abrennt.

Nach **D. R. P. 176 332** wird ein Feuerwerkskörper hergestellt aus einer mit einer Aluminium-Kaliumchloratpaste gefüllten Papierhülse, die von einem Mantel mit mehrfach explodierenden Feuerwerksmassen bekannter Art (Magnesia, Phosphor, Chlorkalium, Gummi, Farbstoff und spanischem Weiß) umgeben ist.

Die Feuerwerksmasse des **A. P. 1 399 953—954** besteht aus Aluminium und Magnesium in metallischer Form und den Oxyden des Eisens und Aluminiums mit Phosphor als wirksamem Bestandteil.

Nach **D. R. P. 304 356** kann man Schwefel, Harze, namentlich auch den Schellack in Feuerwerksätzen durch geröstetes Holzmehl ersetzen.

Zur Herstellung von metall- und schellackfreien Leuchtpatronen und -kugeln, die sich mit scharfen Instrumenten bearbeiten lassen und mit intensivem Licht unter sehr geringer Rauchentwicklung verbrennen, drückt man ein Gemisch von Pech mit Erdalkalinitraten, Bariumsuperoxyd und Chloroform, Essigester, Aceton oder Schwefelkohlenstoff unter gelindem Druck in Formen. (**D. R. P. 314 868.**) Zur Herstellung von metall- und schellackfreien Leuchtpatronen und Leuchtkugeln kann man im Sinne des Hauptpatentes auch in der Weise verfahren, daß man Strontiumcarbonat und Kaliumchlorat bzw. -perchlorat verwendet, die man mit Wasser zur Trockne dampft, so daß die Bindung der Masse lediglich durch die Erweichung des Pechs erfolgt. (**D. R. P. 322 779.**)

Nach **D. R. P. 305 530** (s. a. d. **H. P. 300 128**) verwendet man als Kohlenstoffträger bei der Herstellung der Feuerwerkskörper und Leuchtsätze und zugleich als Erhärtungsmittel eingedampfte Sulfitcelluloseablauge in Verbindung mit Chloraten und Perchloraten.

Zur Herstellung von Feuerwerkskörpern verarbeitet man an sich nicht feuergefährliche oder explosive, verbrennliche oder unverbrennliche Stoffe, z. B. für weißes Licht 70% Kreide und 30% Ruß, für dunkelrotes Licht 80% Kokspulver und 20% Ruß, 60% Glaspulver und 40% Ruß, ferner Dolomit, Zement, Kieselsäure, Alaun, Gips oder kohlen- und schwefelsaure Salze zweckmäßig unter Beimengung geringer Mengen von Nitraten und Chloraten für verschiedenfarbiges Licht, zusammen mit flüssiger Luft. Bei Raketen bewirkt man den Auftrieb statt mit Schießpulver durch eine in flüssige Luft getauchte Rußpatrone, der man Salze oder Gesteinstaub fein zerkleinert in gewissen Prozentsätzen beimischt, also z. B. ein Gemenge von 70% Kieselgur, 30% Ruß, Torf, Schwefel oder Koks und flüssige Luft. Man kann so alle bisher bekannten Feuerwerkskörper herstellen und besondere neue Licht- und Schallerscheinungen erzielen. (**D. R. P. 293 582.**)

Als Feuerwerkssatz eignet sich nach **A. P. 1 423 264** ein Gemisch von Hexamethylentetramin und Strontiumnitrat als Doppelsalz mit einem Metallpulver.

343. Pharaoschlangen, japanisches Zündpapier, Salonfeuerwerk.

Die bekannten Pharaoschlangen erhält man entweder nach **R. Böttger, Dingl. Journ. 178, 469**, aus einem innigen Gemenge von Cyanquecksilber und etwa einem Sechstel seines Gewichtes Schwefelblumen oder nach **Barnett** (vgl. **Böhler, Gilberts Annalen 69, 272**) ebenfalls aus Schwefel-

cyanquecksilber, das man mit Salpeter mengt und in Stanniolpillen verpackt. Eine Spur rückbleibender Feuchtigkeit verhindert den ganzen Versuch. Ein geringer Zusatz von chlorsaurem Kali befördert das Verbrennen der Masse und die Bildung einer schönen Schlange. Die Mischung muß in feuchtem Zustande geschehen, weil durch Mischen im trockenen Zustande sehr gefährliche Explosionen entstehen können. Das Schwefelcyanquecksilber wird am besten durch Fällung einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelcyanammonium erhalten. (Wöhler, 1821.) Vgl. *Polyt. Zentr.-Bl.* 1866, 206.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung der sog. Pharaoschlangen gibt R. Brimmeyr in *Dingl. Journ.* 179, 163. Man teilt die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydes in zwei gleiche Teile, versetzt den einen Teil so lange mit Schwefelcyanalkaliumlösung, bis der entstandene Niederschlag sich eben wieder gelöst hat, und fügt dann den zweiten Teil der Quecksilbersalzlösung hinzu. Der Niederschlag wird auf kleinen Filtern gesammelt, getrocknet und kommt in Form kleiner Kegel in Stanniol verpackt in den Handel. Vgl. *Schnause, ebd.* 179, 85.

Eine Pharaoschlange, die im Gegensatz zu ähnlichen Präparaten beim Abbrennen keine schädlichen Gase entwickelt, stellt man nach C. Puscher, *Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl.* 1871, 61, her aus einem Gemenge von 2 Tl. Kaliumbichromat, 1 Tl. Salpeter und 3 Tl. Zucker. Die aus der Masse durch Pressen in einer Papierdüte gefertigten kleinen Kegel müssen an einem trockenen Orte, vor Licht geschützt oder mit Sandaraklack schwach überzogen, aufbewahrt werden. Ein kleiner Zusatz von Perubalsam gibt den beim Verbrennen der Kegel erzeugten brenzlichen Produkten des Zuckers ein besseres Aroma. Der grünliche Verbrennungsrückstand kann als Metallputzpulver oder, da er, ohne sich zu verändern, 20% Feuchtigkeit aufzunehmen vermag, als Trockenmittel verwendet werden. Vgl. *Dingl. Journ.* 200, 46.

Auch durch Nitrieren von Braunkohlenteerdestillations- und -reinigungsrückständen gewinnt man nach dem Auswaschen ein in der Wärme formbares Produkt, das beim Verbrennen sein Volumen um das 50fache vergrößert. Man erhielt so die sog. schwarzen Pharaoschlangen. (*Journ. f. prakt. Chem.* 102, 187.)

Nach Clarke, *D. Ind.-Ztg.* 1865, 48, bereitet man das japanische Zündpapier auf folgende Weise: Man mahlt 5 Tl. Lampenschwarz, 11 Tl. Schwefel und etwa 25 Tl. Schießpulver sehr fein, verrührt das Gemenge mit Alkohol zu einem Teige, mit dem man Papier dick bestreicht, worauf man trocknen läßt und die Stücke, in passende Form geschnitten, an einem Halter (z. B. einem gespaltenen Holz- oder Schilfhalm) anzündet. Nach dem ersten Aufflammen bildet sich eine geschmolzene Kugel, von der in dem Maße der fortschreitenden Verbrennung glänzende, sich prächtig verzweigende Funken ausgehen.

Zur Herstellung des sog. chinesischen Graspapiers tränkt man Schreibpapier mit einer überschüssigen Ammoniak enthaltenden 10proz. wässrigen Kaliumbichromatlösung und trocknet es. In Fächerform gefaltet und hochkantig aufgestellt, verglimmt das am oberen Rand entzündete Papier unter Bildung einer grünen Asche von der Form geschlitzter und gefiederter Blätter. Die Kanten der Kniffungen des Papiers erzeugen hierbei die Blattrippen. Starkes Papier gibt grobe, dünnes Papier feinere und zartere Blätter in moosähnlicher Form. Man kann bei dieser chemischen Spielerei gleichsam das Gras vor Augen sichtlich wachsen sehen. (*Pharm. Zentrh.* 1867, Nr. 4.)

Zur Herstellung der japanischen Zündstäbchen formt man aus einem alkoholischen Brei von 5 Tl. Ruß, 11 Tl. Schwefelblumen und 26—30 Tl. Schwarzpulver kleine Würfel, läßt diese ganz allmählich an einem warmen Orte trocknen, klemmt sie in gespaltenes Holz, zündet die Würfel an einer Kerze an und hält die Stäbe ruhig abwärts. Nach dem ersten Aufleuchten bildet sich eine Kugel wie von geschmolzener Lava, aus der bald ununterbrochen zierliche Blitze hervorbrennen. (*D. Gewerbeztg.* 1869, Nr. 41.)

Zur Herstellung eines sog. Salon- oder Christbaumfeuers verschmilzt man 3 Tl. Schellack mit 30 Tl. salpetersaurem Strontium, gießt die Masse auf Steinplatten, pulvert sie und vermischt sie mit 3 Tl. pulverisiertem chlorsaurem Kali, 2 Tl. Milchzucker und einigen Tropfen eines ätherischen Oles zur Verbesserung des Geruches. Das Mischen muß, des chlorsauren Kalis wegen, sehr vorsichtig, ohne Anwendung harter, reibender Gegenstände erfolgen, ebenso muß auch die Aufbewahrung unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln geschehen. (*Techn. Rundsch.* 1906, 470.)

344. Sterne, Blitzähren, Funkensprühfeuerwerk.

Zur Anfertigung der sog. Sterne, deren Ingredienzen unter Mitwirkung von Weingeist zu mischen sind, haben sich folgende Zusammenstellungen am zweckmäßigsten erwiesen. Weiß: 9 Tl. Salpeter, 3 Tl. Schwefel, 2 Tl. Antimon; Rot: 20 Tl. salpetersaures Strontium, 12 Tl. chlorsaures Kali, 11 Tl. Schwefel, 2 Tl. Kohle, 2 Tl. Antimon, 1 Tl. Mastix; Blau: 20 Tl. chlorsaures Kali, 14 Tl. Bergblau, 12 Tl. Schwefel, 1 Tl. Mastix; Gelb: 20 Tl. chlorsaures Kali, 10 Tl. doppeltkohlensaures Natron, 5 Tl. Schwefel, 1 Tl. Mastix; Grün: 12 Tl. salpetersaurer Baryt, 28 Tl. chlorsaures Kali, 15 Tl. Schwefel, 1 Tl. Mastix; Violett: 9 Tl. chlorsaures Kali, 4 Tl. salpetersaures Strontium, 6 Tl. Schwefel, 1 Tl. Bergblau, 1 Tl. Kalomel, 1 Tl. Mastix. (*D. Ind.-Ztg.* 1870, Nr. 35.)

Über die japanischen Blitzähren, ihre Herstellung aus 6 Tl. Salpeter, 10 Tl. Schwefel und 10 Tl. Kohle sowie über die Art ihrer Wirkung siehe H. Schwarz, *Dingl. Journ.* 263, 94. Die Mischung für japanische Blitzähren, bestehend aus 3 Tl. Ruß, 8 Tl. Schwefelblumen und 15 Tl. Kalisalpeter oder aus 2 Tl. Kohle, 4 Tl. Schwefelblumen und 7 Tl. Natronsalpeter, wird fein gepulvert und in ein keilförmig zugeschnittenes Seidenpapier eingewickelt. Beim Anbrennen

bildet sich zuerst eine feurig flüssige Kugel, und dann erst erscheinen die sternartigen, sprühenden Funken.

Besondere Effekte lassen sich durch Zusatz von Magnesium-, Eisen- oder Aluminiumpulver erzielen. Magnesiumpulver dürfte jedoch wegen des hohen Preises und wegen seiner geringen Haltbarkeit kaum in größerer Menge verwendet werden. Dagegen eignet sich, außer den Eisenfeilspänen nach **D. R. P. 195 340** als Bindemittel, schützende Schicht und wirksamer Zusatz zugleich, ein Gemenge von Bronzepulver und Kollodium, das man als Überzug auf die Massen anbringen kann. (Funkensprühender Leuchtstab.) Durch Zusatz von 9 Tl. Eisenmehl zu einem Gemisch von 16 Tl. Mehlpulver und 15 Tl. Holzkohle oder aus 20 Tl. Zinkstaub, 45 Tl. Mehlpulver, 10 Tl. Holzkohle, 20 Tl. Schwefel und 25 Tl. Kalisalpeter erhält man reinweiße Sterne. Grünes Sternfeuerwerk gibt ein Gemenge von 18 Tl. Kupferstaub, 45 Tl. Mehlpulver, 8 Tl. Holzkohle, 8 Tl. Schwefel und 36 Tl. Kalisalpeter.

Eine Tunkmasse für Sternfeuerwerk besteht nach **D. R. P. 68 794** aus einer Lösung von Schellack in Spiritus, der man ein Gemenge von 8 Tl. Bleinitrat, 1 Tl. Holzkohle und 1 Tl. Stahlspänen, die man vorher mit einer dünnen Stearinschicht überzogen hat, zusetzt.

Nach einem Referat in **Seifens.-Ztg. 1911, 450** erhält man die Glühsternwunderkerzen in der Weise, daß man einen Brei von 1 g grobgepulvertem Eisen, 0,2 g Aluminiumpulver, 2,2 g Bariumnitrat und 0,6 g Stärke zu einem plastischen Brei anrührt und ihn auf Eisenstäbchen von ca. 10 cm Länge aufträgt.

Zur Herstellung der sog. Wunderkerzen taucht man Metallstäbchen zuerst in eine Mischung von Kaolin, Lehm und Klebstoff und dann erst nach dem Trocknen in die Feuerwerkmasse. (**D. R. P. 345 023.**)

Zur Herstellung von Zimmerfeuerwerk (Bouquet de Perron) vermischt man nach **Dingl. Journ. 134, 79** je 15 Tl. Salpeter und Schwefelblüte, 10 Tl. Leinöl und 30 Tl. Schießpulver mit einer Lösung von 4 Tl. arabischem Gummi in etwas Wasser und 2 Tl. Campher in 8 Tl. Spiritus. Der verknetete Teig wird in Kuchen geschnitten und getrocknet; das Präparat verbrennt mit helleuchtender Flamme.

Zur Herstellung der sog. irrenden Schmetterlinge verwendet man Schwärmerhülsen im Kaliber von 8 mm, Länge 10 cm. In diese wird 2 cm hoch gewöhnlicher Schwärmeratz, dann 5 mm eines aus 30 Tl. Mehlpulver und 10 Tl. Buchenholzasche bestehenden Zehrsatzes geladen und so abwechselnd zu drei Malen. Der Satz mit Holzasche brennt mit unsichtbarem Feuer ab. Damit die Bomben hoch genug gehen, muß der Ausstoß sehr stark genommen werden.

Aluminiumquasten erhält man, wenn man einseitig geschlossene Papierhülsen im Kaliber von 8 mm und von 3 cm Länge mit einem Satze aus 30 Tl. chlorsaurem Kali, 10 Tl. Barytsalpeter, 10 Tl. weißem Zucker, 25 Tl. Aluminiumschliff, 20 Tl. Aluminiumgrieß stopft und gut anfeuert.

Zur Herstellung von Elektrasternen werden 64 Tl. chlorsaures Kali, 32 Tl. Schwefel, 16 Tl. Barytsalpeter, 4 Tl. Fata morgana, grob, und 3 Tl. Dextrin mit 50% reinem Alkohol und 50% Wasser angefeuchtet, gelochte Sterne in die Form geschlagen und sehr gut angefeuert. (**Erf. u. Erf. 1916, 392.**)

345. Fackeln.

Deutschl. Pechfackeln, Zündschnüre $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 306; A.: 10 036 dz.

Sehr eingehende Mitteilungen über die Herstellung bengalischer Fackeln macht **G. Thenius** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 1490**. Er beschreibt zunächst den Halter der Fackel, eine passende mit Salpeterlösung imprägnierte Papierhülse und dann die Herstellung der langsam in verschiedenen Flammen brennenden Zündermischungen, für die er größte Trockenheit, Feinheit und Reinheit der verwendeten Chemikalien verlangt. So erhält man beispielsweise eine Mischung für weiße Fackeln aus 15 g Stearin, das man mit etwa 10 g Salpeter verreibt, worauf mit weiteren 80 g Salpeter, 15 g Schwefelblumen und 45 g Schwefelantimon vermahlen wird. Ähnlich verwendet man zur Herstellung roter Fackeln 195 g salpetersaures Strontium, 45 g chlorsaures Kali, 45 g Schwefelblumen, 7,5 g Holzkohlenpulver, 22,5 g Stearin usw.

In **Techn. Rundsch. 1908, 330** findet sich eine größere Zahl von Vorschriften zur Herstellung farbig brennender Fackeln, deren Zünderätze aus wechselnden Mengen von chlorsaurem Kali, Schwefel und färbenden Erdalkalisalzen unter Zusatz von Metalloxyden, Schellack, Stearinsäure usw. hergestellt werden. Man füllt die Zünderätze entweder in dünnwandige Zinkblechröhren oder in Röhren, die aus alaugetränktem Papier hergestellt sind und die für eine Brenndauer von einer halben Stunde etwa 70 cm lang sein müssen. Der Lichteffekt der Flamme einer rotbrennenden Fackel, die man z. B. mit einem Gemenge von je 45 Tl. chlorsaurem Kali und gepulvertem Stangenschwefel, 195 Tl. salpetersaurem Strontium, 7,5 Tl. Kohle und 22,5 Tl. Stearinsäure füllt, wird durch einen Zusatz von 8—10% metallischem Magnesium wesentlich erhöht. Zu beachten ist, daß Gemenge, die mit chlorsaurem Kali hergestellt werden, nie in harten Gefäßen mit harten Pistillen verrieben werden dürfen, ebenso darf man bei dieser Herstellung den Schwefel zur Vermeidung von Explosionen nicht in der feinverteilten Form der Schwefelblumen zusetzen.

Dieser Gefährlichkeit der Handhabung mit Chloraten versuchte man durch Verwendung der Perchlorate entgegenzutreten, da diese gegen Druck, Schlag und Reibung weniger emp-

findlich sind, doch haben sich diese Körper noch nicht allgemein einführen können, da sie teurer sind als die Chlorate und da sie ebenfalls beim Mischen mit organischen Körpern vorsichtig behandelt werden müssen, so daß ein wesentlicher Vorteil gegenüber der Verwendung der Chlorate nicht erzielt wird. Außerdem zeigt das hygroskopische Ammoniumperchlorat auch noch den Übelstand, daß seine Verbrennungsprodukte Salzsäure und Chlorgas enthalten. (**Techn. Rundsch. 1910, 489.**) Die Verwendung von Perchloraten statt der Chlorate wurde schon von **J. Hutstein, Dingl. Journ. 1851, II, 394** vorgeschlagen.

Zur Herstellung reiner Wachsfackeln wird ein sehr dicker Hanfdocht mit Salpeterlösung getränkt und dann mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Wachs und dickem Terpentin imprägniert, worauf die Fackel durch Angießen, wie dies bei allen Wachskerzen üblich ist, vollendet und schließlich ausgerollt wird.

Billigere Fackeln werden aus einem Gemisch gleicher Teile Wachs, Rohterpentin und Unschlitt angefertigt. Mit dieser Zusammensetzung wird ein daumendicker, scharf ausgetrockneter Hanfdocht getränkt und zum Trocknen aufgehängt. Durch Angießen werden die Dochte auf die gewünschte Dicke gebracht, rund ausgerollt und beschnitten, worauf 3—4 Stück zu einer Fackel vereinigt werden, die ein schönes grelles Licht gibt und auch bei starkem Sturm nicht verlöscht.

Eine Windfackel besteht nach **Ö. P. Anm. 4907/11** aus einem faserigen Grundstoff (Hanf, Jute), der mit einem Gemenge von Fettstoffen und Kalk getränkt ist.

Pechfackeln stellt man aus einem dicht gesponnenen Docht her, der wiederholt in geschmolzenes Pech oder Kolophonium getaucht und dazwischen durch immer größere Löcher des Ziehens gezogen wird, bis er die nötige Stärke erreicht hat. Dann vereinigt man vier solche Fackeln durch Erhitzen, überstreicht sie mit einer Mischung von Leimwasser und Kreide und versieht sie evtl. mit einem Wachsüberzug.

Zur Herstellung von Stockfackeln umwickelt man einen runden, kienigen Fichtenholzstab mit Werg, bindet dasselbe mit dünnen Fäden fest und taucht den Stab wiederholt in eine Mischung von Kolophonium, dickem Terpentin und Talg, bis die Fackel die erforderliche Stärke erreicht hat. Dann wird sie ausgerollt und mit einem Überzug aus Leimwasser und Kreide versehen. (**Andés, Chem. Revue 1909, 83.**)

Zur Herstellung von Magnesiumfackeln verschmilzt man 1 Tl. Schellack und je nach der Lichtfarbe 6 Tl. Bariumnitrat oder 5 Tl. Strontiumnitrat mit 2,5% Magnesiumpulver. Diese Masse wurde in Zinkröhren gefüllt, die nach dem Entzünden mit dem Inhalt verbrannt.

Nach **D. R. P. 33 749** besteht eine Zinkfackel, die während des Verbrennens ihres Inhaltes selbst mit verbrennt, aus einer Zinkblechröhre mit aufgeschobener Tropfschale und einem Leuchtsatze aus 3 Tl. Schwefel, 12 Tl. Kalisalpeter, 1 Tl. Schwefelantimon, 2 Tl. Realgar und 1 Tl. Zinkfeilspänen.

Als Füllmasse für Fackeln eignet sich nach **D. R. P. 196 823** ein Gemenge von 6—10 Tl. Bariumnitrat, 1—2 Tl. Schwefel und 4—10 Tl. Paraffin oder Stearin.

Nach **D. R. P. 13 529** werden unverbrennliche Fackeln durch Formen eines Gemenges von 3 Tl. Ton, 1 Tl. Bauxit, 4 Tl. Sägemehl und 4 Tl. Weizenspreu erhalten. Man umgibt die Stangen mit einem aus ähnlicher Masse bestehenden, mit Zuglöchern versehenen Mantel, worauf ein Stil aus fettem Ton angesetzt wird; die Fackel wird dann 16 Stunden geglüht, um die organischen Substanzen zu verbrennen, worauf man die Masse mit Erdöl trinkt.

346. Knallfeuerwerk, Radfahrbomben, Hagelschießen.

In **Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 15, 121 u. 130** bringt **A. Stettbacher** Vorschriften zur Herstellung von Knallerbsen, Handgranaten, Autobomben, Knallbändern, -bonbons, -fidibusen, -korken und Zündblättchen:

Bei der Herstellung der Knallerbsen werden zuerst die bunten Seidenpapierumhüllungen in Form kleiner Quadrate geschnitten, zu je 100 Stück der Reihe nach ausgebreitet und mit je 2 mg Knallsilber bestrichen. Man legt dann 3—4 g gewaschenen Kieselsand vom Korn bis etwa halbe Erbsengröße auf und wickelt die so belegten Papierchen unter Verdrehung der Endzipfel zusammen.

Die bekannten Knallscheibchen oder Zündblättchen, die auf kleinen Pistolen verknallt werden, bestehen aus zwei roten zusammengeklebten Papierrondellen, die in der Mitte 4—5 mg Knallsalz einschließen, z. B. in folgender Mischung: 9 Tl. Kaliumchlorat, 1 Tl. roter Phosphor, 1 Tl. Schwefelantimon, 0,25 Tl. Schwefel, 0,25 Tl. Kalisalpeter. Außer den einfach geladenen Zündblättchen gibt es noch doppelt geladene mit 9—10 mg Salzinhalt.

Knallkorke: Die Ladung bei den Korken besteht aus Kaliumchlorat, rotem Phosphor und Milchzucker. Diese Bestandteile werden mit Kleisterlösung zu einem dünnen Brei verrührt und mittels einer Glasspritze in die Korkporen gefüllt. Die Knallkorke werden in zwei Größen hergestellt. Zum Verknallen werden die Korke mit dem kleinen Satzende in die Mündung einer Zündnadelpistole gesteckt, so daß die Nadel nach dem Abzug des Hahnes den Knallsatz zur Detonation bringt und der Kork durch Rückstoß unter heftigem Knall hinausgedrückt wird.

Die Knallbänder, oft Petarden genannt, werden wie folgt hergestellt: Zwei dünne Kartonsstreifen, an beiden Enden mit Sand beklebt, werden derart übereinandergelegt, daß in der sandfreien Mitte 2 mg Knallsilber zu liegen kommen. Dann wird die Strecke, bis zu der sich die Streifen überdecken, mit dünnem Seidenpapier umwickelt und verklebt. Durch das Ziehen an beiden

Enden nähern sich die beiden Klebsandflächen; das Knallsilber wird durch die Reibung zum Explodieren gebracht.

Die Knallbonbons wirken ähnlich wie die Petarden, bestehen aus Knallbändern, die in einem geschnürten Zylinder von Seidenpapier untergebracht sind. Die Knallbonbons sind nur deshalb den einfachen Bändern vorzuziehen, weil beim Knall der Sand nicht umherstäuben kann.

Unter dem Namen Knallfidibus ist ein mit etwas Knallsilber versehener zum Anzünden bestimmter Papierstreifen zu verstehen. Da dieser einfach hergestellte Spielartikel als solcher wenig wirkt, wählt man z. B. kleine Fähnchen, die in der Mitte an drei Stellen je 2 mg Knallsilber aufgeklebt enthalten und streifenweise nach einer Ecke hin mit Salpeterlösung getränkt sind. Zündet man nun die durch einen Pfeil bezeichnete Ecke an, so brennt der Salpeterstreifen rasch zur Mitte durch, und dann folgen die drei kleinen Detonationen.

Amorces (Munition für Kinderpistolen) bestehen aus zwei aufeinandergeklebten Papierblättchen, zwischen denen sich ein mit Gummi arabicum angeriebenes Gemenge von Kaliumchlorat und rotem Phosphor befindet. Vgl. Wagner, *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1867, 6 und 1868, 822.

Über Herstellung farbiger, mit Detonation abbrennender Signallichter aus den Pikraten der die Flamme färbenden Erdalkalisalze siehe E. Jacobsen, *Chem.-techn. Repertorium* 1874, 197.

Die Signallicht-Feuerwerksmasse des A. P. 1 419 295 besteht aus einem mit Leinöl angeteigtem Gemisch von rotem Phosphor, Mangandioxyd, Zinkoxyd, Magnesium- und Aluminiummetall.

Nach A. P. 969 252 wird ein ungefährlicher, stark detonierender Feuerwerkskörper hergestellt aus einem Gemenge von 1 Tl. weißem Phosphor, 2½ Tl. Kaliumchlorat, 3 Tl. Ton, 1½ Tl. Antimonsulfid, 6 Tl. Gummi arabicum und 0,25 Tl. Kaliumbichromat.

Ein Knallsignal für Eisenbahnzwecke besteht aus 30—70% Kaliumchlorat, 10—40% Schwefel, 20% Ferrosilicium und 5—10% einer Mischung aus 80% Mononitrotoluol, 10% Trinitrotoluol und 10% Natronsalpeter. (A. P. 850 406.)

Ein anderer Knallsatz besteht aus 45,5% Kalisalpeter, 30% Kaliumbicarbonat, 16% Schwefel und 8,5% Aluminium unter Zusatz von Schwarzpulver oder anderen langsam brennenden Pulvern. (A. P. 740 355.)

Zur Herstellung eines Sprengstoffes für Knallsignalzwecke mischt man eine Salpeterart mit 25% Bleioxyd und 5 Tl. Metallpulver, z. B. Aluminium, Zink oder Zinn. (E. P. 10 886/1908.)

Die im Kriege eingeführte Patrone für Blitz-Knalleffekte, besonders zur Verwendung durch Flieger, enthielt einen Satz, bestehend aus 44,5% Baritsalpeter, 22,2% Aluminium, dieselbe Menge Magnesium und die Hälfte Salpeter als Knallmischung. Ein Pöllersatz, der namentlich bei der Dressur von Kriegshunden Verwendung fand, enthielt 44,5% Baritsalpeter, 22,2% Aluminium, 22,2% Magnesium und 11,1% Salpeter.

Als Schreckmittel gegen Hunde und Ersatz der sog. Radfahrerbombe eignet sich nach Bujard der pyrotechnische Artikel Knallfix, bestehend aus einer vernickelten, mit Feder und Schlagbolzen versehenen, schwärmerartigen, am oberen Ende gewürgten Messingröhre und gewöhnlichen Korken als Patronen, die in dem unteren Teil in einer Einbohrung etwas Knallsatz enthalten (roter Phosphor und Chlorat) und durch einen kurzen Ruck der in der Hand gehaltenen Röhre infolge Aufschlagens des Schlagbolzens auf den Knallsatz zur Detonation gebracht werden. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1906, 80.)

Über Hagel- und Wetterschießen mit besonders gebauten Raketenbomben von einer Steighöhe von über 1000 m berichtete R. Baur auf dem 78. Naturforschertag, Stuttgart 1906.

347. Kriegsfeuerwerk: Leucht-(Zeitlicht-)sätze u. -raketen, Rauchbomben, Landminen.

Über Giftgeschosse [122], Pfeilgeschosse, Leuchtraketen, Signalgeschosse und Rauchenwickler siehe die Arbeiten verschiedener Autoren in *Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 11, 145, 167, 185 bzw. ebd. 10, 303 bzw. *Chem. Umschau* 19, 948 und *Prometheus* 27, 39.

Bei der österreichischen Armee wurden während des Krieges nach einer Privatmitteilung des Betriebsleiters Leuchtsätze aus folgenden Mischungen hergestellt: Weiß: 72,6% Baritsalpeter, 21,8% Aluminium, 4,0% Magnesium und 1,6% Paraffin. Rot: 70% Strontiumsalpeter, 15% Magnesium, 10% Pech, 5% Kalisalpeter. Grün: 85% chlorsaurer Barit, 15% Pech. Mit diesen Sätzen wurden im Felde die besten Erfahrungen gemacht, sie hatten den Vorteil, ungefährlicher zu sein als jene, die man bis dahin mit Kaliumchlorat bereitet hatte, und die dabei doch nur dieselbe Wirkung ausübten. Die Handleuchtrakete der österreichischen Armee während des Krieges enthielt als Friktionsmasse ein feucht bereitetes und dann getrocknetes Gemisch von 70,8% Kaliumchlorat, 9% Milchzucker, 9% Schwefel, 2,3% Dextrin, 5,5% Schlammkreide und 3,4% rotem Phosphor. Sie konnte ohne Anwendung einer Pistole verwendet werden. Einen ähnlichen Friktionssatz enthielt auch die Fallschirmrakete. Diese Sätze dienten auch zur Anfertigung der Leuchtsterne, die mit einem Anfeuerungssatz, bestehend aus 88% Mehlpulver, 4,4% Musketenpulver, 4,4% Salpeter und 3,2% Dextrin, eine Brenndauer von 12—14 Sekunden hatten, ohne starken Rauch zu entwickeln. Zur Übermittlung schriftlicher Meldungen auf kurze Distanzen, z. B. von Gräben zu Gräben, wurden während des Krieges sog. Meldepatronen verwandt, deren Füllung so zusammengesetzt war, daß beim Auffallen des Stopfens auf den Boden starker Rauch entwickelt wurde. Als Rauchsatz diente ein Gemisch von 50% Baritsalpeter, 44% Pech und 6% Mehlpulver.

Zur Herstellung von Leuchtgranaten bringt man einen Geschoßkörper aus Magnesium durch Abbrennen eines Gemisches aus Bariumsuperoxyd und Aluminiumgranalien zur Verbrennung. Nach einer Abänderung des Verfahrens ersetzt man das Magnesium durch Aluminium oder ein Erdalkalimetall, um so bestimmte Lichtwirkungen auszulösen, bzw. setzt den Zündkörper nach einem weiteren Zusatzpatent aus Sauerstoffträgern und Granalien der Leicht- und Erdalkalimetalle unter evtl. Zusatz von Schwefel und einem Kohlenstoffträger zusammen. (D. R. P. 300 760, 305 099 und 307 730.)

Nach D. R. P. 314 868 trocknet man zur Herstellung metall- und schellackfreier Leuchtpatronen und Leuchtugeln ein Gemisch von Pechpulver, Barium- und Strontiumnitrat nebst Bariumsuperoxyd mit organischen Lösungsmitteln ein. Nach dem Zusatzpatent ersetzt man Strontiumnitrat und Bariumsuperoxyd durch Kaliumchlorat oder -perchlorat und ersetzt das organische Lösungsmittel durch Wasser, das bei der Trocknung verdampft, so daß das Pech allein bindet. (D. R. P. 322 779.)

Als Leuchtsatzgemenge eignet sich nach D. R. P. 326 761 eine evtl. in Zylinderform gepreßte Mischung von 3 Tl. krystallisiertem Silicium oder Ferrosilicium mit 34 Tl. Bariumsuperoxyd. Die Patrone leuchtet entzündet reinweiß wie jene aus Aluminium oder Magnesium mit Chloraten.

Die Leuchtmasse des A. P. 1 407 534 besteht aus einem innigen Gemenge von Zinksulfat, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Calciumsulfid und Bariumsulfid.

Als Zeitlichtgemenge für Fliegerphotographien diente während des Krieges bei der österreichischen Armee ein Gemisch von 50% Baritsalpeter, 15% Kalisalpeter, 15% chlorsaurem Barit, 15% Schellack und 5% Strontiumnitrat.

Zum Erproben der Gasmasken auf ihre Dichtigkeit verwendete man während des Krieges sog. Reizraketen, die mit dem betreffenden zu erprobenden Reizstoff gefüllt in geschlossenen Räumen abgefeuert wurden, in denen sich Leute mit den Gasmasken befanden.

Ein Rauchentwickler für Hohlgeschosse setzt sich nach D. R. P. 71 585 zusammen aus 20 Tl. Kalisalpeter, 50 Tl. rotem Phosphor, 30 Tl. Schwefelantimon und je 1 Tl. Stearinsäure und Kohle. Die Stoffe werden zerkleinert und mit Wasserglas zu einem bildsamen, körnbaren Brei verrieben.

Nach D. R. P. 235 830 werden Rauchentwickler für Sprenggeschosse durch Zusatz von Teerfarbstoffen zur Sprengmasse hergestellt. So erhält man beispielsweise ein Geschoß, das beim Kriechen roten Rauch entwickelt, aus 25 Tl. Bleimennige, 40 Tl. Azofarbstoff, 8 Tl. Ammoniumnitrat und 10 Tl. Zucker.

Farbige Rauchwolken erhält man nach A. P. 1 377 533 aus Kaliumchlorat, Milchzucker, Jod und p-Nitroanilin.

Über Herstellung einer billig herstellbaren, transportsicheren Leucht- und Rauchmine die bei Tage einen starken weißen Rauch und bei Nacht ein kräftiges helles Licht erzeugt, siehe D. R. P. 273 999.

Nach D. R. P. 307 640 erhält man im Wasser abbrennende zur Bombenfüllung verwendbare Leucht-, Rauch- oder Brandmassen, wenn man dem zur Schädlingsvertigiung bestimmten Aluminium-Magnesium-Schwefelreaktionsgemisch des D. R. P. 265 656 (Bd. III [642]) noch Licht oder Rauch erzeugende Stoffe zusetzt. Der freiwerdende Schwefelwasserstoff verhindert das Eindringen des Wassers in den die Masse umhüllenden Behälter.

Ein besonders konstruierter Rauchkörper, der aus einer Hülse mit zwei verschieden großen Abteilen besteht, wird zur Erzeugung eines gelben, schweren, auch bei starkem Wind sich nur langsam verteilenden Rauches mit einem Gemisch von Kalisalpeter, Schwefel und rotem Arsensulfid gefüllt. (D. R. P. 298 569.)

Gelbe und grüne Rauchsignale bestehen nach D. R. P. 340 779 aus Mischungen, die für je 1 Tl. Magnesium, 4 Tl. Bleinitrat bzw. -oxyd oder Kaliumpermanganat enthalten.

Zur Nebelerzeugung wurden während des Krieges von der französischen Marine Mischungen von Zinkstaub, Kieselgur und Tetrachlorkohlenstoff verwendet, die mittels einer Zündkutsche zur Verbrennung gebracht wurden. Bei dieser Thermitreaktion entstehen Metallchloride, die undurchsichtige und schwervertreibbare Wolken erzeugen. (E. Berger, Zentr.-Bl. 1920, IV, 695.)

Über Lufttorpedos siehe Selter, Zeltschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 10, 125 u. 142. Die Konstruktion einer Landmine mit Haupt- und Backenladungen zum Fortschleudern der Sprengstücke in bestimmten Richtungen mit beschränkter Ausbreitung und Sicherung nach rückwärts ist in D. R. P. 284 457 beschrieben.

348. Brandbomben.

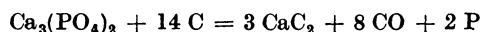
Über das „griechische Feuer“ und die Herstellung eines ebenfalls auf Wasser brennenden Präparates aus Benzin und Kaliummetall oder Benzin, Schwefelkohlenstoff und weißem Phosphor, die Vorläufer der neuzeitlichen Brandbomben, siehe Niepce, Dingl. Journ. 133, 280.

Unter dem Namen „Künstliche Irrlichter“ kamen in den sechziger Jahren mit Phosphorcalcium gefüllte Stanniolkugeln in den Handel, die, auf Wasser geworfen, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelten. (Dingl. Journ. 183, 499.)

Die Konstruktion einer Signallampe oder Leuchtboje auf der Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff beruhend, ist in Polyt. Zentr.-Bl. 1871, Nr. 21 beschrieben.

Zur Herstellung von in Berührung mit Wasser entflammenden Brand- oder Leuchtbomben verbindet man die Erzeugung von Phosphor und Calciumcarbid in folgender Weise: Man

erhitzt ein Gemenge von 45 Tl. Phosphatgestein (Tricalciumphosphat), 25 Tl. Koks oder Holzkohle und 4 Tl. Kalk im elektrischen Ofen in reduzierender Kohlenwasserstoffatmosphäre, wobei nach der Gleichung



der Phosphor übergeht, das Kohlenoxyd entweicht und das calciumphosphidhaltige Carbid im Rückstand verbleibt. Dieser Stoff entwickelt mit Wasser Acetylen, wobei zugleich Phosphor frei wird und das Acetylen infolge der Verbindungswärme entzündet. In geeigneter Zusammensetzung schwimmt dieses phosphorhaltige Carbid auf dem Wasser und brennt dann so lange, bis alles Carbid verbraucht ist. (A. P. 862 092 und 862 093.)

Auch die gelbe, an der Luft zwar rauchende, jedoch nicht selbst entzündliche Mischung von Schwefelchlorür und einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, läßt sich zur Füllung von Brandbomben verwenden, da sie in Berührung mit Ammoniak sofort unter heftiger Entflammung und Erzeugung eines dichten roten Rauches verbrennt. 2—3 ccm dieses „flüssigen Feuers“ geben, entzündet, einen Flammenstrahl von 1 m Höhe. Eine noch viel heftigere Selbstentzündung wird durch Zusatz von Ammoniak zu Phosphorchlorür erzielt. In beiden Fällen kann das Ammoniak mit gleichem Erfolge durch Schwefelammonium ersetzt werden. (Nickles, Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 276.)

Ferner verbrennt die Lösung von Bromschwefel, einer rötlichen, öligen, rauchenden Flüssigkeit, in Schwefelkohlenstoff mit Phosphor unter sehr heftiger Reaktion unter Bildung starker Flammen. (Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 1088.)

Die Füllung von Bleigeschossen mit Phosphor zur Erzeugung von Brandüberträgern beschrieb schon X. Landerer in Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1530.

Über den Inhalt französischer Fiegerbrandbomben (20 g Pikrinsäure und 450 g weißer Phosphor) siehe A. Wellenstein, Chem.-Ztg. 40, 9.

Der Brandbombensprengstoff Nellyt besteht aus einer Mischung von 50% Schwefelkohlenstoff, 40% Erdöl, 5% Phosphor und 5% Baumwolle. (Belg. P. 209 590.)

Eine für Flammenwerfer besonders in Flugzeugen und Luftschiffen geeignete Flammenmasse besteht aus einer Gallerte, die eine Schießwoll-Ätherlösung, Schwefelkohlenstoff, einen geeigneten Kohlenwasserstoff, Phosphor und Schwefel, evtl. auch noch einen Sauerstoffträger enthält. (D. R. P. 310 148.)

Eine Brandmasse für Stahlkern-Panzergeschosse erhält man durch Zusammenschmelzen von reinem Phosphor mit Dinitrobenzol oder ähnlichen Körpern, die nahezu so niedrig schmelzen wie der Phosphor. (D. R. P. 334 045.)

Eine gefahrlos in größeren Mengen schleuderbare Zündmasse erhält man durch Umhüllung des für sich allein zur Projektilfüllung nicht verwendbaren Knallquecksilbers mit einer Gelatine aus Nitroglycerin-Schießbaumwolle. Zur weiteren Herabsetzung der Empfindlichkeit gegen Stoß wird noch Nitrobenzol oder Nitronaphthalin zugesetzt. Auch eine Lösung von Schießbaumwolle in Holzgeist oder einem anderen verdampfbaren Lösungsmittel eignet sich, wenn man das Nitroglycerin vermeiden will. (D. R. P. 81 805.)

Zur Herstellung von Brandsätzen vermischt man Chlorate, Perchlorate oder Perverbindungen unter evtl. Zusatz brennbarer oder giftiger Stoffe mit Nitrocelluloselösung in brennbaren Lösungsmitteln, wobei die Viscosität dieser Lösungen so bemessen wird, daß die suspendierten oder emulgierten Stoffe nicht absetzen. Zur Erhöhung der Wirkung dieser Brandsätze führt man evtl. in eine Zinkhülse eingebettet weiter noch leichtabbrennende Zündmassen, bestehend z. B. aus einem Gemisch von Perchlorat, Nitrokohlenwasserstoff und Holzmehl in die Brandsatzmasse ein. (D. R. P. 302 420 und 302 600.)

Die Brandbombe des D. R. P. 300 020 enthält Natriumsuperoxydpulver und einen mit ihm reagierenden, durch eine Zwischenwand abgetrennten organischen brennbaren Stoff.

Bei der Füllung von Brandbomben mit Alkalimetall setzt man zur Begünstigung der Zündwirkung in der Hitze Sauerstoff abgebende Körper wie Natriumsuperoxyd oder Natriumnitrat zu und schaltet zur Entzündung dieser Stoffe ein Gemisch von Aluminium mit Eisenoxyd oder von Alkalimetallgrieß und Alkalimetallsuperoxyd vor. (D. R. P. 298 957.)

Nach D. R. P. 303 360 enthält der Brandsatz für Brandgeschosse Teile der grobstückigen Legierung von Magnesium und Aluminium, die man vor dem Gebrauch nahe zum Schmelzpunkt erhitzt.

Die Herstellung einer in Berührung mit Wasser zur Entzündung gelangenden Masse für Tunkfeuerzeuge, bestehend aus einer gepulverten Natrium-Paraffinschmelze, Salpeter, Kohle und Schwefelantimon, ist in D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 1 ausführlich beschrieben. [350.]

Brandhülsen, die während des Krieges dazu dienten, Strohschober oder Gebäude in Brand zu stecken, bestanden aus einem Leuchtsatz von 76% Baritsalpeter, 11% Pech, 10% Aluminium und 3% Salpeter und einem Überzündsatz aus 75% dieses Brandsatzes und 25% Mehlpulver. Die Brandhülsen enthielten 50 g des Satzes, lieferten eine heiße Stichflamme und brannten 2 Minuten.

Ein Brandsatz für Brandgeschosse besteht nach D. R. P. 305 520 aus Aluminium, Gips und Kalksalpeter.

Über Herstellung einer Brandbombe mit Verwendung von bei gewöhnlicher Entzündung nicht detonierendem Sprengstoff als Brandladung siehe D. R. P. 332 323.

349. Feuerwerkfabrikations-, -lagerungs-, -transportvorschriften.

Über Herstellung und Verarbeitung von Feuerwerkskörpern sowie die besonderen Unfallverhütungsvorschriften in deutschen Betrieben, die solche fabrizieren, gibt das Gesetz vom 5. August 1897 ausführlichen Aufschluß. Hier seien nur allgemeine Anhaltspunkte gegeben.

Größere Feuerwerksarbeiten dürfen in keinem bewohnten Hause, weder in Holzschuppen noch in Scheunen, vorgenommen werden. Kleinere Betriebe benützten oft vorteilhaft ausrangierte Eisenbahnwaggons mit mehreren getrennten Abteilungen. Einzelne Häuser sind aus leichten Baustoffen mit hohen Fenstern und mindestens zwei Ausgängen zu errichten. Holzteile werden zum Schutze gegen Entzündung mit Wasserglaslösung bestrichen. Die Beleuchtung soll möglichst elektrisch sein; die einzelnen Lampen sind gegen Wärmeausstrahlung und mechanische Einwirkungen durch übermontierte Glaslocken mit Drahtschutz geschützt, Stromzuführungsdrähte müssen zur Vermeidung von Funkenbildung gut isoliert geführt werden. Räume, in denen Sätze gemischt oder Hülsen gestopft und geladen werden, deren Luftraum mit Pulverstaub erfüllt ist, dürfen mit brennenden Zigarren nicht betreten werden. Überhaupt soll man diese Arbeitsräume zur Vermeidung jeglicher Reibung nur mit Filzschuhen betreten; auch dürfen beim Mischen, Pulverisieren und Dichten der Feuerwerksätze eiserne Werkzeuge nicht benützt werden. Größere Pulvervorräte sind in üblicher Verpackung in isolierten Häuschen, getrennt von den übrigen chemischen Hilfsmaterialien zu lagern, Buntfeuersätze, Lichter, Sterne, Leuchtkugeln zur Hintanhaltung möglicher Zersetzungen vor intensiver Lichteinwirkung zu schützen.

Für Beförderung von Feuerwerkskörpern gilt die Verkehrsordnung der deutschen Eisenbahnen vom 15. November 1892, für den Einzelverkauf von Kleinf Feuerwerk der Spielwarenparagraph der Polizeiverordnung vom 19. Oktober 1893. Das zugelassene Höchstgewicht des zu einem Frachtstück zusammengepackten Satzgemenges ist auf 20 kg, jenes des im einzelnen Kaufladen erlaubten Feuerwerksvorrats auf 10 kg festgesetzt. Die einzelnen Feuerwerkskörper müssen eine Verpackung von Pappe, Karton oder festem Packpapier aufweisen, die Zündstellen jedes einzelnen Feuerwerkskörpers mit Papier überklebt sein; Kisten mit Feuerwerkskörpern dürfen nicht unvollständig ausgefüllt werden, um eine reibende Bewegung einzelner Pakete bei Erschütterungen zu vermeiden.

Zündvorrichtungen, Zündwaren.

350. Geschichte der Feuererzeugung.

Die Völker der Steinzeit scheinen nach aufgefundenen Gerätschaften künstlich, durch Aneinanderschlagen harter Feuersteine mit anderen Steinen, Feuer erzeugt zu haben. Schon in Pfahlbauten finden sich Feuerstahl mit Zunder aus Feuerschwamm; auch Drillbohrer, die durch Reibung in Hartholz Wärme erzeugten, sind in frühester Zeit bekannt. Die Römer kannten Stahl, Feuerstein und Zunder; letzterer bestand aus trockenen Blättern, Baumschwämmen, Holzspänen, oft aus Schwefel; im alten Griechenland wurden nach Plinius u. a. in den Tempeln Opferfeuer mit Hilfe der Sonnenwärme durch silberne Hohlspiegel oder Brenngläser aus Bergkrystall entzündet. Im Mittelalter herrschte das Schlagfeuerzeug aus Stahl und Stein vor, das seinen Funken in trockene Hobelspäne oder Schwefel warf. Taschenfeuerzeuge hatten flache Büchsenform, deren eine Seitenfläche diente als Feuerstahl mit einem Zunder aus Feuerschwamm oder verkohlter Leinwand. Auch an Musketen und Büchsen waren derartige Feuersteinschlösser angebracht. Der an alten Buchen, Eichen usw. wachsende Feuerschwamm (*Polyporus fomentarius*; auch *Boletus ignarius*) wurde mit Soda gekocht, getrocknet, weichgeklopft und mit Salpeterlösung getränkt.

Von späteren, teilweise nur historisch bedeutenden Vorrichtungen zur Feuererzeugung sind zu nennen: Das elektropneumatische Feuerzeug des Baslers Fürstenberger (1770), das einen Wasserstoffstrom durch einen mittels Elektrophors erzeugten Funken zündete. Ähnliche mehr kompendiöse als praktisch wertvolle „Feuerzeuge“ waren die Ätherlampe von Volsin und Dromler, bei der durch eine glühende Platinspirale Ätherdampf zur Entzündung gebracht wird, sowie die im Prinzip gleichen Zündapparate von Heß, Bischof und Schröder. Das pneumatische Feuerzeug des Franzosen Mollet (1803) benützte ebenso wie der von dem Deutschen Winkler fabrizierte Zündapparat die bei starker plötzlicher Verdichtung von Luft entwickelte Kompressionswärme zur Entflammung eines Zunders. Es bestand aus einem kleinen metallenen, 15 bis 20 cm langen Pumpenzylinder, in den ein gut sitzender Stempel rasch eingestoßen werden konnte. Eine chemische Reaktion gebrauchte der Pariser Chemiker Chancel 1805, dessen Stippfeuerzeug aus Tunkhölzchen bestand, deren eines Ende mit Schwefel, Harzen, Zucker u. a. und einem Teig aus 30 Tl. Kaliumchlorat, 10 Tl. Schwefelblumen, einem Klebemittel und Farbstoff bestrichen und getrocknet waren. Das so präparierte Hölzchen wird in konzentrierte Schwefelsäure getaucht, wobei das chloresaurer Kali unter Feuererscheinung Sauerstoff abgibt und unter Bildung von chloriger und unterchloriger Säure in Kaliumsulfat umgewandelt wird; der freiwerdende Sauer-

stoff unterhält die Verbrennung des Schwefels, der Harze usw. so lange, bis das brennende Hölzchen, aus der Säure herausgenommen, an der Luft weiterbrennt. Die in späteren Jahren 1828 in England patentierten Zündapparate „Prometheus“ von Samuel Jones beruhen auf demselben Prinzip. Etwa um die gleiche Zeit konstruierte Hare seinen Galvanophor, dessen elektrisch glühend gemachter Platindraht einen präparierten Zunder entzündete.

Eine physikalische Spielerei ohne praktischen Verwendungswert stellte das Platinf Feuerzeug von Döbereiner 1823 dar. Er ließ einen Wasserstoffstrom aus feiner Spitze gegen Platinschwamm ausströmen, durch Oberflächenverdichtung wurde die zur Entzündung des Wasserstoffes nötige Temperaturhöhe erzeugt. In der modernen Beleuchtungstechnik spielte die Verwendung derartiger Platinzünder zur bequemen Entzündung von Gasen eine große Rolle. Die sich bald ergebenden Mißstände des Unwirksamwerdens infolge Verstaubung und Feuchtwerdens des verwendeten Platinmohrs wurde durch geeignete Behandlung und Formgebung der Zündpillen überwunden. Auf die Verbesserung dieser Gaszünder, deren Zündpillen (Platinschwamm) in Stäben oder in der Lampe selbst angebracht waren, wurden verschiedene Patente erteilt. Man tränkte Gewebe oder (D. R. P. 117 952, 124 888) bei sorgfältiger Auswahl der Träger des Platinmohrs wie Kieselsäure, Titansäure, Oxyde von Zirkon, Niob, Tantal, Vanadin, Wolfram, Molybdän mit Platinsalzen und reduzierte sie zum Mohr (D. R. P. 132 204, 129 286, 120 311); andere sinnreiche Kombinationen sind z. B. in D. R. P. 128 701 und 127 378 beschrieben. Diese Platinmohrfeuerzeuge sind im Gebrauch die zuverlässigsten, allerdings nur bei sorgfältiger Behandlung des empfindlichen Zündapparates. Sie bestehen aus zwei ineinander steckbaren zylindrischen, mit Deckel versehenen Gefäßen; eines enthält Watte oder Docht, die mit Methylalkohol befeuchtet sind, das andere die aus dünnstem Platindraht bestehende Zündpille. Letztere entzündet, in den Hohlraum des Methylalkoholdochtes gebracht, durch Oberflächenverdichtung dessen Dampf.

Schon Gay-Lussac gaben verschiedene Vorschriften zur Verwendung von pyrophoren Stoffen zur Funkenerzeugung. Diese Rezepte laufen alle darauf hinaus, fein verteilte, durch zweckmäßige Reduktion eines Oxyds erhaltene Metallpulver auf leicht verbrennliche Stoffe wie Baumwolle zu bringen. Einen bedeutenden Fortschritt brachten jedoch erst die von Auer von Welsbach entdeckten pyrophoren Legierungen aus Schwermetallen, vorwiegend der Eisengruppe und seltenen Erdmetallen, hauptsächlich des Cers. Diese Legierungen (Bd. I [420]), z. B. aus 70% Cer und 30% Eisen, zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, durch Schlag, Stoß und Ritzen lange zündende Funken zu geben. Pyrophore Legierungen sind von großer Härte, luftbeständig und schmelzen annähernd bei Gußeisenschmelztemperatur; ihre Darstellung erfolgt auf elektrochemischem Wege, z. B. in der Weise, daß dem elektrolytisch sich abscheidenden seltenen Erdmetall feinverteiltes Eisen oder eines Ersatzmetalles (Co, Ni, Mn) unter Stromschluß zugesetzt wird. Das hauptsächlichste Verwendungsgebiet der pyrophoren Legierungen sind die Luntens- und Benzinfeuerzeuge. Die allgemein bekannten Luntensfeuerzeuge sind kleine Vorrichtungen ähnlicher Größe wie Zündholzbüchsen; seitlich tragen sie die aus gedrehter Baumwollschnur bestehende, durch einstündiges Kochen in 10proz. Bleinitrat- oder Kaliumchromatlösungen imprägnierte Lunte. Der durch geeignete Vorrichtung abgerissene oder mit einem Stift abgezogene Funke zündet jedoch nur, wenn die Lunte schon angekohlt, d. h. feinverteilte Kohle an ihrer Oberfläche vorhanden ist; neue Luntens müssen deshalb vorher angebrannt werden. Benzinfeuerzeuge tragen an Stelle der präparierten Lunte einen durch kapillar angesaugten Brennstoff befeuchteten Docht, der ebenfalls durch pyrophoren Funken gezündet wird. Sie geben eine offene leuchtende Flamme, während Luntensfeuerzeuge nur Glut liefern.

Ein Streichholzersatz besteht aus einem unparaffinierten Hölzchen, mit einem Kopf aus loser gereinigter Watte, die durch Cereisenfunken entzündet wird. (D. R. P. 288 994.)

351. Literatur und Allgemeines über Zündhölzer, besonders Phosphorzündhölzer.

Deutschl. Zündhölzer $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 349; A.: 2191 dz.

Freitag, J., Die Zündwarenfabrikation. Wien und Leipzig 1907. — Bujard, A., Zündwaren. Leipzig 1910. — Jettel, W., Zündwarenfabrikation. Wien und Leipzig 1897. — Kellner, Handbuch der Zündwarenfabrikation. Wien 1886. — Häussermann, C., Sprengstoffe und Zündwaren. Stuttgart 1894.

Die Erfindung des Zündholzes, beginnend mit dem Kalifeuerzeug von Chancel (1805), weiter das Eupyriumfeuerzeug, die Peylakerzen, die ersten Zündhölzer von Cooper (1825) usw. schildert W. Niemann in Umschau 1917, 467. Nach einer Mitteilung von E. Jensch in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 268 ist als der Erfinder der Phosphorreibzündhölzer der Ungar Irinyi anzusehen (siehe unten).

Eine ausführliche Abhandlung mit zahlreichen Literaturangaben über die Erfindung der Streichhölzchen von T. Kellen findet sich in Chem.-Ztg. 1921, 205 ff.

Als Vorgänger unserer heutigen bzw. der Phosphorzündhölzer sind die Zündmittel anzusehen, die aus völlig mit Bleinitrat oder Salpeter getränkten gerieften Pappel- oder Weidenholzstäben bestanden. (Dingl. Journ. 138, 154.) Die sog. Matrosenhölzer waren Holz- oder Glasstäbchen mit einem Kopf aus einer Mischung von 32 Tl. gepulvertem Salpeter, 32 Tl. Lindenkohle, 16 Tl.

Senegalgummi, 21 Tl. Nelkenöl und 4 Tl. Kaskarilla. Zündstreifen verfertigte man aus schmalen, salpeterisierten Papier- oder dünnen Papp- und Holzstreifen, wovon je zwei durch eine phosphorhaltige Gummiermasse mit die Verbrennung mäßigenden Beimengungen von Glaspulver, Sand, gebrannter Magnesia zusammengeklebt waren. Zum Schutze gegen Feuchtigkeit diente ein Überzug aus gefärbtem oder ungefärbtem Firnis; beim Entzünden belästigten sie durch starke Rauchentwicklung und lebhaftes Funkensprühen. Hierher zählen auch die Feueranzünder [364]; brennbare oder unverbrennliche, mit Asphalt, Kohlenstaub und Salpeter imprägnierte Träger. Die Zündmasse sitzt an der Spitze der in Pyramidenform gearbeiteten Stücke.

Unter den eigentlichen Zündhölzern unterscheidet man: die ältesten Phosphorzündhölzer, von den schwedischen oder Sicherheitsstreichhölzern und den phosphorfreen sog. Congreveschen Zündhölzern.

Phosphorstreichhölzer (deutsche Zündhölzer) werden zuerst 1805 im Journal de l'empire erwähnt. Nach verschiedenen vorhergegangenen, technisch unvollkommenen Versuchen nahm der Franzose **Derosne** 1816 Phosphormasse für die Reibköpfe seiner Streichhölzer. Eine wichtige Verbesserung brachte der Engländer **Jones** 1832, der der Zündmasse sauerstoffabgebendes chloresaurer Kali und Schwefelantimon beimengte; die Hölzchen wurden durch Reiben an gerauhten Papierstreifen oder Sandpapier entzündet. Im selben Jahre fabrizierte der Bückensberger **Joh. Friedr. Kammerer** die ersten Streichhölzer mit phosphorhaltiger blauer Zündmasse; er darf nach neueren Forschungen als der Erfinder unseres modernen Zündholzes angesehen werden. 1833 wurden von Wien aus ähnliche Hölzer in den Handel gebracht; gleichzeitig stellte **Moldenhauer** in Darmstadt Streichhölzer mit Köpfen aus chloresaurer Kali, Phosphor und gefärbtem Gummi her. In den folgenden Jahren wurde in der Zündmasse das Kaliumchlorat teilweise durch Mennige und Braunstein (**Trevany** 1835), durch Bleisuperoxyd und ein Gemenge des letzteren mit Bleioxyd und Mennige (**Preshel** 1840) ersetzt. Der bekannte Chemiker **Böttger** nannte eine noch billigere Zusammensetzung von 9 Tl. Phosphor, 14 Tl. Salpeter, 16 Tl. Braunstein und 16 Tl. Gummi. **Preshels** und **Böttgers** Zündmassen brachten durch Ausschaltung des teuren Kaliumchlorats als Bestandteil der Zündmassen der Zündwarenfabrikation gewaltigen Aufschwung. Eine weitere Verbilligung bedeutete der schon von **Moldenhauer** 1839 angegebene Ersatz des kostspieligen Gummis durch den wohlfeilen Leim, womit der Vorteil der größeren Feuchtigkeitsbeständigkeit der Masse, raschere Trocknung und Vermeiden des Abspringens der Zündmasse beim Anstreichen verbunden war.

Preshel führte 1840, **Pollak** nach seinem verbesserten Verfahren 1846 Zündkopfüberzugslacke aus Harzfirnis ein, die den Phosphorgeruch der lagernden Ware mindern sollten, **Preshel** ersetzte auch den Leim durch Dextrin. Zur weiteren Verbilligung mischte man der Zündmasse gebrannte Magnesia und Kreide zu; zur Vermeidung übelriechender, stechender Dämpfe von Schwefeldioxyd wurde der Schwefel der Zündmasse durch Wachs, Stearinsäure, Paraffin oder Fichtenharz ersetzt. Zur äußeren Verschönerung metallisierte **Krakowitzer** 1854 die Zündholzköpfe mit einer Schwefelbleischicht; steiermärkische Fabriken brachten farbigen Harzlack auf die metallisierten Köpfe. Bald wurden die Hölzchen durch dünne Wachskerzen aus mehreren paraffinierten Baumwollfäden ersetzt, deren moderne Ausläufer die in Italien und Frankreich monopolisierten Wachsstreichhölzer sind. [363.]

352. Phosphorfrie Zündhölzer allgemein.

Abgesehen von der Feuersgefahr, bringt die Fabrikation der Phosphorzündhölzchen Schädigungen der Gesundheit für die beschäftigten Arbeiter mit sich. Die die Zündmasse herstellenden, die Rahmen tunkenden oder in den Trockenräumen sich aufhaltenden Arbeiter ziehen sich leicht Erkrankungen der Atmungsorgane und des Gebisses, besonders Kieferknochenfraß (Kiefernekrose) zu. Eine weitere Erkrankung ist der „Phosphorismus“, der sich in bleicher Gesichtsfarbe und allmählicher Entartung der Knochen ohne auffallende äußere Symptome äußert.

Über die Phosphornekrose, die auch bei Arbeitern auftritt, die in Zündholzfabriken tätig sind, in denen Phosphorsquisulfid und Sulfophosphid verarbeitet werden, siehe **Waldeck**, Ref. in *Zeltschr. f. angew. Chem.* 1908, 904.

Die Giftigkeit phosphorhaltiger Zündhölzer und die gesundheitsschädigenden Wirkungen ihrer Herstellung machten bald staatliche Maßnahmen notwendig. 1857 erließ Preußen eine Verordnung zum Schutze der in der Zündwarenindustrie Beschäftigten; 1884 erschien ein Reichsgesetz mit Vorschriften über Einrichtung und Betrieb weißen Phosphor verwendender Zündholzfabriken. Zur völligen Beseitigung der Phosphorerkrankungen folgte das Reichsgesetz vom 10. Mai 1903, mit dem nach zugestandener längerer Übergangszeit das endgiltige Verbot der Erzeugung von Phosphorzündwaren mit 1. Januar 1907, des Verkaufes mit 1. Januar 1908 in Kraft trat.

Über den Nachweis von weißem Phosphor in Zündwaren siehe die umfassende, auch die chemisch-technische Seite der Zündholzindustrie berührende Arbeit von **F. Schröder** in *Arb. a. d. Gesundheitsamt* 44, Heft 1, 29.

Die große Feuergefährlichkeit und Giftigkeit des gewöhnlichen gelben Phosphors legte die Verwendung seiner amorphen roten, direkt nicht giftigen Modifikation von größerer Unveränderlichkeit an der Luft und höherer Entzündungstemperatur nahe. 1851 zeigte die Londoner Indu-

striausstellung, 1867 die Pariser Ausstellung Zündhölzchen mit rotem Phosphor, die aber keinen Anklang fanden, da sie schwer entzündbar waren und beim Anbrennen Funken sprühten. Diese Mängel beseitigte **Hochstätter** durch Mischen des amorphen roten Phosphors mit Kaliumchlorat oder anderen sauerstoffabgebenden Körpern und erzeugte so eine Zündmasse, die, angerieben, ruhig, geräuschlos, ohne Spritzen, fast ohne Rauch und Geruch verbrennt.

Phosphorfreie, von dem vorerwähnten Wiener **Trevany** erfundene Zündhölzer traten 1832 erstmals als Handelsartikel auf. 1833 wurde von der Französin **Merkel** eine Zündmasse aus 1 Tl. Kaliumchlorat und 2 Tl. Schwefelantimon mit Leim als Bindemittel und die Verwendung geschwefelter Hölzchen vorgeschlagen. Die feuergebende Wirkung dieser Zündmasse beruht auf der durch lebhaftes Reiben über Glas- oder Sandpapier entwickelten Temperaturerhöhung, wobei das sauerstoffhaltige Kaliumchlorat das Schwefelantimon oder andere oxydable Stoffe unter Entzündung des am Holze haftenden Schwefels oxydiert.

Die schwedischen Streichhölzer (Sicherheitszündhölzer) sind mit ähnlichem phosphorfreien, aus Kaliumchlorat, Schwefelantimon und einem Bindemittel zusammengesetzten Kopf versehen. Diese Zündmasse wird beim Reiben auf der roten Phosphor und rauhe Körper enthaltenden aufgleimten Reibfläche leicht, an anderen Körpern nur schwer zur Entzündung gebracht. Der Erfinder dieser Zündholzart ist **Böttger** (1848). Bald darauf begann die Fabrikation dieser Zündhölzer in Deutschland, Frankreich, Norwegen und Schweden. In letztgenannten Ländern entwickelte sich am lebhaftesten die Zündholzindustrie, deren Fabrikate als „schwedische Zündhölzer“ auch in Deutschland große Verbreitung fanden.

353. Holzdrahterzeugung, -ersatz, -vorbehandlung.

Die Fabrikation der Zündhölzer beginnt mit der Auswahl des zu verarbeitenden Weichholzes und der chemischen Ausgangsmaterialien für die Zündmasse; sie umfaßt die mechanische Bearbeitung des Holzdrahts, die Darstellung der Zündmassen, das Aufbringen und Trocknen der Zündmasse, Verschönerung der Hölzchen, Verpackung, Prüfung und Untersuchung der fertigen Ware.

Von dem bei der Zündholzfabrikation verwendeten Weichholz wird verlangt, daß es sich je nach Stäbchenform hobeln oder schälen läßt. Der durch Hobeln hergestellte Holzdraht gibt runde, der durch Schälen erzielte eckige Stäbchen. Die runden Holzstäbchen sind nach der Art ihrer Bearbeitung durch Hobeisen, wobei eine Pressung stattfindet, fester gefügt, dichter und weniger porös als die geschälten kantigen Stäbchen, die das eigentliche Holzgefüge des Ausgangsmaterials nicht verloren haben. Die runden fester gefügten Stäbchen werden vorteilhaft auf Schwefelhölzer, also Zündhölzer mit Schwefelköpfen, verarbeitet, da Schwefel rein äußerlich, ohne in die Holzporen einzudringen, am Holze haftet. Dagegen muß die Möglichkeit der Durchtränkung, mithin eines lockeren Holzgefüges, für Zündhölzer gegeben sein, die mit flüssigen Harzen, Ölen, Stearin u. a. Fettsäuren durchtränkt werden sollen, da diese Stoffe an der Oberfläche des Holzes nicht haften.

Die gehobelten runden Stäbchen werden aus Fichten-, Tannen- und Kiefernholz hergestellt, das längere Zeit an der Luft gelagert sein muß. Zu kantigen Zündholzstäbchen verarbeitet man neben Pappel-, Linden-, Birken- und Fichtenholz vorzugsweise Espenholz. Birke und Fichte eignen sich wegen ihrer inneren Struktur, des großen Unterschiedes des in verschiedenen Jahreszeiten zugewachsenen Holzes und des Einflusses des jeweiligen Standorts nicht zum Schälen. Aus dem ohne jede Maserung wachsenden Holz der Espe (Aspe, Zitterpappel) können leicht Stäbchen, wie auch gleichmäßig dünne Holzstreifen zur Herstellung der Zündholzschachteln geschält werden. Bei einem Alter von 20—60 Jahren (je nach Standort, Klima und Bodenverhältnissen) dürfte der verlangte Durchmesser von 20—60 cm erreicht sein; die Schälung erfolgt an 40—50 cm langen Blöcken. Die als schlanker Baum in lichten Wäldern wachsende Espe ist durch ganz Europa und Russisch-Asien verbreitet; der Bedarf der deutschen Zündwarenindustrie wird zum größten Teil durch Import aus Rußland gedeckt.

Die Herstellung des Holzdrahts mit der Handsäge oder Kreissäge und das Behandeln desselben mit dem Handhobel lieferte nur eine Ausbeute von 30—40% Holzdraht vom angewandten Holzquantum. Diese unwirtschaftliche Kleinindustrie ist jedoch nur noch in einigen Gegenden des bayerischen und Böhmerwalds zu Hause, wo sie von den ländlichen Bewohnern als winterliche Nebenbeschäftigung in kleinerem Umfang betrieben wird. Der Übergang zum maschinellen Hobeln und Schneiden führte trotz anfänglicher technischer Schwierigkeiten zur modernen kombinierten Hobel- und Schneidemaschine. Diese in großen Fabriken allgemein verwendeten Maschinen erzeugen aus frischen und gedämpften Holzklötzchen von Zündholzlänge mittels zweier Ritzapparate für Dicke und Länge täglich etwa 4 Millionen fertige lockere poröse Zündhölzer. Sowohl runder wie vierkantiger Holzdraht aus jeder Holzart können fabriziert werden. Das Holz wird, ehe es auf die Maschinen kommt, geschält; aus einem Raummeter entstehen 2,5 Millionen Hölzchen. Wird die Holzdrahtfabrikation abseits von dem eigentlichen Werk betrieben, so werden die von Splintern usw. befreiten Hölzchen maschinell in Bündel von 32—33 cm Durchmesser zu je 18 000 Hölzchen gebunden und, in Faßdauben verpackt, den Zündwarenfabriken zugeführt. Zuweilen erfolgt noch eine Färbung: rot durch Rotholzabsud, blau durch Blauholz, gelb durch Kurkuma oder durch entsprechende Teerfarben. Ferner wurde empfohlen die Hölzchen vor der Weiterbehandlung zu imprägnieren, um der Fertigware verschiedene Eigenschaften zu verleihen.

Die vor dem Tauchen der Hölzer in die Imprägnierungslösungen zu bewirkende Tränkung mit Wasser zu dem Zwecke, um die Salzlösung tiefer in das Holz eindringen zu lassen, war durch **D. R. P. 105 639** geschützt.

Buchenholz läßt sich nach **D. R. P. 141 229** dann zur Herstellung von Zündholzdraht verwenden, wenn man die Stäbchen mit einer kalten, wässerigen Phosphorsäurelösung tränkt und trocknet; diese Zündhölzer nehmen das Paraffin leicht auf und verhalten sich beim Entzünden wie Hölzer aus weichem Holze.

Nach **D. R. P. 162 025** behandelt man den Holzdraht aus Fichten- oder Tannenholz zum Zwecke der Zündholzherstellung in einer Emulsion vor, die man aus 20 Tl. bei 80° siedendem Benzin, 20 Tl. Terpentinöl und 1000 Tl. 60° warmem Wasser erhält. Um die Stäbchen glühfrei zu machen, fügt man dem Bade noch ungefähr 10 Tl. Phosphorsäure zu, dann paraffiniert man, und zwar bei höherer Temperatur als bei Verwendung von Espenholzstäbchen.

Zum Imprägnieren einheimischer Hölzer, die zur Herstellung von Zündhölzern dienen sollen, verwendet man nach **D. R. P. 173 428** eine Emulsion von 100 kg Paraffin und 100 kg Türkischrotöl mit 10 hl siedenden Wassers, in der man die Hölzchen einige Zeit kochen läßt, dann herausnimmt, trocknet, wie üblich tunkt und aufarbeitet.

Über Herstellung von Zündhölzern aus starkem und saugendem porösem Papier, das man mit gut brennbaren und zugleich klebenden Stoffen (Wachs, Stearin, Paraffin) imprägniert und sodann gedreht durch eine heiße Röhre zieht, um die so erhaltenen Röhren schließlich mit Zündköpfen zu versehen, siehe das Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 454.

Als Ersatz für Zündholzdraht wurde auch empfohlen, geschlämmten Torf mit je nach der Vermehrung oder Verminderung der Entflammbarkeit geeigneten Stoffen, wie Ton, Harz oder Kolophonium mit oder ohne Bindemittel in entsprechende Formen zu pressen. (**D. R. P. 62 774.**)

354. Allgemeines über Tunkmassen. Tunkmassenbindemittel.

Die zur Herstellung der Zündmasse notwendigen Materialien teilt man ein: in die Verbrennung einleitende und unterhaltende Körper, in saurestoffabgebende, verbrennungsfördernde Substanzen, in Binde- und Färbemittel und in Reibstoffe.

Zu den die Entzündung und Verbrennung einleitenden und miterhaltenden Körpern gehören: alle drei allotropen Modifikationen des Phosphors (die krystallinische, gelbe, giftige Form vom spez. Gewicht 1,83, die dunkelrote, amorphe ungiftige vom spez. Gewicht 2,2 und die hell-orange Modifikation) [50]; ferner Phosphorsesquisulfid P_4S_5 ; möglichst arsenfreier Schwefel; Schwefelantimon Sb_2S_3 ; gelbweißes, weiches Schuppenparaffin; das neuerdings durch Paraffin verdrängte Weichstearin; in geringen Mengen (10—15%) Wachs, Terpentin und Schellack.

Sauerstoffabgebende Chemikalien sind der raffinierte Konversionskalisalpetter, das für phosphorfreie Hölzchen wichtige, chloridfreie Kaliumchlorat; Kaliumdichromat; eisenfreies salpetersaures Barium und Strontium; guter etwa 90proz. Braunstein; Bleiorthoplumbat (Mennige Pb_3O_4), Bleinitrat und als Ersatz hierfür Calciumplumbat, Bleithiosulfat. Aus Mennige bildet sich durch Behandeln mit Salpetersäure (1,388) (sog. „Abbrennen“) unter starker Erwärmung eine salbenartige Masse von Bleinitrat und Bleiperoxyd, das sog. „Gemeinge“; ein Salpetersäureüberschuß ist bei seiner Bereitung zu vermeiden.

Als reibungssteigernde Füllstoffe wirken Glaspulver, Kieselgur, Quarzmehl, Zinkweiß, gebrannte Magnesia, Kalkmehl.

Als Bindemittel finden Verwendung: Weizenstärkekleister; lichtbraunes, nicht hygroskopisches, geruchloses Dextrin; säurefreie, nicht zu dunkel gefärbte feste Leime; unverfälschter arabischer Gummi; der wohlfeile dunkle Senegalgummi und Tragant.

Zur Herstellung eines Bindemittels für Streichholzzündmassen verwendet man eingedickte Sulfitablauge, und zwar in erster Linie für solche Schwefelphosphorverbindungen enthaltende Zündmassen, die mit Hilfe von Leim nicht herstellbar sind, da er von jenen Verbindungen zerstört und unlöslich wird. (**D. R. P. Anm. P. 29 943, Kl. 78 b.**)

In **D. R. P. 248 115** wird empfohlen, statt der bisher verwendeten tierischen oder pflanzlichen Klebstoffe einfach geschmolzenen Schwefel als Bindemittel zwischen Holz und Zündstoffbestandteilen zu verwenden. Man taucht die Hölzchen z. B. in ein 140—160° warmes, geschmolzenes Gemenge von 65% Schwefel, 10% Glaspulver und 25% amorphem Phosphor und überzieht die erstarrten Köpfe, um sie an allen Reibflächen entzündbar zu machen, mit einer dünnen Chloratschicht. Ohne diesen Überzug entzündeten sich die Hölzer nur an chlorathaltigen Reibflächen. Der Zündkopf haftet nach dem Erkalten der Tunkmasse sehr fest und ist auch in heißem Wasser unlöslich.

Zur Vermeidung des Nachglimmens des Holzdrahtes und Abfallens abgebrannter Köpfe dient eine Imprägnation mit wässrigen Lösungen von Natriumsilicat, Alaun, Bittersalz, Salmiak, Zinksulfat, Phosphorsäure, schwefelsaurem, borsäurem und phosphorsaurem Ammoniak.

Für Zündmassen sind zahlreiche Rezepte bekannt. Verboten ist, wie erwähnt, die Verwendung gewöhnlichen gelben Phosphors. Für schwedische Zündhölzer (Sicherheitsstreichhölzer) nimmt man hauptsächlich fein gemahlenes Kaliumchlorat (Kaliumchromat, reinen Braunstein, Bleinitrat), verbrennliche Körper, wie Schwefelantimon, Goldschwefel, Kohle, Schwefelkies unter Zusatz von die Verbrennung mäßigenden Reibungsmitteln, wie Glaspulver, Sand, Umbra und Klebmitteln nebst färbenden Ingredienzien. Diese Zündmassen entzündeten sich nur an besonders präparierten

Reibflächen aus rotem, amorphem Phosphor mit Zusätzen von Schwefelantimon, Schwefelkies, Braunstein, reibungserhöhenden Mitteln wie Glas, Bimssteinpulver und klebenden Mitteln.

Diese Abhängigkeit von eigens präparierten Zündflächen legte Versuche nahe, unter möglicher Ausschaltung von Phosphor durch jede beliebige Reibung entzündbare Streichhölzer zu fabrizieren. Die frühesten, schon erwähnten Zündmassen enthielten die bekannten Sauerstoffträger wie Kaliumchlorat, -chromat, Mennige, Bleisuperoxyd, brennbare Substanzen (Schwefel, Schwefelantimon, Harze) und Bindemittel. Zu erwähnen sind die **Wiederhold'schen** Versuche zur Herstellung von Zündhölzern, die amorphen Phosphor, Schwefel, Phosphoresquisulfid, Schwefelantimon, Kohle, stearinsäure Salze, Naphthalin, Schellack und Harze enthielten. Für Zündmassen ohne gewöhnlichen (gelben) Phosphor, sog. weißphosphorfremie Zündwaren, bestehen ebenfalls zahlreiche Vorschriften und patentierte Darstellungsverfahren. Neben den vorerwähnten Oxydationsmitteln und brennbaren Körpern traten seit dem Verbote der Verwendung gelben Phosphors als Ersatz neue Substanzen ein, wie Bleithiosulfat, Bariumthiosulfat, Rhodankupfer, -blei, Persulfocycansäure, unterphosphorigsaurer Kalk, Calciumplumbat, Phosphoresquisulfid, Polythionsäuren und deren Salze, Schwermetallrhodanide, Kupferthiosulfat, ein unter dem Handelsnamen „Sulfophosphit“ bekanntes Gemenge von Zinkstaub, amorphem Phosphor und Schwefel, eine Mischung von Kaliumchlorat mit Sulfo-cupro-bariumpolythionat (**D. R. P. 157 424**) u. a. m. S. die nunmehr folgenden Kapitel.

355. Tunkmassen mit gelbem und rotem Phosphor. Schwefelfreie Tunkmassen.

Über Herstellung giftfreier, auf jeder Reibfläche entzündbarer Zündhölzer aus 6 Tl. Chlorat, 3 Tl. Ton, 2 Tl. Mennige, 1 Tl. Leim, 3 Tl. Glaspulver und 1 Tl. rotem Phosphor siehe **D. R. P. 6051**. Die Köpfechen wurden nach dem Trocknen mit einer Deckschicht aus 2 Tl. Harz, 10 Tl. Stearin und 1 Tl. Naphthalin oder nach einer Verbesserung mit einer Mischung von Nitrocellulose, Schwefel, Naphthalin usw. überzogen.

Als Zündhütchen- und Streichholzmasse wurde früher auch das sehr stabile und doch durch Schlag heftig detonierbare Gemenge von 3 Tl. Bleinitrat und 1 Tl. rotem Phosphor verwendet. (**Engl. Journ. 181, 413 und 182, 142.**)

Eine gegen Feuchtigkeit besonders widerstandsfähige Zündholzmasse erhält man nach einem Referat in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1865, 777** aus 730 Tl. nassem Bleisuperoxyd, 40 Tl. Phosphor, 150 Tl. arabischem Gummi, 5 Tl. Wasserglas und einer Seife, die man durch Verseifen von 5 Tl. Stearinsäure mit 5 Tl. 20proz. Ätzkalilauge und 70 Tl. Wasser gewinnt.

Über Herstellung von Zündholzmassen mit rotem Phosphor und Schwefel mit oder ohne Zusatz von Phenanthren oder Naphthalin siehe **D. R. P. 7784**.

Nach **D. R. P. 77 451** wird eine giftfreie, an jeder rauhen Fläche sich entzündende Zündmasse hergestellt aus 24 Tl. chloresurem Kali, 3 Tl. Kaliumbichromat, 9 Tl. schwefelsaurem Barit, 3 Tl. Antimonsulfid, 5 Tl. Gummi arabicum und 9 Tl. mit etwas rotem Phosphor zusammengeriebenem Zinkstaub. Ein anderes geeignetes Gemisch setzt sich z. B. zusammen aus 16 Tl. Kaliumchlorat, 4 Tl. Kaliumchromat, 12 Tl. Braunstein, 4 Tl. Kreide, 4 Tl. Gummi arabicum und 1 Tl. mit rotem Phosphor zusammengeriebenem Zinkstaub. Diese Masse soll die schwedischen Zündhölzchen ersetzen.

Eine für Zündhölzer geeignete Masse erhält man ferner, wenn man zur Verminderung der Verbrennungsgeschwindigkeit einen Teil des Chlorates durch Calciumplumbat ersetzt und z. B. 15 Tl. Chlorat, je 4 Tl. Calciumplumbat und Terra di Sienna, 0,5 Tl. Schwefel, 2 Tl. Glas und je 1,5 Tl. roten Phosphor und Klebstoff zur Tunkmasse anteigt. (**D. R. P. 862 03.**) Vgl. **G. Kassner, Chem.-Ztg. 1904, 1130**.

Über eine andere Masse für giftfreie Zündhölzer mit rotem Phosphor, Kaliumchlorat und Kaliumbichromat als wirksame Bestandteile siehe **D. R. P. 105 672**.

Nach einem Referat in **Selb.-Ztg. 1911, 858** wird eine Zündmasse für schwedische Streichhölzer erhalten aus 25 g Bimssteinpulver, 10 g feinstem Schmirgelpulver, 35 g Brausteinpulver, 40 g amorphem Phosphor, 30 g Gummischleim und Wasser bis zur Streichbarkeit der Masse.

Giftfreie, an jeder Reibfläche entzündbare Zündholzmassen werden hergestellt durch Zusatz von Uranpecherz zu einer der gewöhnlichen, Schwefel, roten Phosphor und chloresurem Kali enthaltenden Zündmasse. (**Ö. P. Anm. 1229/09.**)

Nach **D. R. P. 229 187**, Zusatz zu 166 114 wird eine Zündmasse, die für Zündhölzchen und zur Entzündung von Schießpulver gleich geeignet ist, hergestellt aus 88 Tl. Wasser, 30 Tl. Gummi, 60 Tl. chloresurem Kali, 10 Tl. amorphem Phosphor, 7 Tl. chromsaurem Kali, 3 Tl. Mehl, 3 Tl. Kork, 5 Tl. Eisenminium, 20 Tl. Bleioxyd oder Calciumplumbat und 10 Tl. Schwefel. Die Masse wird in Zündhütchen gefüllt, bei 75° getrocknet und dann mit einer Wachsschicht bedeckt bzw. zur Imprägnierung des Holzdrahtes für Streichhölzer verwendet.

Zur Herstellung von Streichhölzern tunkt man den Holzdraht in eine geschmolzene Masse von 65% Schwefel, 25% Phosphor und 10% Glasmehl und erhält nach dem Erstarren Zündköpfe, die auch in siedendem Wasser unlöslich sind, demnach an feuchten Orten unverändert bleiben, sich an jeder chlorathaltigen Reibfläche entzünden und deren Bereitung jedes Trocknungsverfahren überflüssig macht. (**D. R. P. 248 115.**)

Nach **D. R. P. 253 030** wird eine Masse für Zündhölzer erhalten durch Vermahlen eines Gemisches von 350 g rotem Phosphor, 400 g Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und je 100 g

Kreide, Zinkoxyd und pulverisiertem Glas mit Wasser, dann mischt man 1300 g chloresures Kali, je 50 g Kreide, Zinkoxyd und gepulvertes Glas in einer wässrigen Lösung von 500 g Leim hinzu. Die Zündhölzer lassen sich infolge der eigenartigen Wirkung des Goldschwefels an allen Reibflächen, auch an Kleiderstoffen, sehr leicht entzünden. Vgl. E. P. 22 895/1902, in dem ebenfalls Goldschwefel als Mischungsbestandteil der Zündmasse genannt wird.

Über Herstellung von Zündholzmassen mit Bariumkupferthionat neben rotem Phosphor als wirksamem Bestandteil siehe D. R. P. 105 061. Man verarbeitet z. B. 58 Tl. Chlorat, 8 Tl. Bichromat, 8 Tl. Rotphosphor, 30 Tl. Kupferoxyd, 18 Tl. Erdfarbe, 3 Tl. Schwefel, 30 Tl. Gummi arabicum und 25 Tl. Wasser mit 10—15% der ganzen Zündmasse an Bariumkupfersalz (erhalten aus BaCl_2 , CuCl_2 und Na-thiosulfat) und tunkt die paraffinierten oder geschwefelten Hölzer in diese Masse.

Für Zwecke der Zündholzfabrikation eignen sich ferner die Sulfopolythionate, die man durch Einwirkung von Thiosulfaten auf Kupferoxydsalze erhält. Zweckmäßig setzt man den aus unterschwefligsauren Salzen mittels Bariumsalze gefällten Thiosulfaten vor Zusatz des Kupfersalzes Schwefel zu. (D. R. P. 165 090.)

Zur Herstellung einer nicht explosiblen Tunkmasse für Zündhölzer verrührt man nach D. R. P. 197 865 25 Tl. Leim bei 40—70° mit 30 Tl. Sulfocuprobarympolythionat und 9 Tl. amorphem Phosphor, erwärmt 2 Stunden, kühlt auf 30° ab und fügt 36 Tl. chloresures Kali hinzu. Oder man mischt 31% des Polythionates, 36% Leim, 25% Kaliumchlorat und 8% Phosphoresquisulfid. [357.]

Schwefelfreie Zündhölzer, die an der Luft keine Feuchtigkeit anziehen und sich an jeder beliebigen Oberfläche entzünden lassen, soll man nach Escach, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 987, erhalten mittels einer Tunkmasse, die aus 7 Tl. Phosphor, 7 Tl. Gummi arabicum, 40 Tl. Bleinitrat, 5 Tl. Glaspulver und 10 Tl. Wasser besteht. Oder: Die Hölzchen werden zuerst scharf getrocknet, hierauf in geschmolzene Stearinsäure und dann in einen Teig aus 3 Tl. Phosphor, 0,5 Tl. Tragant, 3 Tl. Wasser, 2 Tl. feinem Sand und 2 Tl. braunem Bleioxyd getaucht. Weitere Vorschriften in Dingl. Journ. 121, 147; vgl. Polyt. Zentr.-Bl. 1850, 1407.

356. Tunkmassen mit Phosphorverbindungen und -modifikationen.

Eine Zündmasse für Streichhölzer, die sich an jeder Reibfläche entzünden, wird nach D. R. P. 106 734 hergestellt aus 2125 g Leim, 30 g Tragant, 25 g Terpentin, 1006 g chloresurem Kali, 200 g Schwefel, 150—200 g unterphosphorigsaurem Salz, 5—10 g Kaliumbichromat, 125—150 g chromsaurem Barit, 200—250 g Glaspulver und 10 g Farbe, evtl. unter Zusatz von 150 g Naphtholgelb oder 100 g Pikrinsäure. Die Verwendung der unterphosphorigsauren Salze (und zwar von Strontium, Calcium oder Barium) als Phosphorerersatz hat den Vorteil der Gefährlosigkeit, Ungiftigkeit und Geruchlosigkeit.

Nach D. R. P. 144 456 läßt sich der rote Phosphor zur Herstellung von Zündhölzern bei Gegenwart von Kaliumchlorat nur in der Menge von 1—1,5% verwenden, da größere Mengen leicht Anlaß zu Explosionen geben können. Die nach Ber. d. d. chem. Ges. 35, 351 erhaltene hellrote Modifikation des weißen Phosphors hat diese Eigenschaft nicht, auch wenn 10% dieses Materials der Tauchflüssigkeit zugesetzt werden, außerdem entzünden sich die so hergestellten Zündhölzer an jeder Reibfläche und die Zündmasse läßt sich mit größeren Leimmengen verarbeiten. Eine solche Masse wird z. B. hergestellt aus 10 Tl. hellrotem Phosphor, 45 Tl. Kaliumchlorat, 5 Tl. Gips, 2 Tl. Kreide, 22 Tl. Glas und 16 Tl. Leim.

Über die Verwendung des hellroten Schenck'schen Phosphors [50] in der Zündholzindustrie siehe P. Marquart, Verhandl. d. Naturforsch.-Ges. 1903, 104.

Noch besser wie der hellrote Phosphor eignet sich zur Herstellung von Zündholzmassen nach D. R. P. 157 882 das Phosphorsuboxyd P_2O , das man leicht als gelbes Pulver erhält, wenn man trockene Luft in eine lauwarme Lösung von gelbem Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff einleitet. Die mit einer solchen Masse hergestellten Streichhölzer entzünden sich sogar schon beim Reiben an Kleidungsstücken und werden gegen Feuchtigkeitseinflüsse durch Überziehen der Köpfchen mit einer Leimschicht geschützt. Man mischt zur Herstellung der Zündmasse z. B. 10 Tl. Phosphorsuboxyd, 40 Tl. chloresures Kalium, 7 Tl. Kreide, 25 Tl. Glaspulver, 5 Tl. Kolophonium und 18 Tl. Leim. Weitere Vorschriften im Original.

Nach D. R. P. 153 188 werden Zündmassen, die keinen freien Phosphor enthalten, sich mit Wasser nicht zersetzen und daher in feuchten Räumen aufbewahrt werden können, da sie nach dem Trocknen ebenso verwendbar sind wie vorher, unter Zusatz von Hypothiophosphiten und Thiophosphiten hergestellt; man rührt beispielsweise 30 Tl. Zinkthiophosphit, 60 Tl. chloresures Kali, 5 Tl. Zinkoxyd, 3 Tl. Gips, 5 Tl. Kreidepulver, 10 Tl. Glaspulver mit einer wässrigen Leimlösung zu einem Brei an. Die wirksamen Körper werden hergestellt durch Erhitzen von rotem Phosphor, Schwefel und Schwefelmetall (Antimon-, Eisen-, Kupfer- oder Zinksulfid) im Kohlensäurestrom auf 450° unter ständigem Durchrühren.

Eine Zündmasse, deren Herstellung keine Gefahren für die Arbeiter birgt, und die sich an jeder beliebigen Reibfläche (z. B. auch an Tuch) entzündet, wird nach D. R. P. 192 028 hergestellt aus 10 Tl. festem Phosphorwasserstoff (H_2P_2), 10 Tl. Zinkweiß, 10 Tl. Glas, 20 Tl. Kaliumchlorat, 15 Tl. starker Leimlösung und 20 Tl. Wasser. Zur Herstellung des ungiftigen und feuchtigkeitsbeständigen festen Phosphorwasserstoffes löst man Calciumphosphid in Wasser, be-

handelt die Lösung mit sauerstoffreicher Luft und entzieht dem ausgefallenen Produkt das Calciumhydrat mit Salzsäure. Der rückbleibende gelbe Staub, der an der Luft rot wird, kann in dieser Form direkt zur Herstellung der Zündholzmassen dienen. (A. Purgotti, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 463.)

Nach E. P. 3214/1910 wird zur Herstellung von Zündmassen orangerotes Phosphorhydrür neben den gewöhnlichen Streichmassenbestandteilen (Schwefel, Zinkoxyd, roter Phosphor, Glas, Kaliumchlorat, Leim, Farbstoff) zur Herstellung von Zündholzmassen verwendet.

357. Tunkmassen mit Phosphor-Schwefelverbindungen.

Die verschiedenen Phosphormodifikationen als Ersatz des amorphen und des Scharlachphosphors und die verschiedenen schwefelhaltigen Phosphorverbindungen zur Herstellung von Zündholzmassen bespricht F. G. Clayton, *Chem.-Ztg.* 1912, 1183.

Schon früh wurden Schwefelphosphorverbindungen zur Herstellung von Zündholzmassen angewendet. Siehe z. B. C. Puscher, *Dingl. Journ.* 156, 214, der mit Phosphorsulfuret P_4S_2 (Einfach Schwefelphosphor) tadellose Zündhölzer erhalten hat. Zur Herstellung dieses damals als Halb-Schwefelphosphor bezeichneten Körpers erwärmt man 4 Tl. Phosphor und 1 Tl. Schwefel mit Wasser auf 37° und erhält so die noch unter 0° flüssig bleibende Verbindung, die nach Entfernung des Wassers zusammen mit Gummischleim direkt als Tunkmasse für die Zündholzdrähte verwendet werden kann.

Um amorphen Phosphor geeignet zu machen, bei der Herstellung von Zündmassen den gelben Phosphor ersetzen zu können, rührt man ihn nach D. R. P. 89 700 in die doppelte bis gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen Schwefels ein, pulvert das Produkt und verwendet es dann für sich oder mit nicht explosiven Stoffen gemischt zur Herstellung von Streichholzzündmassen oder Reibflächen.

Als Phosphorersatz bei der Herstellung von Zündmassen wird in D. R. P. 101 736 Schwefelphosphor P_4S_2 empfohlen.

Über Herstellung von ungiftigen Zündholzmassen unter Zusatz von Phosphortrisulfid, -pentasulfid und Triphosphorhexasulfid siehe D. R. P. 163 078.

Zur Reinigung von Tetraphosphortrisulfid P_4S_3 behandelt man das Rohprodukt mit Wasser oder Wasserdampf und zerstört so andere Phosphorschwefelverbindungen. Das Präparat wird durch kaltes Wasser kaum zersetzt und entwickelt an der Luft nur wenig Schwefelwasserstoff. (D. R. P. Anm. St. 14 658, Kl. 78 b.)

Nach D. R. P. 174 878 wird eine giftfreie Streichholzmasse aus einer Phosphorverbindung hergestellt, die man erhält, wenn man 1 kg amorphen Phosphor bei $60-70^\circ$ allmählich mit 600 g erwärmtem Schwefelchlorür vereinigt. Unter starker Chlorentwicklung erwärmt sich die Masse auf 130° , man läßt erkalten, wäscht mit heißem Wasser bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat und erhält eine rot- bis graubraune Masse, die in den Lösungsmitteln des weißen Phosphors unlöslich ist, eine konstante Zusammensetzung im Verhältnis von 16% Schwefel und 82% rotem Phosphor besitzt und bei der Verarbeitung zu Zündmassen keinen Anlaß zum Auftreten der Phosphornekrose bei den Arbeitern geben soll.

Nach D. R. P. 239 162 werden nicht giftige Zündmassen hergestellt aus 20 Tl. Leim, 12 Tl. Zinkweiß, 12 Tl. Neuburger Kreide, 12 Tl. Glasmehl, 50 Tl. chloorsaurem Kali und 16 Tl. einer Verbindung von Schwefel und Phosphor (P_4S_{10}), die man erhält, wenn man 220 Tl. der Verbindung P_4S_3 (Phosphoresquisulfid) mit 224 Tl. Schwefel vermischt, die Mischung mit Schwefelkohlenstoff behandelt und filtriert. Im Filtrate scheidet sich die Schwefelphosphorverbindung als gelber Kuchen ab. (Französische Zündhölzer.) Das in der Patentschrift beschriebene Phosphor-Schwefelprodukt entspricht nicht, wie daselbst angegeben ist, der Formel P_4S_{10} , sondern ist im wesentlichen ein Gemisch von Tetraphosphortrisulfid P_4S_3 (Phosphoresquisulfid) mit Schwefel. (A. Stock und K. Friederich, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 25, 2201.)

Der Knall oder die Explosion der aus Kaliumchlorat und Phosphoresquisulfid bestehenden Phosphorstreichhölzer ist auf zu große Austrocknung der Zündholzköpfe zurückzuführen. Man setzt der Zündpaste daher, um sie leicht hygroscopisch zu machen, 0,5—1% Ferrosulfat oder Aluminiumsulfat zu. Diese Salze bilden mit Leim einen festen Körper, der unabhängig von der Umgebung stets eine gewisse Menge Wasser enthält. (*Génie civ.* 1907, 82.)

Eine zur Herstellung von Zündholzmassen geeignete Phosphormodifikation erhält man nach D. R. P. 243 941 durch Erhitzen eines Gemisches von 50 Tl. rotem Phosphor, 25 Tl. Antimontrisulfid und 25 Tl. Schwefel in einem bedeckten Tontiegel auf 170° , bis sich brennendes Phosphorsulfid zeigt. Man läßt nun rasch erkalten, zerschlägt den Tiegel und vermischt 20 Tl. der gepulverten Zündmasse mit 45 Tl. Kaliumchlorat, 15 Tl. Leim, 10 Tl. Glaspulver, 10 Tl. Bleioxyd und der nötigen Menge Wasser. Die an jeder Reibfläche entzündbaren, mit dieser Mischung getunkten Hölzer werden schließlich paraffiniert. Diese Zündmischung, die sich auch zur Imprägnierung von Zündbändern eignet, zeigt gegenüber den bekannten Zündgemengen eine um 50° niedrigere Entzündungstemperatur (nur 120°), was für paraffinierte Zündwaren von besonderem Vorteil ist.

Eine andere zur Herstellung von Streichhölzern dienende Phosphor-Schwefelmasse erhält man nach A. P. 1 011 650 durch Verschmelzen von 10 Tl. rotem Phosphor und 2 Tl. Schwermetallsulfid (Eisen, Zink, Kupfer, Antimon) und Hinzufügen von etwa 70° warmem Chlorschwefel.

Die unter Flammenerscheinung reagierende Masse wird nach dem Erkalten sorgfältig ausgewaschen und wie üblich mit anderen Stoffen auf Streichholzmassen verarbeitet. Sie ist nicht giftig, beständig, verlässlich und entzündet sich schon bei niedriger Temperatur durch Reibung.

358. Tunkmassen ohne Phosphor mit Chlorat.

Die Masse der schwedischen Zündhölzer enthält nach **A. Křiwánek, D. Ind.-Ztg. 1871, 337** 8,77% Glaspulver, 7,12% Leim, 7,36% neutrales chromsaures Kali, 46,76% chlorsaures Kali, 5,39% Eisenoxydhydrat, 13,07% Manganhyperoxyd, 7,41% Schwefel und 4,12% (Differenz) hygroskopisches Wasser; die Streichfläche besteht aus 3,65% Leim, 3,19% Eisenoxyd, 13,06% Mangansuperoxyd, 50,34% Antimontrisulfid und 29,91% rotem Phosphor. Vgl. die phosphorfreie Zündmasse von **W. Jettel**, beschrieben in **D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 42**.

Die Zündmasse der früher in Frankreich gebräuchlichen Sicherheitszündhölzer (Canouils-Zündhölzer) bestand aus 90 Tl. chlorsaurem Kali, 45 Tl. zweifach chromsaurem Kali, 25 Tl. braunem Bleioxyd, 20 Tl. Mennige, 20 Tl. Spießglanzsafran, 15 Tl. Schwefelantimon, 15 Tl. Glas und 5 Tl. Blutlaugensalz. (**Dingl. Journ. 161, 148.**)

Eine Arbeit, die zahlreiche, ausgedehnte Versuche über Herstellung phosphorfreier Zündhölzer enthält und die heute noch viel des Wissenswerten bietet, veröffentlichte **Wiederhold** in **Dingl. Journ. 161, 221 u. 268 und 163, 203 u. 296**. Vgl. auch **Polyt. Zentr.-Bl. 1859, 72**.

Schon in seinem Lehrbuch der Chem. Techn., Braunschweig 1865, 655, bringt **Fr. Knapp** eine Vorschrift zur Herstellung einer phosphorfreien Zündmasse, wie sie in den letzten Jahren mit geringen Modifikationen häufig immer wieder auftauchte und sogar auch patentiert wurde. Man vermischt nach dieser Vorschrift 16 Tl. Kaliumchlorat, 3 Tl. Schwefelantimon, 1 Tl. Kaliumbichromat, 10 Tl. Mennige, 8 Tl. Nitromannit, 4 Tl. Glas und 5 Tl. arabisches Gummi mit Wasser zur Tunkmasse. (Zugehörige Reibfläche in [361].) Eine ähnliche Vorschrift findet sich in **Dingl. Journ. 148, 79**.

Die Vorschrift zur Herstellung der früher fast ausschließlich verwendeten sog. Antiphosphor-Salonzündhölzer veröffentlicht **H. Wagner** in einer umfassenden Arbeit über phosphorhaltige und phosphorfreie Streichhölzer im **Gew.-Bl. f. d. Großh. Hessen 1867, Nr. 30, 234; 31, 246; 32, 232**. Als Zündmasse diente ein Gemenge von 11 Tl. Kaliumchlorat, 1,5 Tl. Glaspulver, 1,5 Tl. Schwefelkies, 1 Tl. Braunstein und 2 Tl. Kaliumbichromat, das mit einer Lösung von 1 Tl. Gummi arabicum und 2 Tl. Wasser angerührt wurde. Die Köpfe überzog man mit einem Firnis, der aus Schellack, Kolophonium, venetianischem Terpentin, Campher, Benzoeharz, Lavendelöl, Leinölfirnis und Alkohol bestand. Die Reibfläche wurde mit einem Gemenge von 9 Tl. rotem Phosphor, 7 Tl. Schwefelkies, 3 Tl. Glas und 1 Tl. Leim hergestellt. Vgl. **A. Rossel, Chem.-Ztg. 1881, 196**.

Nach **H. Peltzer** vermischt man zur Herstellung einer Masse für phosphorfreie Zündhölzer gleiche Volumen von Kupfervitriollösungen, von denen die eine mit Ammoniak, die andere mit unterschwefligsaurem Natron übersättigt ist, und erhält ein violettes Pulver, das mit Kaliumchlorat eine sehr leicht entzündliche, phosphorfreie Zündholzmasse liefert. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1863, 1642.**)

Über eine andere phosphorfreie Zündholzmasse mit chlorsaurem Kali, unterschwefligsaurem Blei, Schwefelantimon, Bleisuperoxyd, Holzkohlenstaub, Salpeter, Schwefel und Klebmittel siehe **D. R. P. 11 474**.

Vgl. **D. R. P. 12 186**: Herstellung von Sicherheitsstreichhölzern und der dazugehörigen Reibfläche.

Über Herstellung von Zündhölzern mit einem Gemenge von Rhodanblei und Schwefelantimon als Zündmasse an Stelle des Phosphors siehe auch **D. R. P. 18 656**.

Nach **A. P. 1 360 282** erhält man eine Masse für Zündholzköpfchen aus einem Gemisch von Natriumchlorat und Zinkstaub, dem man nach **A. P. 1 360 283** noch magnetisches Eisenoxyd und das Oxyd eines anderen Metalles zusetzt, das eine größere Bildungswärme besitzt als das erste Oxyd.

Nach **E. P. 5335/1910** empfiehlt es sich, für die Herstellung von Zündhölzern Bariumcarbonat statt des sonst üblichen Zusatzes von Bariumsulfat zu verwenden.

Nach **D. R. P. 119 010** soll das in Zündmassen für phosphorfreie, an jeder Reibfläche entzündliche Streichhölzer verwendete Antimontrisulfid ganz oder zum Teil durch die Thio-sulfate des Kupfers oder Bleies ersetzt werden. Durch diesen Zusatz soll die Reaktionszeit zwischen oxydierbaren und oxydierenden Stoffen verlängert werden, ohne die Energie der Reaktion zu verringern. Eine geeignete Masse setzt sich z. B. zusammen aus 5 Tl. Kupferthiosulfat, 10 Tl. Kupfersulfocyanid, 40 Tl. Kaliumchlorat, 9 Tl. Glaspulver, 3 Tl. Antimontrisulfid, 4 Tl. Schwefelblumen, 3 Tl. Calciumsulfat und 26 Tl. 10proz. Leimlösung.

Eine schwefel- und phosphorfreie Zündmasse für Sicherheitszündhölzer setzt sich nach **D. R. P. 90 930** zusammen aus 60% Kaliumchlorat, 4% Kaliumbichromat, 8% Acaroidharz, 12% in der vierfachen Menge Wasser gelösten Klebstoffes und 16% indifferenten Füllstoffe (feiner Sand, Glasmehl, Zinkweiß, Ultramarin, Eisenoxyd).

Eine Zündmasse für Sicherheitszündhölzer erhält man aus 60 Tl. Chlorat, 5—6 Tl. Acaroidharz, 0,1—0,2 Tl. Kaliumbichromat, 15—17 Tl. Füllstoff (Quarzmehl, Zinkweiß, Eisenoxyd), 10 Tl. in der fünffachen Wassermenge gelöstem Klebstoff (Dextrin, Gummi oder Leim) und 8 bis

10 Tl. durch Glühen von Zinkoxyd und Schwefel erhaltbaren Zinksulfides. Zinkblende und gefälltes Zinksulfid sind nicht geeignet. Diese Sicherheitszündhölzer sind beständiger als die mit Calciumsulfid bereiteten; entzünden sich auch leichter an präparierten Reibflächen und enthalten nur wenig des giftigen Chromates. (D. R. P. 116 955.)

Eine schwefel- und phosphorfreie Zündmasse besteht ferner nach D. R. P. 95 948 aus 25 Tl. Klebstoff, 60 Tl. chlorsaurem Kali, 5 Tl. fettsaurem z. B. palmitinsaurem Manganoxyd, 2 Tl. chromsaurem Kali und 8 Tl. eines Füllmittels (je nach der gewünschten Farbe Zinkweiß, Eisenoxyd oder Ultramarin). Die so imprägnierten Zündhölzer verbrennen, ohne die Atmungsorgane zu belästigen.

Streichhölzer, die sich an jeder beliebigen Streichfläche entzünden lassen, enthalten nach D. R. P. 103 517 neben den üblichen Bestandteilen für 145 Tl. chlorsaures Kali, 4 Tl. Calciummonosulfid, 2 Tl. Kochsalz und 25 Tl. unterschwefligsaures Bleioxyd.

Eine an allen Reibflächen sich entzündende phosphorfreie Zündholzmasse wird ferner erhalten durch Mischen von Alkalibichromat mit dem Chlorat eines zwei- oder mehrwertigen Metalles. Man imprägniert zweckmäßig die Hölzchen mit dem chlorsauren Salz und trägt dann die Zündmasse aus Bichromat, Chlorat, Schwefel, Kupferoxyd und einem Bindemittel auf oder vereinigt die Bestandteile sämtlich zu einer Tunkmasse, in die man die paraffinierten Hölzchen eintaucht. (D. R. P. 122 804.)

Zur Herstellung einer Zündmasse für Sicherheitszündhölzer mischt man nach D. R. P. 151 088 1000 g chlorsaures Kali, 100 g überchlorsaures Kali, 100 g Sägespäne, die mit 75 g Terpeninöl getränkt sind, 100 g Braunstein, 80 g Ziegel- oder Glaspulver und 80 g Ultramarin mit der nötigen Menge Gummiwasser.

Die Zündholztauchmasse des D. R. P. 347 120 enthält neben Kaliumchlorat, Schwefel, Ton, Binde- und Füllmitteln ohne weiteren metallischen Zusatzstoff lediglich noch Braunkohlensmehl.

Nach D. R. P. 201 520 wird eine Zündmasse, die sich an jeder Reibfläche entzündet, aus folgendem Gemenge erhalten: 100 Tl. Wasser, 15 Tl. Gummilösung (1 : 2), 70 Tl. chlorsaures und 9 Tl. doppelchromsaures Kali, 9 Tl. Korkpulver, 9 Tl. Eisenmennige, 15 Tl. Mehl, 9 Tl. Glaspulver und schließlich, um die leichte Entzündbarkeit herabzusetzen, einige Teile Ammoniumoxalat. Die Materialien werden fein gemahlen und auf kaltem Wege auf den Holzdraht aufgetragen. Das Ammoniumoxalat bildet auf der Zündmasse eine Schutzschicht, die sich beim Reiben zunächst abreibt, worauf die Entzündung erfolgt.

Die Meyerschen Normalsicherheitszündhölzer, deren allgemeine Einführung nur daran scheiterte, daß sie zur Entzündung einen kräftigen Strich erforderten, trugen eine Zündmasse, die aus Kaliumchlorat, Bimssteinmehl, einer Gelatine-Essigsäurequellung und einem Farbstoff bestand. Die mit diesem Kopf versehenen Hölzer wurden dann bei hoher Temperatur getrocknet und mit dem Kopfe in stark erhitztes Paraffinwachs von hohem Schmelzpunkt getaucht. Als Reibfläche diente eine mit viel Schwefelantimon bereitete gewöhnliche Hartgummiplatte, die viele Jahre lang verwendet werden konnte und sich durch Waschen reinigen ließ. Nähere Angaben über die Versuche zur Einführung der Hölzer mit der Abschrift von Originalbriefen bringt L. O. P. Meyer in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1641.

Solche auf harten Körpern bzw. präparierten Reibflächen entzündbare Zündholzmassen, z. B. aus 10 Tl. Dextrin, 75 Tl. chlorsaurem Kali, 35 Tl. braunem Bleioxyd und 35 Tl. Schwefelkies bzw. aus 7 Tl. chlorsaurem Kali, 2 Tl. Bleizucker, 2 Tl. Kaliumbichromat, 1 Tl. Schwefelblumen, 6 Tl. Gummi oder Dextrin und 18 Tl. Wasser, mit einem Reibflächenüberzug aus 1 Tl. Hammerschlag, 1 Tl. Schmirgel, 6 Tl. chlorsaurem Kali und 1 Tl. Mennige, sind schon in Chem. Zentralbl. 1859, 45 u. 188 beschrieben.

359. Tunkmassen ohne Phosphor mit anderen Zusätzen.

Über den Ersatz der wirksamen, meist Phosphor enthaltenden Bestandteile in Streichholzzündmassen durch metallisches Natrium, das man zweckmäßig unter Paraffin schmilzt und in ihm fein verteilt, und über die Verwendung dieser Zündmasse zur Herstellung von Feuerzeugen und Knallbonbons [346], für Sprengstoffe bei Sprengarbeiten unter Wasser oder zur Herstellung von Amorces (das sind Papierblättchen, die mit chlorsaurem Kali, Goldschwefel-Natrium-Zündmasse und Kautschukteig überzogen, sich durch eine feuchte Nadel entzünden lassen), siehe die ausführliche Arbeit von R. Wagner in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1867, 6 und 1868, 822. Vgl. H. Fleck, Dingl. Journ. 190, 806. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser feinverteilten Natriumzündmasse schließt natürlich ihre Verwendung für Zündwaren, die lagerbeständig sein müssen, vollständig aus, und käme nur in Betracht für Spielzeuge oder für Waren, die kurze Zeit nach ihrer Herstellung zur Verwendung gelangen. In Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1869, 818 findet sich ein Referat über eine Arbeit von E. Kopp, in welchem die die Verwendung dieser Natriumzündmasse ausschließenden Momente zusammengestellt sind.

Nach R. Böttger, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1863, 826, wurde auch ein Gemenge von 8 Tl. Thalliumtrioxyd und 1 Tl. dreifach Schwefelantimon wegen seiner Eigenschaft, sich beim Reiben zu entzünden, als Ersatz für phosphorhaltige Zündmassen vorgeschlagen.

Über Herstellung einer phosphorfreien Zündmasse aus unterschwefligsaurem Bleioxyd und sauerstoffabgebenden Körpern siehe Herrmann in D. Ind.-Ztg. 1868, 508.

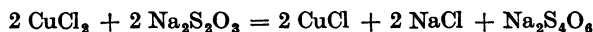
Nach **D. R. P. 114 279** wird der Phosphor in Zündholzreibflächen ersetzt durch Rhodanverbindungen, und zwar mischt man 2 Tl. einer solchen Verbindung mit 1 Tl. Persulfocyan-säure, 0,5 Tl. Kaliumxanthogenat, 4 Tl. Schwefelantimon und 1 Tl. Gelatine zu einer Paste, die man aufstreicht.

Nach **D. R. P. 33 192** verwendet man in den mit Rhodanverbindungen hergestellten Streichholzmassen statt des sonst auch zugesetzten Bleiglanzes Antimonpentasulfid.

Über eine Zündmasse für phosphorfreie Streichhölzer, deren Hauptbestandteil durch Salze der Rhodanchromammoniumwasserstoffsäure $(\text{CNS})_2\text{N}_2 \cdot \text{CrH}_6 \cdot \text{H}$ mit oder ohne mit Phosphormetallen bedecktem roten Phosphor gebildet wird, siehe **D. R. P. 119 803**. Zur Erhöhung der Zündfähigkeit der Masse taucht man die Köpfchen in eine Lösung von Bariumchlorat. (Über die Herstellung dieser Verbindungen vgl. **Annalen 126, 113.**)

Nach **G. Kassner, Chem.-Ztg. 1904, 1180**, eignet sich zur Herstellung phosphorfreier, an jeder Reibfläche entzündbarer Zündhölzer als Grundmaterial das Calciumplumbat.

Als wirksamen Zusatz zu einer phosphorfreien Zündholzmasse verwendet man nach **D. R. P. 157 424** Salze der Polythionsäuren, die man nach **D. R. P. 105 061** durch teilweises Oxydieren von unterschwefligsauren Salzen mit Kupferoxydsalzen, Eisenchlorid, Jod u. dgl. und Ausfällen mit Bariumsalzen erhält (z. B. Cuprobariumthionat). Es bildet sich nach der Gleichung



aus Thiosulfat und Kupferchlorid Kupferchlorür. Ersetzt man jedoch die Hälfte des Kupferchlorides durch Bariumchlorid, so resultiert nach der Gleichung



ein luftbeständiger, gelber, voluminöser Niederschlag von Cuprobariumthionat, das der Zündholzmasse als wirksamer Bestandteil zugesetzt wird. Nebenher entstehen auch noch die di-, tri- und pentathionsauren Doppelsalze, auch wenn man zur Oxydation des ursprünglichen Thiosulfates andere geeignete Stoffe, z. B. Eisenchlorid oder Jod verwendet. Verarbeitet man das gereinigte Cuprobariumpolythionat im nassen oder trockenen Zustande in der Wärme oder unter Druck mit Schwefel, so erhält man Sulfocuprobariumpolythionat, das dann mit Füllstoffen vermahlen bei 30° in die Tunke aus Chlorat und Leim eingerührt wird. Sämtliche Materialien dieser Zündholzmasse sind blei- und phosphorfrei. Man mischt zu ihrer Herstellung z. B. 20% dieser Sulfothionate mit 27,2% Quarzmehl, 44,8% Kaliumchlorat und 8,0% Leim. Die Zündhölzer entzünden sich schon am Rockärmel und an polierten Flächen und verbreiten beim Verbrennen keinen unangenehmen Geruch. Vgl. **D. R. P. 195 090**.

Das Verfahren dieser **D. R. P. 105 061** bzw. **157 424** ist schon in Angaben enthalten, die **Peltzer im Polyt. Notizbl. 1863, Nr. 21** veröffentlichte.

Als Phosphorersatzmittel wird in **D. R. P. 186 761** vorgeschlagen Diazokörper, die im festen Zustande, frei von Metallen, Salzen und Säuren herstellbar sind, zu verwenden. Eine solche Zündmasse setzt sich z. B. zusammen aus 45 Tl. Kaliumchlorat, 15 Tl. Glaspulver, 15 Tl. Schwefel, 3 Tl. Schwefelantimon, 10 Tl. Leim und 12 Tl. Diazobenzolsulfosäureanhydrid.

360. Tunken, Schwefeln, Paraffinieren, Nachbehandlung.

Die Fertigstellung der eckigen oder runden Hölzer geschieht durch Tunken in die Zündmasse. Zu diesem Zwecke müssen die Hölzchen in Einlegbrettchen (Latten) eingeleitet und eingespannt werden, so daß sie in größeren Mengen gleichzeitig mit Zündmassenüberzug versehen werden können. Beim nur noch in ganz kleinen Betrieben ausgeübten Handeinlegen kann ein gewandter Arbeiter innerhalb 10 Stunden 15—25 Rahmen, bestehend aus je 20—30 Latten, mit Hölzchen, also höchstens etwa 62 500 Hölzchen pro Tag fertig machen. Eine Gleichlegemaschine, die die einzelnen Hölzchen nach vorheriger Reinigung von Staub und Splintern in der Putzmaschine, mittels einer Schüttelvorrichtung in parallele Lage bringt, leistet in der gleichen Zeit 10 Millionen Hölzchen. Die gleichgerichteten Hölzchen werden von den Einlegemaschinen in Rahmen gefaßt; Tunkapparate besorgen meist das Eintauchen der in Rahmen gefaßten Hölzchen. Sie bestehen aus zwei vertikal übereinandergelegten Walzen, von denen die untere die Zündmasse an die Hölzchen bringt, die obere dieselben auf die untere aufdrückt. Geschieht das Tunken per Hand durch einen geübten Arbeiter, so kann eine Tagesleistung bis zu 600 Rahmen = 1,5 Millionen Hölzchen erreicht werden.

Das Schwefeln und Paraffinieren erfolgt in flachen Kästen mit ebenem Steinboden, deren flüssige Schwefelschicht eine Höhe von 8,8 mm hat. Die im Rahmen getrockneten und vorgewärmten Hölzchen werden mit ihren aus dem Rahmen hervorstehenden Enden in den Schwefel bis zum Steingrund eingetaucht, der überschüssige Schwefel durch kurzen Ruck abgeschleudert und der Rahmen nach hinreichender Abkühlung in die Zündmasse gebracht. Salonstreichhölzer werden bis zur beginnenden Bräunung getrocknet und in die starkerhitzte Stearinsäure- oder Paraffinschmelze in verbleiter Pfanne getaucht.

Für 1 Million Hölzchen benötigt man 8 kg Schwefel oder 3—3,5 kg Stearinsäure und Paraffin. Die Zubereitung der Zündmasse geschieht in luftdichten, mit Rührwerk versehenen Apparaten, die mit gewöhnlicher oder Dampfheizung befeuert werden.

Über die Imprägnierung fertiger Streichhölzer mit geschmolzenem Wachs oder Paraffin, um sie widerstandsfähiger gegen Feuchtigkeit zu machen, siehe **D. R. P. 2773**. Die Paraffinierung der Streichhölzer vor dem Tunken wurde von **R. M. Letchford** erfunden und schon im **Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 1162** beschrieben.

Zur Geruchlosmachung gibt man den fertigen Hölzchen einen gefärbten Firnisüberzug aus Terpentinöl, Harzen, Schellack, Kolophonium. Man färbt mit Zinnober, Chromgrün, Berlinerblau, Zinkweiß, Chromgelb, Ultramarin, Chromblei, -zink, Zinnober und Kienruß. Schimmernde Bronzefarben sind für grün: Fuchsin; violett: Methylviolett; blau: Anilinblau; orange: Anilinorange; rot: Korallin. Man taucht die fertigen Hölzchen wohl noch in wohlriechende Harzlösungen wie Benzoe, auch Lavendelöl, um beim Entzünden angenehmen Geruch zu erzeugen.

Zur Erzeugung von Zündhölzchen mit silberglänzenden Köpfen verfuhr man nach **J. Ginzky, Dingl. Journ. 156, 399**, derart, daß man sie nach ihrer Fertigstellung in eine Lösung von Bleizucker tauchte und sie sodann in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre brachte, um glänzendes Schwefelblei niederzuschlagen. Vgl. **Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 17** und **A. Kielmeyer in Dingl. Journ. 233, 487**. Die mit einem metallisch glänzenden Schwefelbleiüberzug versehenen Köpfchen wurden mit einem farbigen Lack überzogen, der durch Lösen von 8 g Kolophonium, 4 g Glycerin und 40 g einer 30proz. alkoholischen Schellacklösung in 200 g Spiritus unter Zusatz der nötigen Farbstoffmenge hergestellt wurde. So erhielt die obige Lackmenge einen Zusatz von etwa 80 g krystallisiertem Fuchsin oder 28 g Methylviolett für grünschimmernde Bronzefarbe, während für die violette, nicht metallisierende Farbe nur 0,5 g Methylviolett gebraucht wurden usw. Zum Färben der Köpfe von sog. Salonstreichhölzern bedient man sich ferner der Teerfarbstoffe, z. B. Rhodamin, Auramin, Säuregrün usw. Die ziemlich konzentrierte Farbstofflösung wird einfach unter Umrühren der Zündmasse zugesetzt.

Zum Wasserdichtmachen überzieht man die Köpfe der Hölzchen mit einer alkoholischen Lösung von gewöhnlichem Kolophonium oder einem Gemisch von 100 Tl. Kollodium und 2 Tl. Glycerin (**D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 48**) oder mit geschmolzenem Wachs, Paraffin.

Gegen Feuchtigkeit beständige Zündholzmassen erhalten als Bindemittel ein Phenolharz, das aus Aldehyd und Resorcin in Gegenwart eines Katalysators gewonnen wird. (**A. P. 1 363 095.**)

Nach **Norw. P. 31 790** teigt man die Streichholzzündmasse, um die Köpfchen feuchtigkeitsunempfindlich zu machen, mit einem Klebstoff an, den man aus Phenol und Aldehyd bei Gegenwart eines Katalysators erhält.

Zur Erzeugung wasserunempfindlicher Zündholzköpfe verarbeitet man die Zündmasse mit Wasser, Phenol und einem Katalysator und wandelt das Phenol nach dem Tunken der Köpfe in Aldehydharz um. (**D. R. P. 340 015.**)

Nach **D. R. P. 86 203** wird zur Verlangsamung der Verbrennungsgeschwindigkeit von Zündholzmassen ein Teil des chloresauren Kalis durch Calciumplumbat ersetzt und durch geeignete Mischungsverhältnisse dafür gesorgt, daß die Verbrennung hinreichend verzögert wird, so daß sich stets auch der Draht mit entzündet. Eine solche Masse besteht beispielsweise aus 15 Tl. Kaliumchlorat, 0,5 Tl. Schwefel, 4 Tl. Calciumplumbat, 4 Tl. Terra di Sienna, 2 Tl. Glas, 1,5 Tl. amorphem Phosphor und 1,5 Tl. Klebstoff.

Das lästige „Spritzen“ der Streichhölzer hat nach **R. Schulz, Techn. Rundsch. 1907, 689**, seine Ursache in der grobkörnigen Beschaffenheit des mitverwendeten Chlorates. Zum Teil trägt auch, wie bei dem Abspringen der Köpfe, mangelhafte oder unrichtige Paraffinierung der Streichhölzer die Schuld. Das Paraffin muß genügend warm sein, und ebenso müssen auch die einzutauchenden Hölzer erwärmt werden, da das Paraffin sonst nicht in das Holz eindringt und eine leicht abhebbare Kruste auf den Holzenden bildet, die nachträglich auch das Abspringen der Köpfe begünstigt.

Um die Selbstentzündung der Zündholzköpfchen zu vermeiden überzieht man sie nach **D. R. P. 129 991** mit einer Metallschicht, z. B. durch Eintauchen der feuchten Hölzchen in Aluminiumpulver oder in trockenem Zustande, durch Eintauchen in eine Suspension von Aluminiumpulver in Klebstofflösung.

Das Nachglimmen der Streichhölzer wird nach **E. Jacobsen, Industrieblätter 1877, 211**, durch Imprägnation der Hölzer mit einer verdünnten Lösung von Magnesiumsulfat vermieden, nach **D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 19** mit Alaunlösung.

Nach **A. P. 1 168 901** imprägniert man Zündholzspäne, um das Nachglühen zu verhindern, wie folgt: Die Späne werden in kontinuierlichem Betriebe auf der Maschine reihenweise durch eine mit Dampf erwärmte Heizkammer geführt und dann in ein Bad getaucht, das etwa 10% Imprägnierungsmasse, z. B. Borsäure oder Alaun, und 90% zerkleinertes Wachs enthält. Beim Durchgang durch eine zweite Heizkammer schmilzt das Wachs und treibt das Pulver in die Poren des Holzes.

Um gutes Brennen der Zündhölzer zu erzielen und das Nachglühen zu vermeiden, werden sie nach **A. P. 1 168 869** bei etwa 120° in eine Mischung von 1 Tl. Borsäure, 2 Tl. Schwerpetroleum und 3 Tl. Paraffin getaucht.

361. Trocknen, Fertigmachen. — Fabrikation der Sicherheitszündhölzer. — Reibflächen.

Zur Trocknung der eingetunkten Hölzer werden die Rahmen reihenweise in den durch Wasser- oder Dampfheizung auf 32—36° C erwärmten Trockenraum gebracht. Als Sicherung gegen Entzündung sind die einzelnen, eisernen Gestelle durch Blechwände getrennt; der Boden

wird mit feinem Sand bestreut, um etwa entzündete Hölzchen gleich löschen zu können. Zunächst lagern die Rahmen so, daß die Zündholzköpfchen nach unten kommen; später wird das halbtrockene Material aufrecht gestellt, um gleichmäßigere Form und besseres Haften der Zündmasse am Draht zu erzielen. Die Größe der Trockenräume richtet sich nach der Tagesproduktion der Fabrik. Besondere Sorgfalt ist bei ihrem Bau auf Feuersicherheit zu legen; sie sollen durchaus massive, zementierte Kammern mit luftdicht verschließbarem Zugang sein; die feuchte Luft wird durch Ventilationsrohre abgesaugt und samt anderen gesundheitsschädlichen Dämpfen in die Esse des Trockenofens abgeleitet.

Die fertig getunkten und getrockneten Hölzchen werden im Abfüllsaal mittels Auslegemaschinen aus je 4—5 Rahmen ausgeschüttelt und fallen mit dem Köpfchen nach unten in kleine Kästchen, von denen aus sie maschinell in die Zündholzschachteln eingefüllt werden.

Zur Fabrikation der Sicherheitszündhölzer werden im allgemeinen die gleichen Maschinen und Vorbereitungen verwendet. Die gewöhnlichen Hobelmaschinen sind jedoch, da der Holzdraht vierkantigen Querschnitt mit lockerem Gefüge haben muß, durch Anbringung auswechselbarer Schälmesser so umgeändert, daß das zur Verwendung kommende Espen- oder feinfaserige Tannenholz sowohl zu Holzdraht von gewünschten Dimensionen wie auch zu Holzband für die Schachteln gehobelt werden kann. Der eingespannte Klotz dreht sich gegen das feststehende, automatisch sich vorschiebende Schälmesser. Die geschnittenen Hölzer werden imprägniert, gefärbt, getrocknet, getaucht und maschinell in die Schachteln gefüllt.

Die gefüllten Schachteln werden nun auf beiden Seiten mit der Anstrichmasse versehen, indem Bürstenwalzen die selbsttätig sich vorschiebenden Schachtel beiderseitig bestreichen; letztere passieren dann den dampfgeheizten Trockenapparat mit Gegenstromventilation. Zum Auftragen der reibungssteigenden Stoffe, wie Glasmehl, Sand, werden die Schachtelseiten auf ähnlichen Apparaten mit Leimbrühe bestrichen, die frische Leimfläche wird mit im Luftstrom fein verteiltem Sand kräftig angeblasen und getrocknet. Tagesleistung einer Maschine etwa 100 000 fertige Schachteln. Die weitere Verpackung und Etikettierung in gewöhnliche Pakete von 10 bis 12 Schachteln kann ebenfalls maschinell geschehen.

Die Zusammensetzung verschiedener Reibflächen für die schwedischen Zündhölzer gibt **W. Jettel in Dingl. Journ. 195, 369 an.**

Nach **D. R. P. 33 234** glüht man zur Herstellung einer Reibmasse für schwedische Zündhölzer ein Gemisch von Tonerde, Silicatschlacke und Kobaltoxydul mit oder ohne Zusatz von Steinkohle bei 1200°.

Nach **D. R. P. 93 350** besteht eine Reibmasse für phosphorfreie Zündhölzchen aus einer Lösung von 3,5% rotem Phosphor und 4,5% Leim, die man getrennt in je 32 Tl. warmem Wasser suspendiert bzw. löst. Nach etwa 10—15 Minuten guten Vermischens der beiden Flüssigkeiten setzt man in derselben Reihenfolge 30% Bleisuperoxyd, 16% Schwefelantimon, 1% Braunstein, 3% Schwefel und 10% Zement zu.

Reibflächen für Zündhölzer mit phosphorfreier Zündmasse werden durch Bestreichen der Schachtelflächen mit dem Gemenge einer wässrigen Lösung von 1 Tl. Gelatine, 2 Tl. einer Rhodanverbindung, 1 Tl. Persulfocyanäure, 0,5 Tl. Kaliumxanthogenat und 4 Tl. Schwefelammonium gewonnen. (**D. R. P. 114 279.**)

Das Reibungsmittel (Glas, Sand), das den Zündmassen für Sicherheitsstreichhölzer zugefügt wird, um sie an jeder Reibfläche entzündbar zu machen, setzt die Sicherheit der Zündung herunter. Um dies zu verhindern, soll man ihnen nach **D. R. P. 120 085** gebrauchte Gasreinigungsmasse oder Stoffe, die Metalcyandoppelverbindungen enthalten, zusetzen. Sie bewirken eine langsame Verbrennung und eine sichere Zündung der Masse (z. B. 12 Tl. gebrauchte Gasreinigungsmasse, 24 Tl. Pariserblau, 10 Tl. amorpher Phosphor, 85 Tl. chlorsaures Kali und 25 Tl. Glaspulver).

Nach **D. R. P. 210 800** löst man zur Herstellung einer Reibfläche für Zündhölzer 60 Tl. Leim in 250 Tl. Wasser, fügt ein Gemenge von 60 Tl. gepulvertem, trockenem Zement, 60 Tl. Gips, 50 Tl. Pfeifenton, 5 Tl. Korkmehl und 10 Tl. Eisenmennige hinzu, streicht auf und läßt trocknen. Auf diese Grundmasse streicht man eine andere Masse, die aus 100 Tl. Wasser, 18 Tl. Gummilösung (33 $\frac{1}{3}$ %), 26 Tl. amorphem Phosphor, 1 Tl. feingepulvertem Kork, 10 Tl. Roggenmehl und 10 Tl. Eisenmennige besteht.

Nach **D. R. P. 218 075** wird eine Reibfläche für Zündhölzer, die auch in feuchtem Zustande nicht völlig versagt, hergestellt aus 89 Tl. gepulverter Preßkohle, 10 Tl. Teer und 1 Tl. rotem Phosphor. Statt des Teeres nimmt man nach **Zusatz D. R. P. 220 080** Spirituslack.

Als Reibflächenmasse für Streichhölzer, deren Zündmasse roten Phosphor und Nitromannit [**353**] enthält, verwendet man nach **F. P. 455 578** ein Gemenge von 4 Tl. Kaliumchlorat, 2 Tl. Lehm, 2 Tl. Pegucatechu, 1 Tl. rotem Antimonsulfid, 1 Tl. Beerentraubenblätter und 30 Tl. Wasser.

Eine Reibfläche für phosphorfreie Sicherheitszündhölzer besteht aus 4 Tl. Diazobenzolsulfonsäureanhydrid, je 2 Tl. Glaspulver und Schwefelantimon und 1 Tl. Gummi arabicum. (**Schweiz. P. 39 640/1906.**)

Nach **D. R. P. 293 007** wird die Zündfähigkeit einer Reibmasse durch Zugabe von Carborundum an Stelle von Glas, Schmiergel usw. bedeutend gesteigert.

Um die Reibflächen von Zündholzschachteln wasserfest zu machen, bestreicht man sie mit einer Lösung von Cellulosenitrat, -acetat, -formiat, -propionat u. dgl. und eines Celluloseabkömmlings wie Celluloid. Es können auch andere Stoffe wie Harze, Campher, Acetanilid, Farbstoffe usw. zugemischt werden. (E. P. 106 375.)

Eine moderne Universalmaschine für die Zündholzfabrikation umfaßt, mit Ausnahme der Herstellung der Schachteln, die gesamte Fabrikation des Streichholzes von der Herstellung des Holzdrahts bis zum fertigen Zündholzpaket in einem selbsttätigen Apparat. Solche Maschinen leisten bei zehnstündigem Arbeitstag ohne nennenswerten Abfall an Hölzern und Schachteln 50—60 000 gebrauchsfertige, verkaufsrichtige Schachteln.

362. Kopflose (Barit-) und Zwitterzündhölzer.

Die kopflosen oder Baritzündhölzer, die von Christensen erfunden wurden, sind zwar billig, haben aber verschiedene Nachteile; sie lassen sich z. B. bald schwer entzünden, bald entzünden sie sich von selbst, glimmen außerdem nach, zeigen einen üblen Geruch, es ist schwierig, im Dunklen gleich das entzündbare Ende zu finden usw., so daß sich diese Zündwaren, trotz des niedrigen Herstellungspreises und trotz der geringen Raumausfüllung, nicht auf dem Markte halten konnten. Man stellt die kopflosen Zündhölzer im allgemeinen her durch Imprägnierung des Holzdrahtes mit einer kochenden, 46—48grädigen konzentrierten Lösung von Barium-, Kalium- und Kupferchlorat, deren Mischungsverhältnis so gewählt wird, daß die entstehende Flamme farblos bleibt. Nach 20 Sekunden nimmt man die Hölzer heraus, kehrt sie um, läßt sie trocknen und taucht sie etwas tiefer als das erstemal, 10 Sekunden lang in eine heiße, wässrige Lösung von Phosphorsäure oder Ammoniumphosphat, die das Nachglimmen verhüten soll. Die Hölzchen entzünden sich an einer beliebigen phosphorhaltigen Zündfläche. Zur Unterscheidung der beiden Enden überstreicht man sie noch an einem Ende mit einer konzentrierten Leimlösung, in der Kaliumchlorat, Kaliumbichromat und ein Farbstoff enthalten sind. (Routala, Zeitschr. f. angew. Chem. 1912, 14.)

Zur Herstellung der kopflosen Zündhölzer verfuhr man nach D. R. P. 104 190 in der Weise, daß man die Holzdrahtbündel nach gründlicher Durchnässung der Eintauchenden in eine konzentrierte, bei 100—110° siedende Lösung von chlorsaurem Barium eintauchte. Die Chlorate verpuffen beim Anstreichen der Hölzer meist sehr heftig, ohne dabei jedoch das Holz zu entzünden. Um diesen Übelstand zu beseitigen, ersetzt man jenes Salz durch das nicht hygroskopische Natriumbromat, das ruhiger abbrennt, so daß das Holz Zeit hat, Feuer zu fangen. (D. R. P. 108 403.) Die so imprägnierten Hölzer wurden nach mechanischer Entfernung der oberflächlich anhaftenden Salzkristalle und nach evtl. Färbung der getauchten Enden als direkt gebrauchsfertig bezeichnet.

Früher schon tränkte man die Enden des Holzdrahtes, die sich an einer mit gleichen Teilen rotem Phosphor und geschlämmtem, schwarzem Schwefelantimon präparierten Reibfläche entzünden sollten, nach D. R. P. 52 842 mit einer Lösung, die in 30 Tl. Wasser, 20 Tl. Natriumchlorat, 4 Tl. Ammoniumsulfat und 2 Tl. Gummi arabicum enthielt.

Eine andere Ausführungsform des Tränkens der Streichhölzer ohne Kopf mit der Zündsatzlösung ist in D. R. P. 125 099 beschrieben.

Um Zündhölzer ohne Kopf, die sich an jeder Reibfläche entzünden, herzustellen, werden die Hölzer nach D. R. P. 126 807 zunächst mit Chlorat imprägniert und sodann in eine Lösung des Kaliumdoppelsalzes von Bleihyposulfit eingetaucht. Dieses Doppelsalz der Zusammensetzung $K_4Pb(S_2O_3)_2$ zeichnet sich dadurch aus, daß es völlig unhygroskopisch ist.

Nach D. R. P. 129 327 imprägniert man die Hölzer zu demselben Zweck mit Cupritetraammoniumchlorat; dieses Salz wird hergestellt durch Lösen von Natrium- bzw. Kaliumchlorat und einer äquivalenten Menge von Kupfersulfat in so viel Ammoniak, daß auf jedes Kupfermolekül 4 Mol. der Base kommen. Diese so erhaltene tief dunkelblaue Lösung geht beim Eindampfen, unter Verlust von 2 Mol. Ammoniak, in die grüne, für vorliegenden Zweck in Anwendung kommende Cupridiammoniumverbindung über. Diese letztere Verbindung ist unlöslich und bleibt daher, auch wenn die Hölzer feucht werden, an seiner Stelle, während das Tetraammoniumchlorat sich in feuchten Hölzern allmählich ausbreitet, so daß durch den lokalen Verlust an Zündstoff die Entzündungsfähigkeit der Hölzchen herabgesetzt wird.

Zur Herstellung von Streichhölzern ohne Kopf nitriert man die Holzdrahtenden, neutralisiert die Nitriersäure und imprägniert dieselben Enden mit einer Zündsalzlösung, die aus Bariumchlorat mit geringen Mengen Bariumsulfhydrat besteht. (D. R. P. 163 500.)

Zur Erhöhung der Entzündlichkeit der kopflosen Zündhölzer und zur Verhütung ihrer Selbstentzündung überzieht man das mit Zündsalz getränkte Holzende mit einer dünnen Schicht einer beliebigen Zündmasse, die Ammoniumoxalat enthält. Nach einem anderen Verfahren tränkt man diese Hölzer vor der Imprägnierung mit Zündsalzlösung bis zu einer bestimmten Höhe mit Wasser, so daß beim folgenden Imprägnieren die Salzlösung nur in den trockenen Teil der Hölzer eindringt. (D. R. P. 201 170 und 201 521.)

Zur Herstellung von Zündhölzern mit nicht oder nur wenig sichtbarem Kopf tunkt man die Bündel mit einem zweckmäßig angerauchtem Holzende in Schwefelpulver und erhitzt auf

120° oder mehr oder behandelt die Holzenden mit Mischungen aus Nitrokohlenwasserstoffen mit Stearin oder Paraffin und trägt dann eine Zündmasse aus 100 Tl. Kaliumchlorat evtl. in Mischung mit 20 Tl. Bariumchlorat, 50 Tl. eines aus 65 Tl. Schwefel, 25 Tl. Zinkpulver und 15 Tl. Kaliumbichromat erhaltenen Entflammungsunterstützungsmittels, 10 Tl. Glaspulver, Farbstoff und Wasser in Nuten oder Bohrungen der Hölzer ein. Die Nuten können mit Lösungen von chromsauren Salzen, Nitroverbindungen oder auch anorganischen Nitraten getränkt sein. Die Reibfläche hat die übliche Zusammensetzung z. B. von 25 Tl. Bleihyposulfit, 20 Tl. Bleisuperoxyd, 10 Tl. Antimontrisulfid, 2 Tl. Glaspulver, 15 Tl. Dextrin, 1 Tl. Gummitragant und 100 Tl. Wasser mit 1—2% rotem Phosphor. (D. R. P. 201 976.)

Über die Herstellung der sog. Zwitterzündhölzer, die an einem Ende mit dem Zündsatz, am anderen Ende mit der Reibmasse (Chlorat bzw. roten Phosphor) versehen waren, siehe *Bombes*, *Devillers* und *Dalemagne*, *Polyt. Zentr.-Bl.* 1860, 477.

363. Wachs-, Sturm-, Bengal-, Leucht-, Rauchzündhölzer.

Seit etwa 50 Jahren werden in Frankreich, Italien, auch in Deutschland neben den gewöhnlichen Holzzündhölzern sog. Wachszündhölzer hergestellt, bei denen die den Zündkopf tragende Holzsubstanz durch einen 2—3 mm dicken Docht, der mit Wachs-Stearin-Paraffinmischungen imprägniert ist, ersetzt wird. Diese Zündkerzen brennen länger und heller als die gewöhnlichen.

Eine Zündmassenpaste für Wachszündhölzer besteht nach *D. R. P. 99 151* aus je 2 Tl. Nitronaphthalin und Persulfocyanensäure, je 1 Tl. Holzkohle und Kaliumxanthogenat, je 10 Tl. Leim und Antimontrisulfid, 4 Tl. Pseudoschwefelcyan, 20 Tl. Kaliumchlorat und 50 Tl. Bleiperoxyd.

Nach *D. R. P. 166 114* wird eine Sicherheitszündmasse, die sich insbesondere für Wachskerzen eignet, hergestellt durch Eintragen eines Gemenges von 3 Tl. feingepulvertem Kork, 15 Tl. Eisenmenige, 23 Tl. Mehl und 15 Tl. Glaspulver in eine Lösung bzw. Suspension von 57 Tl. chlorsaurem und 7 Tl. doppelt chromsaurem Kali und 7 Tl. amorphem Phosphor in 100 Tl. Wasser und 15 Tl. Gummilösung 1 : 2. Die Masse wird kalt gemahlen und auf kaltem Wege auf Wachsstöckchen aufgetragen.

Sturmozündhölzer haben vorn einen Sicherheitszündkopf mit anschließendem, den Holzdraht in dicker Schicht bis zu $\frac{2}{3}$ der Länge umgebenden feuerwerkssatzähnlichem, pastösem Aufstrich. Entzündet brennt die Masse wie ein Feuerwerkssatz ab, ohne durch Wind oder Sturm ausgeblasen zu werden. Die Streichpaste setzt sich z. B. zusammen aus: 550 Tl. Senegalgummi, in 310 g heißem Wasser gelöst, zu 1140 g dünnflüssiger Weizenstärke-Kleisterlösung gegossen mit 2400 Tl. Kaliumchlorat, 625 Tl. Cascarillarinde, 550 Tl. Terra die Sienna, 550 Tl. Gips, 550 g Zuckerpulver und Phosphor zu einer hellbraunen Masse verrührt.

Nach einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1902, 112, werden Sturmozündhölzer hergestellt durch 2,5 cm tiefes Eintauchen des Holzdrahtes in ein Gemenge von 65 Tl. Senegalgummi und 25 Tl. Knochenleim, gelöst in 235 Tl. Wasser, unter Zusatz von 275 Tl. Kaliumchloratpulver, 60 Tl. Glaspulver, 25 Tl. Gips, 25 Tl. Zinkweiß und 25 Tl. Umbra, mit einem Kleister aus 75 Tl. Weizenstärke und 57 Tl. Wasser, der 6 Tl. roten Phosphor, 80 Tl. Cascarillawurzel und 50 Tl. trockenes Sägemehl enthält. Wenn der Kopf gut getrocknet ist, wird er nochmals mit gewöhnlicher schwedischer Zündmasse überzogen.

Zur Herstellung von Leuchtreichhölzchen vermischt man nach *D. R. P. 77 020* eine Lösung von 4 Tl. Dextrin in 6 Tl. Wasser mit 2 Tl. chlorsaurem Kali, 15 Tl. salpetersaurem Kali, Strontium oder Barit und 2 Tl. Aluminiumpulver. Die Lichtentwicklung kann noch gesteigert werden durch Zusatz von 10% Gußeisenfeilspänen oder grobkörnigem Aluminium.

Zur Herstellung eines für bengalische Zündhölzer geeigneten Feuerwerkssatzes taucht man Holzstäbchen in eine angeteigte Masse aus 250 Tl. Kartoffelstärke, 100 Tl. Dextrin, 50 Tl. Gummi arabicum, 38 Tl. Kohlepulver, 75 Tl. Magnesiumpulver, 38 Tl. Kienruß und evtl. 200 Tl. Stahlspänen. Die trockene Masse brennt entzündet mit schwacher Flamme und geringer Rauchentwicklung, jedoch unter stetigem Auswerfen weißstrahlender, bei Anwendung von Stahlspänen gelber, sternförmiger Funken. (D. R. P. 89 627.)

Zur Herstellung von bengalischen Zündhölzern oder Fackeln, die nacheinander in zwei Farben leuchten, überzieht man eine Holzseele zunächst z. B. mit grüner Leuchtmasse und trägt auf diese etwa über die Hälfte ihrer Länge eine Schicht z. B. von rotleuchtenden Gemengen auf. (D. R. P. 247 437.)

Zur Herstellung von Streichhölzern, die ohne Flamme, jedoch unter starker Rauchentwicklung verglimmen, so daß sie zur Bestimmung der Wind- oder Zugrichtung dienen können, taucht man sie in eine Masse, die man durch Erwärmen chlor-, salpeter-, oxal- und kohlen-saurer Salze mit Harzen, Pflanzengummi, Holzkohle und einer konzentriert alkoholischen Pflanzenharzlösung erhält. Die getauchten, getrockneten Hölzer werden dann in bekannter Weise mit Zündstoffköpfen versehen und mit wachsartigen Stoffen überzogen. (D. R. P. 272 597.)

Feueranzünder (Kunstbrennstoffe), Brikettbindemittel. — Feuerlöschmittel.

Brennstoffbrikettierung, Feueranzünder.

364. Feueranzünderkonstruktionen.

Deutschl. Steinkohlenbriketts $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 152 497; A.: 11 975 005 dz.

Deutschl. Braunkohlenbriketts $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 644 470; A.: 4 244 892 dz.

Deutschl. Feueranzünder $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 21 786; A.: 9 969 dz.

Über Feueranzünder, als Ersatz für Unterzündholz, findet sich eine Abhandlung in *Seifens.-Ztg.* **44, 9**. Einige Bedeutung haben diese Erzeugnisse nur bei hohen Holzpreisen und dann nur lokal namentlich in großen Städten erlangt, wenn genügende Mengen kohlenstoffhaltiger Abfälle wie Sägemehl, Hobelspäne u. dgl. zur Verfügung standen. Die einzelnen Konstruktionen verfolgen den Zweck, die mit Harz, Pech, Teer oder anderen derartigen Stoffen getränkten Abfälle (siehe z. B. *D. R. P.* **30 024**) durch geeignete Formgebung mit Luftkanälen zu versehen und so rasche Entflammung der Masse zu bewirken. Da Papierabfälle, Sägemehl und Holzspäne heute lukrativer auf andere Weise verarbeitet werden können, dürfte in Zukunft nur der Torf als kohlenstoffhaltiges Material in Betracht kommen.

Ein Kohlenanzünder besteht aus einem durchbrochenen Pappgehäuse mit einer Füllung von Holzstäbchen und einem Zündkörper, bei dem während des Brennens die abtropfenden Brennstoffe die unteren Teile des Stäbchensystems imprägnieren, so daß die rasche, explosionsartige Entzündung sich der ganzen Konstruktion mitteilt. (*D. R. P.* **279 987**.)

Vgl.: Feueranzünder aus einer mit Holz, Hobelspänen, Celluloidabfällen, Pech, Torf usw. gefüllten Hülle und eingebauter, herausnehmbarer, aus Celluloidstreifen und Zündmasse bestehender Zündvorrichtung. (*D. R. P.* **282 776**.)

Ein Kohlenanzünder wird durch Tränkung von Torf oder anderem saugfähigen Material mit flüssigen-Brennstoffen, die mit einer fettdichten Umhüllung versehen sind, hergestellt, wobei die Zündmasse auf der länglichen Umhüllung sich als Streifen über die ganze Länge des Zünders erstreckt, so daß sich die Flamme über den ganzen Streifen ausdehnt, wodurch die Umhüllung aufgesprengt wird und der Zünder, was zur Entzündung von Steinkohlen unbedingt nötig ist, in kurzer Zeit in voller Flamme steht. Die Umhüllung kann evtl. mit sauerstoffabgebenden Chemikalien imprägniert werden. (*D. R. P.* **286 759**.)

Nach *D. R. P.* **241 165** ist es zweckmäßig, diese und ähnliche Feueranzünder aus Holzabfällen und Harz oder Teer mit Luftkanälen zu versehen, um eine leichtere Verbrennung der Masse zu bewirken.

Folgende Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung leicht entflammbarer Feueranzünder sind noch hervorhebenswert:

Herstellung von Feueranzündern mit versenkt angebrachter Zündmasse, die in ausgefräste Kehlen der Feueranzünderhölzer eingestrichen wird. (*D. R. P.* **273 217**.)

Kohlenanzünder aus einem durchbrochenen Pappgehäuse mit einer Füllung aus kreuzweise übereinandergelagerten Holzstäbchen und einem Zünddocht. (*D. R. P.* **277 658**.)

Kohlenanzünder mit auf der Ober- und Unterseite angebrachten Trennfurchen zum Unterteilen des Anzünders in abbrechbare Teilstücke. (*D. R. P. Anm.* **17 862, Kl. 10 b**.)

Vorrichtung zur Herstellung von Preßrollen aus Holzabfällen wie Hobel-, Schäl-, Sägespänen und Holzwole. (*D. R. P.* **284 763**.)

Feueranzünder aus durch Pappe zusammengehaltenen Holzstücken mit Zwischenräumen zwischen diesen. (*D. R. P.* **292 898**.)

Verfahren zur Herstellung von Unterzündern, die ein mit Holzkohle gefülltes und durch Papier zusammengehaltenes Holzwolepaket bilden, auf maschinellem Wege. (*D. R. P.* **293 132**.)

Verschiedene Konstruktionen von Feueranzündern und Feueranzündergeräten sind in *D. R. P.* **245 835, 265 665, 264 262** und **266 399** beschrieben.

365. Glüh- und Brennmassen.

Zur Verwertung des Kalkschlammes der Holzessigfabriken brikettiert man ihn mit Sägespänen oder Lohe, verkohlt die Formlinge unter Luftabschluß bis zur Verdampfung der leichten Teeranteile und zur Verbackung der schweren Produkte und erhält so ein rauchlos langsam verbrennendes Brennmaterial, das sich zum Heizen von Plätteisen oder Wagen eignet. (*D. R. P.* **86 143**.)

Zur Erzeugung eines stundenlang glimmenden Heizmittels für tragbare Öfen kocht man Grudegrieß etwa 5 Minuten oder brüht ihn mit Sodawasser, trocknet, mahlt die Masse, mischt

sie mit 2—3% Sand, parfümiert mit Lavendel- oder Bittermandelöl, knetet einen Teig und formt Rollen, deren zugespitzte Enden mit Zigarettenfließpapier umwickelt werden. (D. R. P. 325 684.)

Zur Herstellung von Glühkörpern für flüssigen Brennstoff, vor allem Petroleum, erzeugt man aus Ton, Asbest, Natriumoxalat oder -bicarbonat unter evtl. Zusatz von Kaliumcarbonat (und zwar z. B. auf 10 Tl. Natriumbicarbonat 5 Tl. Asbestmehl, 2 Tl. Ton und $\frac{1}{4}$ Tl. Kaliumcarbonat) einen porösen, etwa 5 g wiegenden Natronkörper, der, da die Petroleumlampenflamme nicht über 500° heiß ist, auch nach 200 Stunden noch nicht an Wirkung eingebüßt hat und eine helleuchtende Flamme erzeugt, deren Licht besonders geeignet ist, Nebel zu durchdringen. Bekanntlich wird das gelbe Licht vom Nebel weniger absorbiert als das blauweiße Licht der elektrischen Bogenlampe. Es eignen sich nur Brenner mit langer spitzer Flamme, die den Glühkörper völlig einschließen, bauchige Flammen weniger. (D. R. P. 265 576.)

Zur Herstellung von Glüh- und Brennmassen mahlt man Metalle oder Metalloide in Staubform mit feingepulvertem Schwefel oder Sulfiden oder mit feingepulverten Oxyden, Superoxyden und sauerstoffabgebenden Salzen und mit Glaswolle, Schlackenwolle, Asbestfasern oder anderen anorganischen Fasern so lange, bis letztere gleichmäßig mit dem Staub der genannten Stoffe überzogen sind. Schließlich wird die filzähnliche Masse mit flüssigen Brennstoffen getränkt. Die beliebig geformten Glühkörper entwickeln frei oder in beliebigen Hohlräumen erhitzt bzw. entzündet ohne Luftzufuhr hohe Temperaturen. (D. R. P. 296 500.)

Durch Vermehrung der nicht verbrennlichen Brikettbestandteile weit über das normale Maß hinaus, kann man wirksame Wärmespeicher herstellen, die eine weitgehende Ausnutzung der Ofenwärme gestatten. Man brikettiert zu diesem Zweck Eisenoxyd, plastischen Ton und Schamotte, setzt für die erstmalige Benutzung brennbare Substanz zu und trinkt den Formling mit brennbaren Stoffen. Legt man das entzündete Brikett nun in die Ofenglut, so verwandelt sich das Eisenoxyd des hinterbleibenden anorganischen Skeletts zum Teil in metallisches Eisen, zum Teil in niedere Sauerstoffverbindungen des Eisens, eine poröse Masse, die sich, wenn der Heizprozeß vorüber ist, in der Weise rückbildet, daß das Eisen unter Luftsauerstoffaufnahme und neuerlicher Wärmeerzeugung wieder oxydiert wird. Diese Heizsteine sind beliebig oft verwendbar und übertreffen, da sie chemische Wirkungen auslösen, die sonst gebrauchten Schamottesteine hinsichtlich der Wärmeabgabe erheblich. (D. R. P. 308 171.)

Eine feuerfeste poröse Masse für die flammenlose Oberflächenverbrennung erhält man nach D. R. P. 333 812 durch Brennen eines Gemenges von 30 Tl. bestem fettem, feuerfestem Ton, 25 Tl. magerem Ton, 30 Tl. Magnesia und 5 Tl. Sägemehl. (D. R. P. 333 812.)

Vorläufer dieser wärmepeichernden Heiz- und Glühmassen sind in den Produkten der D. R. P. 61 303, 64 236 und 65 125 (z. B. mit Erdöl geränkter Asbest) zu erblicken. Vgl. auch den Feueranzünder, der aus einem porösen, feuerfesten Körper zur Aufnahme flüssigen Brennstoffes besteht und eine harte, ebenfalls durchlässige Kruste besitzt, die den Körper widerstandsfähig macht, nach D. R. P. 231 219.

Zur Herstellung brennbarer Klötze oder Feueranzünder formt man ein Gemisch von entwässertem Gips oder Ton mit Wachs und schwerem Mineralöl und legt in die Masse Celluloidstreifen ein. (F. P. 480 347.)

366. Glühofen-, Plätt-Holzkohlen. Kunstkohle. Kunstbrenngas.

Vgl. Thenius, G., Die Meiler- und Retortenverkohlung. Wien und Berlin 1912 und Bd. II [115].

R. Weber berichtet in Verhandl. d. Gew.-Ver. i. Preußen 1873, 168 über die Darstellung künstlicher Brennmaterialien, besonders über Erzeugung der Holzkohlenbriketts durch Pressen eines feuchten Gemenges von pulverisiertem Holz und Steinkohlemehl mit Salpeter und Kleister.

Zur Herstellung der Holzkohlenbriketts, die früher vielfach für Bügeleisen, zum Lötten kleiner Gegenstände, aber auch zur Heizung, besonders von Eisenbahnwagen, verwendet wurden, preßt man Holzkohlenpulver, 3% Salpeter und ein Bindemittel (Gummi arabicum) in Formen und trocknet die meist 13 mm dicken Stäbchen zuerst bei 100° und dann bei 105—110°. (H. Meldinger, Dingl. Journ. 216, 38.) Vgl. R. König, Seifens.-Ztg. 42, 145.

Heiz- und Holzkohlenbriketts werden dadurch entzündlicher und brennbarer, daß man sie unter Zusatz von Salpetersäure formt und preßt. (D. R. P. 25 935.)

Zur Herstellung von Glühstoffkohlen, die geruchlos brennen, gleichmäßig glühen und möglichst wenig Asche hinterlassen sollen, bindet man Holzkohlenpulver oder feinkörnige Retortenkohle (Rückstand der Sägespä- oder Holzabfalldestillation) evtl. unter Zusatz von Natrium-superoxyd, das Sauerstoff entwickelt und die Masse lockert und feinporig macht (zu demselben Zweck wurde auch Kaliumpermanganat zugesetzt) mit eingedickter Sulfitcelluloseablauge oder ihrem Abdampfrückstand, dem Zellpech, deren Bindekraft durch Zusatz von 3—5% Aldehyden erhöht werden kann. Weiter kommen als Bindemittel verdünnter Holzleim oder Kartoffelstärkekleister in Betracht, während man zur Erhöhung der Hitzeentwicklung, wie erwähnt, persaurer Salze zusetzen soll. (H. Brand, Seifens.-Ztg. 42, 194.)

Die sog. „Amiantkohle“, eine langsam und geruchlos verbrennende, für Bügel- und Heizzwecke geeignete Holzkohle wird nach Roehrer, Dingl. Journ. 232, 92 durch Pressen eines Gemenges von Holzkohle, Koks, Asbest, Wasser, Essigsäure und essigsaurem Blei erhalten.

Nach einem Referat in Seifens.-Ztg. 1911, 426 wird ein Glühstoff für Plätteisen hergestellt durch Brikettierung von Holzkohlenpulver, Teer und Natronlauge und Erhitzen der

Prismen oder Zylinder bei Luftabschluß zur Weißglut. Bei der Verbrennung dieses Glühstoffes muß starker Luftzug zur Anwendung gelangen, da sich sonst Kohlenoxydgas entwickelt. In dieser Weise dürfte auch der Glühstoff „Dalli“ erzeugt werden.

Über die Herstellung von Kohlenstäben zu Reduktionen durch Imprägnierung von Pappelholzspänen in einer kochenden 2,5proz. Lösung von Ammoniumphosphat und folgende Verkohlung siehe N. C. Alexandrescu, *Zentr.-Bl.* 1920, 333. — Vgl. Bd. I [504].

Zur Erhöhung der Hygroskopizität der Holzkohle, so daß sie das Mehrfache ihres Gewichtes an Wasser oder Alkohol aufnimmt und als Docht verwendet werden kann, erhitzt man sie unter Luftzutritt auf 120—300°. (D. R. P. 323 095.)

Ein Brennstoff für Grubeöfen, der sich ähnlich verhält wie Braunkohlenkoks, besteht nach D. R. P. 335 551 aus bei höchstens 650° erzeugter Torfkohle. — Vgl. Bd. II [122].

Ein Verfahren zur Herstellung besonders für metallurgische Zwecke geeigneten Kokes aus 80 Tl. Teer, 10 Tl. Torfmehl und 10 Tl. Sägemehl oder 40 Tl. Masut, 10 Tl. Torfmehl und 50 Tl. Kohlenstaub, oder 80 Tl. Erdölrückstand und je 10 Tl. Torfmehl und Kohlenstaub, die in Verkoksretorten erhitzt werden, ist in D. R. P. 166 972 beschrieben.

Nach D. R. P. 346 292 verkohlt man zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes Gemüsaabfälle und Hausmüllbestandteile, die brennbar sind, unter Zusatz von Teer, mischt die auf 120° abgekühlte Masse mit kohlenurem Kalk, Schwefelsäure und Alkalilauge, zerkleinert sie und formt die Masse unter Erwärkung zu Briketts.

Zur Gewinnung eines Glühstoffes verschwelt man vorgetrocknete Brennstoffe wie Braunkohle oder Torf in Mehlform bei niedriger Temperatur, so daß neben den leichtflüchtigen Ölen nur ein Teil der schwerflüchtigen ausgetrieben wird und das Paraffin in der Masse verbleibt. Evtl. setzt man dem Schwelgute, falls es paraffinarm wäre, gewisse Mengen dieses Kohlenwasserstoffes zu. (D. R. P. 342 128.)

Zur Herstellung reiner Kohle behandelt man flüssige Kohlenwasserstoffe in der Hitze wie üblich mit einem oxydierend wirkenden Gas, ohne daß Kohlenabscheidung eintritt, nimmt dann aus der so behandelten Masse mit einem Lösungsmittel die löslichen Teile auf und scheidet die unlöslichen Teile ab, die dann geröstet werden, während man die gelösten Stoffe durch Abdestillierung des Lösungsmittels gewinnt. Diese letzteren geben dann bei Luftzutritt auf 400—500° erhitzt eine kohlenstoffreiche Masse, deren unlöslicher Teil wie oben abgeschieden und geröstet wird. Es handelt sich hier also nicht darum, Pech zu gewinnen (Bd. III [275]), sondern die bekannte Oxydation der Kohlenwasserstoffe in der Hitze bildet nur eine Stufe des Gesamtverfahrens zur Gewinnung der Kohle. (D. R. P. 291 727.)

Als Brennstoff für Koch-, Heiz- und Leuchtzwecke kann man brikettierten evtl. mit Campher oder flammenfärbenden Salzen vermischten Metaldehyd verwenden, der geruchlos und mit ruhiger farbloser Flamme brennt. (D. R. P. 325 151.)

Als künstlicher Brennstoff eignet sich nach Norw. P. 33 077 eine halb zum Gerinnen gebrachte Lösung von Cellulose pentanitrat in Holzgeist, die man entsprechend formt, worauf die Masse durch weiteren Zusatz von Gerinnungsmitteln zum Erstarren gebracht wird. — Vgl. auch [364] u. Bd. III [399], [400].

Zur Herstellung eines Brenn- oder Leuchtgases zersetzt man Zucker oder Glycerin oder ein Gemisch beider unter Zusatz von Vaselineöl oder einem anderen Mineralöl mit Kaliumpermanganat und leitet das unter mäßiger Wärmeentwicklung erzeugte, in bekannter Weise gewaschene Gas wie üblich nach einem Trommelbehälter. Man erhält z. B. aus 200 Tl. Kaliumpermanganat und 200 g Glycerin 50 l eines Gases, das rund 28% Kohlensäure, 21% Kohlenoxyd, 31% Wasserstoff und 0,4% Methan enthält, und pro Kubikmeter 1600 Wärmeeinheiten entwickelt, während ein Gemenge von 200 g Permanganat, 100 g Vaselineöl, 100 g Zucker und 20 g Glycerin 50 l eines Gases liefert, das rund 15% Kohlensäure, 27% Kohlenoxyd, 22% Wasserstoff, 1,8% Methan und 5,2% schwere Kohlenwasserstoffe enthält, und pro Kubikmeter 5200 Wärmeeinheiten entwickelt. (D. R. P. 245 058 und 245 059.)

367. Kohle-(Koks-)briketts allgemein. Brikettumhüllungsschichten.

Jünemann, Fr., Brikettindustrie und Brennmaterialien. Wien und Leipzig 1903.

Die Beschreibung einer neuzeitlichen Braunkohlenbrikettfabrik bringt P. Schapira in *Feuerungstechnik* 4, 151.

Über die durch die Brikettierung der Braunkohle entstehenden Brennstoffverluste siehe die von Berner mitgeteilten Ausführungen in *Chem.-Ztg.* 1921, 333.

Über Koks briketts siehe Behr in *Zeitschr. f. Dampf- u. Masch.-Betr.* 38, 202.

Um Kohlenklein unter Anwendung eines Bleibades für die Brikettierung vorzubereiten, dienen besondere Vorrichtungen zur Ausscheidung der Teerverbindungen, die in D. R. P. 276 805 näher beschrieben sind.

Zur Herabsetzung der Schwefeldioxydmenge in Rauchgasen empfiehlt es sich nach E. Donath bei der Herstellung von Briketts aus Kohlen oder Koks gebrannten Kalk zuzusetzen, der besonders dem Koks den größten Teil des Schwefels entzieht, weil er in diesem Material erst bei höherer Temperatur zur Verbrennung gelangt. (*Montan. Rundsch.* 7, 741.)

Durch Versuche wurde festgestellt, daß Brennstoffe dann ohne Funkenbildung verbrennen, wenn sich in ihrem Gehalt, ähnlich wie in der Steinkohle, die Summe der Metalloxyde

zu den Silicaten wie 52,25 zu 48,57 oder rund 1 : 1 verhält. Um daher Briketts für Lokomotivkesselfeuerung herzustellen, geht man über dieses Verhältnis noch hinaus und verarbeitet dementsprechend zur Herstellung von Braunkohlenbriketts z. B. 100 kg Kohle mit 6 kg gewöhnlichem Kiessand und 0,5 kg Natriumsulfat; letzteres dient zur Erleichterung der Silicatbildung. (D. R. P. 288 800.)

Bei der Brikettierung von Sägespänen, Torf, Kohlenpulver entfernt man vor der Einpressung zweckmäßig die Luft aus dem Rohmaterial durch Einleiten von überhitztem Dampf. (D. R. P. 358 789.)

Zum Brikettieren von Kokslein, Torf, Sägemehl oder Lohe bringt man dem Material das Bindemittel im luftverdünnten Raum in zerstäubter oder dampfförmiger Form zu, so daß man auch mit geringen Mengen Pech, Harz, Stärke, Talkum (?), Casein, Albumin, Leim u. dgl. innige Bindung erzielt. Der Bindemitteldampf oder -staub dringt bis in die innersten Poren des Brikettiergutes ein, vorausgesetzt, daß dieses vor der Behandlung völlig getrocknet wurde. (D. R. P. 295 491.)

Zur Bereitung wetterbeständiger Briketts mittels wasserlöslicher Bindemittel setzt man die Formlinge so hoher Temperatur aus, daß nur das Bindemittel verkohlt, während das Brennmaterial selbst keine Änderung erleidet. (D. R. P. 15 849.)

Um Briketts verflößen zu können, stellt man sie über einem Kern her, so daß die Kohlenmasse einen Hohlraum einschließt, der das Untersinken der Formlinge im Wasser verhindert. Die fertigen Briketts erhalten eine wasserabstoßende Glasur und werden in Drahtnetzsäcken verpackt. (D. R. P. 306 249.)

Die Herstellung eines Würfelbriketts, dessen sämtliche Kanten zur Erzeugung von Luftkanälen während der Lagerung und Verfeuerung der Briketts ausgekehlt sind, war in D. R. P. 288 797 geschützt.

Zur Herstellung eines schnelltrocknenden Überzuges für Briketts erhitzt man nach D. R. P. 120 718 eine Mischung von Teer, Harz und 10—20% gebranntem oder schwach gelöschtem, gepulvertem Kalk, in die man die Briketts eintaucht.

Nach D. R. P. 134 373 ist es zweckmäßig, Briketts, die unter Preßdruck aus leicht zerfallendem Material (z. B. Sägespänen) hergestellt wurden, durch einen Tragantüberzug oberflächlich zu festigen.

Zur Brikettierung von Brennstoffen, Erz u. dgl. vereinigt man eine lose Kernmasse mit einer losen Hülle von Torf-, Braunkohlenpulver oder ähnlichem, leicht brikettierbarem Gut, das schon in einer Stärke von wenigen Millimetern dem Formling genügend Halt gibt durch gemeinsame Pressung. Es werden so mit der Hälfte des üblichen Pechzusatzes, also $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ % haltbare, saubere, feste und zugleich elastische Torfhüll-Erz- oder Brennstoffbriketts gewonnen. (D. R. P. 264 918.)

Zur Verbesserung des als Heizmaterial für Zimmeröfen dienenden Kokes überzieht man ihn oder durchtränkt ihn mit einer aus Wasser, Kohlenstaub und Lehm bereiteten Masse, die die Poren ausfüllt, worauf man die Stücke vor der vollständigen Trocknung mit trockenem Kohlenstaub einstreut. Der Koks soll so die Eigenschaften der Steinkohle erhalten, langsam verbrennen und eine saubere, rußfreie Flamme liefern. (D. R. P. 291 568.) — Vgl. Bd. II [122].

368. Brennstoff-(Brikett-)tränkung mit Oxydationsmitteln. Pflanzenbrennstoffbriketts.

Nach E. P. 2002/1879 wird Holz leichter verbrennlich, wenn man es zuerst mit Ätzalkalilauge kocht und dann mit einer Lösung von 10 g Salpeter, 1 g Kaliumchlorat und 1 g Zucker in 12 g Wasser imprägniert.

Auch aus Koks mit 5—7% Chilesalpeter und 5% Stärke oder einem anderen Klebstoff, ferner aus Torf, den man mit einer Mischung aus 93 Tl. Kolophonium, 2 Tl. Naphthalin, 4 Tl. Salpetersäure und 1 Tl. Phosphor tränkte, wurden leicht entzündbare Kohlenanzünder hergestellt. (D. R. P. 32 960 und 32 962.)

Nach E. P. 22 418/1909 wird die Brennbarkeit der Kohle erhöht, wenn man sie mit einer Lösung von 85 Tl. Kochsalz, 6 Tl. Salmiak, 4 Tl. gelöschtem Kalk und 5 Tl. Natronsalpeter in 2700 Tl. Wasser besprengt.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Briketts aus Kohlenklein, Sauerstoffträgern und dämpfenden Füllstoffen (Sand, Moos, Sägemehl, Erde), das oberflächlich eine starke sauerstoffabgebende Schicht enthält, die nach innen im Sauerstoffgehalt abnimmt, während der Kohlenstoffgehalt des Briketts zunimmt, ist in D. R. P. 158 469 beschrieben. Man arbeitet am einfachsten mit trichter- oder zylinderförmigen Hohlräumen, in die nacheinander die verschiedenen Schichten aufgetragen werden, worauf man das Brikett mit einem dünnen Überzug umhüllt, der im Feuer sofort verbrennt oder abspringt.

Zur Herstellung eines rauchlos verbrennenden Brennstoffes verkocht man 150 kg Kohle, die man in der Retorte mit der wässrigen Lösung von 75 g Kaliumchlorat, 42,5 g Salpeter, 1—1,5 g Kaliumpermanganat, 28 g Chlorkalk und etwa 170 g gewöhnlichem Kalk besprengt. (D. R. P. 220 849.)

Zur Bereitung von Feueranzündern kocht man brennbare Stoffe (Werg, Holz- oder Torfstückchen) mit bei 100° gesättigter KalisalpetereLösung (247 Tl. Salpeter in 100 Tl. Wasser), trocknet das Material, das nun völlig mit Salpeter durchsetzt ist, und überzieht es mit geschmolzenem

Schwefel. (D. R. P. 277 849.) Nach dem Zusatzpatent kocht man die brennbaren Stoffe statt in Salpeterlösung in hochprozentigen Lösungen anderer sauerstoffabgebender Salze, z. B. in Perchloratlösung, und verfährt dann weiter wie im Hauptpatent. (D. R. P. 282 454.)

Ein wasserfreies Torfbrennmittel von hohem Brennwert erhält man durch Formen und Trocknen eines Breies von rohem Torf, Torfkohle, Wasser und Salpeter. (D. R. P. 847 861.)

Die Herstellung von Briketts aus Torf, Torfmasse oder Torfschlamm auf mechanischem Wege durch Abpressen des mechanisch gebundenen Wassers, und folgendes Walzen der Masse bei einer Temperatur von etwa 200°, ist in D. R. P. 322 890 beschrieben.

Zur Herstellung von Briketts werden Nadeln der Nadelhölzer nach D. R. P. 130 460 ohne Zusatz eines Bindemittels unter hohem Druck gepreßt, wodurch sich das Preßgut erwärmt und das austretende Harz die Rolle des Bindemittels übernimmt.

Nach D. R. P. 335 112 brikettiert man zur Herstellung von Brennstofformlingen gleiche Teile aufgeweichtes Papier, zerkleinertes Laub und Tannennadeln unter Zusatz von etwas Calciumoxyd und tränkt die Stücke dann mit Carbolinum.

Oder man erhitzt die Späne zuerst so weit, daß ihre harzigen Bestandteile weich werden, und preßt sie in diesem Zustande in Formen. (D. R. P. 74 511.)

Zur Gewinnung eines der Steinkohle an Heizwert überlegenen, fast asche- und rauchfrei verbrennenden Kesselheizmaterials, das sich besonders als Brennstoff für Glas- und Porzellanfabriken eignet, da bei der Verbrennung keine schweflige Säure entsteht, brikettiert man forstwirtschaftliche Abfälle holziger Gewächse mit gemahlener Holzkohle. (D. R. P. 280 869.)

Nach D. R. P. 347 019 setzt man bei Herstellung von Torfbriketts dem Torfbrei in der Hitze zur besseren Abscheidung des Wassers Salze und das Zerreißprodukt von Unterholz, Strauchwerk, Laub u. dgl. zu.

Zur Herstellung von hochwertigen Brennbriketts zerkleinert man Schilf zu Stücken von 1—3 cm Größe und brikettiert die Masse mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 8% ohne Bindemittel. (D. R. P. 250 737.)

Über Tangbriketts, ein wertvolles Heiz- und Brennmaterial, das im Anschluß an die besonders in nordischen und amerikanischen Küstenländern entstehende Tangverwertungsindustrie in großen Mengen geliefert werden, siehe die Notiz in Zeltschr. f. angew. Chem. 1918, III, 484.

Ein Verfahren zum Pressen von Sägespanbriketts, bei dem durch Vereinigen dünner Preßplatten des Materiales besonders gute Verfilzung der Späne erzielt wird, ist in D. R. P. 100 773 beschrieben.

Nach D. R. P. 327 865 verwendet man den in Spinnereien in großen Mengen abfallenden öl- und fetthaltigen Klopffstaub zusammen mit Kohlenschlamm und Sägemehl brikettiert als Brennstoff.

369. Brikettbindung mit Eigenbestandteilen der Brennstoffe.

Über Anwendung des in D. R. P. 200 489 beschriebenen Futtermittelverfälschungsverfahrens auf die Herstellung von Erz- oder Brennstoffbriketts (ohne weiteres Bindemittel) siehe D. R. P. 207 091.

Ein Verfahren der Kohlenbrikettierung mit brikettierbarer Braunkohle als Bindemittel (30% Zusatz) und Befeuchtung der fertigen trockenen Masse vor dem Pressen ist in D. R. P. 172 312 beschrieben.

Nach einem anderen Verfahren preßt man die Braunkohle in feinverteiltem Zustande unter so starker Erhitzung, daß Verkokung der Braunkohle eintritt. Die flüchtigen, bituminösen Bestandteile bleiben dem Formling erhalten. Das kohlenstoffreiche Produkt eignet sich besonders für metallurgische Zwecke. (D. R. P. 153 507.)

Das Verfahren der Herstellung von Briketts aus nicht brikettierbaren Brennstoffen, ohne besonderes Bindemittel durch bloßes heißes Pressen, ist in D. R. P. 68 015 beschrieben.

Zur Brikettierung von Braunkohle und Koks ohne Zusatz eines Bindemittels erhitzt man jeden Mischungsbestandteil vorher für sich auf eine seiner Ausdehnungsfähigkeit angepaßte Temperatur, so daß nach der Mischung und Pressung die in dem Brikett treibenden Spannungen durch Volumänderung der einzelnen Bestandteile infolge Erwärmung ein Zerfallen des Briketts nicht herbeiführen können; die Bindung wird durch die bei jenen Temperaturen erfolgende Teerbildung bewirkt. (D. R. P. 238 866.)

Nach Norw. P. 31 320 erhält man Preßkohle aus bituminöser Kohle in der Weise, daß man diese bis zum Quellen und Poröserwerden auf niedrige Temperatur erhitzt, nach Entweichen der flüchtigen Gase die Destillation unterbricht und die Masse nunmehr nach evtl. Zugabe eines Bindemittels in brikettierter Form bei 750—1010° destilliert, so daß alle flüchtigen Produkte entweichen. (Norw. P. 31 320.)

Ein leicht verbrennliches, nicht hygroskopisches Brennstoffpulver gewinnt man nach Schwed. P. 46 957 aus Stein- oder Holzkohlenmehl und Torfpulver, dem man vorher durch künstliche Trocknung die Eigenschaft, Wasser anzuziehen, genommen hat.

Die Herstellung fester Kohlenbriketts ohne Zusatz fremder Bindemittel ist ferner in D. R. P. 346 242 und 353 551 beschrieben. Vgl. D. R. P. 353 552.

Auch aus Gaskohlenstaub und Magerkohlenstaub kann man unter sehr hohen Drucken (4000—5000 Atm.) ohne Zusatz fremder Bindemittel feste Briketts erhalten. (D. R. P. 329 054.) Nach dem Zusatzpatent erhitzt man die Gasfeinkohle vor dem Pressen so weit, bis eben die Entwicklung von Schwefelgasen beginnt. (D. R. P. 346 242.)

Bei der Brikettierung von Braunkohlen- oder Torfwrasenstaub mischt man das Material mit ebenfalls lufttrockenen Sägespänen, schreckt die Masse mit trockenem Wasserdampf ab und preßt bei einem Druck von 1200—1500 Atm. (D. R. P. 287 157.) Nach dem Zusatzpatent setzt man zur Erhöhung der Festigkeit der Briketts der Mischung von Staub und erhitzten Sägespänen noch Koks klein zu. (D. R. P. 289 070.) Nach dem weiteren Zusatzpatent wird ein besonders festes und wetterbeständiges Brikett erzielt, wenn man die Sägespäne vor der Mischung mit dem Braunkohlen- oder Torfwrasenstaub erhitzt. (D. R. P. 288 301.)

Zur Brikettierung fetter Kohlen kann man unter Vermeidung künstlicher Bindemittel das in den Kohlen enthaltene Bitumen in der Weise zum Verkitten der Kohlentelchen verwenden, daß man das Brikettiergut vor der Formung mit Schwefelkohlenstoff übersprüht, der die Bitumina lokal löst und, nachdem er seine Wirkung ausgeübt hat, leicht verdampft. (D. R. P. 271 785.) Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle des Schwefelkohlenstoffes Rohbenzol, das den Vorteil der leichteren Beschaffbarkeit am Orte der Kohlengewinnung besitzt. (D. R. P. 289 205.) Nach dem weiteren Zusatzpatent verwendet man an Stelle des Schwefelkohlenstoffes die Vorläufe der Benzolfabrikation. (D. R. P. 289 425.)

Zur Erzeugung eines künstlichen Brennstoffes preßt man ein sehr fein gemahlenes Kohlenmaterial (Anthrazit, 200 Maschen auf 6,5 qcm) in Brikettform und verkocht die Formlinge, die schon durch die Reibungswärme während des Vermahlens der Masse wasserarm werden, in geschlossenen Retorten bei mäßiger Temperatur, so daß Bitumen ausschwitzt, das die Einzelteilchen genügend verkittet. Bei Anwendung von sehr hohem Druck auf ein Material, das durch ein Sieb von 30 Maschen/qcm hindurchgeht, genügt der Druck ohne Verkokung, um die Bindung der Masse zu bewirken. (D. R. P. 320 798 und 321 659.)

Vgl. D. R. P. 153 878: Briketts aus Anthrazitkohlenstaub und bituminöser Kohle. Ferner Bd. II [122].

370. Anorganische Brikettbindemittel.

Zur Brikettierung von Kohlenarten oder Koks erzeugt man in der Masse selbst Magnesia-zement. Man arbeitet in der Weise, daß man das entwässerte Kohlenmaterial dadurch mit gasförmiger Salzsäure schwängert, daß man zwischen dem Kohlenbehälter und dem Dampfüberhitzer eine Retorte einschaltet, in der sich geschmolzenes Magnesiumchlorid befindet, das mit überhitztem Wasserdampf Salzsäuregas abspaltet und die so vorbehandelte Kohle mit der Gallerte aus 2 kg der Magnesia und 26 l Wasser anrührt. (D. R. P. 163 365.)

Zur Brikettierung von Kohlenpulver und anderem Brennmaterial wurde schon in D. R. P. 6780 vorgeschlagen, Magnesia-zement, erhalten aus geglühter Magnesia und 30grädiger Magnesiachloridlösung, zu verwenden.

Zum Brikettieren irgendwelcher Materialien benützt man als Bindemittel den Niederschlag, den man erhält, wenn man das mit einer wässrigen Lösung eines Mg-, Ca- oder Al-Salzes vermahlene Gut mit der Lösung eines K-, Na- oder Ammoniumsalses versetzt. (D. R. P. 131 641.)

Nach D. R. P. 63 400 und 66 939 brikettiert man Torf, Kohle u. dgl. mit einer wässrigen Ausschlämmung von alkalisiertem Kaolin (auch Puzzolanerde), verkocht die Formlinge bis zur völligen Entgasung und brikettiert dann das Mahlprodukt mit Wasser und unverkoktem Brennstoff.

Zur Nutzbarmachung von Braunkohlenfilterschlamm mischt man ihn mit trockenem Tonpulver, preßt die Masse zu Steinen und kann diese Briketts sofort oder nach vorherigem Trocknen zur Kesselfeuerung verwenden. (D. R. P. 281 472.)

Oder man vermischt das Kohlenklein feucht, wie es bei der Aufbereitung anfällt, mit 10% eines Gemenges von 60 Tl. Wasserglas, 10 Tl. geglühtem Zinkoxyd und 60 Tl. Holzkohlenpulver, das man auch durch Tonschieferpulver, quarzfreien Feldspat, Kaolin oder andere Stoffe ersetzen kann, die mit dem Wasserglas und Zinkoxyd unter Bildung fester Massen zu reagieren vermögen. Das Zinkoxyd läßt sich auch durch Calcium- oder Magnesiumoxyd ersetzen, die ebenfalls bindende Doppelsilicate ergeben. (D. R. P. 56 793 und 57 638.)

Ein Bindemittel für Briketts wird nach D. R. P. 162 637 hergestellt aus Magnesiumhypochlorit, Tragant und konzentriertem Wasserglas.

Zur Herstellung eines Bindemittels zum Brikettieren von Kohle vermischt man eine Lösung von 4 Tl. Wasserglas in 80 Tl. Wasser mit 1 Tl. eines Breies, den man durch Verreiben von Kalk und Petroleum gewinnt. (D. R. P. 184 225.)

Zur Herstellung eines Bindemittels für Brennstoffbriketts oder auch für Baustoffe setzt man einem Gemisch von Wasserglas und Eisenoxyd entwässerten Borax zu oder vermischt das Wasserglas-Bildungsgemenge mit 1% Eisenoxyd und 0,5% wasserfreiem Borax. (D. R. P. 325 701.)

Über die Herstellung von Briketts aus 100 Tl. Kohlenklein, 1—3 Tl. gelöschtem Kalk und 5—10 Tl. etwa 35grädiger Aluminiumsulfatlauge siehe Vassard, Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 167.

Oder man vermahlt Braunkohle mit so viel gebranntem Kalk, als ihrem Schwefelsäuregehalt entspricht, erwärmt das Gemenge etwa 30 Minuten bis zur Entwicklung von Wasserdämpfen,

die das Kalkpulver löschen oder lösen, auf 50—70° und brikettiert dann, so daß unter hohem Drucke Gips entsteht, der das Bindemittel für die Kohlentelchen bildet. (D. R. P. 165 804 und 166 886.)

Zur Brikettierung der verschiedensten Kohlsorten, von Kohlschlamm, Brikettabfällen, Koks- und Torfabfällen, Olivenkerndestillationsrückständen usw. verarbeitet man die Masse zusammen mit gebranntem Kalk zu feinstem Mehl, verknetet sie dann mit Wasser zu einem einheitlichen Teig, preßt diesen in Formen und trocknet. Das Wesen der Erfindung ist die innige Verknüpfung der äußerst fein gemahlten Materialien. (D. R. P. 171 144.)

Zur Herstellung von Brennstoffbriketts aus Klärschlamm und Brennstoffabfällen setzt man der Masse unmittelbar vor dem Pressen gebrannten Kalk zu, der sich in ihr löst und die Austrocknung des Briketts schon in der Presse bewirkt. (D. R. P. 329 055.)

Als Brikettbindemittel eignet sich ferner ein Produkt, das man erhält, wenn man den bei der Gewinnung von Kohlensäure aus Dolomit und Schwefelsäure verbleibenden Rückstand trocknet, einen Teil der Masse nach vorhergehendem Brennen bei Rotglut, den anderen Teil ohne Vorbehandlung zu feinem Mehl mahlt, beide Mehle im richtigen Verhältnis ihres Calcium- und Magnesiumgehaltes miteinander mengt und dieses Bindemittel aus Calcium- und Magnesiumsulfat weiter mit gebranntem Magnesit und gebranntem Calcit vermischt. Am besten eignet sich ein Dolomit, der beide Bestandteile zu gleichen Teilen enthält. (D. R. P. 179 087.)

Zur Herstellung von Feueranzündern imprägniert man Holzfilz vor der Einverleibung des flüssigen Brennstoffes mit Phosphorsäure und phosphorsaurem Ammon und verhindert so, daß sich der Holzfilz beim Verbrennen zusammenzieht, verhindert ferner zu rasche Verbrennung des Feueranzünder, Zerfallen der Holzfasern des Grundstoffes und Abfließen der brennenden Brennstoffe. (D. R. P. 283 201.)

371. Erdöl- (mineralöl-)haltige Brikettbindemittel.

Zur Herstellung von Feueranzündern imprägniert man Sägespäne nach D. R. P. 62 798 mit einer Lösung von Talg oder Harzkernseife in Petroleum unter Zufügung einer gesättigten Boraxlösung.

Nach D. R. P. 74 194 besteht ein künstlicher Brennstoff aus Hausmüll oder Küchenabfällen, palmitinsaurer Tonerde, verdicktem Mineralöl und aufgelöstem Harz. Vgl. D. R. P. 74 889.

Zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes vermischt und formt man nach D. R. P. 103 622 128 Tl. Erdöl, 12 Tl. Harz, 8 Tl. gebrannten Kalk, 1 Tl. Stearinsäure und 8 Tl. Sägemehl.

Zur Herstellung von Brennstoffbriketts vermischt man nach Ö. P. Anm. 4293/08 50 Tl. Teerpech oder Harz, 100 Tl. Naphtha, 300 Tl. angefeuchteten Kohlenstaub, 400 Tl. Kehrlicht und 100 Tl. Sägespäne.

Zur Herstellung von künstlichem Anheiz- und Brennstoff taucht man Holzstücke nach D. R. P. 105 196 zuerst in ein etwa 200° warmes Bad eines Mineralöles von hohem Siedepunkt, unmittelbar darauf in ein kaltes Bad dieses Mineralöles oder seiner Mischungen mit anderen Ölen und schließlich nochmals in das heiße Mineralöl.

Zur Herstellung eines Feueranzünder kocht man nach D. R. P. 109 050 Wachs, Fett und Petroleum, filtriert öfter durch ein Kohlenfilter und trinkt mit dieser Flüssigkeit in der Wärme Holzmehl, das man vorher von Wasser, Säure und Verunreinigungen befreit hat.

Zur Herstellung künstlicher Brennmassen versetzt man nach D. R. P. 139 623 eine Lösung von Harz in Petroleum mit konzentrierter Schwefelsäure, neutralisiert mit Kalkhydrat und preßt die Mischung in Formen.

Ein künstliches Brennmaterial erhält man auch durch Formen eines verkneteten Gemenges von Kohle mit einem Bindemittel aus 20 Tl. Wasser, 8 Tl. Sägemehl, 12 Tl. Mineralöl, 16 Tl. Kalk oder Zement, 6 Tl. Gips, 6 Tl. Pech und 6 Tl. Harz. (D. R. P. 163 367.)

Nach Ö. P. Anm. 7339/09 erhält man einen festen Brennstoff aus einem Gemenge von Torf mit Rohöl einerseits und mit Alaun andererseits. Die beiden so imprägnierten Massen werden warm brikettiert.

Zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes wird ein kalt gerührter Stärkekleister mit 10—20 Tl. Rohpetroleum verdickt, dann verrührt man die Masse, die nun 5—10% des Verdickungsmittels enthält, mit Torf, Sägespänen u. dgl. (D. R. P. 226 625.)

Zur Herstellung eines Feueranzünder ernuliert man nach E. P. 868 und 869/1911 Petroleum mit Leim, verreibt die Masse mit Reisschalen oder anderen Faserstoffen und fügt zur Härtung des Gemisches Eisensulfat hinzu.

Zur Herstellung von künstlichem Brennstoff aus Kohlenstaub und flüssigen Kohlenwasserstoffen behandelt man diese vorher mit 1,5—3% Chlorkalk oder mit Chlor und dann mit Calciumoxyd, erhitzt das so vorbehandelte Brennöl oder den Teer unter Zusatz von Wasser und erhält unter evtl. weiterem Kalkzusatz bei fortwährendem Rühren eine kautschukartige Substanz, der der Kohlenstaub unter fortdauernder Erhitzung beigemischt wird. (D. R. P. 233 933.)

Zur Herstellung eines künstlichen, für sich oder gemeinsam mit anderen Brennstoffen verwendbaren Brennmaterials verrührt man nach D. R. P. 253 426 Roherdöl mit oder ohne Zusatz von Stearin-, Palmitin- und Ölsäurerückständen gleichzeitig mit Mehl und kochendem

Wasser. Die mehr oder minder dickflüssige Masse kann unmittelbar verwendet werden oder dient als Brikettierungsmaterial für andere Brennstoffe.

Nach A. P. 991 223 erhält man eine zum Feueranzünden geeignete Masse aus Petroleum, Kalk, Salpeter, Harz, Stearin, Benzin und Alkohol. Siehe auch D. R. P. 40 280.

Bei Herstellung von Briketts aus Koks und Kohle und etwa 10—14% Masut, das an sich kein Bindemittel ist, erzielt man Bindung und Gewinnung einer äußerst trockenen, brikettfähigen Masse durch langandauerndes Walzen und Mahlen des Gemenges von festem und flüssigem Brennstoff. (D. R. P. 274 109.)

Zur Brikettierung und gleichzeitigen Bindung des in der Kohle enthaltenen Schwefels vermischt man den Kohlenstaub mit so viel dicker Kalkmilch, daß etwa 1% Kalk mehr vorhanden ist als dem Schwefelgehalt entspricht und ferner mit Stärke, Leim oder Sulfitablauge, läßt das Gemenge trocknen und formt es. Zur Erhöhung des Heizwertes taucht man die Formlinge in 90—100° warmes Roherdöl, das 10% Ozokerit oder Paraffin enthalten soll und dem man siedend Rohphenol oder Kreosotöl unter starker Luftzufuhr beimischt, bis man eine Masse erhält, die bei 35° ein spez. Gewicht von 1,35° Bé besitzt und bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt. Die in die Poren der Formlinge eindringende Masse wird durch den Kalk verseift, und sie werden besonders witterungs- und formbeständig. (D. R. P. 264 788.) Nach einem Zusatzpatent mischt man Kohlenstaub, Kalkmilch und das Bindemittel und mengt weiter vor dem Formen mit dem ozokerithaltigen, unter Luftzufuhr mit Kreosotöl verarbeiteten Petroleumrohöl und erhält so eine plastische Masse, die, geformt nicht nur an der Oberfläche, wie nach dem Hauptpatent, sondern durch die ganze Masse wasserdicht ist. (D. R. P. 266 401.)

Zur Festigung von Emulsionsmassen aus Mineral-, Teer- und anderen Ölen, Kohlenwasserstoffen, Asphalt, Wachs oder Harz (vgl. Bd. III [399]) verfährt man z. B. in der Weise, daß man 100 Tl. eingedickte Sulfitablauge allmählich mit 1400 Tl. Erdöl und 100 Tl. Wasser zu einer steifen Masse rührt, weiter 40 Tl. feinstpulverisierten gebrannten Kalk, mit 40 Tl. Erdöl vermischt, hinzufügt, dann evtl. noch Torf, Strohahfälle, Holzmehl oder Braunkohlenpulver beimgt und die bald erstarrte Masse in Formen preßt. Man erhält so nicht nur als Brenn- und Heizmaterial verwendbare Briketts, sondern auch widerstandsfähige Bodenbelags- oder Straßenbau-Bitumenmassen, wobei man in letzterem Falle das Sulfitablauge-Asphaltgemisch zuerst mit Sand und dann mit Kalk versetzt und die Masse direkt auf den zu belegenden Boden aufwalzt, wo sie nach einigen Stunden völlig erhärtet. (D. R. P. 295 219.) — Vgl. Bd. III [266].

Als Brikettbindemittel eignet sich ferner ein längere Zeit auf 130° erhitztes, mit 15—20 Tl. Kalkpulver versetztes Gemenge von 75—125 Tl. flüssiger Erdölrückstände, 50—100 Tl. fester Erdölrückstände und 50—75 Tl. Holzpech oder Harz. Dadurch, daß man vor dem Kalkzusatz unter Überdruck erhitzt, kommt man mit weniger Kalk aus, kann den Alkalizusatz völlig vermeiden und erhält feste, wetterbeständige Formlinge, die, auch aus Magerkohlen erzeugt, lange helle Flammen geben. (D. R. P. 809 808.)

Einen festen Heizstoff erhält man ferner durch Eingießen eines verschmolzenen, verrührten Gemenges von Erd- oder Bienenwachs, Holzkohlenpulver, einem Sauerstoffträger (Braunstein, Bariumsuperoxyd, Kaliumchlorat) und dem ausgeschmolzenen und filtrierten Teil der paraffinhaltige Silicate enthaltenden Erdölrückstände in Formen. (D. R. P. 813 469.)

372. Harz-, Asphalt-, Paraffin-, Naphthalin-, Anthracen-Brikettbindemittel.

Zur Herstellung von Kohlenanzündern imprägniert man Preßtorf nach D. R. P. 63 054 mit einer kochenden Mischung von 75 Tl. Harz, 10 Tl. Vaselineöl und 15 Tl. Harzöl.

Zur Herstellung eines Feueranzünder erhitzt man Holzspäne nach D. R. P. 71 184 mit 30—50% Harz in geschlossenen Gefäßen auf so hohe Temperatur, daß das Harz teilweise in Harzöl verwandelt wird und das Holz völlig durchdringt.

Zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes erhitzt man nach D. R. P. 108 197 1870 Tl. Kohlenstaub auf 150° und vermischt mit 80 Tl. Asphalt, dann setzt man in der Wärme die aus 50 Tl. Kalk hergestellte Kalkmilch hinzu und preßt in Formen.

Als Bindemittel für Brennstoffbriketts aus schweren Kohlenwasserstoffölen, wie solche im Teer vorkommen, mit Zusatz verdickender Stoffe, eignet sich besonders der Gilsonit. Man verarbeitet z. B. 544 Tl. Kohle mit 34 Tl. bituminösem Öl und 18 Tl. Gilsonit. (D. R. P. 324 258.)

Nach einem anderen Verfahren brikettiert man nasse Kohle mit Hartpech, Harz und viel Wasser, erhitzt die Formlinge auf etwa 100° und bewirkt so die Bindung der Teilchen mittels des nach dem Verdampfen des Wassers geschmolzenen Pechs. (D. R. P. 164 291.) Vgl. D. R. P. 142 143: Kolophonium und Gips als Brikettierungsmittel.

Zur Herstellung künstlicher Anheiz- oder Brennstoffe unterwirft man Holz nach D. R. P. 198 625 unter Lichtabschluß zunächst einer Gärung durch Begießen mit lauwarmem Wasser, trocknet und imprägniert es in einer warmen Tränkungsflüssigkeit von Harz, Öl, Petroleum u. dgl., bis ein beliebiger Grad der Sättigung erreicht ist.

Zur Herstellung von Feldbriketts, die zur Beheizung von Unterstandsöfen dienen, ließ man etwa 70% Paraffin von 30% Infusorienerde oder feinem Holzmehl aufsaugen, preßte die bröcklige Masse heiß unter mäßigem Druck und schnitt die Platten in Würfel von etwa 2 cm Kantenlänge. Ebenso eignet sich als Zünd- und Beheizungsmittel für Feldkochgeschirre oder

Konserven eine gleichmäßige Mischung von so viel Sägemehl und Paraffin, Stearin oder Ceresin, daß der Brennstoff während der Verbrennung nicht ausschwitzt, also etwa in der Menge von 2 Tl. Paraffin auf 3 Tl. Sägemehl. Den rauchfrei verbrennenden Briketts werden für Schnellzündung evtl. noch 3—5% Nitrocellulose beigemischt. (D. R. P. 312 182.)

Feueranzünder, die rauchlos verbrennen und sich unmittelbar entzünden lassen, erhält man durch Pressen einer erkalteten Verkochung von Naphthalin, Säureharz und heißem Wasser, das bewirken soll, daß man mit geringen Naphthalinmengen große Sägemehlmassen imprägnieren kann. (D. R. P. 331 790.)

Zum Brikettieren von Sägespänen mischt man ihnen kalt 20—25% ihres Gewichtes Roh-naphthalin zu und formt die trockene Mischung in heißen Pressen. (D. R. P. 286 846.)

Zur Herstellung einer Feueranzünderkerze mit Zündkopf, die ohne Zündholz leicht entzündbar ist, hohe Heizkraft und etwa 20 Minuten währende Brenndauer besitzt, geruchlos verbrennt und in der Herstellung billig ist, vermischt man völlig entwässerten Braunkohlenstaub mit Rohnaphthalin, das man vorher bei 80—90° von einem Teil des leichtsublimierbaren Reinnaphthalines befreit, gießt das Naphthalin-Kohlengemenge in breiigem Zustande bei 150° in Form, kühlt dann auf etwa 40° ab, preßt bei einem Einheitsdruck von etwa 3 Atm., setzt in eine ausgesparte Vertiefung des Kopfes die Zündmasse ein und überzieht die Kerze schließlich mit Zuckercouleur. (D. R. P. 287 658.)

Nach D. R. P. 292 454 dient zum Brikettieren die bei etwa 70° flüssig werdende Fraktion des Rohnaphthalins, wobei dieses von der Schmelzvorrichtung zur Brause durch eine Heizkammer fließt, in der es in 80° heißem Zustande so lange zurückgehalten wird, bis etwa 20% seines Gewichtes wegsublimiert sind. Dadurch findet keine Belästigung durch die Naphthalindämpfe statt, und man erhält zugleich reines Naphthalin, dessen Verwertung das Verfahren verbilligt.

Nach Grahn sind diese Verfahren der Steinkohlenbrikettierung mit Naphthalinzusatz, besonders zu Zeiten hoher Pechpreise, sehr anzuempfehlen, besonders wenn man nach der Methode von Schuering das geschmolzene Naphthalin zuerst mit überhitztem Dampf vergast und in dieser Dampfform in den Mischer preßt. Man vermag so den Pechzusatz von 7 auf 4½—5% herabzumindern, wenn der Naphthalinzusatz etwa 0,3% (keinesfalls mehr, da sonst die Festigkeit der Briketts leidet) beträgt. Auch das Verfahren von Buss-Fohr, der Versprühung des geschmolzenen Naphthalins über die Feinkohle, hat sich gut bewährt. (Glückauf 48, 1536 und 1764.)

Bei Herstellung der mit Rohnaphthalin imprägnierten Feueranzünder muß man die Tränkung der Holzspäne, des Torfes usw. nach Techn. Rundsch. 1911, 223 vor dem Pressen vornehmen und sie dann mit dünnflüssig geschmolzenem Harz besprengen, da das Naphthalin absublimentieren würde, wenn es vor dem Eintragen der Holzspäne, z. B. im Schmelzessel, mit dem heißen Harz in Berührung käme. Der Harzüberzug verhindert, daß die Preßlinge klebrig werden und verdeckt auch zum Teil den unangenehmen Naphthalingeruch der imprägnierten Masse.

Einen leicht brennbaren Feueranzünder erhält man ferner aus 63% Naphthalin, 11% Füllstoff, 21% Schwefel und 5% Eisenoxyd als Kontaktkörper. (D. R. P. 327 864.)

Nach D. R. P. 249 639 stellt man künstliche Brennstoffe her durch Tränken von getrocknetem Torf mit warmem Anthracen und dessen Rückständen unter Zusatz von Naphthalin und Nitrobenzol.

373. Teerhaltige Brikettbindemittel.

Die ersten Angaben über Kohlenbriketts, sog. Peras (Pariser Kohlen), mit 7—8% Teer als Bindemittel, finden sich in Dingl. Journ. 119, 420; 121, 422. Künstliches Brennmaterial, bestehend aus Steinkohlenklein, Braunkohlengrus, Torfgrus mit Steinkohlenteer gemischt und in Formen gepreßt, kam auch vor 1850 öfters schon unter dem Namen „Carbolein“ im Handel vor.

Zur Herstellung von Briketts wurde in D. R. P. 16 017 Teer unter Hinzufügung von Kreide und Schwefelsäure als Bindemittel empfohlen; die entwickelte Kohlensäure sollte eine poröse, leichter verbrennende Masse erzeugen.

Auch Teerseife, erhalten aus Teer durch Verkochen mit Natronlauge, sollte als Brikettbindemittel dienen. (D. R. P. 39 432.)

Die Verwendung von Teer oder Pech als Bindemittel für Kohlenpulver mit etwa 4% Wassergehalt wurde ferner in D. R. P. 51 099 angeregt.

Bei Verwendung des Teers als Brikettbindemittel behandelt man das Kohlenklein-Teergemisch in dünner Schicht mit von oben eintretendem Dampf, der den Teerüberschuß entfernt und zugleich wertvolle flüchtige Teerprodukte mitführt, während der Rückstand allein in der Kohle zurückbleibt. (D. R. P. 58 708.)

Es soll sich empfehlen, den zur Brikettierung von Kohlenstaub verwendeten Teer, um rauchlos brennende Briketts zu erhalten, vorher mit 10—20% konzentrierter Schwefelsäure unter Ausnützung der entstehenden Eigenwärme zu härten, so daß ein beliebig zerkleinerbares Produkt entsteht, von dem schon geringe Mengen genügen, um die Bindung der Kohenteilchen zu bewirken. (D. R. P. 63 648.)

Über Gewinnung eines Brennmaterials aus Posidonien-schiefer, den man mit 5% Kalisalpeter und 10—15% Teer oder Pech brikettiert, siehe D. R. P. 70 831.

Nach D. R. P. 120 350 nimmt man als Bindemittel Steinkohlenteer, dem man bei 200° Harz und gepulverten Kalk zugesetzt hat. Ein solches künstliches Brennmaterial aus Kohlenstaub

und 7—8% Teer (der Vorläufer der modernen Briketts) machte schon auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1855 großes Aufsehen.

Ein Bindemittel zur Herstellung wetterbeständiger Briketts auf kaltem Wege besteht nach D. R. P. 131 500 aus Steinkohlenteer, Kalkmilch und einem Kleister, den man durch Kochen von Queckenwurzel und Eindampfen des vergorenen Extraktes herstellt.

Ein die Verkokung auch magerer Kohlen ermöglichendes Bindemittel erhält man aus Steinkohlenteer nach Entfernung des Ammoniakwassers und der Leicht- und Schweröle durch heißes Mischen mit 1—10% Kalkpulver. (D. R. P. 150 542.)

Zur Herstellung eines Bindemittels für Briketts oder für die Verkokung schlecht backender Kohlen vermahlt man Kohle mit 1—3% Dolomit oder frischgelöschtem Kalk und setzt dann weiter 6—12% der Kohle eines Teeres oder Erdölrückstandes zu, der mit Ozon oder Chlorperoxyd vorbehandelt wurde, wodurch er die Eigenschaft eines Harzes annimmt. Das verknetete Gemenge wird bis zur Verflüssigung des Teeres erhitzt; man erhält nach dem Pressen sofort transportfähige Formlinge. (D. R. P. 161 950.)

Zur Herstellung von Briketts mischt man Kohlenpulver und ungelöschten Kalk nebst Teer und benutzt die bei dem nunmehr erfolgenden Ablöschen des Kalkes freiwerdende Wärme dazu, um den Teer dünnflüssig zu erhalten, so daß er in dem folgenden Preßvorgang leicht in die Formlinge eindringt und die Teilchen bindet. (Norw. P. 30 746.)

Nach F. P. 454 879 erhält man einen künstlichen Brennstoff, der wenig Rauch und fast keine schweflige Säure entwickelt, durch Brikettieren eines verkneteten Gemenges von 80 Tl. einer wässrigen Tonaufschlämmung (1 : 3), 360 Tl. Kohlenteer und 540 Tl. Blätter-, Zweige- oder Rindenmaterial.

Zur Gewinnung brennbarer Briketts von etwa 6900 WE Heizwert verarbeitet man die im Eisenbahnbetriebe anfallenden, brennbaren Abfälle, und zwar Kokslein (Lokomotivrauchkammerlöschchen), Sägemehl und Hobelspäne, Fettgasteer und Ölruß, und erhält so bei einem Preßdruck von nur 100 Atm. steinkohlenähnliches Brennmaterial, das auf gewöhnlichen Rosten verheizbar ist. (D. R. P. 281 398.)

Über die Herstellung eines plastischen Brennstoffes aus einem verkneteten Gemenge von Kohlenstaub, Wasser und Öl oder Teer oder Teeremulsionen siehe Chem.-Ztg. Rep. 1921, 278.

Zur Herstellung von Briketts aus Magerkohle oder Koks, die für sich nicht abbinden, verrührt man Pech oder sein Gemenge mit Teer oder Naphtha heißflüssig mit der dreifachen Menge Fettkohle, die selbst mit der der Bindemittelmenge gleichen Wassermenge vermischt ist, und mengt diese Masse in einem Verhältnis mit der Magerkohle, das die erhaltenen Briketts nur etwa 4% Bindemittel enthalten. Für Hausbrandkriketts ersetzt man jene stark riechenden Bindemittel durch ein Gemenge von 2 Tl. Harz und 1 Tl. Mineralöl. (D. R. P. 246 028.)

Als Bindemittel für Kohlenbrikettierung eignet sich auch die von den leichter flüchtigen Bestandteilen befreite Lösung, die man nach D. R. P. 320 056 durch Einwirkung hochsiedender Steinkohlenteeröle auf Kohle bei Temperaturen zwischen 320 und 350° erhält. Das Bindemittel liefert gut form- und brennbare Briketts und stellt sich im Verbrauch billiger als Pech, da man mit geringeren Mengen auskommt. (D. R. P. 325 072.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Anzündern durch Tränken von getrockneten Hobelspänen mit Teer, wobei die Teermenge so bemessen wird, daß die behandelten Späne durch die vorhandene Wärmemenge zugleich getrocknet werden, sind in D. R. P. 312 773 beschrieben.

Nach Norw. P. 31 291 erhitzt man ein Gemisch von je 49% Kohlenstaub und Torfschlamm mit $\frac{1}{2}$ % Pech und $1\frac{1}{2}$ % Teer unter Rühren bis zur Verdampfung des Wassers auf 40° und preßt aus der Masse sodann Briketts.

Auch Holzteer allein eignet sich als Brikettierungsmittel für die verschiedensten Stoffe. Man erhält harte, dauerhafte und auch recht wasserdichte Formlinge, wenn man die Massen kurze Zeit auf 300° erhitzt. (D. R. P. 306 571.)

374. Pechhaltige Brikettbindemittel.

Ursprünglich setzte man dem Kohlenstoffmaterial, z. B. Sägespänen, lediglich zur Erhöhung des Heizwertes der Masse, Pech zu. (D. R. P. 31 664.) Später diente dieses zugleich als Bindemittel für Brennstoffformlinge.

Zur Verwertung des in den Gasanstalten abfallenden Kokskleines preßt man das Material nach Behr in einfachen oder besser noch in Doppelpressen unter Zusatz von 6% gemahlenem Hartpech bei 300—400° und erhält so bei einer Größe der Formlinge von 6 × 6 cm Hausbrandkoksbricketts, die in Füllöfen oder Zentralheizungsöfen mit bestem Erfolge verbrannt werden können. Bei Einrechnung der Anlagekosten von 4500 Mark und einer Erzeugungsmenge von 70—75 Ztr. Koksbricketts in 10 Stunden betragen die Herstellungskosten eines Zentners 48,6 Pf., so daß sich bei einem Verkaufspreis von 70 Pf. (Goldwert) ein Gewinn von 30% errechnen läßt. (Journ. f. Gasbel. 58, 110.)

Dieses Verfahren der Herstellung von Preßkoksbricketts durch Imprägnieren des Kokskleines mit Hartpech im Vakuum eignet sich auch zur Verwertung der Eisenbahn-Rauchkammerlöschchen. (S. [873].)

Nach dem Brikettierungsverfahren von Fohr und Kleinschmidt schmilzt man das zuzusetzende Pech und versprüht es mit Druckluft bei einer Temperatur von 130—170° auf die in einer Trommel befindliche, ungewaschene Kohle, die so mit sehr feinem, rußartigem Staub umhüllt wird, dessen Binfefähigkeit größer ist als jene des Hartpechs, so daß man mit 1% Pechzusatz ausreicht. (D. R. P. 263 158; vgl. Th. Dach, Glückauf 51, 281.) Nach dem Zusatzpatent spart man an bituminösem Bindemittel, wenn man das Pech durch Asphalt, Dickteer oder Harze ersetzt, die man ebenfalls dem Brikettiergut unmittelbar in zerstäubter Form zubläst und durch Abkühlung zum Erstarren bringt. (D. R. P. 284 789.)

Koks briketts werden durch einen Zusatz von 10% Holzkohlenabfall leicht entzündbar und geben einen Kachelofenbrennstoff, besonders wenn man das als Bindemittel zugesetzte Hartpech nicht fein mahlt, sondern in Graupengröße zusetzt. (Behr, J. f. Gasbel. 62, 552.)

Zur Herabminderung der zur normalen Kohlenbrikettierung nötigen 7—8% Pech auf die Hälfte setzt man dem Bindemittel etwa 1% Harz zu und preßt die innig gemahlene Mischung wie üblich in erwärmten Brikettierpressen. (D. R. P. 86 827.)

Nach D. R. P. 160 617 verarbeitet man den Teer in der Weise zu einem Brikettbindemittel, daß man ihn mit 10% Wasser und 5% Eisensulfat auf etwa 300° erhitzt und das erhaltene Pech pulvert. Man erhält so ein zum Unterschied von gewöhnlichem Pech sehr sprödes, leicht zerbröckelndes Bindemittel, das sich leicht pulverisieren läßt und keine ätzend wirkenden Rauchgase liefert.

Zur Brikettierung bitumenartiger, minderwertiger Kohle unter Zusatz von bitumenreichen und von leicht brennbaren Stoffen mischt man der Staubkohle, während sie vom Trockner unter stetiger Durcheinanderbewegung zur Presse befördert wird, zuerst bei höherer Temperatur den bitumenreichen Stoff, also Pech oder Asphalt zu und wenn das gebildete Gemenge unter Verminderung der Temperatur eine größere Strecke zurückgelegt hat, so daß es nicht mehr so heiß ist, flüssige oder flüssig gemachte Kohlenwasserstoffe von Art des Naphthalins. Die beiden in Betracht kommenden Stoffarten können so unbeeinflusst von einander ihre volle Wirksamkeit auf den minderwertigen Kohlenstaub ausüben, so daß einerseits kein störendes Zusammenbacken des Brikettiergutes stattfindet, andererseits das Naphthalin den bitumenreichen Stoff, den es vorfindet, günstig beeinflusst und das Brikett härtet. Man kommt so mit einem kleineren Zusatz an bitumenreichem Stoff aus. (D. R. P. 272 515.)

Über ein Verfahren der Brikettierung von Kohle mit Hilfe von Bitumen oder Pech, die man im geschmolzenen Zustande mit Wasserdampf zum Schaum bläst, siehe D. R. P. 350 154.

Kohlenstaubbriketts für Vergasungszwecke bestehen aus 85% Koksstaub, 12% Zement und 3% Teerpech. Die Briketts sind sofort verladefähig, geben wegen des Pechzusatzes bei der Vergasung kaum verunreinigte Gase und erleichtern die Schlackenabfuhr, wobei der beigegebene Zement den für die Schlacke erforderlichen Schmelzzuschlag abgibt. (D. R. P. 275 511.)

In anderen Vorschriften wird als Brikettbindemittel Harzpech empfohlen, das als Destillationsrückstand der Harze zurückbleibt und in flüssigem oder trockenem Zustande mit dem Grus vermischt wird, worauf man die erwärmte Masse unter starkem Druck preßt. (D. R. P. 67 890.)

Nach einem neueren Verfahren setzt man dem Pech, um sein gesundheitsschädliches Stauben zu verhüten, eine konzentrierte Lösung von Magnesium- oder Calciumchlorid zu. (D. R. P. 299 963.)

Zur Verhütung des gesundheitsschädlichen Staubens von Pech-Brikettbindemitteln setzt man dem Brikettiergute vor oder nach dem Pressen geringe Mengen irgendeines Öles zu. (D. R. P. 301 138.)

Zur Erhöhung der Bindekraft des Brikettpechs werden dem flüssigen Pech kurz vor der Brikettierung Anthracenrückstände der Teerölgewinnung zugesetzt. Nach Auflösen der Rückstände wird die noch flüssige Masse dem Brikettiergut durch Einblasen in zerstäubtem Zustande zugefügt. (D. R. P. 338 365.)

375. Sulfitablauge zur Brikettbindung.

Zur Herstellung wasserbeständiger Klebstoffe die sich besonders als Bindemittel für künstliche Brennstoffe eignen, vermischt man nach D. R. P. 63 042 10 Tl. Sulfitcelluloseablauge mit 5 Tl. 10proz. Fischleimlösung und 10 Tl. 10proz. Schwefelsäure oder man geht von 10 g der 35grädigen Ablauge, 10 g 15proz. Tischlerleimlösung und 10 g konzentrierter Alaunlösung aus.

Beim Brikettieren von Kohlenklein, Torfabfällen usw. mittels Sulfitablauge erwies sich als vorteilhaftes Mischungsverhältnis ein Gemenge von 5 Tl. des Brennmaterialstaubes, 1 Tl. Lauge mit einem Zusatz von 1% des Gesamtgewichtes an Ätzkalk und 0,5% gebranntem Magnesit. Die erhaltenen Briketts sind versandfähig und besonders für Zimmerfeuerung bestimmt. (D. R. P. 100 550.)

Zur Herstellung wetterbeständiger Briketts erhitzt man die mit Hilfe von Celluloseablauge verbundenen, gepreßten Kohlenstaubmassen nach D. R. P. 136 322 und 144 819 auf etwa 120°, wobei das Bindemittel sich zersetzt und Stoffe entstehen, die die Feuchtigkeitsbeständigkeit der Briketts bedingen.

Über Verwendung von Sulfitcelluloseablauge als Bindemittel für Briketts siehe ferner D. R. P. 161 675, 173 686, 188 428 und 189 177 und F. P. 455 099.

Beim Brikettieren mit eingedickter Sulfitablauge setzt man ihrem Gemisch mit dem Brikettiergut Säure oder eine saure Verbindung zu, erwärmt das Gemisch bis zum Gelatinieren der Abblauge, formt die Masse und trocknet sie bei höchstens 200°. Neben der Säure kann man dem Brikettierungsgemenge auch noch Formaldehyd zusetzen. Diese bei niedrigerer Temperatur erhaltenen Briketts sind wetterbeständiger als jene, die ohne besondere Nachbehandlung hergestellt wurden. (D. R. P. 246 289.) Nach dem Zusatzpatent setzt man der Sulfitablauge zwecks Beschleunigung der Gelatinierung Teer, Teerprodukte oder Asphalt zu. (D. R. P. 252 489.)

Zur Brikettierung von Kohle mit Sulfitablauge setzt man als Zuschlag Tonerdehydrat in gallertartiger Form zu, wodurch erreicht werden soll, daß die im Feuer sich bildende wasserfreie Tonerde der Asche größere Festigkeit verleiht und so das Brikett im ganzen bei vollkommener Verbrennung eine größere Feuerfestigkeit erhält. (D. R. P. 271 479.)

Zur Entfernung des Kalkes aus Sulfitablauge, die zum Brikettieren von Erzen, Kohle oder Koks dienen soll, verwendet man die Sulfate desjenigen Metalles, das den Hauptbestandteil der zu reduzierenden Erze bildet, also z. B. Eisensulfat bei Brikettierung von Eisenerz oder Kohle, die zur Reduktion des Eisenerzes dienen soll. (D. R. P. 255 853.)

Nach D. R. P. 257 214 verwendet man zur Herstellung wetterbeständiger Briketts aller Art Sulfitablauge, die man mit Schwefelsäure in geringem Überschuß von Kalkverbindungen befreit hat. Die Briketts werden bei etwa 100° evtl. im Vakuum getrocknet, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Es wird an Wärme und Zeit gespart und zugleich die Lauge entkalkt und vom Gips befreit.

Zur Vorbereitung der Sulfitablauge als Brikettbindemittel verrührt man sie unter Vermeidung zersetzender Erwärmung mit Schwefelsäure und hindert so die Bildung und Ausscheidung wasserunlöslicher Stoffe, die keine Bindefähigkeit besitzen und einen Verlust an Lauge und Schwefelsäure bedeuten würden. (D. R. P. Anm. P. 28 865, Kl. 12 b.)

Zur Herstellung von Briketts unter Benutzung von mit Schwefelsäure vorbehandelter Sulfitablauge als Bindemittel, das durch Erhitzen der fertigen Briketts zu verkoken ist, setzt man der Sulfitablauge Teeröle zu, erhitzt die Briketts auf 250—270° und erreicht so, daß wegen der Anwesenheit der Schwefelsäure diese Teeröle nicht verdampfen, sondern verkokt werden und ein nicht poröses Kohlengerippe von großer Festigkeit geben. (D. R. P. 275 832.)

Nach D. R. P. 341 972 erhält man ein Brikettbindemittel durch heißes Verkneten von 4—5 Tl. geschmolzener Teerdestillationsrückstände mit 1—1,5 Tl. eingedickter Sulfitablauge, die man in jene eintropfen läßt.

Zur Verkokung wasserlöslicher Bindemittel (Sulfitablauge) im Kohlebrikett erhitzt man die mit oder ohne Zusatz anorganischer Stoffe eingebundenen Formlinge auf etwa 190—200° und erhält so dadurch, daß das verdampfbare Wasser auszutreten vermag, feste Formlinge, die beim folgenden Verkoken des Bindemittels nicht reißen. (D. R. P. 280 454.)

Zur Herstellung von Kohlebriketts mit Sulfitablauge als Bindemittel verrührt man die Feinkohle mit Hochofenschlacke, Asche, Gips oder Zement oder anderen, Wasser bis zu Temperaturen von etwa 110° festhaltenden Zuschlägen und setzt dem Gemenge etwa 14% der Abblauge zu, die etwa 15% Wasser enthält. Man erhitzt nun das Produkt vor dem eigentlichen Brikettieren so weit, daß das mit 50% Wasser enthaltender Sulfitablauge angeteigte, 7% Wasser einschließende Gemenge bis auf 3—4% alles andere Wasser abgibt, preßt dann nach Beseitigung des schädlichen freien Wassers in Formen und verkokt die Sulfitablauge im Brikett. (D. R. P. 280 455.)

Über Herstellung von Torfbriketts mit Talkum, Kieselgur, Alaun, Asbest, Harzseifen oder Hornabfällen als Füllstoff und eingedickter Sulfitablauge als Binde- und Überkrustungsmittel siehe D. R. P. 339 401.

Um mit Sulfitablauge gebundene Kohle- oder Torfbriketts ohne Zusatz von Säuren wetterbeständig und trocken zu machen, setzt man das Gut bei etwa 120° der Einwirkung der kohlen-säurereichen Abgase von Gaskraftmaschinen aus. Bei dieser Temperatur sind Entgasungen noch ausgeschlossen, und ein Verlust an wertvollen Bestandteilen ist daher nicht zu befürchten. (D. R. P. 287 015.)

Um z. B. mit Sulfitablauge gebundene Torfbriketts formbeständig zu machen, setzt man dem Stücktorf noch Moostorf zu, wobei die Fasern des inneren Kernes der Briketts vermöge ihrer schlechten Wärmeleitung die Torfmasse gegen vorzeitige Zerstörung durch die Hitze schützen. (D. R. P. 287 016.)

Statt der auf 35° Bé eingedickten Abblauge eignet sich auch das Zellpech, ein schwarzes, undurchsichtiges Harz, das man durch weiteres Eindampfen dieses Sirups auf 60° Bé herstellt (Bd. II [104]) als Bindemittel. Zum Brikettieren braucht man 7—10% Kohlenteer, aber nur 5%, in manchen Fällen nur 2—3% Zellpech. Die Herstellung dieses Zellpechs und seine Eigenschaften, sowie seine Verwendbarkeit nicht nur als Bindemittel für Briketts, schildert Aufhäuser, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, Heft 2. Vgl. L. Wright, Chem.-Ztg. Rep. 1912, 28.

Schließlich kann man der Lauge das Wasser auch so weit entziehen, daß eine pulverige Masse entsteht, die als Brikettbindemittel dienen kann. (D. R. P. 161 675.)

Über die Herstellung von Brennstoff aus der Sulfitablauge selbst s. Bd. II [103].

376. Humat-, kohlenhydrat-, schleimstoffhaltige Brikettbindemittel.

Zur Brikettierung von Kohlen oder Koks kann man auch die durch Behandlung von Torf, Moor oder Braunkohle mit Ätzalkalien erhaltenen humussauren Alkalien [209] verwenden, bzw. man behandelt ein Gemenge der zu brikettierenden Kohlen und Torf oder Moor mit Ätzalkali. (D. R. P. 165 125.)

Zur Herstellung von Torfbriketts mischt man Torf-, Humus-, Sumpf- und Moorerdearten mit Lichenin- und Unkrautpflanzenmehl unter Benutzung einer Ziegelpresse, nach vorhergehender Entwässerung des Materiales zwischen Quetschwalzen und erhält so Stränge, die in beliebige Stücke geschnitten werden können und ohne weitere Trocknung zu einem gut brennenden Material erhärten. (D. R. P. 313 892.)

Nach D. R. P. 338 960 mischt man Kohlenklein mit feuchtem bituminösen Ton, formt, preßt und trocknet die Masse.

Nach C. Hilt setzt man den zu bindenden Brennstoffen 10% einer mit Leimlösung, Kalkmilch, Wasserglas oder Steinkohlenpech vorbehandelten Cellulose zu und überzieht die fertigen Briketts mit Wasserglas oder einer Benzin-Harzlösung. (Ber. 1879, 2093.)

Auch alte Dachpappe dient in zerkleinertem Zustande als Bindemittel bei der trockenen Brikettierung von Kohlengrus. (D. R. P. 71 763.)

Kohle oder Koks von bestimmter Feuchtigkeit erhalten einen Zusatz trockener, im Reißwolf usw. zerrissener Papierflocken, die die bemessene Feuchtigkeit des Gutes aufnehmen, wodurch eine Masse erzielt wird, die bei gleichmäßiger Mischung mit einem Mindestverbrauch an Bindemittel brikettierbar ist. (D. R. P. 266 457.)

Nach einem anderen Verfahren dient als Bindemittel eine schleimige Abkochung von Waldmoos und gelöster Kieselsäure. Die Masse wird sofort nach der Erzeugung mit der zweckmäßig vorerwärmten Kohle gemischt, worauf man preßt, die Briketts noch einmal anfeuchtet und abermals trocknet. (D. R. P. 65 136.)

Bei der Herstellung von Briketts aus Kohlenschlamm bedient man sich nach D. R. P. 134 443 als Bindemittel zerkleinerter Baumrinde, die man mehrere Tage in Wasser quillt, wodurch die in ihr enthaltenen Klebemittel in einen syrupartigen Zustand übergehen.

Zum Brikettieren nicht nur für Kohle, sondern auch für Futtermittel u. dgl. verwendet man die Stärke, besonders die Öl und Proteine enthaltenden Abfallprodukte der Reißstärke als Bindemittel. (D. R. P. 290 528.)

Besonders für Hausbrandbriketts soll als Bindemittel ein 2–3proz. Reißstärkekleister verwendbar sein, dem man, um die Formlinge wetterfest zu machen, Leim und Bichromatlösung zusetzt, worauf man unter einem Druck von 100 Atm. preßt, bzw. die Formlinge zur Bildung des wasserdichten Chromleimüberzuges dem Lichte aussetzt. Andere Stärkearten oder Dextrine sollen sich weniger gut eignen. (D. R. P. 65 123.)

Nach A. P. 994 922 vermischt man zu demselben Zweck Stärkekleister, Portlandzement und eine wässrige Lösung von Kaliumbichromat zu einem Brei.

Auch nach D. R. P. 78 563 verwendet man stärkehaltige Stoffe, jedoch unter Zusatz von Kalk. Man rechnet für 100 Tl. Kohle mit einem Verbrauch von 2 Tl. Mehl und 2 Tl. Ätzkalk.

Als Bindemittel zum Brikettieren von Kohlenstaub verwendet man nach D. R. P. 122 342 dünnen Stärkekleister, mit dem man den Kohlenstaub kurze Zeit kocht, worauf man ohne Pressung in Formen streicht und bei niedriger Temperatur langsam trocknet.

Zur Herstellung eines Bindemittels zur Brikettierung von Kohlenklein kocht man nach D. R. P. 140 542 und Zusatz 142 862 Kohlehydrate (verdorbene Mehle, Kartoffeln) mit Harzen, Estern, Salzen, schwefelhaltigen Säuren und vor allem mit den Ablaugen der Sulfite-cellulosefabrikation unter Zusatz eines festen Bindemittels von Art des Hartpechs. Vgl. D. R. P. 141 344.

Als Bindemittel für die Herstellung von Briketts wird in D. R. P. 144 630 empfohlen, Mehlbrei mit 25% Leinsamenöl zu verwenden.

Wasserbeständige Briketts sollen nach D. R. P. 138 303 mit einem Kleister vom Mark der Sagopalme als Bindemittel hergestellt werden können.

Zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes wird der entwässerte Mageninhalt von Schlachtieren erhitzt, um die in ihm befindliche Stärke zu verkleistern und als Bindemittel für Briketts verwenden zu können. (D. R. P. 150 321.)

Zur Gewinnung eines billigen Brennstoffes, der eine als Düngemittel verwendbare Asche hinterläßt, brikettiert und entwässert man den Wampeninhalte von Schlachtieren, der genügende Mengen von Dextrin, Stärke, Zucker und Eiweißstoffen enthält, so daß die Beigabe weiterer Bindemittel sich erübrigt. (D. R. P. 156 024.)

Nach einem anderen Verfahren brikettiert man Kohlenstaub durch Mischen zuerst mit 1 bis 3% gepulvertem, gelöschtem Kalk und dann mit 8–10% Melasse, die mit dem Kalk schnell erhärtende Kalksaccharate bildet. (D. R. P. 85 152.)

Um die mit Melasse als Bindemittel hergestellten Briketts wetterbeständig zu machen, soll man der Melasse nach einem allerdings recht kostspieligen Verfahren 10% Leinöl zusetzen und die Formlinge bei 200–250° darren. (D. R. P. 39 505.)

Auch Weinheferückstände, Schlempe oder Brauereiabfälle sollen sich für den genannten Zweck eignen. (D. R. P. 68 284.)

Ein anderes Bindemittel zur Herstellung von Briketts besteht nach **F. P. 451 522** aus dem Produkt, das man durch Behandlung von Moos- oder Seealgenleim mit Alkali erhält. Man filtriert, versetzt das Filtrat mit Alaun, Eisenvitriol und Eisensulfid und vereinigt die beiden gewonnenen Produkte erst während der Brikettierung. Nach **F. P. 451 523** setzt man außerdem Celluloseablauge zu.

H. Ritter schlägt in den **Ind.-Bl. 1878, 333** vor, als Bindemittel für Briketts eine mit Mineralsäuren angesäuerte Carraghenmoosgallerte zu verwenden.

Auch gewässerter und so von den mineralischen Stoffen befreiter und dann zerfaserter **Tang** eignet sich nach **D. R. P. 343 245** als Brikettbindemittel.

377. Blut, Leim, Lederabfälle zur Brikettbindung.

Über die Herstellung von Kohle- oder Holzbriketts mit 6% Blut und 2–3% Ätzkalk (Zement, Kalkasche usw.) als Bindemittel siehe **D. R. P. 50 601**.

Zum Brikettieren von Kohlen auf kaltem Wege preßt man nach **D. R. P. 107 223** feuchtes Kohlenklein mit 10% Sulfitcelluloseablauge, 2% Blut und 1% Kalkmilch.

Die Herstellung eines Brikettbindemittels aus Blutmasse, die man mit 10% ihres Gewichtes Harz erhitzt, ist in **Techn. Rundsch. 1906, 171** beschrieben.

Zur Brikettierung von Kohle und anderen Brennstoffen setzt man einer Tonne des Kohlenkleins 50–100 kg Blut zu, das durch Vermischung mit Kalisalpete Fibrin und Serum ungetrennt enthält, fügt weiter gleichzeitig 10 kg Harz zu, erhitzt die Briketts in perforierten Gefäßen bis zur Gerinnung des Blutes und zum Schmelzen des Harzes auf 120° und erhält so ein geruchlos verbrennendes Material. (**D. R. P. 167 825.**)

Zur Herstellung von Kohlenbriketts mahlt man nicht kokende Kohle sehr fein und kokende Kohle etwas gröber und verwendet letztere im Überschuß, so daß sie die nicht kokende Kohle umhüllen kann. Dadurch erreicht man, daß beide Brennstoffe gleichzeitig veraschen. Ein geeignetes Mengenverhältnis ist z. B.: 66 Tl. Anthrazitstaub mit 15% unverbrennbarem Stoff und 33 Tl. kokende Kohle mit 6% unverbrennbarem Stoff. Als Klebmittel dient tierischer Leim, zur größeren Festigung der Formlinge werden der Masse faserige Stoffe, z. B. Tauabfälle zugesetzt. (**D. R. P. 152 472.**)

Über Herstellung von Kohlebriketts aus 2 Tl. Kohlenstaub und 1 Tl. Lederfalspäne siehe **D. R. P. 53 339**.

Als Brikettbindemittel, besonders für den Staub böhmischer Braunkohlen, können auch organische Abfallstoffe (Haare, Wollabfälle der Lederleimfabrikation usw.) dienen, die man dem Kohlenstaub in der Menge von etwa 25% zusetzt. (**D. R. P. 150 041.**)

Zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes mischt man verkohlte Moormasse mit Ledermehl, das man durch Verkochen zerquetschter Lederabfälle gewinnt. Der brikettierte Brei wird getrocknet, worauf man die Formlinge glüht und preßt, so daß ein transportfähiges Brikett entsteht, das leichter ist als natürliche Kohle und mit starker Flamme brennt. (**D. R. P. 158 756.**)

Über Herstellung eines künstlichen Brennstoffes aus Lohe mit Torf, Braunkohle usw. siehe **D. R. P. 158 186**.

Erz- und Mineralstaubbrikettierung.

378. Feinerz-(Gichtstaub-)brikettierung allgemein. Sinter-(Schmelz-)briketts.

Eine Übersicht über die Methoden zum Anreichern, Brikettieren und Agglomerieren von Eisenerzen mit Gichtstaub mit einer Zusammenstellung der seit dem Jahre 1902 angemeldeten und patentierten Verfahren findet sich in **Stahl und Eisen 33, 1236, 1310 u. 1317**.

Über Brikettierung von Metallabfällen siehe ferner die Angaben von **A. Bregman** in **Metall-Ind. 18, 400**.

Jährlich fallen in Deutschland etwa 2 000 000 t Gichtstaub mit einem Eisengehalt von rund 700 000 t ab, deren Gewinnung durch Brikettieren und Agglomerieren bisher noch nicht in dem gewünschten Maße ausgeführt werden kann, da diese Verfahren erst in den Anfängen der Entwicklung stehen, obwohl in den letzten 10 Jahren vor 1912 76 Patente auf Brikettierverfahren mit Zuhilfenahme von Bindemitteln und auf dem Sinterungswege genommen wurden. **A. Weiskopf** bespricht in **Stahl und Eisen 33, 276** die Vor- und Nachteile dieser beiden wichtigsten Brikettierungsverfahren und betont die Bedeutung der Verwendung von Erzbriketts im Hochofenprozeß, da seine Störungen hauptsächlich eine Folge der Verwendung von Feinerzen sind, die wegen der Bildung undurchlässiger Schichten viel Wind erfordern, der dann rasch ausströmt, wodurch die Wärme schlecht ausgenützt wird und die Gichtgase zu heiß und zu stark beladen mit Staub und Koksstückchen die Gicht verlassen. Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, III, 21**.

Die Verfahren der Brikettierung von Eisenerzen und Gichtstaub zerfallen in solche, die mit unorganischen, jene, die mit organischen Bindemitteln arbeiten. Erstere sind: Kalk in Form von Carbonat, Gips oder Zement, gebranntem oder gelöschtem Kalk oder auch Kalksilikat, ferner

Ton, Schlacken oder Wasserglas. Die organischen Bindemittel bestehen aus Teer, Pech, Kohlenabfall, Erdölrückstand (Masut), Harz oder Stärke. Jedes Erz, besonders die tonigen Eisenerze, ferner die Purpur- oder Brauneisenerze, verhalten sich gegenüber diesen Bindemitteln verschieden, und es bedarf daher besonderer Untersuchung, um Bindefähigkeit, Schmelzpunkt und Sinterung des betreffenden Erzes in Einklang zu bringen. So schwanken die Sinterungspunkte der Gichtstaubarten und Magneteisenerze zwischen 100 und 250°. Besonders wichtig ist, daß die erhaltenen Erzziegel nachträglich an der Luft lagerbar sind, ohne durch den Einfluß der Atmosphärien zerstört zu werden, daß sie weiter die Dichte besitzen, um den Eintritt reduzierender Gase in ihr Inneres zu verhüten, daß sie weiter nahe der Gicht dem etwa 150° warmen Wasserdampf widerstehen können und bis zur Temperatur von 800–1000°, also bis zum Eintritt in die Schmelzung, zusammenhalten und unter der Einwirkung von heißen Kohlengasen nicht zerfallen. Schließlich darf der Preis der Erzziegel nicht höher sein als jener gleichwertiger Stückerze. (H. Wedding, *Stahl u. Eisen* 1906, 2 u. 76.)

Zusammenfassend läßt sich, was den chemischen Teil der Verfahren zur Brikettierung des Gichtstaubes betrifft, festsetzen, daß frischer Gichtstaub, der metallisches Eisen und Eisenoxydul in größeren Mengen enthält oder dem man, wenn er durch langes Lagern oxydiert ist und die Bindefähigkeit verloren hat, metallisches Eisen zusetzt, bei Abschluß der Luft, also des Sauerstoffes, mit Salzlösungen oder Säuren nicht oder nur schwach bindet, so daß also die Gichtstaubbrikettierung im Prinzip durch die Oxyde des Eisens bewirkt wird. (*Stahl u. Eisen* 32, 264.) Man erhitzt daher, um auch alten Gichtstaub brikettieren zu können, dessen Kalkgehalt durch das Lagern abgelöscht wurde, den Staub mit Mangansuperoxyd, Walzensinter oder anderen Bindemitteln, die beim Glühen Sauerstoff abgeben, möglichst schnell auf 800°. (D. R. P. 243 549.)

Zum Einbinden von Gichtstaub verwendet man als Bindemittel zerkleinerte Eisen- oder Manganverbindungen von niedriger Oxydationsstufe und brennt die Formlinge in einer oxydierenden Flamme. (D. R. P. 264 802.)

Ein Verfahren zur Brikettierung von Feinerz auf trockenem Wege durch Erzeugung von kittenden Oxyden aus zugesetzten oxydierbaren Stoffen ist in D. R. P. 198 486 beschrieben.

Nach einem anderen Verfahren brennt man aus einem Gemenge von Eisenerz und 8–15% Mischkohle durch Einleiten eines Luftstromes den Brennstoff heraus, bringt so die Erzteilchen zum Sintern und Zusammenbacken und erhält ebenfalls geeignete Briketts. (D. R. P. 210 742.) Nach dem Zusatzpatent tränkt man das Erz-Kohlegemisch (auch Kiesabbrände u. Gichtstaub) zur Bewirkung einer genügenden Sinterung der Massen mit der Lösung eines Salzes, die weniger rasch verdampft als reines Wasser, das feste Zusammenhaften der Teilchen bewirkt und doch verhindert, daß nur Teile des Gemenges zu einem zusammenhängenden Block zusammensintern, während gewisse Mengen des Erzes oder Staubes ungesintert bleiben. (D. R. P. 241 464.) — Vgl. D. R. P. 204 032 u. 224 923.

Zum Agglomerieren von Gichtstaub oder mulmigen Erzen verbläst man Gemische dieser Stoffe mit billigen geschwefelten Erzen als Brennstoff, deren Schwefel die Verbrennung bewirkt und zugleich als Nebenprodukt Schwefelsäure liefert. (D. R. P. 283 872.)

Die Agglomerationsröstung für Kupferflugstaub und schwefelarme Kupfererze wird am besten mit Kohlenstaub als Brennstoff durchgeführt. J. H. Paine beschreibt in *Eng. Min. Journ.* 99, 272 die Arten der Durchführung des Verfahrens in Drehöfen, die Vorteile gegenüber der Gebläseröstung, die Betriebsresultate und Arbeitskosten.

Beim Agglomerieren von mulmigen Erzen, Kiesabbränden oder Gichtstaub vollzieht man das Rosten und Agglomerieren in getrennten Trommeln. (D. R. P. 262 241.) Vgl. D. R. P. 285 913 und 263 773. Siehe ferner 245 627 und die Spezialliteratur.

Zwei Verfahren zum Brikettieren von eisenoxydulhaltigen Stoffen, Feinerzen oder Kiesabbränden durch Sintern sind dadurch gekennzeichnet, daß man z. B. den eisenoxydulhaltigen Stoffen eisenoxyd- oder eisenoxydhydrathaltige Erze zusetzt, die unter Kittbildung mit Eisenspänen reagieren, bzw. daß man den Feinerzen Feinkoks oder Feinkohle innig einverleibt und durch schnelles Brennen und schnelles Abkühlen über einem schwach versinterten Kern eine festgesinterte Kruste schafft. (D. R. P. 298 736 u. 298 275.)

Oder man verbindet mit Brennstoff gemischtes Feinerz durch Schmelzen im Schachtofen zu einer flüssigen Schlacke. (D. R. P. 286 607.)

Zur Brikettierung von Generatorenruß mit Gichtstaub oder Feinerzen mischt man ersteren, evtl. nach vorgehender Anfeuchtung mit Wasser, zuerst mit dem für den Gichtstaub zu verwendenden flüssigen Bindemittel und führt dann erst die Feinerze ein. Die festen Briketts kommen den natürlichen kohlenstoffhaltigen Erzen (Blackband) sehr nahe, da sie nur sehr wenig Brennstoff zur Reduktion benötigen. (D. R. P. 285 078.)

Mischvorrichtungen und Einrichtungen zur Vorbereitung des Brikettiergutes bzw. Einrichtungen zur Beseitigung und Wiedergewinnung des Staubes in Brikettfabriken sind z. B. in D. R. P. 257 611, 263 889, 266 400 beschrieben.

379. Bindemittelagglomeration: Salze.

Nach D. R. P. 185 141 mischt man die zu brikettierenden mulmigen Erze, Abbrände oder ähnlichen Stoffe trocken mit Kalk, Magnesit und Borax, durchmischt die Masse mit verdünnter roher Schwefelsäure im bestimmten Verhältnis, preßt und trocknet die Briketts an der Luft.

Zum Einbinden von Erzen, Kiesabbränden oder Abfallprodukten verwendet man Doppelsalze von Alkalisulfaten mit den Sulfaten der Schwermetalle (Eisen), soweit die Erze nicht von Natur aus genügend Ferrosulfat enthalten, in welchem Falle mit Alkalisulfat oder Bisulfat allein gemischt und brikettiert wird. (D. R. P. 157 136.)

Nach D. R. P. 175 657 bindet man die zu pressenden Metallabfälle od. dgl. mittels einer gipshaltigen schwachen Magnesiumsulfatlösung. Nach dem Zusatzpatent verwendet man Kalkwasser (s. folg. Kap.), preßt die mit ihm angefeuchteten Abfälle von Roh- oder Gußeisen in Formen und wartet nach dem Pressen vor dem weiteren Behandeln der Formlinge die eintretende Erwärmung ab, die nach 24 Stunden nachläßt, worauf die Preßstücke abgebunden haben und vollkommen wasserbeständig geworden sind. (D. R. P. 178 303.)

Ein anderes Verfahren zum Zusammenballen von Erz-, besonders Schwefelkiesklein ist durch die Verwendung von 1–4% Eisensulfat als Bindemittel bei einer Temperatur, bei der der Schwefel noch nicht entweicht, gekennzeichnet. (D. R. P. 181 516.)

Zur Brikettierung von geröstetem Erz setzt man 5% Calciumsulfat zu, das man aus der aus den schwefeldioxydhaltigen Röstgasen hergestellten verdünnten Schwefelsäure durch Absättigen mit Kalkstein erzeugt. (A. P. 1 098 883.)

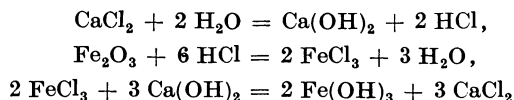
Zur Verhüttung sandiger oder mulmiger Erze erhitzt man die Briketts aus Erzstaub, Kohlenpulver, Magnesiumchlorid und Magnesit mit einer Mischung aus Sand und Abraumsalzen in einem Schmelzofen zum Zwecke der Bildung einer glasartig fließenden Schmelzmasse, die die aus den Briketts entstehende Schlacke aufnimmt. (D. R. P. 159 909.)

Zum Brikettieren von pulverigen Erzen unter gleichzeitiger Gewinnung von Chlorverbindungen trocknet man die mit 5% einer 60proz. Magnesiumchloridlösung brikettierten Stücke und erhitzt sie sodann bis zur Zersetzung des Bindemittels. Es empfiehlt sich, der Salzlösung Salzsäure, Abfallbeize oder Eisenchlorid-Chlorürlösung zuzusetzen. (D. R. P. Anm. B. 51 480, Kl. 40 a.)

Zum Agglomerieren von Mangan- oder Eisenoxyd benützt man die Natriumsalzlösung des betreffenden Metallchlorides oder -sulfates, die sich beim Glühen in Metalloxyd und Säure oder deren Komponenten zersetzt, und führt die Mischung im vorgewärmten Zustande in den zur Trocknung geheizten oder nicht geheizten mit Dampfabzug versehenen Drehzylinder ein. Im letzteren Falle muß die zugesetzte Lösung so konzentriert sein, daß sie beim Erkalten erhärtet oder krystallisiert. (D. R. P. 287 606.)

Zur Herstellung von sehr wetterfesten Eisenerzbriketts erhitzt man Formlinge aus Eisenerz, Calciumoxyd und bis 5% Magnesium-Calciumchloridlauge sofort nach der Formung auf 200°. (D. R. P. 319 849.)

Das Schuhmachersche Flugstaub-Brikettierungsverfahren beruht auf der Beobachtung, daß schon sehr geringe Mengen Magnesium- oder Calciumchlorid (0,25–2%) mit dem Flugstaub bei Abwesenheit von Alkalilösung in kurzer Zeit (15–60 Minuten) zur Bildung eines harten Briketts führen. Zur Brikettierung der Feinerze verfährt man dann in der Weise, daß man 70 Tl. des Erzes mit 30 Tl. Flugstaub, der etwa 18–20% Koks enthält, unter Zusatz der Salzlösung vermischt und die Masse, deren Bindung vermutlich auf Grund der unter höherem Druck leicht erfolgenden Reaktionen:



erfolgt, unter Vermittlung des Eisenoxydhydrates und des gebildeten $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ als Bindemittel preßt. (J. W. Richards bzw. F. A. Vogel und A. M. Tweddy, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 678, bzw. 26, 252)

Zum Brikettieren von Gichtstaub erhöht man die ungenügende Bindekraft der im abziehenden Staube fertig enthaltenen hydraulischen Bindemittel durch Zusatz anregend wirkender Salze, besonders Magnesiumchlorid und Eisensulfat, die man dem Gichtstaub in wässriger Lösung in geringen Mengen zusetzt. Auch mit Säuren, die mit den Bestandteilen des Gichtstaubes Salze bilden, erhält man die Preßmenge in wenigen Stunden zementartig abgebunden. Kochsalz, ebenso wie Soda oder Ammoniumsalze, auch Kalkhydrat wirken ungünstig auf den Abbindeprozeß, wirtschaftlich am vorteilhaftesten sind die Kaliendlaugen. (D. R. P. 272 078.) Nach einer Zusatz-Anmeldung verwendet man als Lösungsmittel für das Calcium- und Magnesiumchlorid das Gaswaschwasser der zur Verhüttung derartiger Briketts verwendeten Öfen und kann so bei genügender Anreicherung des Waschwassers die Binefähigkeit des Gichtstaubes so weit verbessern, daß die Herstellung der Briketts ohne weiteren Salzzusatz gelingt. (D. R. P. Anm. Sch. 40 484, Kl. 18 a.) Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man die chemisch anregend wirkenden Stoffe ganz oder teilweise durch physikalisch oder mechanisch wirkende Mittel, erwärmt also die zu verpressenden Massen oder die fertigen Briketts oder behandelt mit gespanntem Wasserdampf. (D. R. P. 276 250.) Nach dem Brikettierverfahren des D. R. P. 337 296 setzt man den Metallspänen oder -abfällen sonst auch zum Lötten der betreffenden Metalle dienende Stoffe evtl. in Gestalt ihrer gelösten Verbindungen zu, die die auf den Abfällen befindlichen Oxyde und Verunreinigungen zu lösen vermögen. Man preßt kalt vor und warm nach. Schließlich kann man in der Weise vorgehen, daß man Kieserit als Bindemittel verwendet, z. B. das Feinerz mit Kieseritlauge befeuchtet und die Masse durch eine Ziegelpresse führt. (D. R. P. 299 468.)

380. Kalk, Phosphate, Ton, Filterstaub.

Zur Brikettierung von Erzen oder Bromstoffen mischt man das Gut mit Kalkhydrat und behandelt die Masse feucht während der Formung oder in fertigem Zustande zuerst mit kalter und dann mit warmer Kohlensäure. Das gebildete Calciumcarbonat durchsetzt dann den Formling bis in den innersten Kern. (D. R. P. 183 108.)

Oder man fügt dem Möller einen Teil der nötigen Kalksteinmenge bei, der andere Teil wird gebrannt und nach dem Ablöschen in der Menge von 5–6% dem Brikettierungsgut zugesetzt. Die Formlinge werden im Härtekessel mit Kohlensäure behandelt, wodurch man außerordentlich bruchfeste und doch poröse Briketts erhält. (E. Holzhüter, Stahl u. Eisen 31, 1539.)

Zur Vorbereitung der Schlämme und Aufbereitungsprodukte silberhaltigen Bleiglanzes brikettiert man das Material mit 3–5% frischgelöschtem Kalk und Wasser als Bindemittel und erhitzt die Briketts, ohne daß sie zum Schmelzen kommen, auf eine Temperatur, daß Schwefeldioxyd entweicht und die Formlinge erhärten. (T. J. Greenway, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1061.)

Vor der Brikettierung von Gichtstaub und anderen eisenhaltigen Ausgangsstoffen unter Zusatz von Kalk als Bindemittel und Anwendung von gespanntem Dampf behandelt man das Grundmaterial zur Entfernung der in ihm enthaltenen treibenden Bestandteile (Kalk, Magnesia) vor dem Kalkzusatz unter Pressung mit hochgespanntem Dampf. Die Briketts sind haltbar und bilden im Gegensatz zu den mit Hochofenschlacke gebildeten Formlingen keine so hochprozentige Silikatschlacke. (D. R. P. 247 264.)

Zur Brikettierung feiner Mineralien, Gichtstaub oder mulmiger Erze, arbeitet man in mäßig feuchtem Zustande mit calcinierter, also entwässerter Phosphatkreide (mit oder ohne Zusatz von gebranntem Kalk). Das Tricalciumphosphat der Phosphatkreide wirkt nicht durch seinen Phosphorsäuregehalt, sondern durch den Mangel an Krystall- und Konstitutionswasser in der Weise, daß beim Anfeuchten der calcinierten Phosphatkreide während der Brikettierung, ähnlich wie wenn man gebrannten Gips verwendet, hydraulische Erhärtung des Briketts stattfindet. Dabei unterstützt die durch den überschüssig vorhandenen Kalk hervorgerufene, erhebliche Temperaturerhöhung den Vorgang der Hydratisation. Die Phosphorsäure kommt demnach bei dem Prozeß gar nicht in Betracht. (D. R. P. 278 105.)

Vgl. das Verfahren zum Einbinden von Feinerz oder Gichtstaub mit Phosphorsäure oder chemisch reaktionsfähigen phosphorhaltigen Salzen als Bindemittel nach D. R. P. 269 241.

Auch gepulverte Thomasschlacke eignet sich zur Brikettierung von Erzen oder Metallrückständen, deren anhaftende natürliche Feuchtigkeit die Schlackenbindung begünstigt. (D. R. P. 64 264.)

Zum Brikettieren grobkörniger Massen mischt man diese zwecke Ausfüllung der Hohlräume mit zerkleinerten verbrennenden Stoffen und erhält dann nach Zusatz von nur 15–20% Tonschlamm eine Mischung, die sich zu beständigen Formlingen pressen läßt, während ohne jenen Zusatz von Brennstoffen auch 40–50% Tonschlamm nicht genügen, um das Zusammenhalten der Masse zu erzielen. (D. R. P. 302 704.)

Auch reine Tonerde in wässriger Suspension eignet sich nach E. P. 155 522 zur Brikettierung mineralischer Rückstände. (E. P. 155 522/1920.)

Beim Brikettieren von Feinerzen, Kiesabbränden usw. setzt man als Bindemittel den bei der Trockensreinigung abfallenden sog. Gasfilterstaub in der Menge von 5–10% zu und härtet die geformten Briketts unter einem Dampfpreßdruck von 7–10 Atm. Die Erhärtungsdauer beträgt 6–10 Stunden. (D. R. P. 271 822.) Vgl. O. Kippe, Stahl u. Eisen 34, 1146.

381. Silicate, Zement, Schlacken.

Über Brikettierung von Kiesabbränden und Erzstaub mit etwa 7% Wasserglas, das man nach erfolgter Pressung durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Formlinge in die die Bindung bewirkende Kieselsäure und Soda zerlegt, die ihrerseits die Leichtschmelzbarkeit der Schlacke erhöht und den Schwefel der Beschickung aufnimmt, siehe D. R. P. 82 120.

Zum Brikettieren mulmiger Eisenerze mischt man sie mit heißer 2proz. Wasserglaslösung und härtet die Formlinge in einem Strom gleicher Teile heißer Luft mit Dampf innerhalb 1 bis 10 Stunden bei schließlich 550°, so daß keine Kondensation des Wasserdampfes stattfinden kann. (D. R. P. 163 465.) Nach dem Zusatzpatent mischt man das Eisenerzpulver mit 0,1proz. heißer Wasserglaslösung, formt und läßt die Briketts an der Luft erhärten. Eine weitere Härtung ist nur nötig, wenn die Briketts verschickt werden sollen. (D. R. P. 172 513.)

Oder man verkocht ein Gemisch von Feinerz, verkockbaren Stoffen und Kalk und behandelt den fertigen Erzkoks zwecks Bildung von die Festigkeit erhöhenden Kalksilikaten mit Wasserglaslösung. (D. R. P. 185 602.)

Zum Einbinden mulmiger Erze kann man sich gemahlener Hochofenschlacke unter Zusatz von Tonerde oder eines Gemisches von Kalk und Tonerde bedienen, die angefeuchtet einen gut bindenden Zement bilden. Man verarbeitet am besten Pyritrückstände mit 10–20% Schlacke und 5–10% Kalk oder tonerdehaltigen Stoffen. (D. R. P. 80 278.)

Nach **D. R. P. 110 042** bewirkt man die Bindung des Erzstaubes u. dgl. durch gebrannten Kalk unter Zusatz eines Silikates, das man nach **D. R. P. 103 777** aus ungelöschtem Kalk, Sand und verdünnter Salzsäure (brikettieren, im Strom überhitzten Dampfes härten) erhält. Nach dem Zusatzpatent brikettiert man das aus Erz, gebranntem Kalk und einem Silikat bestehende, mit Kochsalz- oder Calciumchloridlösung befeuchtete Gemenge und setzt die Formlinge dann erst der Einwirkung überhitzten Dampfes aus. (**D. R. P. 111 043.**)

Oder man verwendet Portlandzement oder hydraulischen Kalk evtl. unter gleichzeitiger Beigabe von schwefelsaurer Tonerde als Härtemittel zur Bindung der mulmigen Erze oder des Gichtstaubes. (**D. R. P. 117 191.**)

Über Eisenerzbrikettierung mit Zement und Kalk als Bindemittel, und zwar mit Verwendung eines kieselsäurereichen Kalkes, der bei Glühhitze sintert, in der Kälte erhärtet und durch Wasserdämpfe unzerstörbar ist, berichtet **R. Goebel** in **Stahl u. Eisen 1909, 214.**

Nach einem anderen Erzbrikettierungsverfahren setzt man dem Gichtstaub u. dgl. vor der Dampfhärtung ein Gemisch von Quarzmehl und Kalkhydrat oder Calciumoxyd zu. Schon mit 5% der Quarzkalkmischung erhält man nach dem Erhärtungsprozeß außerordentlich widerstandsfähige Briketts. (**D. R. P. 200 643.**)

Oder man formt aus den mulmigen Erzen mit wenig Portlandzement und etwa 14% Kalkstein (Zechstein) bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit unter hohem Druck Briketts, die dann wie Stückerz im Hochofen geschmolzen werden können. (**D. R. P. 174 884.**) Nach dem Zusatzpatent setzt man den Erzen außer Kalkstein und Zement noch lösliche Kieselsäure bzw. Trachyt- oder Phonolithtuffe zu und bindet so den im Zement enthaltenen überschüssigen freien Kalk als Kieselsäurecalcium, wodurch eine schnellere Erhärtung der Briketts, ein besseres Abschmelzen und ein erhöhter Schutz gegen Zerfall bewirkt wird. (**D. R. P. 221 466.**)

Auch in der Masse gebildetes Calciumsilicat eignet sich zum Brikettieren von Metallabfällen. Man vermischt das Material unter Zusatz von Ätzkalk mit der nötigen, eben hinreichenden Menge Wasserglas- und Calciumchloridlösung, so daß die Oberfläche der zu brikettierenden Masse nur angefeuchtet wird. (**D. R. P. 247 225.**)

Zum Brikettieren von Erzen, Gichtstaub oder Kiesabbränden setzt man dem Material außer Eisenportlandzement oder Zementklinkern granulierten Hochofenschlacke und Glaubersalz zu. Die Formlingen sind widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit, zerspringen in der Hitze nicht, sondern sintern und werden porös. (**D. R. P. 252 958**)

Nach **A. P. 1 356 100** wählt man als Brikettbindemittel für Erzformlinge ein Gemisch von 2 Tl. Natriumsulfat, 2 Tl. Kieselerde, 2 Tl. konzentrierte Lauge und 1 Tl. Magnesiumcarbonat. Dieses Gemisch schmilzt höher als die in den Erzen enthaltenen Metalle.

Siehe auch das Brikettierungsverfahren mit Hilfe vorher aufgeschlossener Hochofenschlacke nach **D. R. P. 167 109**, Zusatz zu **D. R. P. 138 312, Bd. I [663].**

Zur Brikettierung von eisenhaltigem Flugstaub verrührt man ihn mit Kohle, Kaolin, Quarz, Kalk, Magnesia, Flußsäure und Wasser zu einer plastischen Masse, die man in Formen preßt. Die unter dem Einflusse der Flußsäure gebildeten Verbindungen, insbesondere Fluorsilicium und Fluorcalcium, bewirken dann in der Hitze die Bildung einer basischen Schlacke, die sehr leichtflüchtig ist und einen leichten Eisenabstich gestattet. (**D. R. P. 285 464.**)

Zur Brikettierung von Erz- oder Gichtstaub setzt man dem Material etwa 1/2% eines hochbasischen Aluminosilikates zu, unter dessen Vermittlung ein Teil des Eisenoxydmaterials an der Abbindungsreaktion teilnimmt. Zweckmäßig erzeugt man ein kalkaluminosilikat-eisenoxydhaltiges Bindemittel durch Mischen von 1 Mol. Eisenhydroxyd bzw. Feinerzpulver mit 3 Mol. der Base in heißem Wasser. Statt der Aluminosilikate kann auch Ätzkalk oder zur Erniedrigung des Schmelzpunktes teilweise Erdalkalioxyd oder Titansäure verwendet werden. (**D. R. P. 300 461.**) Weitere Feinerz- oder Gichtstaub-Brikettierungsverfahren sind ferner in **D. R. P. 304 820** und **304 484** beschrieben. Gute Briketts erhält man z. B. schon bei geringem Preßdruck aus 84% des Konzentrates mit einem Bindemittel aus 12% Hämatitgichtstaub und 4% Kalkhydrat.

382. Organische Bindemittel.

Zur Brikettierung von Kiesabbränden eignen sich die feinpulverigen, eisenhaltigen Rückstände der Anilinölfabrikation oder die Lamingsche Gasreinigungsmasse als Bindemittel. (**D. R. P. 69 345.**)

Zur Erzbrikettierung eignet sich ferner auch Naphthalin- oder Harzdestillationsrückstand, bzw. es können statt des letzteren Paraffindestillationsrückstände verwendet werden, wenn sie nicht unter 138° schmelzen. (**D. R. P. 81 906.**)

Zum Brikettieren pulverförmiger Stoffe, insbesondere von Erzstaub, mischt, preßt und erhitzt man das Material mit einer aus Erdöl oder Erdölrückständen und einer wässrigen Harzseife bestehenden Emulsion, brennt die Formlinge ab und erhält so feste Gebilde, die durch die Harzseifenrückstände verkittet bleiben und in den Einzelteilchen mit einer wasserdichten Haut umhüllt sind. (**D. R. P. 132 097.**)

Zum Brikettieren von Eisenerz mischt man das Pulver zuerst mit Koks oder Holzkohlenklein, trocknet das Gemenge scharf und vermischt es dann mit heißem Pech so innig, daß jedes Teilchen sich mit einer Hartpechsicht umhüllt, worauf die Masse gepreßt wird. (**D. R. P. 147 312.**)

Zum Sintern feinkörniger, vorzugsweise schwefelhaltiger Erze setzt man dem Gut Pech zu, das zunächst bindend wirkt, dann aber bei der Erhitzung verbrennt, bis beim Umrühren aus dem Rohstoff Brocken entstehen, die beim beginnenden Schmelzen (1100° und mehr) bleibend fest werden. Man erhält mit 1% Pech gänseigroße Brocken für Herdöfen, mit 0,5% kleinere Formlinge für Hochöfen. (D. R. P. 210 846.)

Zur Brikettierung von Eisenerzen, Thomasschlacke oder anderen nicht bindenden eisenhaltigen Mulmen verwendet man Teer als Bindemittel, dem man vorher das Wasser und die anderweitig verwertbaren Leicht- und Mittelöle entzogen hat. Die zurückbleibenden schweren, jedoch dünnflüssigen Teeröle wandern beim Pressen nach außen und schmieren so die Preßform. Die erhaltenen Briketts sind wetterfest und transportbeständig und zeigen gesteigerte Reduktionsfähigkeit neben bedeutender Porosität, ohne daß die Formlinge minder fest wären. (D. R. P. 277 093.)

Zur Brikettierung von Gichtstaub oder mulmigen Erzen verwendet man eine Mischung von Celluloseablauge und Kalk als Bindemittel. (D. R. P. 133 897.)

Zur Brikettierung geschwefelter Erze verwendet man die durch Behandlung von Holzfasern mit der Lösung eines sauren Sulfites (Calcium oder Magnesium) erhaltene Sulfitablauge und erhält so nicht nur sehr harte und nicht hygroskopische Briketts, sondern führt auch noch mit der Lauge weiteren Schwefel zu. (D. R. P. 238 119.)

Zur Brikettierung von Kiesabbränden im Gemenge mit zerkleinertem Brennstoff verwendet man Wasserglas und Asbestmehl neben Torfschlamm, Kohlenpulver, Melasse oder anderen organischen Bindemitteln und braucht dann diesen Briketts bei der Verhüttung infolge ihres großen Brennmaterialgehaltes nur wenig Brennstoff beizugeben. (D. R. P. 154 584.)

Zum Binden feinkörniger Erze im elektrischen Ofen mischt man das Material mit Flußmitteln und reduzierenden Stoffen, z. B. Holzkohle in Verbindung mit Melasse oder Öl. (D. R. P. 156 152.)

Andere Brikettierungsverfahren von Erz oder Gichtstaub, Sintermittel (Brauneisenstein oder Eisen- oder Manganerz-Aufarbeitungsschlamm) (bzw. Kieselgur und Kainit) und Melasse sind in D. R. P. 189 870 und 191 020 beschrieben. Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle des Kainits als Sinterungsmittel leichter schmelzbare Staßfurter Abraumsalze, wie Carnallit oder Bergkieserit, und spart dadurch an Brennstoff, da sie weniger Kali enthalten, das mit der ebenfalls zugeschlagenen Kieselgur schwer schmelzbare Silikate bildet. (D. R. P. 197 284.)

Zum Brikettieren von Eisenerz und zur gleichzeitigen Umhüllung der Erzteilchen mit einer reinen Kohlenstoffschicht, die sie gegen Gebläsesauerstoff und Phosphordämpfe schützen soll, vereinigt man eine heiße wässrige Kartoffelstärkelösung mit dem trockenen Gemenge von 45 Tl. magnetischem Eisenoxydsand oder einem anderen Eisenerzpulver 4,5–9 Tl. Holzkohlepulver, 2,7–4,5 Tl. Kieselsand und 4,5–9 Tl. Soda. (A. P. 968 400.)

Feuerlöschmittel. Nichtgefrierende Flüssigkeiten.

383. Chemisches Feuerlöschwesen. Öl-(Benzin-)brände. Löschgas.

Vorschriften zur Herstellung von Feuerlöschmitteln finden sich in dem Buche von Gautsch. Das chemische Feuerlöschwesen.

Siehe auch Techn. Rundsch. 1907, 516, woselbst eine Anzahl von Feuerlöschmitteln zusammengestellt ist. Vgl. Wendt, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, I, 781.

Um Brände leicht flüchtiger Flüssigkeiten (Benzin-, Benzol usw.) zu löschen, kann man, wie bekannt, nicht Wasser verwenden, da dieses sich mit den brennenden Flüssigkeiten nicht mischt und bestenfalls nur kühlend wirkt oder die brennenden Flüssigkeiten aus den Räumen herauswäscht. Wirklichen Erfolg erzielt man nur durch Abdecken der brennenden Flüssigkeiten mit Erde, Sägemehl allein oder gemischt mit Natriumbicarbonat oder ferner mit nichtbrennbaren Gasen oder Flüssigkeiten, also z. B. mit verdampfendem Kohlenstofftetrachlorid, das man in die Flammen gießt. Die neueste Methode ist die Löschung der Brände mit schaubildenden Flüssigkeiten, von denen die eine Natriumcarbonat mit Leim oder Casein (zur Schaumbildung) enthält, die andere eine Alaunlösung ist. Die Flüssigkeiten werden in einem geschlossenen Gefäß gemischt, und man leitet den Schaum mittels einer Schlauchleitung unter Kohlendruck nach der Brandstelle. Die Schaumdecke schließt die brennende Flüssigkeit von der Luft ab, und die entweichende Kohlensäure wirkt erstickend auf die Flamme. (E. A. Barrier, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 97.)

Über das Löschen mit Schaum mit Hilfe der Perkeo-Löschapparate siehe Sozialtechnik 1909, 52.

Brennendes Erdöl läßt sich durch Eingießen von 2–5% Chloroform sofort löschen. (Dingl. Journ. 214, 421.)

Brennendes Petroleum, Celluloid usw. lassen sich nach E. P. 179 196 durch Tetrachlorkohlenstoff und festes Ammonsulfat löschen, die man kurz vor dem Gebrauche mischt.

Brennendes Benzin oder andere leicht brennbare Flüssigkeiten lassen sich in der Weise löschen, daß man am Boden des Behälters trockene, kohlensäure Salze aufhäuft, die im Gemenge mit trockenen Säuren nach dem Einführen von Wasser kohlensäurehaltigen Schaum entwickeln, der an die Oberfläche der Flüssigkeiten tritt. (D. R. P. 266 097.)

Nach **F. P. 454 285** wird die Wirkung des als Feuerlöschmittel verwendeten Bicarbonates wesentlich gesteigert (namentlich beim Löschen von Öl- oder Benzinbränden), wenn man ihm 25% Kieselgur, Asbest, gesiebten Torf oder andere voluminöse Stoffe zusetzt.

Zur Löschung von Gasolinbränden (Siedepunkt 66°) verwendet man nach **A. P. 1 078 030** ein höher als Tetrachlorkohlenstoff siedendes Gemenge von Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder -äthan und Hexachlorbenzol. Die Dämpfe des Gemisches sind in jedem Verhältnis mit jenen des Gasolins mischbar.

Das Feuerlöschmittel des **A. P. 1 430 745** setzt sich aus Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 1 : 10 zusammen.

Da die Dämpfe des Tetrachlorkohlenstoffes gesundheitsschädlich sind, setzt man Feuerlöschmitteln Methylbromid zu. (**A. Henning, Chem.-Ztg. Rep. 1923, 58.**)

Nach **Österr. Chem.-Ztg. 1912, 283** soll das Brom ein ausgezeichnetes Feuerlöschmittel für Öl- oder Benzinbrände im Freien sein, und zwar sollen 200 ccm molekulares Brom genügen, um 50 l brennendes Benzin auch bei Wind zu löschen.

Als Feuerlöschmittel, nicht brennbares Lösungsmittel und Kältelösung eignet sich nach **E. P. 158 494/1920** ein Gemisch von Äthylchlorid und Methylbromid unter evtl. Zusatz von Methylchlorid, färbenden oder riechenden Beimischungen.

Über das Löschen brennender Fette und Harze mittels auf den Flammenherd geworfener Drahtnetze siehe **Dingl. Journ. 192, 844**.

Über die erfolgreiche Löschung von Ölfeuerbränden durch Bedecken der brennenden Erdöl-schicht mit Kohlensäure siehe **Zentr.-Bl. 1919, IV, 845**. Die Kohlensäure wirkt sogar in Mischung mit 80% Luft noch feuerlöschend und verhindert Selbstentzündungen, so daß es sich empfiehlt, Schiffsladungsräume mit diesem Gasgemisch zu füllen.

Bei einem chemischen Feuerlöschverfahren, das besonders in geschlossenen Räumen oder auf Schiffen als Gegenmittel gegen Selbstentzündung der Kohlen verwendet wird, entzündet man in einem Generator befindlichen, mit einer leicht brennbaren Flüssigkeit (Spiritus oder Erdöl) übergossenen Schwefel und saugt das Schwefeldioxydgas durch Röhrenleitungen in die Räume. (**Benetsch, Zeitschr. f. Dampfkesselbetr. 1905, 448.**)

Nach **Quequet, Chem. Ind. 1878, 418** ist das beste Mittel zur Bekämpfung von Schornsteinbränden das Verbrennen von etwa 100 g Schwefelkohlenstoff auf der Sohle des Schornsteins; hingegen soll sich nach **Heeren, D. Ind.-Ztg. 1879, 108** zu demselben Zweck besser die direkte Verwendung von flüssiger schwefliger Säure eignen.

Über die Bekämpfung von Bränden auf Schiffen und die Desinfektion der Schiffsräume mit Schwefeldioxydgas siehe ferner **G. Harker, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1113**.

Nach **A. P. 1 036 461** leitet man zur Herstellung einer feuerlöschenden Verbindung Ammoniakgas und dann wasserfreies Kohlensäuregas unter Druck in Tetrachlorkohlenstoff ein, bis die Lösung mit den Gasen gesättigt ist.

Eine feuerlöschende Masse, die beim Aufbringen auf brennende Gegenstände feuerlöschende Gase und einen flammenlöschenden Überzug liefert, besteht nach **A. P. 1 010 869** aus einem Gemenge von mit Kohlensäure gesättigtem Kohlenstofftetrachlorid, Ammoniakgas, Bernsteinöl und Nitrobenzol. Die Herstellung dieser Massen ist in **A. P. 1 010 870** beschrieben.

Nach **D. R. P. 291 830** leitet man ein aus gespanntem Dampf, zerstäubtem Wasser und Löschgas (CO₂, SO₂) erhaltenes Gemisch von Wasserdampf und Löschgas auf den Feuerherd und erzeugt so das Feuer erstickende Nebelwolken. Nach dem Zusatzpatent braucht man keine Löschgase zu verwenden, da z. B. 20 kg Dampf von 16 Atm. Druck, gemischt mit 850 kg Wasser, Nebelwolken von abgekühltem Wasserdampf erzeugen, die in der Minute über 1000 cbm Raum auszufüllen vermögen, so daß man in 3—5 Minuten auf diesem Wege das stärkste Feuer mit derart abgekühltem Wasserdampf löschen kann. Zur Vertärkung der Löschwirkung können für Brände in großen Räumen Exhaustoren oder Pumpen benützt werden, die ein rasches Einleiten des abgekühlten Wasserdampfes in die gefährdeten Räume bewirken. (**D. R. P. 291 788.**)

Über die Konstruktion eines Feuerlöschapparates, der mit einer Lösung von 500 g einer Mischung von 2 Tl. Calciumcyanamid und 1 Tl. Aluminiumnitrid gefüllt ist, siehe **A. P. 1 062 894**. Zum Gebrauch leitet man eine Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff (8 : 2 Gewichtsteilen) in die Flüssigkeit, wodurch Ammoniak und Stickstoff entstehen, die in den Brandherd eingeleitet werden.

384. Chemische Feuerlöschmittel. — Feuermeldeautomat.

Über eine Feuerlöschpatrone, die aus einem Schießpulvergemenge von 60 Tl. Salpeter, 36 Tl. Schwefel und 4 Tl. Kohle besteht und die durch Entzündung in dem brennenden Raume das Feuer ersticken soll, siehe **G. Zeisler, D. Ind.-Ztg. 1865, 18**.

Das Verlöschen brennenden Schwefels und überhaupt die Löschung brennender Gegenstände durch Entzünden von Schießpulver demonstrierte schon **R. Böttger**. Vgl. **Polyt. Notizbl. 1868, 239**.

Die Feuerlöschdose von Bucher enthielt 58,53% Salpeter, 36,33% Schwefel, 3,14% Kohle, 0,75% Sand und 1,25% Eisenoxyd als färbenden Zusatz, also ein Schwarzpulvergemenge mit

sehr hohem Schwefelgehalt; das gebildete Schwefeldioxyd sollte die Flammen ersticken. (*Dingl. Journ.* 150, 158; vgl. 152, 80.) Vgl. die abweichenden Zahlenangaben in *D. Ind.-Ztg.* 1867, Nr. 42.

In E. P. 1277/1878 wird ein mit Wasserglas brikettiertes Gemisch von Chlorat, Harz, Kalisalpeter und Braunstein als Feuerlöschmittel empfohlen.

Alle diese Feuerlöschpulver, die durch Verbrennung innerhalb der brennenden Räume große Mengen feuererstickender Gase entwickeln sollen, haben sich natürlich aus naheliegenden Gründen nicht einführen können, obwohl den Verfahren ein richtiger Gedanke zugrunde liegt. Es sei hier besonders auf die genaue Prüfung des Bucherschen Feuerlöschmittels verwiesen, die Heeren im Auftrage des hannoverschen Ministeriums ausführte. Über das jede weitere Verwendung dieser Feuerlöschpulver einschränkende Ergebnis dieser Untersuchungen siehe *Dingl. Journ.* 152, 80.

Zur Herstellung eines Feuerlöschmittels vermischt man 600 Tl. 1,4-Diazonaphthalinsulfosäure nach dem Trocknen und Zerkleinern des gewaschenen Gutes an der Luft bei 45° bis zu einem Wassergehalt von 3%, mit 400 Tl. Kieselgur von ebenfalls 3% Wassergehalt oder erzeugt gefahrloser dasselbe Präparat durch Diazotierung des Gemenges von Kieselgur und Naphthionsäurelösung und erhält so in beiden Fällen homogene Mischungen, die beim Abbrennen, das langsam und feuerlos erfolgt, etwa 20% flammenerstickende Gase oder Dämpfe liefern. Dieses Präparat, ebenso wie das wegen seiner Verbrennung unter Entwicklung von Phenol- und Schwefeldioxyddämpfen zur Raumdesinfektion geeignete Produkt aus 1,4-Diazobenzolsulfosäure, sind lagerbeständig und völlig reibsig. Statt Kieselgur kann man ohne Veränderung der Eigenschaften der Präparate auch Bariumsulfat verwenden und nach einer weiteren Ausführungsform auch unbrennbare Flüssigkeiten. Man verreibt z. B. 750 Tl. der 3% Wasser enthaltenden 1,4-Diazonaphthalinsulfosäure mit 250 Tl. Tetrachlorkohlenstoff und erhält so eine Masse, die unter Entwicklung sehr starken weißen Rauches ruhig abbrennt. (*D. R. P.* 268 271.)

Über Magnesiumchloridlauge als Feuerlöschmittel siehe die Mitteilung in *D. Gewerbeztg.* 1869, Nr. 18.

Starke Kochsalzlösung soll in ihrer feuerlöschenden Wirkung jener der vierfachen Wassermenge entsprechen. (*Reinsch, D. Ind.-Ztg.* 1869, Nr. 81.)

Über die Verwendung von Sole (Kaliendlaug) als Feuerlöschmittel siehe *Calloud, Polyt. Zentr.-Bl.* 1850, 1018.

Auch Sulfitablaug als solche oder in eingedicktem Zustande im Gemenge mit anderen Pulvern eignet sich als Feuerlöschmittel. (*D. R. P.* 810 890.)

Nach *D. R. P.* 12 800 besteht die Füllung eines Feuerlöschapparates aus 4 Tl. des Doppelsalzes von 343 Tl. schwefelsaurem Aluminium und 142 Tl. schwefelsaurem Natrium mit 432 Tl. Wasser. Durch eine Scheidewand von Pergamentpapier von diesem Brei getrennt, befindet sich die konzentrierte wässrige Lösung von 1 Tl. schwefligsaurem Natrium.

Eine Extincteurfüllung besteht nach einem Vorschlage von *M. Burstyn, Mitt. a. d. Geb. d. Seew.* 1890, 426 aus molekularen Mengen von saurem Natriumsulfat und Ammoniumcarbonat.

Über ein zugleich als Feuerlöschmittel verwendbares Imprägnierungsmittel, das aus einem Gemenge von Natriumphosphat und -wolframat besteht, siehe *Norw. Pat.* 17 803/06. — Vgl. *Bd. II* [18], [171], [329] u. *Bd. III* [209].

Ein Feuerlöschpulver besteht nach *Schwed. P.* 24 259/07 aus Glaubersalz, Kalk oder Talkum und Soda.

Ein Feuerlöschpulver bestand ferner aus der Mischung von je 5 Tl. Kaliumoxalat und Borax, 35 Tl. Magnesium-, 20 Tl. Ammonium- und 25 Tl. Natriumchlorid und 10 Tl. Ammonalaun. (*D. R. P.* 25 106.)

Nach *E. P.* 21 168/1909 wird ein Feuerlöschmittel hergestellt aus 10 Tl. Kaliumsulfat, 50 Tl. Soda, 25 Tl. Calciumphosphat, 10 Tl. Kieselsäure und 5 Tl. eisenhaltiger Erde.

Ein Feuerlöschmittel besteht nach *A. P.* 1 875 779 aus Natriumbicarbonat, einem Phosphorprotein und Wasser.

Als Feuerlöschmittel verwendet man das Trihydrat des Zinntetrachlorides, das zum Unterschiede von den sonst verwendeten Chloriden des Calciums oder Zinns schon bei 120° zerfällt und Zinnsäure liefert, die das brennende Material als Oxyd inkrustiert und abschließt. Calciumchlorid schmilzt erst bei 200° und destilliert über 500°, Zinkchlorid erst über 730°; überdies bilden beide Salze hygroskopische ätzende Schichten. (*D. R. P.* 287 592.)

Der automatische Feuermelder von *F. A. J. Fitzgerald* enthält als wirksamen Bestandteil ein in den Stromkreis eines elektrischen Läutewerkes eingeschaltetes Thermoskop, wobei jenes dann betätigt wird, wenn bei höherer Temperatur der Widerstand des Thermoskops sich verringert. Die wirkende Substanz des Thermoskops ist Silbersulfid, das die Eigenschaft hat, bei gewöhnlicher Temperatur einen sehr hohen Widerstand zu besitzen, der sich schon bei gering ansteigender Temperatur stark erniedrigt. Das Silbersulfid hat überdies eine kleine Wärmekapazität, so daß bei geringerem Widerstand der durchgehende Strom das Thermoskop zu erhitzen strebt, wodurch sich die Empfindlichkeit des Apparates erhöht. (*Referat in Zeltschr. f. angew. Chem.* 27, 177.)

385. Nicht gefrierende Löschgerät-, Zentralheizungs- u. a. Flüssigkeiten.

Um das Erstarren der meistens aus wässrigen Lösungen von Natriumbicarbonat einerseits und Schwefelsäure andererseits bestehenden Feuerlöschfüllungen zu verhindern, setzt man den Massen nach *Techn. Rundsch.* 1910, 569 Glycerin zu. Die Menge des Zusatzes wird durch

Versuche bestimmt in der Weise, daß man die Lösungen in einem Reagensglas in eine Kältemischung, z. B. aus feinstgestoßenem Eis und Kochsalz oder Chlorcalcium, taucht und ihr Verhalten nach Zusatz verschiedener Glycerinmengen prüft. Es empfiehlt sich übrigens, einen Teil des Natriumbicarbonats durch Kaliumbicarbonat zu ersetzen, da dessen Löslichkeit in Wasser größer ist, wodurch das Auskrystallisieren von vornherein erschwert wird.

Zur Verhütung des Einfrierens von Gasleitungen mischt man das Gas hinter dem Behälter mit Spiritusdampf, der, wenn Wasser und Benzol sich abzuschcheiden beginnen, ebenfalls zur Abscheidung gelangt, so daß die ausgeschiedenen Kondensate auch bei den tiefsten Wintertemperaturen nicht erstarren. (*Journ. f. Gasbel.* 43, 165.)

Zur Verhinderung des Einfrierens von Automobilkühlern läßt sich nur säurefreier Holzgeist oder denaturierter Sprit verwenden, da Glycerin zu teuer ist, Kerosin und ähnliche Öle zu hoch sieden, entflammbar sind und Kautschukteile schädigen.

Calciumchloridlösungen sind für Automobile, bei denen Aluminium und Kupfer mit Eisen oder Stahl im elektrischen Kontakt sind, als kältebeständige Flüssigkeiten unverwendbar. (*P. Rudnick, Zentr.-Bl.* 1920, II, 759.) Vgl. ebd. 1919, II, 200.

Unter den zur Herabsetzung des Gefrierpunktes von Wasser in Löschgeräten verwendeten Salzen eignen sich vor allem die Chloride des Calciums, Magnesiums und Ammoniums, die in der Menge von 240 bzw. 380 bzw. 230 g 10 l Wasser zugesetzt, dessen Gefrierpunkt auf -30 , -40 bzw. $-25,8$ herabsetzen. In ähnlicher Weise wirksam ist auch Kochsalz, das, in der Menge von 290 g 10 l Wasser zugesetzt, dessen Gefrierpunkt auf -21° herabmindert. (*E. Neumann, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes.* 14, 74.)

Als nichtgefrierende Lösungen für Feuerlöschapparate oder Zentralheizungen eignen sich nach einem Referat in *Seifens.-Ztg.* 1918, 400 außer Glycerin und Alkohol entweder eine Lösung von 28% Calciumchlorid in Wasser („Tektrion“) oder eine Lösung, die in 100 Tl. Wasser, 20 Tl. Ammoniumchlorid, 1 Tl. Magnesiumchlorid und 10 Tl. Calciumchlorid enthält. Es ist nicht vorteilhaft, diesen Lösungen, die für Heizungsanlagen, die dem Gefrieren weniger ausgesetzt sind, auch nur 20- oder 15grädig verwendet werden können, Glycerin zuzusetzen.

Über das Auftauen eingefrorener Gasleitungen durch Abschmelzen der im Rohrinnein angesetzten Eiskristalle mittels Methylalkohol siehe *Wasser u. Gas* 4, 234.

Futtermittel.

Allgemeines. Grundfutter.

386. Aufbau des Tierkörpers.

Die den Tierkörper aufbauenden zusammengesetzten Stoffe sind teils organischer, teils anorganischer Natur; sie enthalten in der Hauptsache Kohlen-, Sauer-, Wasser-, Stickstoff; ferner Schwefel, Phosphor, Silicium, Fluor, Chlor, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen.

Die organischen Bestandteile des Tierkörpers sind: 1. stickstofffreie Substanzen, wie Fette, Öle, die aus esterartigen Verbindungen des Glycerins mit Stearin-, Palmitin- und Ölsäure bestehen; 2. stickstofffreie Extraktstoffe, vor allem Kohlenhydrate (Stärke, Zucker, Dextrine, Inulin, Glykogen, Pflanzengummi, Pektinstoffe); 3. einige teils gebundene, teils freie Säuren, wie Oxal-, Wein-, Äpfel-, Citronen-, Milchsäure und geringe Mengen durch Fettverseifung entstandene Fettsäuren; 4. Cholesterine und Phytosterine, die alkoholartige Verbindungen mit tierischen und pflanzlichen Fetten darstellen; 5. die Rohfaser, ein aus Cellulose, Pentosanen und inkrustierendem Lignin (Holzstoff) oder Kutin (Korkstoff) bestehender Körper; 6. stickstoffhaltige Bausteine, wie die verschiedenen Eiweißkörper (Albumine, Globuline, Fibrine, die phosphorhaltigen Nukleoalbumine, Proteide, Albuminoide, Peptone u. a.) und die ungemein verbreiteten, den Eiweißstoffen zuzurechnenden Fermente oder Enzyme; 7. die verschiedenartigen stickstoffhaltigen Nicht-eiweißstoffe, die als Eiweißbauprodukte anzusprechen sind, wie Amide oder Amidverbindungen (Asparagin, Xanthin, Glutamin, Leucin, Lecithin, Tyrosin, Kreatin, Guanin, Karnin); ferner Glukoside (wie das Amygdalin, Solanin, Sinigrin, Sinalbin), organische Basen, wie Betain und Cholin, die giftigen Alkaloide Coniin, Veratrin, Colchicin.

Die Eiweißkörper werden auch nach ihrem Vorkommen in den einzelnen Körperteilen benannt: Muskelalbumin, Myosin in der Fleischflüssigkeit, die Bluteiweißstoffe Fibrinogen, Serumglobulin und Hämoglobin, die Eiweißstoffe des Gehirns, der Milch (Laktalbumine, Casein), Eialbumin (Vitellin), das Kollagen der Knochen und des Bindegewebes, das Keratin der Nägel, Hufe und Hörner.

Die Enzyme sind nach ihrer Wirkungsweise klassifizierbar in: zuckerbildende (amolytische), wie das Ptyalin des Speichels, das Invertin der Hefe und die in allen stärkehaltigen Pflanzenorganen vorkommende Diastase; in eiweißzerlegende (proteolytische) wie das Bauchspeichelferment Trypsin, das Eripsin des Darmsafts und das Pepsin des Magensaftes; in fettspaltende Lipasen, koagulierende Labfermente und sauerstoffübertragende Oxydasen und glukosidspaltende Enzyme, wie Emulsin, Amygdalin.

Die Hauptmenge der im Tierkörper vorhandenen Mineralstoffe sind in den Knochen und Zähnen als phosphorsaurer und kohlen-saurer Kalk, auch als phosphorsäure Magnesia enthalten. Gelöst haben in erster Linie im Tierkörper Bedeutung: Chlornatrium, Kaliumchlorid, -carbonat und -phosphat; alle anderen vorgenannten anorganische Salze müssen im bestimmten Minimum vom Tier aufgenommen werden.

Der Wassergehalt des Tierkörpers beträgt in der Jugend 82–86%, mit steigendem Alter sinkt er auf 40–50%; magere Tiere sind wasserreicher als fette. Das Wasser ist zu 79% im Blut, zu 75% in den Muskeln, zu 30% im Fettgewebe, zu 22% in der Knochensubstanz vorhanden.

387. Zerlegung der Nährstoffe im Tierkörper.

Dynamische, kraftliefernde Energie entsteht im Tierkörper aus den Proteinstoffen, den Kohlenhydraten, Fetten und Pentosanen. Die Zerlegung des vom Tier aufgenommenen Futters in lösliche, leicht verdauliche Verbindungen geschieht unter steter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. Im Innern des Tierkörpers findet also eine Oxydation der aufgenommenen Nahrung auf

nassem Wege statt. Kohlenhydrate, Fette usw. werden dabei teilweise zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, diese vom Blut gelöst, den Lungen zugeführt und in der Atemluft ausgestoßen. In kleinen Mengen geht Kohlensäure durch den Darm und die Haut ab. Eiweiß und Amide liefern ebenfalls Wasser und Kohlensäure, ihr Stickstoff wird, soweit er nicht in Form von Amidon oder Amidsäuren im Darm resorbiert wird, hauptsächlich zu Harnstoff und Hippursäure verbrannt, die beide mit Wasser und löslichen Salzen als Harn aus dem Körper austreten. Außer im Kot und Harn wird das im Futter und Tränkwasser aufgenommene Wasser gasförmig durch Lunge und Haut (Schweiß) abgegeben.

Die tierische Verdauung bezweckt, kurz gesagt, die Auflösung einer möglichst großen Menge der im Futter enthaltenen Nährstoffe, da diese nur in flüssigem Zustand vom Organismus aufgenommen werden können. Intensive Kautarbeit zerkleinert das Futter gründlich, so daß es vom Speichel gut benetzt werden kann. Wiederkäuer mit vierfachem Magen schaffen das bespichelte Futter zunächst in den Pansen und die Haube, von dort wird der gut gemischte Futterbrei zurück ins Maul befördert, gründlich wiedergekaut und im Psalter (Buch-Blättermagen) durch energische Muskelbewegungen neuerdings feiner gemahlen. Erst der Labmagen besorgt die eigentliche Auflösung und Verdauung des Futters. Im Labmagen bewirkt der Magensaft mit seinen Enzymen die Spaltung des Eiweißes in Albumosen und Peptone; Fette werden in Säure und Glycerin gespalten. Im Dünndarm emulgiert das Gallensekret das vorhandene Fett zu feinsten Tröpfchen, der Pankreassaft (Bauchspeichel) baut mit Hilfe seines Ferments Trypsin, die Protein-substanzen, zu Amidon und Amidsäuren ab und löst Stärke zu Dextrin, Maltose und Traubenzucker. Eiweißsubstanzen, Amide, Kohlenhydrate und auch die Rohfaser werden im Darmtract durch die Tätigkeit zahlreicher mit Futter und Tränkwasser aufgenommener Bakterien weiterhin umgewandelt.

Die Aufnahme der gelösten und verflüssigten Nährstoffe in die Körpersäfte erfolgt durch die Darmschleimhaut. Aus dem Futterbrei treten, vermittelt durch die kegelförmigen Zotten der Darmschleimhaut, gelöstes Eiweiß und Kohlenhydrate in die Blutgefäße, in die Chylusgefäße außerdem noch gelöstes oder emulgiertes Fett. Letzteres liefert mit Hilfe des Blutes entweder Betriebsstoff zur Erzeugung von Energie oder wird direkt als umgewandeltes, arteigenes Körperfett abgelagert. Von den Kohlenhydraten dienen die Pentosen ebenfalls zur Lebenskrafterzeugung, indem sie zu Kohlensäure und Wasser verbrennen; die übrigen Kohlenhydrate werden, allerdings unter großen Energieverlusten, die Hauptquelle des Fettsansatzes im Tierkörper, zum Teil werden sie in Monosaccharide oder in der Leber in Glykogen verwandelt. Die Abbauprodukte der mit dem Futter zugeführten artfremden Eiweißstoffe, Albuminosen und Peptone, werden durch Enzymwirkung im Magen und Darm zu arteigenem Eiweiß (Fleisch) wieder aufgebaut; eine gewisse Umsetzung von Nahrungseiweiß in Körperfett erfolgt zwar mit Bestimmtheit, jedoch stammt die Hauptmenge des Körperfetts, wie gesagt, aus den Kohlenhydraten. Unverdaute Futterreste und Stoffwechselprodukte, wie Schleimstoffe, Galle, gehen im Kot ab.

388. Futtermiteileinteilung und -verwertung.

Dietrich, Th. und J. König, Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futtermittel. Berlin 1891. — Krische, P., Düngemittel, Futtermittel, Saatwaren und Bodenproben. Berlin. — Swoboda, H., Die Erzeugung und Verwendung der Kraffuttermittel. Wien und Leipzig 1915.

Nährstoffe sind alle zur Erhaltung des tierischen Lebens dienenden Futterbestandteile, also jene Stoffe, die Wärme und Kraft liefern und zur Erhaltung oder Neubildung von Körpersubstanz dienen. Futtermittel und Futterstoffe enthalten verschiedene Mengen verschiedenartiger, leichter oder schwerer verwertbarer Nährstoffe. Futterstoffe mit hohem Gehalt an unverdaulicher Rohfaser bezeichnet man als Rauhfuttermittel (Stroh, Heu, Spreu), wasserreiche Futtermittel als Saffuttermittel (Grünfutter). Unter Grundfutter versteht man jene Futterstoffe, die ohne weiten Transport in jedem landwirtschaftlichen Betrieb in größerer Menge vorhanden sind wie Rauh-, Saft-, Sauerfutter, Futterrüben, Schlempe. Kraffutter werden meist industriell aus nährstoffhaltigen Abfällen mancher Industrien als konzentrierte Futtermittel von hohem Nährstoffgehalt hergestellt.

Die Entwicklung der Fütterungslehre hat nach F. Honcamp 4 Entwicklungsstufen durchgemacht. Ursprünglich wog man den Tieren das Futter zu und bestimmte ihr Gewicht, aus dessen Vergleich sich Relationen, die sog. Heuwerte ergaben. In der Folge berücksichtigte man außerdem die chemische Zusammensetzung des Futters und erhielt so Tabellen für die Futterrationen, die auf dem Gehalt an Rohnährstoffen begründet waren. Weiter untersuchte man auch die Fäkalien der Tiere chemisch und erhielt so den Gehalt der Futtermittel an verdaulichen Nährstoffen. Schließlich zog Kellner auch die gasförmigen und flüssigen Ausscheidungsprodukte, sowie die energetischen Verhältnisse überhaupt in Betracht und erhielt so Zahlen die den Stärkewert und das verdauliche Eiweiß der Futtermittel, also den wirklichen Produktionswert angaben.

Vergleicht man das Fettbildungsvermögen einzelner Futtermittel mit dem von reinem Stärkemehl, so erhält man als Ausdruck für den gesamten Nutzwert eines Futtermittels den Stärkewert. Dieser sog. Kellnersche Stärkewert (siehe W. Schneidewind, Landw. Vers.-Stat. 79/80, 207) gibt also an, wieviel Kilogramm Stärkemehl dem Tierkörper ebensoviel, in Kalorien ausdrückbare Energie (als Fettsatz) einverleiben als 100 kg des zu vergleichenden Futtermittels.

Die bei 105° Trockentemperatur entweichenden flüchtigen Stoffe sind neben wenig Ammoniak, ätherischen Ölen usw. in der Hauptsache „Wasser“, der nichtflüchtige Rückstand wird als „Trockensubstanz“ bezeichnet.

Die Kellnerschen Stärkewerte zeigen ihre Brauchbarkeit besonders in allen jenen Versuchen, bei denen vollwertige neben minderwertigen Futtermitteln verglichen werden. Man konnte so feststellen, daß gewisse Futtermittel, z. B. Mais, Hafer oder Maizena, zwar die Milchmenge erhöhen, ihren prozentischen Fettgehalt jedoch vermindern, während Palmkern- und Kokoskuchen, Maisschlempen, ferner auch, wenn auch weniger bedeutend Leinkuchen, Baumwollsaatmehl und Leguminosen bei gleichbleibender Milchmenge nur den Fettgehalt erhöhen und schließlich Leindotter- und Mohnkuchen sowie Reisfuttermehl schlechte Milchkühen sind, da sie bei gleichbleibender Milchmenge den Fettgehalt vermindern. (J. Hansen, Landw. Jahrbücher 1911, Ergänzungsbd. I.)

Der aus einem fetthaltigen, geeignet zerkleinerten Futterstoff durch Extraktion und Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird mit Rohfett bezeichnet. Unter Rohfaser versteht man die Bestandteile eines Futters, die nach je 30 minütlichem Kochen mit 1,25 proz. H₂SO₄ und 1,25 proz. KOH und nachfolgendem Auszug mit Wasser, Alkohol oder Äther übrigbleiben. Die Rohproteinmenge wird durch Bestimmung des N-Gehalts des Futtermittels und Multiplizieren mit 6,25 (= Stickstoffgehalt der Eiweißkörper durchschnittlich 16%) erhalten. Beim Verbrennen der organischen Bestandteile des Futtermittels an der Luft bleiben die anorganischen Mineralstoffe als Asche zurück. Die sog. N-freien Extraktstoffe werden rechnerisch als Differenz der Prozentsumme jener analytisch bestimmten Mengen von Wasser, Rohprotein, Rohfett, Rohfaser und Asche in Prozenten bestimmt.

389. Futtermittelzubereitung.

Die mundgerechte Zubereitung der Futtermittel verfolgt den Zweck durch Zerkleinern, Auslaugen, Befeuchten, Kochen, Rösten, Backen, Dämpfen, Säuerung, Fermentierung und Maischen eine Steigerung der Verdaulichkeit und Schmackhaftigkeit des Futters herbeizuführen.

Durch Häckseln, Schrotten, Mahlen, Quetschen, Brechen werden die Futterstoffe leichter kaubar und mischbar. Der Speichel benetzt das zerkleinerte Futter besser, wodurch die Verdauungsarbeit des Tiermagens erleichtert wird und die Nährstoffe bessere Ausnützung erfahren. Anfeuchten und Einweichen erhöhen die Gedeihlichkeit trockenen, harten Futters und bringen Körnerfrüchte zum Quellen. Scharfe oder bittere Stoffe enthaltende Futtermittel werden, allerdings unter Verminderung des übrigen Nährstoffgehalts, ausgelaut „entbittert“ [391], [609].

Auskochen, Brühen und Dämpfen des Futters mit Wasser bezwecken die Entfernung sandiger Verunreinigungen, die Unschädlichmachung schon gebildeter Schimmelpilze und anderer Giftstoffe und Aufweichung harter, schwer kaubarer Futter. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, daß die genannten Verfahren die Verdaulichkeit, speziell der Eiweißstoffe, vermindert, außerdem findet stets ein ziemlich hoher Nährstoffverlust durch Auslaugen statt.

Der Zubereitung von Futtermitteln dienen zahlreiche zum Teil patentierte Vorrichtungen. So ist z. B. eine Mischtrommel zum Kochen von Schweinetrank in D. R. P. 259 611, ein mit einer Quetsche verbundener Futterdämpfer in D. R. P. 286 688 beschrieben.

Tiefer eingreifende Wirkung in die chemische Zusammensetzung eines Futtermittels hat das Aufschließen durch Kochen mit Säuren und Laugen. Mehrstündiges Kochen von Stroh mit etwa 2% Natronlauge unter 5–7 Atm. Druck erhöht die Verdaulichkeit seiner organischen Substanz von 42% auf 60%. Bei der Strohaufschließung, die neuerdings durch mehrtätiges Stehenlassen des Strohs mit 2% Natronlauge in Betonbassins geschieht, wird die Rohfaser in ihre Bestandteile Lignin, Pentosane und Zellstoff zerlegt, wodurch sie verdaulicher wird.

Die beim Dämpfen eintretenden chemischen Veränderungen in der Zusammensetzung cellulosereichen Futter z. B. von Dämpfstroh (Rohstroh) sind folgende: Rohprotein 4,5% (2,6), Rohfett 2,2% (1,9), N-freie Extraktstoffe 33,6% (37,7), Pentosane 17,6% (21,3), Rohfaser 48% (52), Asche 10% (5,6). Der Aschegehalt wird durch gebildete Natronsalze im Dämpfstroh erhöht, die Pentosane werden in Essig-, Butter-, Milch-, Oxalsäure umgewandelt, die die Ätzlauge zum Teil oder ganz neutralisieren; Lignin wird teilweise in Huminsubstanzen zerlegt; Zellstoff spaltet Glukose ab, die durch NaOH in Milchsäure übergeführt wird. Schließlich erhält man ein gut aufgeschlossenes braunes Endprodukt von aromatischem Geruch säuerlichem Geschmack und bedeutend erhöhter, wertsteigernder Verdaulichkeit. Rösten verfolgt meist die Absicht, dumpfes schimmeliges Futter wieder brauchbar zu machen, so daß sein abstoßender Geruch und Geschmack durch das angenehme Aroma der gebildeten Röstprodukte verdeckt wird. Ansäuern und Vergären von Futter bedeuten nur Nährverluste, ohne daß nachweisbare Vorteile bei der Verfütterung zu verzeichnen sind. Durch Peptonisieren mit eigens bereitetem Pankreassaft erreicht man im allgemeinen leichtere Verdaulichkeit eines Futters, wenn auch nicht nachgewiesene erhöhte Aufnahmefähigkeit der Futternährstoffe.

Nach C. Brahm und Mitarbeiter läßt sich der Nährwert der an Rohfaser reichen Schweinefuttermittel durch geeignete Gärung mit Darmbakterien erheblich steigern. (Biochem. Zeitschr. 1917, 889.)

Das süße Einmaischn mit Dauersalz oder künstlichen Malzpräparaten verzuckert die in der Kartoffel enthaltene Stärke und erhöht die Schmackhaftigkeit des Futters, die Futteraufnahme und Nährstoffverwertung.

Wie alle organischen Stoffe sind auch die Futtermittel bei unsachgemäßer Behandlung dem Verderben ausgesetzt, namentlich dann, wenn man die Wirkung der in den Produkten vorhandenen natürlichen Abwehrmittel nicht durch luftiges Lagern und Befreiung von leicht zersetzlichen Stoffen unterstützt. Siehe Kinzel, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 49, 181 und den Abschnitt „Nahrungsmittelkonservierung“.

Die Konservierung frischer Futterpflanzen bespricht v. Bockelmann in Zeitschr. f. Zuckerind. 1922, 216.

In D. Zuckerind. 1922, 467 bezeichnet v. Bockelmann die Methode der Konservierung frischer gehäckselter Futterpflanzen mittels elektrischer Ströme, die, ohne die Vitamine [420] zu schädigen, die Pflanzenzellen bei 45–50° zum Absterben bringen, als die beste Frischerhaltungsmethode der Futterpflanzen. Dieses nach Schweizer erzeugte Elektrofutter ist dem Grünfutter völlig gleichwertig.

Über Futterkonservierung mittels Elektrizität, die alle in dem eingemieteten Futter vorhandenen Keime tötet, siehe Vitze, Wärme 1922, 97.

390. Grünfutter: Gras, Klee, Luzerne, Kohl- und Rübenblätter, Kartoffelkraut.

Man unterscheidet die Futtermittel in natürliche und Kraftfuttermittel. Erstere bilden das Grundfutter jeder Landwirtschaft, und zwar Grünfutter, Sauerfutter, die Heuarten, Stroh, Spreu, Knollen, Wurzeln, Körner und Samen.

Grünfutter ist das blattgrüne, aus Blättern, Stengeln und Blüten bestehende Futter, das meist direkt verfüttert wird. Seine Beschaffenheit ist durch Alter und Art der Pflanze bestimmt; junges, in unausgewachsenem Zustand geerntetes Grünfutter ist verdaulicher als älteres. Feuchter Standort und Witterung liefern wasserreiches, saftloses und rohfaserverreiches Futter, Trockenheit dagegen kleine Pflanzen mit kleinen Blättern. Der Wassergehalt des auch Saftfutter benannten Grünfutters ist 70–80%.

Zu den einzelnen Gräserarten zählen: 1. Süßgräser, wie Raigras, Wiesenschwingel, Knaulgras, Trespe u. a. m., die Getreidearten Roggen, Weizen, Gerste, Hafer und Grünmais, 2. Sauergräser (Halb-, Scheingräser, Cyperaceae) und die binsenartigen Gewächse (Juncaceae). Pflanzen der beiden letztgenannten Gruppen, wie Seggen, Simsen und Binsen, speichern schon im Jugendzustand große Mengen, die tierische Schleimhaut beim Kauen reizende Kieselsäure in ihren Geweben auf.

Von den Schmetterlingsblütlern sind die Kleearten, besonders Rotklee, wichtigste Futtermittel. Die eiweißreiche Luzerne verholzt rascher als Rotklee, dem Weißklee, Seradella und Esparsette an Nährwert ungefähr gleichkommen. Andere Leguminosenarten, wie das Grünfutter der Bohnen, Erbsen, Wicken, sind sehr eiweißreich, und unverholzt bei frühem Schnitt leicht verdaulich. Lupinenfütterung erregt oft eine verheerende Krankheit, die Lupinose, hervorgerufen durch den Giftstoff Lupinotoxin; durch mehrstündiges Dämpfen des Futters unter schwachem Überdruck wird es entgiftet [391], [609]. Raps ist wegen Auftretens von Durchfall bei Jungvieh in nicht allzu großen Rationen mit Vorsicht zu verfüttern, Futterkohlarthen sind sehr gut verdauliches Milchfutter, frisches, stark giftiges Solanin enthaltendes Kartoffelkraut soll nur als Notbehelf in futtermangelnden Jahren verwendet werden.

Auch Cichorienblätter, die bei der Inulin- bzw. Lävulosegewinnung in großen Mengen anfallen, eignen sich als den Zuckerrübenschnitteln gleichwertiges Futtermittel zur Milchviehmast. (A. Daniel, Chem.-Ztg. 1921, 5.)

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Zellstoff und Viehfutter aus Kohlstrüngen schließt man diese Abfallprodukte des Weiß-, Rot-, Wirsing- oder Blumenkohls einige Zeit, evtl. unter Druck mit Dampf, evtl. unter Zusatz eines Alkalis auf, trennt die Cellulosefasern durch Pressen oder Quetschen von den als Viehfutter dienenden Weich- oder Markteilen der Pflanzen ab und verarbeitet die Cellulose unmittelbar oder nach weiterem Aufschließen evtl. mit Natron in üblicher Weise auf Papier oder Pappe. Die erhaltenen Pappen eignen sich wegen der feinen Ausbildung der Fasern und wegen ihrer grau bis braunen Eigenfärbung für Glanzkarton und Papiermachéwaren. Das nicht cellulosehaltige Material besitzt einen angenehmen Gemüsegeruch und kann direkt oder nach dem Trocknen allein oder im Gemenge mit anderen Futterstoffen als Viehfutter benützt werden. (D. R. P. 279 516.)

Die grünen 85–90% Wasser und bis 3,5% Oxalsäure enthaltenden, bei der Rübenzuckererzeugung abfallenden Rübenblätter und -köpfe werden frisch, eingesäuert oder getrocknet verfüttert. Frische Rübenblätter enthalten im Mittel 86% Wasser, 2,5% Rohprotein, 0,4% Rohfett, 6,4% N-freie Extraktstoffe, 1,7% Rohfaser, 3,0% Asche. Die Konservierung erfolgt durch Einmieten in luftdicht abgeschlossenen Erdgruben, sie hat aber neben sehr großen Nährstoffverlusten, eine beträchtliche Verschlechterung der Futterqualität zur Folge. Die Verfütterung gesäuerten Rübenblattfutters ist nur als Aushilfe anzuwenden. Dagegen liefern die verschiedenen Verfahren der Rübenblatttrocknung ein verhältnismäßig protein- (10–12%) und zuckerreiches (15–22%), rohfaserverarmes (11–14%) Futter mit allerdings 22–34% Asche und Sandgehalt. Bei sonst zufriedenstellender Verdaulichkeit dieses Rübenblattfutters bewirkt dieser sehr hohe Aschen-, Sand- und Schmutzgehalt eine gesundheitliche Gefahr bei der Verfütterung und verteuert die Trocknung, so daß die Verfütterung des grünen Rübenblatts die beste Ver-

wertung des Rübenkrauts bleibt. Wegen ihres hohen Oxalsäuregehalts, verursachen Rübenfutter oft Knochenbrüchigkeit, welchem Übelstand durch geringe Beigaben von phosphorsaurem Kalk abgeholfen werden kann.

Über die stets rentable Trocknung der Rübenblätter zur Gewinnung eines wertvollen Futtermittels siehe **Eisener, Zeitschr. f. Zuckerind. 1922, 206.**

Nach **W. Völtz, A. Baudrexel und A. Deutschland**, ist das Kartoffelkraut als Futtermittel, wie Fütterungsversuche an Schafen ergaben, gleich gut dem Wiesenheu und übt auch auf die Milchproduktion die gleiche Wirkung aus, wie Heu erster Güterklasse, so daß es als vollwertiger Ersatz des Wiesenheus dienen kann. (**Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 87 u. 99.**) Über Kartoffelkrautheu siehe [393].

Ein Verfahren zur Behandlung von Grünfutter in Mieten unter seiner Erhaltung in süßem Zustande durch schichtweises Einlagern in Behälter und Überlassung des Materials der Selbstzersetzung und Gärung bis zur Gewinnung des Endproduktes ist dadurch gekennzeichnet, daß die unterste Schicht der Erhitzung bis auf eine Temperatur überlassen wird, die um etwa 10° höher ist als jene der darauffolgenden Schichten, so daß für die Anheizung von Boden und Behälterwänden ein Wärmeverrat geschaffen wird. Drei weitere Ausführungsformen dieses Verfahrens zur Herstellung von Süßfutter aus etwa 70% Wasser enthaltendem, bei beginnender Hauptblüte geschnittenem, angewelktem Grünfutter sind in der Schrift beschrieben. (**D. R. P. 805 562.**)

Die Konservierung von Grünfutter in geschlossenen Behältern unter Austreiben der Luft durch Kohlensäure ist in **D. R. P. 328 780** beschrieben.

Zur Konservierung von Futtermitteln behandelt man die Brauereischlempe, Rübenschnitzel oder ähnliche Abfallstoffe mit 20% 0,5proz. Salzsäure. Die zu Kuchen gepreßte Masse bleibt dann 10 Monate vor Gärung geschützt. (**E. P. 161 886.**)

391. Lupine (-entbitterung).

Winkel, M., Die Lupine und ihre Bedeutung für Landwirtschaft und Volksernährung. Berlin 1920.

Über Lupinen und ihre Verwertung schreibt **C. Brahm** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 45.**

Über die Geschichte des Anbaues und der Verwertung der Lupine siehe **H. Michaelis, Ber. d. Pharm. Ges. 29, 518.**

Zur Entfernung der giftigen Bitterstoffe der Lupinensamen werden diese vor der Verfütterung nach verschiedenen Verfahren, z. B. durch eintägiges Auslaugen mit kaltem Wasser, Kochen und Dämpfen entbittert. Lupinenflocken aus gemeinsam getrockneten, entbitterten Lupinen und Kartoffeln stellen ein leichtverdauliches, nahrhaftes Dauerfutter von 30–37% Rohprotein-gehalt dar. — Vgl. [609].

Über die Entbitterung der Lupinen auf wässrigem Wege siehe auch **Wels, Seltens.-Ztg. 1920, 629.**

Vor der Verfütterung nicht entbitterter Lupinen ist dringend zu warnen, da die Alkaloide ganz erhebliche Gesundheitsstörungen des Viehes zur Folge haben. Auch das häufig von Landwirten geübte Verfahren des bloßen Einlegens der Lupinen in kaltes Wasser beseitigt jene Stoffe nicht, sondern es muß eine bewährte Methode, wie z. B. jene von **Kellner** oder **Löhnert**, die ohne Chemikalien arbeitet, Anwendung finden. (**W. Völtz, Zeitschr. f. Spiritusind. 43, 47.**)

Es gelang übrigens, alkaloidarme Lupinen zu züchten, ob jedoch dieses Material, das demnach ohne entbittert werden zu müssen, verfüttert werden kann, den Generationswechsel übersteht, ist noch nicht festgestellt. (**Ph. Römer, Landw. Jahrb. 1917, 433.**)

In **D. R. P. 11 958** wurde vorgeschlagen, die zur Verfütterung bestimmten Lupinen 10 Minuten auf 98–100° zu erwärmen oder 5 Minuten mit Wasser zu kochen und sie dann zweimal je 24 Stunden mit Wasser auszulaugen.

Um Lupinen als Futtermittel verwenden zu können, werden sie nach **D. R. P. 29 944** bei 70° gedarrt und dann durch Auslaugen mit Wasser von 65–85° entbittert.

Nach **Landw. Jahrb. 10, 1849** unterwirft man Lupinen, um sie zu entbittern, einem 1stünd. Dämpfungsprozeß bei 100° und extrahiert das Produkt dann wiederholt mit kaltem Wasser. Der Verlust an organischer Substanz wird bei diesem Verfahren durch die Qualitätsverbesserung des Futters aufgewogen, da es von den Haustieren gern genommen wird und eine Steigerung der Verdaulichkeit der anderen Futterstoffe zu bewirken scheint.

Nach **Fehrenheill** werden die in dieser Weise, z. B. nach **R. Neumann** und **A. Lösche** zuerst gedämpften und dann kalt ausgelaugten Lupinen mit Kartoffeln zusammen in Trocknungsanlagen zu Lupinenflocken verarbeitet, die neben 30,8% Rohprotein, 49,4% stickstofffreien Extraktstoffen, 2,69% Rohfett, 12,94% Rohfaser und 4,17% Reinasche (bezogen auf Trockensubstanz) enthalten und trotz der nicht genügend weitgehenden Entbitterung doch mit Erfolg an Hammel verfüttert werden können. (**Landw. Vers.-Stat. 78, 253.**)

Nach **D. R. P. 25 776** läßt man Lupinen, um sie zu entbittern, 48 Stunden lang mit 2proz. Salzsäure stehen, entfernt die Flüssigkeit, übergießt das Material mit einer verdünnten Chlorkalklösung und läßt wieder 48 Stunden stehen. Dann wird mit Wasser erschöpfend ausgewaschen.

Nach **D. R. P. 334 589** entbittert man Lupinen oder Roßkastanien zur Herstellung eines Futtermittels in der Weise, daß man die entschälten Samen etwa 1 Stunde mit 95–100° warmer,

1 : 25 verdünnter Kaliendlaugung behandelt, die Flüssigkeit entfernt, das Gut dann zweimal je 2 Stunden mit in gleichem Maße verdünnter, jedoch nur 50° warmer Endlaugung verrührt, die Flüssigkeit abermals entfernt und die Masse wässert, trocknet und mahlt.

Zur Entbitterung von Lupinen und gleichzeitig zu ihrer Anreicherung mit Nährstoff laugt man die gequollenen Samen, die während des Vorganges in den Transportsäcken bleiben können, mittels fließenden, säurehaltigen Wassers durch das man einen elektrischen Strom leitet, längere Zeit aus. (D. R. P. 299 686.)

Zur Entbitterung von Lupinen behandelt man die Körner während des Vorweichprozesses und während der Entbitterung unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur und bei häufiger Erneuerung des Behandlungswassers, um das Material dauernd zu bewegen und umzuschichten, fortgesetzt mit Druckluft. (D. R. P. 323 985.)

Nach Versuchen von W. Dietrich und H. Jantzon sind die Lupinen auch nach dem besten Verfahren von Kellner und Löhnert nicht vollständig von den Bitterstoffen befreiend, so daß es sich empfiehlt, den besonders empfindlichen Pferden pro Kopf und Tag nicht mehr als 1 kg des Lupinenfutters (Trockengewicht) zu verabreichen. Völlige Entbitterung soll sich übrigens nach M. Winkel dadurch erzielen lassen, daß man die Lupinen 2 Stunden in 70–90° warmem Wasser weicht, sie sodann 1 Stunde unter Zusatz von 1 kg roher Salzsäure auf 100 kg Lupinen kocht und die Masse schließlich 6–10 Stunden in fließendem Wasser wäscht. (Wochenschr. f. Brauerei 37, 203 u. 211 bzw. Z. d. Ver. d. Ing. 64, 424.)

Nach Untersuchungen von H. Classen ist das in neuerer Zeit empfohlene Verfahren der Lupinenentbitterung durch Diffusion unwirtschaftlich, da hierbei Trockensubstanzverluste von etwa 18,5% entstehen. Immerhin wäre es wichtig, wegen der sonstigen Vorzüge des Verfahrens Methoden zu finden, mit denen man diese Verluste einschränken kann oder nach dem Vorschlag von R. Block durch Nutzbarmachung der abgeschiedenen Alkaloide einen Gegenwert zu schaffen. Die auf dem Diffusionswege entbitterten Lupinen halten sich im Winter 8 Tage, im Sommer 3–4 Tage, für längere Gebrauchszeit müssen sie wieder getrocknet werden. (Zentralbl. f. Zuckerind. 27, 522 bzw. 540.)

Nach Entbitterung der in großen Mengen anbaubaren Lupine kann man die in ihr enthaltenen 5% Fett zur Margarineherstellung verwenden und gewinnt außerdem ein Mehl, das neben 20–30% Kohlenhydraten 40–60% Eiweiß enthält und überdies eine wertvolle Kraftfuttermittelkleie liefert. Die ganzen entbitterten Samen geben eine nahrhafte Suppe. (Brauer-Tuchorze, Seife 1918, Nr. 27, 2.) — Vgl. [609].

392. Knollen, Wurzeln, Samen (Kartoffel, Rübe, Roßkastanie).

Knollen und Wurzeln sind Futtermittel mit 68–95% Wassergehalt; sie führen besonders leichtlösliche Kohlenhydrate, stickstoffhaltige Substanzen, wenig Rohfaser und Fett; ihre hohe Verdaulichkeit steigt bis 99%. Die Kartoffelknollen, deren Durchschnittsertrag um 5¹/₂% wächst, wenn man die Blüten der Pflanze abpflückt (Zeitschr. f. Spiritusind. 42, 78), sind je nach Bodenverhältnissen, Witterung, Düngung, Grad der Ausreifung und Aufbewahrung zusammengesetzt aus 64–83% Wasser, 14–24% Stärke, 0,75% Rohfaser, 2,00% Protein, 0,15% Rohfett, 0,5–1,5% Asche; sie enthalten bis 0,35% des giftigen Glukosids Solanin und sind bei einer durchschnittlich 90proz. Verdaulichkeit roh, gekocht, gedämpft oder getrocknet (siehe Kartoffeltrocknung) zu verfüttern.

Ein Kartoffel- und Futterdämpfapparat i t z. B. in D. R. P. 259 930 und 262 489 beschrieben.

Über die Verdaulichkeit und die Verwertung der Kartoffeln als Kartoffelschlempe, Kartoffelkraut, rohe und gedämpfte Knolle durch die landwirtschaftliche Nutztiere siehe W. Völtz, Zeitschr. f. Spiritusind. 1918, 1.

Nach F. Lehmann rentieren sich bei verschiedenen Schweinemastmethoden am geringsten die ausschließliche Kartoffelmast, etwas höher die Körnermast und am besten die Kartoffelmast kombiniert mit Fleischmehl. (Journ. f. Landw. 61, 361.)

Was Steigerung des Milchertrages anbetrifft, wirken rohe Kartoffeln am günstigsten, und zwar 2,5 mal besser als gedämpfte Kartoffeln. Ebenso wurden mit jenen die größten Mengen an protein- und fettfreier Trockensubstanz der Milch erzielt, während der Fettgehalt der Milch durch rohe, gedämpfte und durch Reinzuchtgärung gesäuerte, rohe und gedämpfte Kartoffeln gleichmäßig günstig beeinflußt wurde. (W. Völtz und W. Dietrich, Landw. Jahrb. 48, 535.)

Über die während des Krieges gemachten Erfahrungen mit der Kartoffelfütterung an Pferde berichtet A. Weissermel in Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 423.

Bei geringerem Wassergehalt sind Topinamburknollen der Kartoffel an Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit gleich; sie bestehen aus 16–25% Trockensubstanz, 0,7–3,6% Rohprotein, 0,8–3,4% Rohfaser, 0,1–1,4% Fett, 13,3–19,9% Extraktstoffe (Lävulose, Inulin, Fructose), 0,9% Asche.

Runkelrüben sind aus 6,2–24,6% Trockensubstanz (40–80% Rohrzucker, Pektinstoffe), 0,4–2,7% Rohprotein, 0,01–0,7% Fett, 5,2–15,6% N-freie Extraktstoffe, 0,4–4,5% Rohfasern, 0,9% Asche zusammengesetzt und werden zu 98% vom Tier ausgenutzt. Kohlrüben (Steckrüben, Wruken) enthalten etwa 12% Trockensubstanz mit 5–8% Zucker, Mohrrüben etwa 13% Trockensubstanz mit 6–7% Zucker, Dextrin, Stärke, Pektin. Stoppelrüben (Wasserrüben, Turnips) sind mit nur 8–9% Trockensubstanz (5% Zucker, 1,2% Rohprotein) die wasserreichste Rübensorte.

Nach **Wochenbl. d. landw. Ver. in Bay. 98, Nr. 38** übertrifft die **Roßkastanie** an Futterwert jedes Surrogat. Nicht nur, daß man in Bayern nahezu den gesamten Wildstand der ehemaligen königlichen Gebiete bei einem jährlichen Gebrauch von etwa 20 000 Ztr. der rohen Samen versorgt (mehr als die doppelte Menge bleibt übrigens ungenützt liegen), hat sich herausgestellt, daß der Futterwert der Roßkastanie jenem der Kartoffel gleichkommt. Genauer ausgedrückt: 1 Ztr. frische Kastanien mit 50% Trockengehalt entspricht 2 Ztr. Kartoffeln mit 25% Trockengehalt oder 1 Ztr. gedörrte Kastanien entspricht 1 Ztr. Trockenkartoffeln oder 3,5 Ztr. Frischkartoffeln. In Weihenstephan wurde festgestellt, daß Wollhammel, die mit Heu allein oder mit 30% Heu und 60% Kastanienmehl während 6 Wochen gefüttert wurden, gleich gut gediehen, während Kontrolltiere in derselben Zeit bei Ersatz des Kastanienmehles durch Roggenkleie im Gewicht 6 Pfund zurückblieben. Man rechnet im allgemeinen für Mastrinder 10—20, für Kühe 5—10, für Mastschafe 2 und für gewöhnliche Schafe 1 Pfund Roßkastanienschrot pro Tag, wobei es erwiesen erscheint, daß das Fleisch der Tiere normale feste Beschaffenheit zeigt und daß die Milch der Tiere keinen Nebengeschmack annimmt. Es ist allerdings zu bemerken, daß die Tiere allmählich an das Futter gewöhnt werden mußten, und manche Gattungen, insbesondere Pferde, es dauernd verschmähen. — Siehe auch den Abschnitt „Nahrungsmittel“, und von weiteren Aufsätzen:

Roßkastanien als Futtermittel. (*Deutsche Jägerztg. 43, 833.*) Vgl. *Wochenbl. d. landw. Vereins 1903, 38.*

Futterwert der Roßkastanien an Milchvieh, Schafen und Schweinen. (*G. Gabriel, Ber. a. d. physiol. Laboratorium u. d. Versuchsanstalten d. landw. Institute d. Univ. Halle 1902.*)

Verdaulichkeit der Roßkastanie. (*G. Gottwald, Journ. f. Landwirtschaft 1887, 339.*)

Roßkastanien als Futtermittel. (*Wiener landw. Ztg. 95, 120.*)

Rüben und andere Futtermittel aus der Familie der Cruciferen werden im Geschmack und Geruch verbessert und dann vom Vieh williger angenommen, wenn man die zum Teil oder ganz getrockneten Pflanzenteile mit sehr dünner Wasserstoffsperoxydlösung befeuchtet, etwa 48 Stunden zusammenpreßt, die Masse dann ausbreitet und zur Entfernung der Wasserstoffsperoxydreste nachtrocknet. (*D. R. P. 334 274.*)

393. Preß- und Trockengrünfutter (Heu). Stroh und Spreu.

Nach **R. Aurich** erfolgt die Bereitung des Grünpreßfutters entweder durch den Wärmetod des Protoplasmas dadurch, daß milchsäure Gärung der grünen Pflanzen Selbsterhitzung der Masse hervorruft oder durch den Erstickungstod dadurch, daß man der Pflanzenzelle Atmungsluft entzieht. In beiden Fällen bewirkt man die Unterbindung der schädlichen Essigsäuregärung durch rasche Entlüftung der Futtermassen und dauernden Luftabschluß. Auf beiden Wegen ebenso wie nach der noch im Ausbau befindlichen Methode der elektrolytischen Grünfütterkonservierung wird die landwirtschaftliche Produktion in Zukunft außerordentlich gesteigert werden können. (*Ref. in Chem.-Ztg. Rep. 1923, 154.*)

Bei der als Notbehelf dienenden Preßfutterbereitung werden grüne Pflanzenstoffe, z. B. Klee, Gras, Grünmais, auf einer passenden Unterlage lagenweise festgetreten oder durch geeignete Mittel gepreßt. Die hierbei vor sich gehenden Gärungserscheinungen bewirken eine Erhitzung dieses Grünfutters bis auf 65° und ergeben je nach Witterung und Behandlung Süßfutter oder Sauerfutter. Die Trockensubstanzverluste bei der Preßfuttergewinnung schwanken zwischen 40—50%; auch leidet das so behandelte Futter durch Verschimmelung und Auslaufen der Pflanzensäfte; seine Verdaulichkeit ist entschieden herabgesetzt.

Bei den Heuarten sind die Unterschiede in der Zusammensetzung des durch einfache Lufttrocknung gewonnenen Dürrheus und Grummets nicht unbedeutend. Dürrheu mittlerer Qualität enthält etwa 85% Trockensubstanz, 9% N-haltige Stoffe, 2,5% Rohfett, 42,5% N-freie Extraktstoffe, 25% Rohfaser, 6,4% Asche. Gleichgroße Unterschiede bestehen für Nährwert, Bekömmlichkeit und Verdaulichkeit. Als beste Heusorte gilt das durch hohen Proteingehalt und starkes Aroma ausgezeichnete Bergheu. Rieselwiesen liefern grobstengliges, unschmackhaftes, kalkarmes Futter. Bestes Heu ist auch das aus viel jüngeren Pflanzen als Dürrheu bestehende Grummet. Wird regen- oder taufeuchtes Grünfutter in meterhohen Haufen festgetreten, so tritt bei einer Selbsterhitzung auf 60—70° nach einigen Tagen unter Braunfärbung Gärung ein. Die aufgeschichteten Haufen werden wieder zerteilt und man erhält das weniger als Dürrheu verdauliche Brennheu. Nach dem gleichen Verfahren, aber ohne Unterbrechung der Gärung, wird aus abgewelkten Pflanzen mit 40—50% Wassergehalt das Braunheu hergestellt. Nach Verdampfen des Wassers liefern die Braunheudiemen eine feste, braune, stechend riechende Masse, deren Verdaulichkeit mit dem Grade der aufgetretenen Erhitzung fällt.

Über Veränderungen, die bei der Dürrheubereitung im Grase vor sich gehen, siehe **F. Fleischmann, Landw. Vers.-Stat. 76, 237.**

Über den hohen Futterwert des Kartoffelkrautes und der Kartoffelbeeren und die Bereitung des Futtermittels aus frisch gehäckseltem und dann getrocknetem Kraut, das 32,58% stickstofffreie Extraktstoffe, 14,95% zu 75% verdauliches Rohprotein, 5,85% Rohfett, 19,61% Rohfasern neben 20,97% Asche und 6,05% Wasser enthält, berichten **W. Völtz** bzw. **G. Köcher** und **K. Ribbentrop** in *Zeitschr. f. Spiritusind. 35, 377, 389, 404* bzw. 439.

Nach Erfahrungen und Versuchen von **W. Völtz** über die Ausnutzung roher gekochter, eingesäuertes oder getrockneter Kartoffeln durch die landwirtschaftlichen Nutztiere, ist die Ver-

fütterung des Kartoffelkrautheues, wegen seines hohen Nährstoffgehaltes nicht nur als Kriegsersatz, zu dem es diente, angelegentlich zu empfehlen. (*Zeitschr. f. Spiritusind.* 37, 449, 465 u. 482.)

Verfahren zum Trocknen von Rübenkraut aus Krautköpfen, Blättern, Schwänzen und feuchten Rübenschnitteln sind in *D. R. P.* 2 1 216 und 266 763 beschrieben.

Durch Extraktion von getrocknetem und gemahlenem Laubheu mit Alkohol von bestimmtem Wassergehalt gelingt es, die Gerb-, Bitter- und Aromastoffe des Laubes zu entfernen und so ein in der Zusammensetzung und im Wert der Gerstenkleie ähnliches Futtermittel zu erhalten. (*Chem.-Ztg.* 1918, 498.)

Zu den proteinärmsten und rohfaserreichen Futtermitteln gehört das Stroh, da nach der Blüte der Großteil der stickstoffhaltigen und anderen Nährstoffe in die Samen wandert und die Stengel verkieseln. Als beste Strohsorte gilt Haferstroh, dann Gersten- und Sommerweizenstroh; als Notbehelf zur Fütterung dienen Winterweizen- und Roggenstroh. Leichter verdaulich und ärmer an Rohfaser ist das nährstoffreichere Leguminosenstroh.

Die Spreu des Ausdreschens enthält verholzte, verkieselte Samenhüllen, Körner, Blätter und Stengelteile und ist durch Erde, Staub, Unkrautsamen, Brandsporen verunreinigt. Nährstoffreiche Spreufutter sind: Haferspreu, unbegrannte Gerstenspreu, dann Weizen- und Roggenspreu.

Über die Zusammensetzung und den Wert von Weizenausputz, sog. Kriblon als Futtermittel, siehe *M. Kling, Landw. Vers.-Stat.* 78, 189.

Bei Fütterungsversuchen mit Weizenspreu (stark verholzte Rohfaser), gebleichtem Strohstoff der Papierfabrikation (Rohfaser ohne inkrustierende Substanzen) und jungem Gras (Rohfaser in der Mittelzusammensetzung) zeigte sich, daß Schweine ebenso wie Wiederkäuer reine Cellulose zu 90% verdauen können, daß jedoch die Wiederkäuer, was Rohfaserverdauung (mit inkrustierenden Stoffen) betrifft, diese zu 30% verdauen, während das Schwein nur 10% auszunützen vermag. (*G. Fingerling und Mitarbeiter, Landw. Vers. Stat.* 83, 181.)

394. Trocken- und Preßkartoffel (-rüben).

Koehlmann, C. A., Die Preßkartoffel. Selbstverlag Osmarsleben bei Düsten, 1915.

Durch einfache Trocknung in Trommel- oder Walzentrocknern spezieller Konstruktion erhält man Trockenkartoffel — ein hochverdauliches stärkereiches Kraftfuttermittel von vorzüglicher Beschaffenheit, allgemeinsten Verwendbarkeit und bester Bekömmlichkeit. Trockenkartoffel bestehen z. B. aus 74% N-fachen Extraktstoffen (Stärke), 7,4% Rohprotein, 2,3% Faser, 4% Asche und wenig Fett. — Vgl. [444].

Die getrockneten Kartoffeln sind, gleichgültig nach welchem Verfahren sie bereitet werden, als Kartoffelflocken (gedämpfte und wiedergetrocknete Kartoffeln), Preßkartoffeln oder getrocknete Kartoffelschnittel die höchstverdaulichen Futtermittel, die uns zu Gebote stehen, und stellen eine haltbare Dauerware dar, deren Verbrauch ständig zunimmt.

Zur Herstellung eines wertvollen Futtermittels zerreibt man Kartoffeln, ohne Zusatz von Wasser, mit 33% des Breies Strohmehl [279], [411] und trocknet die krümelige Masse in dünner Schicht bei guter Luftzirkulation auf Horden. Nach 72stündiger Trocknungsdauer ergeben 14 Tl. des frischen Gemisches 4,6 Tl. Trockenprodukt mit 13,2% Feuchtigkeitsgehalt. Das Verfahren eignet sich nach Rossmann dazu, Kartoffeln in kurzer Zeit in ein haltbares Trockenprodukt umzuwandeln und deckt sich in seinen Einzelheiten mit jenen des *D. R. P.* 122 740. (*Zeitschr. f. Spiritusind.* 38, 259.)

Zum Trocknen von Kartoffeln, Rüben u. dgl. vermischt man das Material unter Zusatz von Wasser, einen geschlossenen Behälter völlig füllend, mit gebranntem Kalk, so daß der Löschvorgang Wärme und Druck erzeugt, unter deren Einfluß das Material, stark gepreßt und getrocknet wird. Die erhaltenen Kartoffelstücke werden dann vom Kalk durch Bürsten befreit oder direkt verwendet, wenn man den Kalk für bestimmte Verwendungszwecke in dem Material belassen will. (*D. R. P.* 292 918.) Nach dem Zusatzpatent verhindert man während des Trockenvorganges eine zu innige Vermengung des Trockengutes mit dem Kalk dadurch, daß man die Kalklöschung nur durch das im Trockengut enthaltene Wasser erfolgen läßt und durch Einleiten von Preßgas durch Druckzuführung den Trocknungsprozeß in der in der Schrift beschriebenen Vorrichtung einleitet und regelt. (*D. R. P.* 805 486.)

Durch Abpressen des größten Teils ihres Wassers beraubte Preßkartoffeln enthalten rund 83% Stärke, 8% Wasser, 3,5% Rohfaser, 3,5% Rohprotein, wenig Asche und Fett.

Zur Konservierung von Kartoffeln für Futtermittel- und technische Zwecke preßt man gleiche Teile Kartoffelreibsel und Trockenpulpe oder Strohmehl allein oder mit anderen Futtermitteln unter 200 Atm. Druck so, daß kein Wasser und daher auch keine Nährstoffe ausgepreßt werden. (*D. R. P.* 315 853.)

Papka ist das Produkt der Pressung von Kartoffeln nach dem System Gumpel, vgl. Fühlings *Landw. Ztg.* 1910, 59, 253.

Über Herstellung von Kartoffelkonserven für Fütterungszwecke siehe auch *D. R. P.* 80 976. — Vgl. [444], [445].

395. Sauerfutter.

Über die Ensilage und die Bereitung des Sauerheues wie auch den Vergleich dieses in gemauerten Gruben eingepreßten Produktes mit gewöhnlichem Heu siehe die Angaben von **M. Märker** bzw. **L. Brökens** und **A. Mayer** in *Landw. Vers.-Stat.* **82**, 407.

Über neuzeitliche Einsäuerungsmethoden in turmartigen Silos, Behältern oder Gärkammern mit automatischer Druckregulierung siehe **M. Hoffmann**, *Zentrabl. f. Agrik. Chem.* **49**, 272.

Sauerfutter wird in erster Linie aus Rübenblättern, -köpfchen, Grünmaishirse, Lupinen, Kürbissen, Kartoffelkraut u. a. m. hergestellt. Man stampft die Pflanzen in niederen Erdgruben oder gemauerten Behältern möglichst fest und schließt sie durch sorgfältige Deckung mit Erde gegen Außenluft ab. Durch die Pflanzenatmung und Tätigkeit vieler Bakterien steigt in der Grube die Temperatur, die zusammen mit dem vorhandenen Wasser, Eiweißstoffen und Kohlenhydraten der eingelegten Futterstoffe die Bildung säurebildender Bakterien, besonders der Milchsäurebakterien begünstigt. Das gesäuerte Futter enthält schließlich bei einer Trockensubstanzmenge von 20—40% bis zu 2,5% freie Säuren, die sich teils aus den Eiweißkörpern und der Rohfaser, besonders aber aus den Kohlehydraten gebildet haben, während die Pflanzenfette fast unverändert bleiben.

Der Vorzug der Einsäuerung von Futtermitteln, besonders des Kartoffelkrautes gegenüber der Heugewinnung, liegt vor allem darin, daß das Kraut vom Wetter unabhängig eingesäuert werden kann; es entsteht ein Produkt, das 25% Trockensubstanz enthält, gegenüber dem Kartoffelkrautheu mit 90%. Allerdings müssen die Einsäuerungsgruben in undurchlässigem Boden angelegt werden, da sonst Nährstoffverluste entstehen. In *Zeitschr. f. Spiritusind.* **88**, 276 und **39**, 497, 506 berichtet **W. Völtz** über die Größe der an verschiedene Viehgattungen zu verfütternden Rationen des Einsäuerungsproduktes bzw. Kartoffelkrautheues.

Jedenfalls erreicht der Verlust bei der Konservierung der Futterrüben und Rübenblätter, wenn man für Luftabschluß und feste Lagerung in wasserundurchlässigen Gruben sorgt, und zwar bei der Wildsäuerung ebenso wie bei der Reinkultursäuerung nicht mehr als 10% der Gesamtnährstoffmenge und 10—15% der stickstoffhaltigen Nährstoffe, während vom Nähreiweiß etwa 33% abgebaut wurden. (**W. Völtz** und **H. Jantzon**, *Landw. Jahrb.* **49**, 797.)

Durch sachgemäße Einsäuerung von Grünfutter in gemauerten, abgedeckten Gruben erhält man ein das Trockenheu insofern an Wert übertreffendes Futtermittel, als es eine erhebliche Steigerung der Milch- und Butterausbeute bringt. (*Molkereiztg.* **29**, 141.)

Diese zuverlässigste, einfachste und billigste Art der Sauerfutterbereitung in wasserundurchlässigen Gruben unter luftdichter Abschließung des festgepackten Materials beschreibt **W. Völtz** in *Wochenschr. f. Brauerei* **1921**, 140.

H. Jantzon weist hingegen darauf hin, daß die jetzt geübten Methoden der Einsäuerung saftreicher Futtermittel (Maisblätter, Luzerne, Rübenschnitzel) zu ihrer Konservierung, nicht nur die Verdaulichkeit des Futters beeinträchtigen, sondern auch Nährstoffverluste von mehr als 40% nach sich ziehen. Verfasser empfiehlt zur Einschränkung dieser Verluste auf ein Minimum die Einsäuerung nur mit Milchsäurebakterien bestimmter Reinkulturen vorzunehmen, deren Lebensbedingungen unter verschiedenen Verhältnissen nach dem Vorbilde von **Völtz** näher studiert werden müssen. (*Zeitschr. f. Spiritusind.* **37**, 885.)

Um abgewelkte Futtergräser haltbar zu machen, setzt man der eingemieteten Masse zur Hervorrufung von Selbstgärung Warmmilchsäurebakterien zu, die man auf Molken rein züchtet, die durch Befreiung von den Eiweißkörpern haltbar gemacht wurden. Für 1 cbm Futter genügt 150—180ccm Bakterienreinkultur enthaltende Molkenflüssigkeit. (**D. R. P.** **828 781**.)

Nach Untersuchungen von **A. Zaitscheck**, die die Nährwertveränderungen des Futters beim Einsäuern zum Gegenstand haben, eignen sich eingesäuerte Rübenschnitzel keinesfalls als Kuhfutter, weil Milch und Milchprodukte einen durchdringenden Eigengeruch erhalten. (*Landw. Vers.-Stat.* **78**, 401, 419.) Jedenfalls ist nach **F. Honcamp** die Trocknung des Rübenkrautes hinsichtlich der zu erhaltenden Nährstoffmengen dem Einsäuerungsverfahren vorzuziehen, um so mehr, als das Sauerfutter keine Handelsform darstellt, schlechter dosierbar ist und nicht so rationell verwertet wird. (*Zentrabl. f. Agrik. Chem.* **49**, 222.)

Über die beim Einsäuern und Trocknen von Rübenkraut und Rübenblättern entstehenden Verluste an Rohstoffen und verdaulichen Nährstoffen siehe auch die frühere Arbeit von **Honcamp** und Mitarbeiter, *Landw. Vers.-Stat.* **88**, 305; ferner die Angaben von **A. Morgen** in *Landw. Vers.-Stat.* **79/80**, 637.

Langandauerndes Verfüttern von Sauerfutter muß wegen dessen Gehältes an 2% Säure zur Schädigung des Knochenbaues der Haustiere führen. Es darf daher nur unter regelmäßiger Beiführung von Schlammkreide verfüttert werden. (**Baessler**, *Milchwirtsch. Zentrabl.* **1918**, 261.)

Über die Wirkung der Ensilage auf die Löslichkeit von Phosphatzusätzen (Floats), die man dem zu konservierenden Futter in der Menge von 1 : 250 zugibt, siehe **E. B. Forbes** und **C. M. Fritz**, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* **28**, 142.

396. Körner, Samen (Leguminosen); Samenschalen.

Deutschl. Eicheln $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 9110; A.: 2241 dz.

Von Körner- und Samenfrüchten kommen als hochverdauliche Futtermittel in Frage die Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölfruchtsamen. Von den Getreidekörnern werden die

zur Brotbereitung verwendeten Weizen- und Roggenarten weniger für die Fütterung verwendet. Geschrotete und gequetschte, begrannete Gerstensorten vertreten in afrikanischen und asiatischen Gegenden unsern Hafer als Pferdefuttermittel. Das unentbehrliche, trotz seines hohen Rohfasergehaltes wertvollste Futtermittel für Pferde ist der durch hohen Fettgehalt ausgezeichnete Hafer, der bei 88% Trockensubstanz aus 11,4% Rohprotein, 5,97% Rohfett, 10,96% Rohfaser, 56,5% N-freien Extraktstoffen, 11,07% Pentosanen und 3,23% Asche besteht. Die gesamte Energie des Hafers wird vom Tier über die Hälfte ausgenützt. Von ähnlichem Nährwert und Verdaulichkeit wie Hafer ist ungeschälte geschrotete Hirse. Mais und Maiskolbenschrot sind bei guter Verdaulichkeit ausgezeichnete Schweinemastfutter.

Leguminosen zeichnen sich durch hohen 22–36% betragenden Rohproteingehalt aus; sie werden gequetscht oder gequollen als stopfende Fleischmastfutterstoffe verfüttert. Ackerbohnen, Wicken und Erbsen sind bei wenig verschiedener Verdaulichkeit ähnlich zusammengesetzt. Über Lupine und ihre Entbitterung siehe [391].

Die Samen von Ölfrüchten wie Lein, Raps, Rüpsen, Hanf enthalten 32–38,5% Rohfett, das sie besonders als Beigabe zu fettarmem Grundfutter geeignet macht. Die hochverdaulichen Leinsamen werden geschrotet in Form von Suppen, besonders jungen Tieren, als leicht abführende Nahrung gegeben.

Durch Rösten entbitterte, geschälte Roßkastanien, die rund 50% Stärke, 14% Zucker, 13% Glukoside und wenig diätetisch wirksamen Gerbstoff enthalten, werden nach anfänglicher Abneigung vom Tiere gerne gefressen und zufriedenstellend verdaut, aber ihr Gerbstoffgehalt übt leicht stopfende Wirkung aus. — Vgl. [392].

Zur Verfütterung der sehr nahrhaften Roßkastanien weicht man das Material vor dem Trocknen mit Wasser, kocht zur Entbitterung und zur Entfernung des größten Teiles der Schale längere Zeit, trocknet dann, mahlt und mischt das Mehl mit Melasse oder Melassefutter. (M. Auld, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 578.)

Die eiweißarmen, ebenfalls gerbstoffhaltige Bitterstoffe führenden Eicheln werden frisch und geröstet von Schweinen, Schafen, Ziegen und Wild bei stopfender Wirkung gut ausgenützt.

Über Verwendung von Eicheln und Bucheckern als Futtermittel, besonders für Schweine, siehe O. Engels, Landw. Vers.-Stat. 1913, 93.

Um Radesamen als Futtermittel nutzbar machen zu können, weicht man das Material in öfter gewechseltem, niedrig temperiertem Wasser unter Luftabschluß während mehrerer Tage, trocknet dann in warmer Luft von 50–60° vor und trocknet unmittelbar anschließend bei 90 bis 110° fertig. Radesamen mit bis zu 30% Wicken werden zweckmäßig unter Zusatz von 0,25% Alkali gelaugt, wobei auch hier das giftige Saponin entfernt wird. (D. R. P. 309 987.)

Zur Herstellung eines Futtermittels befeuchtet man Samen in einem dichtschießenden Behälter ohne Erdboden wiederholt mit Nährstofflösung, zieht diese ab und überläßt das Material in den Behältern sich selbst. Die Samen beginnen so zu keimen und erhalten Seitenwurzeln und Blätter, wodurch sich ihre Verdaulichkeit erhöht. Überdies ist man imstande, unabhängig von der Jahreszeit stets ein bekömmliches grünfutterartiges Futtermittel zu erzeugen. (D. R. P. 240 290.)

Über Zusammensetzung, Verdaulichkeit und Futterwert von gemahlenem pflanzlichen Elfenbein (Steinnuß, *Phytelephas macrocarpa*), das von Schafen zu 87% verdaut wird und als Zusatzfuttermittel den Milchertag des Milchviehes um 3% steigert, siehe C. L. Beals und J. B. Lindsay, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, 423 und 1917, 218.

Nach Ch. Brioux ist der Nährwert der Erdnußschalen mit einem Gehalt von 4,0% Stickstoffsubstanz und 0,66% Fett gegenüber jenem der Erdnußkleie, die 15,56% Stickstoffsubstanz und 14,18% Fett enthält gleich Null, so daß die Schalen als Verfälschung der Kleie anzusehen sind. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 341.)

Auch Cocosschalen werden zur Bereitung von Viehfutter geröstet, gemahlen und mit einer heißen Lösung von Melasse und Zucker gemischt. (E. P. 6774/1913.)

Kraftfutter.

397. Müllereiabfälle (Kleie, Futtermehl).

Die Kraftfuttermittel umfassen die Abfälle der Müllerei, Stärke- und Zuckerfabrikation, des Gärungsgewerbes und der Ölgewinnung. Außerdem gehören hierher die Produkte der Kartoffeltrocknung und manche Futtermittel tierischen Ursprungs.

Über Fütterungsversuche an Ferkeln, Schweinen und Milchvieh mit den verschiedenartigsten im Handel befindlichen Kraftfuttermitteln, ausgeführt in der akademischen Gutswirtschaft Dikopshof, unterrichten A. Richardsen und Mitarbeiter in Landw. Jahrb. 49, 448.

Über Fütterungsversuche mit Brotmehl, das ist Abfallmehl der städtischen Haushaltungen und die Verarbeitung des gereinigten zum Brei zerriebenen hochoverhitzten und dann zermahlenden Produkten zusammen mit Melasse berichtet Hansen in Mitteil. d. D. Landw. Ges. 254, 274.

Im Betriebe der Müllerei erhält man drei Abfallprodukte: den Ausputz, der in seiner Zusammensetzung vom Reinheitsgrad der verarbeiteten Brotfrüchte abhängt, die schwerverdaulichen Kleien und die Futtermehle.

Über Zusammensetzung und Wert des Weizenausputzes (Kriblon) als Futtermittel siehe M. Kling, Landw. Versuchsstat. 78, 189.

Die wertlosesten Abfälle der Weizenmüllerei sind die rohfaserreichen (20–26%), stark mit Sand verunreinigten Spitz- und Flugkleien, die Brandsporen enthalten. Minderwertig sind auch Dinkel- und Grünkernkleie. Weizenfuttermehle führen bis 20,4% Rohprotein, 3% Rohfaser und 4,6% Rohfett. Preßkleie weist etwa 17% Rohprotein- und 5,6% Rohfettgehalt auf; das aus Kleie mit kalkhaltigem Wasser und 1–3% Kalisalz vermahlene Finalmehl [473] ist infolge seines besseren mechanischen Aufschlusses und seines Salzgehaltes verdaulicher als gewöhnliche Kleie. Abgesehen vom höheren Rohfasergehalt der Kleie besteht zwischen Roggenfuttermehlen und -kleien kein großer Unterschied; sie setzen sich aus 11,5–19,7% Rohprotein, 1,2–3,4% Rohfett, 2,5–6,7% Rohfaser, 11–15% Wasser, N-freien Extraktstoffen und Asche zusammen. Verunreinigungen der Roggenfuttermittel sind das alkaloidhaltige giftige Mutterkorn und die Radesamen [396].

Die im modernen Mahlprozeß ziemlich rein gewonnenen Roggen- und Weizenkeime sind ein hochverdauliches, sehr eiweißreiches (21–34%) und rohfetthaltiges (7,2–10,7%) Futtermittel. Die bei der Graupenmüllerei anfallende, als Mastfutter beliebte Gerstenkleie, unter verschiedenen Namen wie Gerstenfutter, -mehl, -srot, Graupenfutter usw. im Handel, enthält etwa 10,5–14,7% Rohprotein, 2,9–3,7% Rohfett, 3,5–11,4% Rohfaser. Gerstenfutter, die hauptsächlich Spelzen enthalten, sind wegen ihres hohen 8proz. Rohfaser- und geringen Rohprotein- und Fettgehalts minderwertig. Bei der Haferverarbeitung fallen hauptsächlich Schalentheile, Futtermehl und Haferschlamm, in geringerer Menge Haferkleie, an. Die wertvolleren Haferfuttermehle mit 9,77% Wasser, 12,48% Rohprotein, 5,60% Rohfett, 11,05% Rohfaser werden säugenden Kühen gegeben, während die schwer verdaulicheren, im Mittel 30,3% Rohfaser und wenig Rohprotein und Rohfett enthaltenden Haferhülsen besser an Pferde und Schweine zu verfüttern sind.

Nach D. R. P. 41 970 und 43 672 stellt man ein Viehfutter her aus einem Teig von Hafer- oder Gerstenmehl, Häcksel usw. mit Malz- und Carraghenmoosabsud. Der Teig wird in Kuchen geformt, gebacken und vor der Verwendung entsprechend zerkleinert.

Recht bedeutende Differenzen in der Zusammensetzung weisen die stärkereichen Maisfuttermehle und -kleien auf, die oft durch den Beulenbrand verunreinigt sind. Sie führen rund 13% (11%) Wasser, 8% (13%) Rohprotein, 4% (20%) Rohfett, 5,6% (5%) Rohfaser und dienen als ölhaltige Nachfuttermittel für Schweine und Rindvieh. Bei der Hirseschälung fallen Futterhirse, fettreiches Hirsemehl, Polierstaub und die rohfaserreichen Hirsekleien und -kuchen ab; letztere enthalten 17–20% Protein und 36–50% Fett infolge ihres Gehalts an Keimlingen. Hirsekleien sind auffallend reich an Rohfaser (44–52%); auch Hirseschalen enthalten über $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Rohfaserstoffe. Die Futtermehle des Buchweizens sind hochwertige Futterstoffe mit bis 31% Rohprotein, 8,5% Rohfett, rund 5% Rohfaser; die bis zu 45% Faser führenden Buchweizenschalen besitzen dagegen keinen nennenswerten Futterwert. Die Müllereiabfälle der Reisverarbeitung sind Reisspelzen, Reismehle und die unverdaulichen Schalen. Als gute, nicht mit Schalen vermengte Reissfuttermehle sind solche anzusehen, die nicht über 10% Rohfaser und dabei 13–15% Rohfett und -protein enthalten. Die oft unter dem Namen Futtermehl gehandelten Reisspelzen sind wegen ihres 38% betragenden Rohfasergehalts und nur kleiner Fett- und Proteinmengen wertlose Futtermittel. Die gelben bis grauen Erbsenschalen, -kleien und -futtermehle haben rund 12% Wasser, 7–23% Rohprotein, 1–2% Rohfett, 6–45% Rohfaser; ihre Futterwirkung ist wie die der anderen Hülsenfrüchte (Bohne, Wicke usw.) auf hohen Eiweißgehalt und leichte Verdaulichkeit gegründet.

Zur Gewinnung von als Futtermittel dienendem Fett und Eiweiß aus den beim Schroten oder bei der Behandlung der Kleie mit Säuren oder Alkalien unverletzt gebliebenen Aleuronzellen erhitzt man das Material mit so starken Säuren oder Alkalien zum Kochen, daß die dicken Zellwände aufquellen, so daß sie bei geringem Druck platzen und das Fett und Eiweiß frei geben. Man kocht mit 5proz. Schwefel- oder 20proz. Salzsäure etwa 5 Minuten. (D. R. P. 824 122.)

Ein Verfahren der Aufschließung von Kleie als Futtermittel durch Kochen mit Salzsäure und folgend mit Soda ist schon in D. Gewerbeztg. 1868, Nr. 11 beschrieben. Nach diesem Verfahren werden 48–54% der Kleie löslich und für das Hornvieh assimilierbar, während beim Einweichen der Kleie mit lauem Wasser nur 20%, mit siedendem Wasser 23–27%, beim Kochen mit Wasser 34–35%, beim Kochen mit Soda und Wasser 36–48% löslich werden.

398. Stärke- und Stärkezuckerfabrikationsabfälle.

Bei der Kartoffelstärkefabrikation fallen das Fruchtwasser und die Pülpe ab. Das wenig zuckerhaltige Fruchtwasser enthält bei dem geringen Trockensubstanzgehalt von 0,2–0,6% wasserlösliche Eiweißstoffe, Amide und Mineralsalze. Die eiweißarme, frische, aus Kartoffelschalen, Zellfasern, Korkgewebe und Stärke bestehende Kartoffelpülpe setzt sich im Mittel aus 86% Wasser, 0,9% Rohprotein, 10,5% N-freien Extraktstoffen (davon 8% Stärke, wenig Rohfett), 0,5% Asche zusammen. Preßt man die Pülpe mit etwa 0,2% Kalk, so verhindert man auf

kürzere Dauer ihr Sauerwerden (Preßpülpe); dauernde Konservierung wird durch künstliche Trocknung (Trockenpülpe) erreicht. Letztere ist ein Konzentrat von hohem, gut ausnutzbarem Stärkegehalt und dient auch als Saugstoff für Melassefuttermischungen [400]. Vgl. E. Parow, Zeitschr. f. Spiritusind. 39, 67. Aus der Kartoffel werden noch andere, nach Herstellung und Nährwert verschiedene Kraftfuttermittel gewonnen [442 ff.].

Zur Aufarbeitung des Kartoffelfruchtwassers wurde auch empfohlen, das durch Erhitzen abgeschiedene Eiweiß zusammen mit frischer Kartoffelpülpe einzutrocknen, die Masse in Kuchen zu formen und als Futtermittel zu verwenden. (D. R. P. 26 202.) Vgl. die Methode der Kartoffelpülpeverzuckerung nach D. R. P. 29 025 und die Aufarbeitung des Fruchtwassers nach W. Kette bzw. Saare (Zeitschr. f. Spiritusind. 1884, 664, 220 und 1888, 1056.)

Die aus Kleber, Stärke und Hülsen bestehende Weizenschlempe, in verdünntem Zustand minderwertig, bildet als getrocknetes Produkt ein hochwertiges Futtermittel; Weizentreber (Kleber, Hülsen und Keime) haben höheren Nährwert.

Die bei der Stärkefabrikation gewonnenen Weizenschalen geben ausgeschleudert in warmer Luft getrocknet und dann gemahlen ein wertvolles Futtermittel. (D. R. P. 24 011.)

Der wertvollste Abfall bei der Weizenstärkegewinnung ist der süße Weizenkleber, der in getrocknetem Zustand mit rund 8% Wasser, 2% Rohfett, 0,4% Rohfaser und 67% mittlerem Rohproteingehalt neben Mais- und Reiskleber zu den leichtverdaulichsten stickstoffreichen Futtermitteln gehört. [452.] Die schalenhaltige Maispülpe (Maistreber) und stärkehaltige Maischlempe sind in frischem Zustand sehr wasserreich. Die übrigen Maiskraftfutter zeichnen sich durch hohen Rohproteingehalt (24%) und geringe Rohfaser- und Aschenmengen aus. Getrocknet enthalten sie u. a. rund 8% Wasser, 18–21% Rohprotein, 9% Rohfett, 4–8% Rohfaser.

Die bei der Stärkezuckerfabrikation abfallenden gelblichen, säuerlich schmeckenden Maisglukosekuchen („Maizena“) bestehen aus Schalebestandteilen mit Kleber. Alle Maisfuttermehle sind hoch verdaulich und sehr nahrhaft. Die säuerlich schmeckenden Reiskleberfuttermittel, die aus den proteinhaltigen alkalischen Laugen bei der Stärkeherstellung durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden werden, sind infolge ihres hohen, bis 44,8% ansteigenden Rohproteingehalts hochwertige Kraftfutter, die ebenso wie die übrigen wertvollen Abfälle der Reisstärkefabrikation (Reistreber, getrocknete Reisschlempe) leicht verdaulich sind und sich zur Fütterung von Milchvieh sehr gut eignen. Zu erwähnen sind ferner das bei der Verarbeitung der ausländischen Kassawawurzel erzeugte Stärkefuttermehl Z und das auf natürlichem oder künstlichem Wege getrocknete Bananemehl, reich an Stärke (76%), arm an Stickstoffsubstanz (3,6%), Fett (0,74) und Rohfaser (6,1%).

399. Zuckerfabrikationsabfälle. Melasse allgemein.

Abfälle der Rübenzuckerfabriken sind die Rübenschnitzel und die Melasse. Erstere werden entweder als frische, gepreßte Schnitzel mit etwa 94% Wasser, 0,9% Rohprotein (fast ganz aus Eiweiß bestehend), 6,32% N-freie Extraktstoffe (darunter 0,5% Zucker), 2,5% Rohfaser, wenig Rohfett und 0,5% kalk- und kieselsäurehaltiger Asche verfüttert. Oder sie werden unter Erdbedeckung durch Einsäuern konserviert, wobei durch Einimpfen reingezüchteter Bakterien die Entstehung von Milchsäure erreicht wird. Eingesäuerte Schnitzel sind ein etwas stickstoffhaltigeres Milchfutter als frische. — Vgl. [395].

Eine andere Form sind die Trockenschnitzel, die in geeigneten Apparaten (z. B. D. R. P. 261 216 und 266 763) hergestellt eine hellgraue, krümelige Masse von hohem Futtermittelwert, ausgezeichneter Haltbarkeit und Verwendbarkeit ergeben. Die abgepreßten, jedoch noch feuchten Rübenschnitzel entwickeln im Apparat Wasserdampf, der die Schnelligkeit des Trocknens des Rübenkrautes herabsetzt, wodurch es in seinen Einzelzellen aufgeschlossen und befähigt wird, nun ebenfalls Feuchtigkeit aufzunehmen. Man erhält so unter Vermeidung der Überhitzungsgefahr ein gleichmäßiges, in der Farbe grün gebliebenes Futtermittel aus zwei einander gleichwertigen, in ausreichender Menge zur Verfügung stehenden Rohmaterialien. Dadurch wird der Prozentsatz des Produktes an zuckerhaltigen Bestandteilen erhöht, da die Schwänze etwa ebensoviel Zucker wie die Köpfe, die Blätter und Schnitzel dagegen wesentlich weniger Zucker enthalten. Trockenschnitzel enthalten im Mittel 4–7% Wasser, 8–9% Rohprotein, 59–62% N-freie Extraktstoffe, 20–21% Rohfaser, wenig Rohfett, Sand und 3–4% Asche.

Als Ersatz für Mais kamen während des Krieges getrocknete Zuckerschnitzel und Melasseprodukte in Betracht. Besonders wurde vor Eintritt der durch die Glyceringewinnung bedingten Zuckerknappheit empfohlen, Zuckerrüben durch Trocknen zu konservieren und diese Produkte als Kraftfutter zu verwenden. (A. Morgen, D. Landw. Presse 41, 854.)

Zur Bereitung eines Futtermittels aus Rohsaft und Abwässern der Zuckerfabriken fällt man die auf 80–100° erhitzte, mit 0,01–0,02% Schwefeldioxyd versetzte Flüssigkeit mit so viel Kalk, daß sie eine Alkalität von 0,02–0,04% besitzt. Die filtrierte und getrocknete Masse enthält 20% Protein, 5% Phosphorsäure und etwa 10% Asche. (E. P. 132 798/1919.)

Über die technische Verwertung der Nichtzuckerstoffe der Rübe, besonders der Melasse und der Schlempe, die ein ähnlich wertvolles Rohmaterial zur Gewinnung der verschiedenartigsten Produkte darstellt wie der Steinkohlenteer, siehe F. Ehrlich, Chem.-Ztg. 1911, 661.

Die Unterschiede der Melasse aus der Roh- und Reinzuckerdarstellung sind sehr geringe. Ihr Wassergehalt schwankt von 15,5—32,0%; sie enthält in der Trockensubstanz rund 91% organische Substanz (davon 62% Rohrzucker) und 9% Asche. Ausschlaggebend für den Nährwert der eiweißarmen Melasse ist ihr von den Körpersäften rasch aufgenommener Zuckergehalt und ihre große Nährsalzmenge. Um die dickflüssige, klebrige Masse in handlichere Form zu bringen, wird Melasse vielfach mit geeigneten Saugstoffen zu den verschiedenst benannten Melassefuttermitteln, teils vom Landwirt selbst verarbeitet, teils im industriellen Großbetrieb hergestellt. Kleinere landwirtschaftliche Betriebe erzeugen mit einfachen apparativen Hilfsmitteln aus gemahlenem Rüben-, Hafer-, Bohnenstroh und Melasse ein lichtbraunes haltbares Produkt. Der Futterwert von Hafer- und Bohnenstroh wird durch diese Melassebeimischung auf das Doppelte erhöht. Melasseschnitzeln werden entweder aus frischen ausgelaugten Diffusionschnitzeln oder fertiggetrockneten Schnitzeln hergestellt; ihr wertgebender Bestandteil ist der Zucker und die Stickstoffsubstanz. Einige gut brauchbare Melassemischungen sind: 50—60proz. Biertrebermelasse, die 60—70proz. Palmkernmelasse und die 50—60% Melasse enthaltenden Maiskeim-, Kokosnuß-, Kleie- und Getreideschlempemelasse. Blutmelassen mit 25% Melasse und Hafer-, Kleie-, Weizentreber als Aufsaugematerial sind reich an Rohfaser (7—19%), Eiweiß (16—30%) und Zucker (8—19%), gut haltbar und leicht verdaulich. Andere Aufsaugemittel für Melassemischungen sind Weintrester, Bierhefe, Kastanienmehl, Abfallmehle. Erwähnt sei noch die Torfmelasse, deren Melasseträger ernährungsphysiologisch wertlos ist, ihr Gesamtfutterwert ist daher stark umstritten.

Zur Reinigung von Melasse entzieht man ihr die Hauptmenge des Kaliums durch Zusatz von Weinsteinensäure als saures Kaliumtartrat, filtriert und dampft die Lösung ein. (A. P. 1 362 078.)

400. Melasse- (-mischfutter-) und Zuckerfütterung.

Das erste Melassefuttermittel, in dem die Herstellung von Treberkuchen aus Biertrebern, Rübenmelasse, Roggen- oder Weizenkleie beschrieben ist, trägt die Nr. 7593. Eine Zusammenstellung der einschlägigen Patente bringt Daude in D. Zuckerind. 1917, 193.

Die Melasse enthält nach A. Abonyi in 1,98% Gesamtstickstoff, Stickstoff, der zu 0,16 vom Salpeter, 0,02 vom Ammoniak, 0,07 vom Eiweiß, 0,06 von Säureamiden, 0,53 von Amidosäuren, 0,59 vom Betain und zu 0,55 aus anderen Quellen stammt. (Österr. Ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. 43, 708.)

In der Melasse, besonders in der Entzuckerungsschlempe, sind übrigens Giftstoffe vorhanden, die bei der Verfütterung des Materiales zu Gesundheitsstörungen des Viehes führen. Nach der Alkoholextraktion scheidet jedoch die Entzuckerungsschlempe ihren Salzgehalt in kurzer Zeit völlig ab und gibt dann ein brauchbares Futter. (H. und C. Stoltzenberg, Chem.-Ztg. 1917, 509.)

Die Melassefütterung hat nach Ibeles den großen Vorteil, daß sie die Lecksucht des Rindes, die auf den Alkalimangel des Heues zurückzuführen ist, herabsetzt, da Melasse mit einem Gehalt von 5,07% Kali ein stark alkalisches Futtermittel darstellt. (Christmann, D. Zuckerind. 1916, 899.)

Nach Untersuchungen von W. Völtz und Mitarbeiter können die stickstoffhaltigen Nährstoffe bei der Fütterung von Wiederkäuern zur Hälfte durch Harnstoff oder durch in den Futtermitteln enthaltene stickstoffhaltige, nichteiweißartige Verbindungen ersetzt werden, die als Eiweißbaustoffe gelten können. Die z. B. in der Melasse vorhandenen Amide können demnach dem verdaulichen Eiweiß zugerechnet werden. (Biochem. Zeitschr. 1920, 151.)

Zur Gewinnung eines eiweißreichen Futtermittels mischt man Rüben oder Melasse mit Harnstoff. Bei Verabreichung dieses Futters wurde eine erhebliche Steigerung des Fleischansatzes und der Wollbildung der Tiere erzielt. (D. R. P. 325 443.) Nach dem Zusatzpatent kann man den Harnstoff nicht nur zuckerhaltigen Futtermitteln, sondern auch anderen Kohlenhydraten wie Stärke und Cellulose zusetzen, da die Bakterien die Rohstoffe selbst verzuckern. (D. R. P. 325 444.)

Nach D. R. P. 163 896 besteht die unter den Namen „Sennhütte“ im Handel befindliche Kräutermelasse mit einem Gehalt von etwa 36½% Kohlenhydraten und 12% Rohprotein, Fett und stickstofffreien Extraktstoffen aus einem Extrakt verschiedener Drogen (Bitterklee, Wermutkraut, Kümmel, Skabiose usw.), die man durch Fermentation mittels verdünnter Melasse oder Zuckerlösung bei Bruttemperatur aufschließt. Der so erhaltene Extrakt dient dann zur Imprägnierung von nährstoffreichen Futtermitteln, denen er die nötigen wohlschmeckenden Stoffe zuführt, wodurch die Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit des Produktes erhöht wird.

Zur Herstellung eines eiweißreichen Futtermittels trinkt man Stroh, Häcksel, Cellulose, Sägespäne oder Torf mit Melasse, Schlempe oder anderen amid- oder ammoniakhaltigen Nährflüssigkeiten, impft mit Kultur- oder wilden Heferasen oder auch mit verschiedenen Schimmelpilzarten (Penicillium glaucum, Oidium lactis oder Aspergillusarten) und setzt die Masse dann zur Überführung der Amide in Eiweißstoffe der Luft aus. Nach Beendigung des Wachstums der Mikroorganismen kann man die Stoffe direkt oder nach erfolgter Trocknung verfüttern. (D. R. P. 242 280.)

Die Herstellung des Melassetorfmehl Futters (84 Tl. Melasse und 16 Tl. Torfmehl) in der Zuckerfabrik Frankenthal beschreibt A. Herzfeld in Zeitschr. f. Zuckerind. 63, 417.

Zur Herstellung eines Torfmelassefutters mischt man den Torf nach **D. R. P. 237 806** und **241 380** mit Natronlauge, preßt die den Tieren nicht bekömmliche Lösung der humussauren Salze zum größten Teil ab, trocknet das Produkt und vermischt es mit Melasse.

Im Gegensatz zur Ansicht von **S. Gey** sprechen sich **Kellner, Grandeau** u. a. gegen die Verwendung von Torf als Aufsaugungsmittel für Melasse aus, da Torf an und für sich unverdaulich ist und auch die Verdaulichkeit des beigemischten Futters herabsetzt. Dagegen empfehlen sie die Vermischung der Melasse mit Kleie, Biertrebern und anderen anerkannt wertvollen Futtermitteln. (**Landw. Versuchsstat. 82, 1.**)

In **Zentralbl. f. Zuckerind. 1921, 434** empfiehlt **H. Claassen** den Zuckerfabriken die Melasse-Mischfutter im eigenen Betriebe herzustellen und will so die Übelstände vermeiden, die sich bei der Erzeugung der Produkte durch die Privatindustrie ergeben.

N. Zuntz empfiehlt, bei herrschendem Mangel an hochwertigen Rückständen der Ölfabrikation das durch Vergällung des zu verfütternden Zuckers mit Strohhäcksel erhaltene Gemenge wohl an Pferde oder Schweine, nicht aber an Wiederkäuer zu verfüttern, da der Gärprozeß des Vormagens die Ausnutzung des Zuckers wie auch des Strohes wesentlich herabsetzt. Man soll den Zucker daher für Wiederkäuer mit geringen Mengen von Torf vergällen und diese Zuckerbeigabe gesondert verfüttern. (**D. Zuckerind. 40, 125.**) Übereinstimmend kommen auch **Gerlach, K. Störmer** und **Schneidewind** auf Grund eigener Versuche und Umfragen zu dem Resultat, daß sich die Zuckerfütterung bei richtiger Zusammensetzung der Rationen und unter Beifütterung von Schlemmkreide oder phosphorsaurem Kalk sehr gut bewährt hat. Auch Melasse wird von den Tieren dann gut genommen, wenn man Stroh oder Häcksel mit einer Zucker- oder Melasselösung tränkt, die Masse 12 Stunden stehen läßt und unter Beigabe von Schlemmkreide verfüttert. Zu normalen Zeiten dürfte allerdings der Zucker als Futtermittel zu teuer sein. (**D. Zuckerind. 40, 125, bzw. 419 u. 453.**)

Als selbständiges Futtermittel oder als Beifutter zu eiweiß- und phosphorsäurearmen Futtermitteln eignet sich das Fällungsprodukt von Rübenrohsaft mit so viel Kalk, daß nur die Nichtzuckerstoffe ausgefällt werden und kein freier Kalk in den Niederschlag geht, worauf man letzteren entsaftet und trocknet. (**D. R. P. 307 575.**)

401. Brennereiabfälle (Schlempen).

Bei den im Prinzip gleichen Fabrikationsmethoden der Preßhefe- [596] und Spiritusbereitung [650] finden wir als Abfallprodukte die Brennereitreber und Spiritusschlempen.

Erstere bestehen aus den Überresten des Grünmalzes, des angekeimten Getreides, mit anhaftenden Blatt- und Wurzelkeimen, Spitzen und Schalen des eingemaischten Rohmaterials (Roggen, Mais, Kartoffel usw.). Die Brennereitreber werden entweder frisch mit 74–88% Wasser, 3–8% Rohprotein, 2–6% Rohfaser und 1% Rohfett verfüttert oder getrocknet mit nur 2–10% Wasser und entsprechend höherem Eiweiß- und Fettgehalt verwendet. Die bei der Destillation vergorener Maische verbleibenden Rückstände, die Schlempen, enthalten — mit Ausnahme der verzuckerten und vergorenen Stärke — alle Rohstoffbestandteile des Ausgangsmaterials (Kartoffel, Getreide), außerdem Alkohol, Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure, freie Milch- und Essigsäure. Frische Schlempen bestehen zu 89–97% aus Wasser, enthalten 1–3% Rohprotein, 1–6% N-freie Extrakte, wenig Rohfaser und, mit Ausnahme der bis 1,4% Rohfett führenden Maisschlempe, wenig Fett.

Bei der Konservierung der Kartoffelschlempe durch Reinzuchtsäuerung setzt man 100 dz der Schlempe 1 dz Melasse oder 3 dz Zuckerrübenreißel oder 3 dz süße Kartoffelmaische zu, wobei die Kartoffeln jedoch vorher durch Aufkochen sterilisiert werden müssen. Bei etwa 50° und weniger impft man dann mit 0,5% einer Mischkultur von *Bacillus Delbrücki* und *Bacillus Cucumeris fermentati* und bewirkt Luftabschluß der geimpften Masse durch Überschichten mit einer 1 cm starken Ölschicht. Man erhält so, wenn das nach wenigen Tagen genügend gesäuerte Material Milchsäurebakterien in ausreichender Menge enthält, jenen Zuckergehalt besitzt und luftdicht in gut abgedichteten Gruben eingestampft ist, ein Material, das nach einem Jahre noch die ursprüngliche Beschaffenheit zeigt. In ähnlicher Weise säuert man auch Rübenschlempe ein. Nach **W. Voeltz** hat sich diese Art der Konservierung der Kartoffelschlempe gut bewährt, wie auch ihre Filtration in kochendem Zustande in Ölfässer, die mit Wärfilter verschlossen sind (nach **Henke**), gute Resultate gibt, wobei jedoch Sicherheit der Konservierung für längere Zeit nur dann gewährleistet ist, wenn das Material mindestens 0,7 Gew.% Milchsäure enthält und unter völligem Luftabschluß steht. (**Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 255, bzw. 265 u. 39, 333.**)

Die Maisschlempe ist eine nicht ganz vergorene Maische, deren Gärkraft durch erhöhte Maistemperatur und geringeren Malzzusatz abgeschwächt wurde. Dieses allerdings auf Kosten der Spiritusausbeute anwendbare Betriebsverfahren zur Herstellung einer möglichst nährkräftigen Spiritusfabrikations-Kartoffelschlempe beschreibt **Ellrodt** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 513.**

Durch Abdampfen der Hauptmenge ihres Wassers erhaltene Trockenschlempen sind je nach Herstellungsart, Ausgangsmaterial und Mischung mit anderen Getreidearten von sehr verschiedener Zusammensetzung und Verdaulichkeit. Es sind mehlig, braune Massen von aroma-

tischem, dem Trocknungsgrad entsprechendem Geruch; ihr Rohproteingehalt schwankt von 17–45%, ihr Rohfettgehalt von 2–22%, ihr Rohfasergehalt von 4–26%, die N-freien Extraktstoffe von 20–60%; ihr mittlerer Wassergehalt beträgt 5–21%, ihre Aschenmenge 4–16%.

Zur Herstellung von trockenem Viehfutter versetzt man 1 hl Schlempe zwecks Ausfällung der Albuminate mit einer Lösung von 25 g Hausenblase in 1 l Wasser, läßt nach dem Absetzen die Flüssigkeit abfließen, entsäuert die zurückbleibende Masse mit etwa 300 g Schlammkreide, preßt sie ab und darrt sie. (D. R. P. 25 916.)

Zur Abscheidung der Nährstoffe aus Schlempe soll man sie mit Wasserglas schwach alkalisch stellen. Die abgeschiedenen Stoffe lassen sich leicht abgepreßt direkt als Futtermittel verwenden. (D. R. P. 48 360.)

Zur Herstellung leichtverdaulicher Schlempen erwärmt man die vergorene Maische nach der Gärung in verschlossenen Gefäßen während 12–24 Stunden auf 30–60° und führt so unter dem Einflusse der Peptase der Hefezellen die Eiweißstoffe in lösliche Form über. (D. R. P. 149 538.)

402. Brauerei- und Weinbereitungsrückstände.

Über die Verwertung sämtlicher Abfälle aus Brauereien zu Futterzwecken und ein Konservierungsverfahren mittels eines Frischerhaltungsmittels, das den Abfällen in der Menge von 1,5–2% zugesetzt wird, siehe Ulrich, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 21, 85 u. 102.

Die Verwertung der Brauereiabfälle, namentlich der Abfallhefe des Faßgelägers, des Kühlschifftrubes (in Deutschland fallen jährlich 200 000 dz Kühlschifftrub ab) und der allerdings sehr minderwertigen Hopfentreber als Futtermittel, bespricht ferner K. Windisch in Wochenschr. f. Brauerei 32, 290.

Nach F. K. Kössler gewöhnen sich Tiere rasch an ein kombiniertes Futter aus Malz- und Hopfentrebern, so daß letztere trotz ihres geringen Nährwertes und ihrer Bitterkeit bei sachgemäßer Behandlung als Futtermittel geeignet sind. (Brau- u. Malzind. 32, 55.)

Bei der Malzdarre des Bierbrauens fallen abgetötete Malzkeime ab, die durch wechselnde Mengen Körner, Bruch, Spelzen und Grannenteile verunreinigt sind. Die hellgefärbte, lockere, aromatisch riechende Malzkeimmasse enthält etwa 25% Rohprotein, das Doppelte an N-freien Extraktstoffen (darunter hauptsächlich Invert- und Malzzucker, Pentosen, Säuren, Bitterstoffe), 13% Rohfaser, 10% Wasser, 7% kalkarme, aber phosphor- und kalireiche Asche und wenig Fett. Malzkeime sind ein hauptsächlich an Milchvieh und zur Mast verfüttertes leichtverdauliches Kraftfuttermittel.

Über die Verwendung von Malzkeimen als Futtermittel berichtet J. Paechtner in Wochenschr. f. Brauerei 30, 471.

Nach W. Voeltz, A. Baudrexel und W. Dietrich erhöhen Malzkeime als Futtermittel wohl die Menge der produzierten Milch, nicht aber ihren Fettgehalt, während Wiesenheu allein oder Paimkernkuchen, in geringerem Maße Hefe den Fettgehalt wesentlich erhöhen und Schlempe ihn etwas vermindert. (Landw. Jahrb. 47, 573.)

Ein anderer aus Malzschrot entstehender Abfall der Bierbrauerei setzt sich nach eingetretener diastatischer Verzuckerung der Getreidestärke in den Läuterbottichen von den ungelösten Malzbestandteilen als Biertreber ab. Sie enthalten rund 77% Wasser, 5% Rohfaser (Getreidespelzen), 10,5% unaufgeschlossene, als schmieriger „Oberteig“ auf den Trebern sich absetzende, zum Teil verzuckerte Stärke, 5% gelöste und wieder ausgefallene Eiweißstoffe, wenig Rohfett und Aschenbestandteile. Zur Konservierung werden die leichtverderblichen, je nach Darrtemperatur hell bis dunkelbraun gefärbten Biertreber in geeigneten Trocknern entwässert. Solche im Handel nach ihrer Farbe (Helligkeit) bewerteten Trockentreber sollen bei heller Farbe und schwach aromatischem Geruch für amerikanische Importware 28–32%, bei deutschen Biertrebern 27 bis 29% Protein und Fett haben; ihre Verdaulichkeit fällt mit steigender Trockentemperatur.

Nach K. Windisch enthält der in den Brauereien vom Auspressen der nassen Treber abfließende Saft im Liter 30 g Trockensubstanz, 11 g Eiweiß und 1,4 g Mineralstoffe, so daß beim Absetzenlassen und Abheben von $\frac{2}{3}$ der überstehenden Flüssigkeit ein magermilchartiges Schweinefuttermittel erhalten werden kann, das 9% Trockensubstanz und 3,5% Eiweiß enthält. Das Produkt muß allerdings so rasch wie möglich verfüttert werden. (Tagesztg. f. Brauerei 12, 1381, siehe auch 1141.)

Nach R. Hatschek verarbeitet man 20% abgepreßte Brauereitreber, 20% gekochte oder gedämpfte Kartoffeln, 20% nicht abgetötete Hefe und Faßgeläger, ferner zur Erhöhung des Nährwertes 20% Blut und 7% Kleie oder Malzkeime, schließlich 4% Malzputzstaub, 4% ausgekochten abgepreßten Hopfen, 4% abgepreßten Kühlschifftrub und 1% Kochsalz durch inniges Mischen bei gewöhnlicher Temperatur auf ein neues Futtermittel, das in Trockenapparaten zu Flocken verarbeitet oder in kleine Laibe geformt und gebacken wird. Nach diesem Verfahren können sämtliche Brauerei- und Mälzereiabfälle zu einem wertvollen Kraftfutter verarbeitet werden. (Brau- u. Malzind. 16, 91.)

Mosttrester werden frisch, gesäuert oder getrocknet als stark zuckerhaltige, insgesamt 30–52% N-freie Extraktstoffe führende Ware gehandelt. Weintrester enthalten Schalen, Kerne, Stiele und Kämme der geernteten Traubensorte; ihr starker Rohfasergehalt (12,8%:

getrocknet rund 30%) und gewisse Mengen Alkohol, Essigsäure u. a. lassen ihre Bekömmlichkeit und ihren Nährwert zweifelhaft erscheinen.

Über Erfahrungen, betreffs Verfütterung der Obsttrester, berichtet **A. M. Grimm** in **Erf. u. Erf. 43, 8**.

Wenn auch die Apfeltrester selbst ein brauchbares Futtermittel darstellen, so sind die Trestermehle, aus getrockneten Weintrestern hergestellt, als Futtermittel nicht einmal den Strohartarten ebenbürtig, sondern dem Nährwert nach höchstens dem Reisigfutter gleichzustellen. (**F. Honcamp** und **E. Blanck**, **Landw. Versuchsstat 1918, 275**.)

Über die Verarbeitung der Weintrester auf Wein, Branntwein, Weinstein und Pottasche, namentlich aber über die Bereitung eines Futtermittels durch Aufsaugen von Weintrestermelasse durch getrocknete und gemahlene, mit Kalkmilch entsäuerte Trester, siehe **O. Fallada**, **Zeitschr. f. Zuckerind. 1910, 407**.

403. Hefefuttermittel allgemein. Bierhefe(-mischfutter).

Ganz bedeutende, früher nicht ausgenutzte, wasserreiche (86%) Mengen leicht verderblicher Hefe fallen bei der Biergärung ab. In frischem unverdorbenem Zustande ergibt die bis 48% Rohprotein führende Hefe gute Fütterungserfolge; durch Trocknung haltbar gemacht wird die sortierte, gelblichbraune Trockenhefe als hochkonzentrierter Eiweißfutterstoff mit bestem Erfolg verfüttert.

Über den **Kellnerschen Stärkewert** der 42,7% Rohprotein, 1,1% Rohfett und 24,8% stickstofffreie Extraktstoffe enthaltenden Abfallhefe als Viehfutter siehe **J. Paechtner** in **Wochenschr. f. Brauerei 1910, 253**.

Abgepreßte, mit Abdampf gekochte Hefe von der Zusammensetzung: 71,9% Wasser, 14% Protein, 0,12% Fett, 11,7% stickstofffreie Extraktstoffe und 2,2% Asche erwies sich als haltbares, ausgezeichnetes Schweinemastmittel. (**P. Dönhoff**, **Landw. Presse 41, 435**.)

Fütterungsversuche mit Bierhefe für Milchvieh ergaben, daß die fettfreie Trockensubstanz der Milch wohl zunimmt, daß die fettsteigernde Wirkung der Bierhefe jedoch keinen hohen Grad erreicht. Die bei Hefefütterung gewonnene Butter zeigt gegenüber der Rapskuchenbutter erhebliche Unterschiede im Erstarrungspunkt, in der chemischen Zusammensetzung und äußeren Form. (**V. Rauner**, **Wochenschr. f. Brauerei 31, 473**.)

Die Zusammensetzung einer deutschen Trockenhefe ist in abgerundeten Zahlen: 8% Wasser, 52% Rohprotein (Nuclein, Lecithin, Leucin, Adenin, Guanin, Enzyme wie Zymase, Invertase u. a. m.), 1% Rohfett, 26% N-freie Extraktstoffe, 5% Rohfaser, 10% Asche mit 60% Phosphorsäure. Als Mastfuttermittel wird die Trockenhefe unter dem Namen **Hacoferin** in den Handel gebracht. (**Rohland**, **Zeitschr. f. öffentl. Chem. 21, 33**.)

Nach **J. Pächtnr** kann man den umständlichen und kostspieligen Trockenprozeß ersparen, wenn man frische Abfallhefe verfüttert, die jedoch zur Vermeidung von Nachgärungen im Verdauungskanal, vorher aufgekocht werden muß. (**Wochenschr. f. Brauerei 29, 225**.)

Ähnlich den Melasse-mischfuttern, wird Hefe durch Beigabe geeigneter Saugstoffe sog. Hefeträger (z. B. Strohhäcksel) zu Hefemischfutter verarbeitet. Als ganz ungeeigneter, unverdaulicher Hefeträger ist Torfmehl unter allen Umständen zu verwerfen.

Die Gewichtszunahme der ausschließlich mit Trockenhefe, gekochten Kartoffeln und etwas Gerste gefütterten Schweine betrug pro Tag und Kopf etwa $\frac{1}{2}$ kg, wobei es gleichgültig war, ob die Tiere sich im Stall oder im Freien aufhielten. Die Hefefütterung muß jedoch in Hinblick auf die Rentabilität abgebrochen werden, wenn das Tier 7 Monate alt ist und ein Gewicht von etwa 100 kg erreicht hat. (**W. Völtz**, **Wochenschr. f. Brauerei 1911, 549**; vgl. **Landw. Jahrb. 1912, 193**.)

Nach **Klein** wird zwar die frische Bierhefe, in Verbindung mit Gerste, Mais und Kartoffelflocken, von den Schweinen gut verwertet, doch wirkt die Magermilch diätetisch besser. (Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 436**.)

Auch bei Mästungsversuchen an Gänsen zeigte sich die überlegene Wirkung des Hefefuttermittels, das aus 4 Tl. Trockenkartoffeln und 1 Tl. Trockenhefe (rund 66% des gesamten Rohproteins als Hefe) bestand, im Vergleich mit anderen Futtermitteln. Ein Futter, das statt Hefe Fleischnmehl enthielt, war ihm gleichwertig. (**W. Völtz** und **A. Baudrexel**, **Zeitschr. f. Spiritusind. 36, 417**.)

Zur Herstellung eines Futtermittels trocknet man ein Gemisch von zerkleinerter Holzkohle, Torfmull und abgekochter Bierhefe. Das Produkt soll die ungünstigen Eigenschaften der bisher aus Hefe erzeugten Futtermittel nicht zeigen, lagerfähig sein und zu einer wesentlich höheren Ausbeute an wertvollerem Fleisch des so aufgezogenen Tieres führen. Vergleichende Fütterungsversuche mit Hefestrohhäcksel ergaben die Überlegenheit des Torfhefefuttermittels. (**D. R. P. 271 881**.) — Vgl. dagegen oben.

Vergleichende Versuche, die mit Strohhäckselhefe und Torfmehl-Holzkohlehefe als Futtermittel für Wiederkäufer (Schafe) gemacht wurden, ergaben, daß bei einem Hefehalt von 48,1% des Torfpräparates und 44,0% des Weizestrohpräparates das erstere einen stark negativen Futterwert hatte, da die Nährstoffe des Torfmehl-Holzkohlehefefutters nicht nur unverdaulich sind, sondern außerdem einen bedeutenden Teil des Beifutters der Resorption entziehen. Anders bei dem Weizenstroh-Hefefuttermittel, dessen Verdauungswerte alle

bisher ermittelten Höchstwerte überschritten, so daß in diesem Falle die Hefe anscheinend die erhöhte Verdaulichkeit des Strohs bewirkt. Hergestellt wurden die beiden Mischfutter in der Weise, daß man Frischhefe einerseits mit Weizenstrohhacksel, andererseits mit einem Gemenge von 76% Torfmehl und 24% Holzkohle in einem Simplextrockner innig vermahlte. (W. Völtz, W. Dietrich und A. Deutschland, Wochenschr. f. Brauerei 30, 375.)

Zur Herstellung von Hefefutterkuchen kocht oder dämpft man frische Hefe, preßt sie gelinde ab und vermengt sie mit kohlenhydratreichen Stoffen (Maisschrot, Eichelmehl, Kartoffelflocken, Bier- oder Weintrester) und Melasse als Bindemittel, wobei man zur Beschleunigung des Trocknens Stroh- oder Heuhäcksel hinzufügen kann. Die Obst- oder Weintrester, aus denen Alkohol und Weinsäure schon gewonnen sind, befreit man vor ihrer Verarbeitung auf Futtermehl zunächst von einem Teil der 60% Feuchtigkeit, die sie enthalten, sondert die Weintraubenkämme ab, die, für sich verarbeitet, als Brennmaterial oder Streumittel Verwendung finden, und mahlt die schließlich zurückbleibenden Kerne und Häutchen nach dem Trocknen zu Mehl, das man dann den Hefefutterkuchen zusetzt. In Prometheus 26, 456 beschreibt J. E. Brauer-Tuchorze die Anlagen der Soc. Gen. de Sucreries in Spinetta-Marengo, die sich mit der Fabrikation dieses Dauerfutters befaßt.

Ein wertvolles Futtermittel wird nach Rohland aus den Heferückständen der Bierbrauereien gewonnen, die mittels eines Oschatztrockners haltbar und keimfrei gemacht werden. (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 21, 33.)

404. Mineralhefe-Futtermittel.

Über Mineralhefe, Definition und allgemeines s. [600].

Zur Geschichte der Herstellung von Futtereiweiß mit Hilfe der Hefenzucht siehe Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 137 u. 161. Vgl. hierzu auch die Bemerkungen von A. Kossowicz in Österr. Chem.-Ztg. 18, 87.

Das Verfahren der Hefeherzeugung aus Zucker und Mineralsalzen wäre jedenfalls nur für die Kriegsdauer rentabel gewesen, abgesehen davon, daß damals der Zucker steuerfrei zur Verfügung stand. Für die jetzige Zeit bietet dieses Problem keineswegs mehr das frühere Interesse, wogegen es wesentlich wertvoller wäre, die Überführung von Cellulose in Dextrose so weit zu vervollkommen, daß man auf diesem Wege nicht nur technischen Spiritus, sondern auch unter Mitverwendung von Ammoniumsulfat Futterhefe erzeugen könnte. (A. Marbach, Österr. Chem.-Ztg. 18, 62.)

Über Erfahrungen mit der Verfütterung von in Lösungen von Zucker und anorganischen Nährsalzen gezüchteter sog. Mineralhefe, die mit ihrem hohen Gehalt an verdaulichem Protein (45–50%), besonders als Ersatz für Kartoffelfuttermittel zur Ernährung wachsender Tiere in Betracht kommt, berichtet W. Völtz in Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 385.

Über die Massenherstellung von Futtereiweiß aus Zucker und 37,5 Tl. bzw. 52 Tl. schwefelsaurem Ammoniak als Nährsalz, wobei in ersterem Falle 160 Tl. gutbackende Preßhefe, im letzteren Falle 270 Tl. abgepreßte Futterhefe resultieren (Einzelversuche ergaben eine weitere Steigerung der Ausbeute, so daß aus 100 Tl. Zucker, 100 Tl. Trockenhefe mit 50% Eiweiß gewonnen werden können), siehe die Mitteilung über die Arbeiten des Berliner Gärungsgewerbeinstituts in Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 121.

Auf 100 kg Rohzucker berechnet, erhält man ein gutes Nährmittel für Hefe, das den Vorteil besitzt, nur aus Stoffen bereitet zu sein, die der Landwirt zur Hand hat oder die im Handel billig zu haben sind aus 750 g Ammoniumsulfat (Handelsware mit 20,5% Stickstoff), 350 g Superphosphat mit einem Gehalt von 17–19% Phosphorsäure, 100 g 90proz. schwefelsaurem Kalium und 100 g 80proz. krystallisiertem Magnesiumsulfat. (Foth, Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 128.)

Zur Herstellung von Futterhefe düngt man Zuckerlösung mit menschlichem oder tierischem Harn, dessen stickstoffhaltige Bestandteile direkt als Hefenahrung verwertet werden, setzt evtl. Mineralsalze, Phosphorsäure oder Kalk zu und verarbeitet dann weiter nach dem Prinzip der Lufthefefabrikation [595]. Man kann den Harn zwecks Bildung von Ammoniumcarbonat auch vorher einer Bakteriengärung unterwerfen. Als zuckerhaltiger Stoff dient Melasse, Brennereisüßmaishe, Brauereitreberauszug, verzuckerte Schlempe oder die mit Schwefelsäure invertierte Abfallstärke der Stärkefabrikation. (D. R. P. 299 649.)

Nach einem Vorschlage von Lassar-Cohn sollte die Futterhefe nicht in Spezialfabriken, sondern, entsprechend der Einfachheit des Verfahrens, im eigenen landwirtschaftlichen Betriebe hergestellt werden, nicht nur um das Trocknen zu sparen, sondern um auch zugleich den Harn der Tiere an Stelle der notwendigen Ammoniaknährsalze zu verwenden. Es wäre in der Weise zu verfahren, daß man die verdünnte, mit Magnesia versetzte Melasse mit dem aus dem Stall zugepumpten Harn mischt, impft und durch Lüftung für rasches Wachstum der Hefe sorgt. Es würde dann erreicht, daß der vom Vieh mit dem Harn ausgeschiedene Stickstoff schon nach etwa 24 Stunden wieder von ihm als Kraftfutterhefe verzehrt würde, so daß sich dieser Prozeß mit Leichtigkeit 360 mal im Jahre wiederholen ließe. (Chem.-Ztg. 40, 192.)

Zur Bereitung einer als Futtermittel dienenden Nährhefe unterwirft man die Diffusions- und Preßabwässer der Zuckerfabriken mit den ammoniakalischen Kondenswässern als Betriebswasser der Diffusionsarbeit, versetzt die anfallenden Abwässer ohne Belüftung mit Hefe, fängt die festen Stoffe ab und trocknet sie. (D. R. P. 314 601.)

405. Ölfruchtfutter, Arten, Zusammensetzung.

Deutschl. Ölkuchenmehle $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 3 673 170; A.: 1 713 192 dz.

Bei der Ölgewinnung bleiben als Rückstände Ölkuchen und Ölkuchenmehle, deren wertgebende Bestandteile Fett und Eiweiß, vor allem Globulin, sind. Die Ölkuchen entstammen dem mechanischen Ölpreßverfahren und sind deshalb mit Zellstoff, Farbstoffen und Pflanzenschleim verunreinigt, jedoch immer roh fetthaltiger als die durch Extraktion mit Lösungsmitteln in Mehl- oder Schrotform erhaltenen Ölkuchenmehle. Die mit Schwefelkohlenstoff entfetteten und von diesem Lösungsmittel wieder völlig befreiten Ölkuchen sind dagegen nach anderen Angaben ein wesentlich besseres Futtermittel als die nicht extrahierten, sondern nur abgepreßten Kuchen, da das in letzteren verbleibende Fett zu Zersetzungen neigt. Der Schwefelkohlenstoff löst außerdem auch harzartige und andere, durch Pressung nicht entfernbare, unverdauliche Bestandteile und zur Vertreibung des Lösungsmittels dienende Wasserdampf lockert die Kohlenhydrate des Ölkuchens und schließt sie zum Teil auf. — Vgl. Bd. III [337 ff.].

Von den europäischen Ölsaaten sind die gebräuchlichsten: Flachs (Lein), Raps, Hanf, Mohn, Sonnenblume, Kürbis, Olive, Mandel. Die aus den Samen von *Linum usitatissimum* abgepreßten Leinkuchen (-mehl) setzen sich aus 11% Wasser (12%), 32% (35%) Rohprotein, 9% (3%) Rohfett, 31,5% (34,5%) N-freien Extraktstoffen 10,5% (9%) Rohfaser und 6,5% (7%) Asche zusammen. Die durch scharf schmeckende Stoffe verunreinigten Leindotterkuchen, Preßrückstände aus *Camelina sativa*, haben ähnliche Zusammensetzung wie Leinkuchen.

Das älteste Ölkuchenfutter sind die grüngelben, angenehm riechenden Rapskuchen, schlechtweg Ölkuchen genannt. Sie werden von einigen Brassica- und Sinapisarten gewonnen, und enthalten 33% Rohprotein und 28–34% N-freie Extraktstoffe. Letztere bestehen zu 40% aus Kohlenhydraten, die Eiweißstoffe zu 86% aus Reineiweiß (Legumin, Globulin), ihre 2–10% betragende Rohfettmenge aus 2% Cholesterin; die Asche (6–8%) enthält viel Phosphorsäure und Kali.

Den unter verschiedenartigen klimatischen Verhältnissen gedeihenden *Cannabis sativa* entstammen die dunkelgrünen, ebenfalls sehr rohproteinreichen (30%) Hanfkuchen mit außerdem 11–12% Wasser, 8–10% Rohfett, 18–20% N-freien Extraktstoffen, 20–23% Rohfaser und 7–8% Asche, die reich an Phosphor- und Kieselsäure wie auch Kali und Kalk ist. Die je nach der Samenfarbe gelb, blau oder rötlich gefärbten Mohnkuchen von *Papaver somniferum* enthalten rund 36% Rohprotein, 20% N-freie Extraktstoffe, 12% Rohfaser, je 10% Rohfett und Asche (2–3% Oxalsäure) und 12% Wasser. Mohnkuchen sind an Verdaulichkeit und Nährwert etwa den Rapskuchen gleichzustellen. Die meist kalt gepreßten, sehr harten Sonnenblumenkuchen von *Helianthus annuus* gehören ebenfalls zu den sehr protein- und fettreichen Kraftfuttern. Sie enthalten 27–36% Rohprotein, 11–15% Rohfett, 20–23% N-freie Extraktstoffe, 13–24% Rohfaser und 6–7% sehr phosphorsäure-, kieselsäure-, kali- und magnesiareiche Asche. Bei relativ hoher Verdaulichkeit und guter Haltbarkeit steigern sie den Milchertrag milchgebender Tiere wesentlich.

Zu erwähnen sind noch die ziemlich roh faserhaltigen (11–21%) Kürbiskernkuchen von *Cucurbita pepo* mit einem Rohfettgehalt von 20% und einer Proteinmenge von 33–34%; die weißgelben, harten Maiskeimölkuchen und Maisölkuchenmehle mit rund 20% Rohprotein, je 12% Rohfett und -faser, 43% N-freien Extraktstoffen; die roh faser- (26,7%) und roh fettreichen (22,6%) Olivenölkuchen von *Olea europaea*; die aus geschälten Bucheckern (*Fagus silvatica*) gewonnenen, für manche Tiergattungen giftigen Buchnußkuchen mit etwa 36% Rohprotein, 30% N-freien Extraktstoffen, 11% Wasser, 8% Rohfett, 7% Wasser. Sie werden besonders zur Schweinemast verfüttert. Von *Amygdalus communis* ausgepreßte Mandelkuchen sind ein nahrhaftes, bekömmliches Milhfutter mit 42,6% Rohprotein, 20% N-freien Extraktstoffen, 14,6% Rohfett und nur 8,7% Rohfaser.

Von außereuropäischen Ölkuchen und Ölkuchenmehlen sind die wichtigsten nebst den Zusammensetzungsdaten in folgender Tabelle wiedergegeben:

	% Wasser	Rohprotein	Rohfett	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Baumwollsamemehl	8,0	50,0	10	21	5,0	6,0
Erdnußkuchen	10,0	48,0	7,3	24,5	5,0	5,2
Sesamkuchen	9,5	39,8	12,6	20,6	6,8	10,7
Sojakuchen	11,95	43,25	5,60	32,1	2,67	5,11
Kokosnußkuchen	10,50	19,10	11,10	41,1	14,1	4,1
Palmkernkuchen	10,0	17,4	8,6	38,5	21,5	4,0
Nigerkuchen	10,8	31,0	3,15	29,83	14,65	10,61
Heveakuchen	9,3	29,8	20,11	33,08	3,15	4,55
Kakaobohnen	10,0	18,8	11,2	36,4	15,5	8,10
Ricinuskuchen	10,5	30,3	18,2	—	43,4	8,5

Als Rückstände der Fabrikation ätherischer Öle sind die viel Rohfett enthaltenden Preßabfälle aus Kümmel, Fenchel, Anis, Ajowan, Sellerie und Koriander zu nennen. Diese Rückstände, zwar dem Ölkuchen an Nährwert nicht gleich, werden von den landwirtschaftlichen Nutzern gern genommen und leicht verdaut. Sie enthalten rund 25—15% Rohprotein, 16—26% Rohfett (Wachs, Harz), 35—21% N-freie Extraktstoffe und 16—31% Rohfaser in der Trockensubstanz. — Vgl. Bd. III [304 ff.].

406. Ölkuchen-(misch-)futter. Fettfütterung.

Über Ölkuchen als Kraftfuttermittel siehe H. Brand in *Seifens.-Ztg.* 42, 597.

In *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1914, 208 beschreibt O. Nagel die Herstellung von Futter- und Nährstoffen aus Ricinus- und Sojaölkuchen.

Über das Grünfärben der indischen Rapsölkuchen durch Beimengen von 0,75—1% Soda zum Zwecke der Vortäuschung europäischer Rapsölkuchen siehe L. Bussard, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 1389.

Über den Futterwert der Sesamkuchen, der, wenn vollwertige Futterstoffe 100 gelten, gleich 80 gesetzt werden kann, wobei jedoch pro Tag und Tier nicht über 1—1,5 kg gereicht werden sollen, ferner über den Wert der Sojabohne als Schweinemastfutter berichten N. Hansson bzw. E. Haselhoff in *Fühlings Landw. Ztg.* 61, 56, 265 bzw. 401.

Die Herstellung eines haltbaren Copraviehfeeders ist in D. R. P. 116 678 beschrieben. Diese palmöhlhaltigen Futtermittel (Palmkuchen) erhöhen, ohne die Milchmenge zu verändern, den Fettgehalt und damit die Fettmenge der Milch erheblich, wenn sie je nach ihrem Fettreichtum in der Menge von 2—3 kg pro 1000 kg Lebendgewicht gereicht werden. (J. Hansen, *Landw. Jahrb.* 47, 1.)

Zur Herstellung eines Ersatzmittels für Magermilch für Fütterungszwecke extrahiert man zerkleinerte Ölkuchen mit lauwarmem Wasser unter Zusatz von Ätzkalk und versetzt den so erhaltenen Extrakt nach Entfernung des Ungelösten mit Zucker, bzw. erzeugt diesen aus den Rückständen selbst durch deren Behandlung mit Diastase. Durch den Ätzkalk werden die Eiweißstoffe und Kohlenhydrate aufgeschlossen, wobei ein Teil des Kalkes als die Knochenbildung begünstigendes Kalksalz mit in den Extrakt übergeht. Das Produkt kann schließlich ähnlich wie Milch im Vakuum eingedickt und so in haltbare, leichtlösliche oder in emulgierbare Form übergeführt werden; durch Selbstgärung geht es in ein kumysähnliches [540] Getränk über. (D. R. P. 162 480.)

Zur Herstellung eines haltbaren Viehdauerfeeders zerstäubt man das Futtermehl zugleich mit einem trocknenden Öl und verhindert die vorzeitige Aufsaugung des Öles durch das Futtermehl durch Mitverstäubung neutraler, das Öl zunächst an sich reißender Stoffe (Ton, Bolus) oder seine Dünflüssigkeit herabsetzender Körper (Harz) oder schließlich emulgierender Mittel, wie Wasser, das man in Form von Dampf zugleich als die Zerstäubung bewirkendes Agens verwendet. (D. R. P. 302 342.)

An Milchschaufen wurde festgestellt, daß das mit dem Futter verabreichte Fett im Hinblick auf die Steigerung der Milchfettausbeute weder durch Kohlenhydrate noch durch Proteintoffe ersetzt werden kann, wenn es auch für die Erhaltung der Tiere bedeutungslos ist. Jedenfalls ist die Zufuhr von Fettnahrung den Reizstoffen, die eine spezifische Wirkung auf die Milchdrüsenzellen ausüben, besonders dann vorzuziehen, wenn diese Reizmittel in Form von Geheimmitteln vorliegen. Sie enthalten meist kleine Mengen von Fenchel, Wacholder und Bockshorn, die man in dieser Form verwenden kann, da sie in den genannten Mitteln vielfach wesentlich überzahlt werden. (A. Morgen und Mitarbeiter, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1904, 42.)

Nach einer Beobachtung von Luzzato findet bei Tieren, die mit bromierten Fetten (Bd. III [314]) ernährt werden, eine sehr beträchtliche Fettsäureanreicherung statt. (*Angew. Chem.* 19, 920.)

Zur Herstellung ölhaltiger Futtermittel hydriert man Baumwollsaat- oder anderes Öl katalytisch, bis die Nichtglycerinbestandteile verändert oder zerstört sind, und stellt die Behandlung ein, ehe der Erstarrungspunkt mehr als 0,1—0,5° beträgt. Dieses Öl ist wesentlich haltbarer als das Ausgangsmaterial, da das gelöste Stearin schnell krystallisiert. (A. P. 1 187 999.)

Ein Apparat zur Herstellung von Kraftfuttermitteln und zur Gewinnung von Fett nebst Nebenprodukten ist in D. R. P. 323 118 beschrieben.

407. Entfernung schädlicher Bestandteile aus Ölkuchen.

Das durch enzymatische Spaltung von myronsaurem Kali in Mengen bis zu 1% entstehende Senföl der Raps- und Rübenkuchenfutter verursacht bei dauernder Verfütterung Durchfall, Kolik, Darmentzündungen, so daß diese Futtermittel mit Vorsicht zu verwenden sind. Zur Unschädlichmachung des in den Rapskuchen entstehenden Senföles, das die Giftigkeit der Ölkuchen bewirkt, genügt es, sie mit kochendem Wasser zu behandeln. (B. Sjollema, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1900, 801.) Vgl. *Seifens.-Ztg.* 1911, 1007 u. 1033.

Zur Vermeidung der Senfölbildung in sinigrin- oder sinalbinhaltigen Ölkuchen erhitzt man sie etwa 1—2 Stunden trocken auf Temperaturen über 100° und kühlt sie unmittelbar darauf ab. Dadurch wird das Enzym Myrosin, das Ursache der Senfölbildung ist, abgetötet, und die Ölkuchen können ohne weiteres verfüttert werden. (D. R. P. 247 427.)

Zur Senfölabcheidung preßt man 80% des wegen seines Allylsenfölgelhaltes als Futtermittel schädlich wirkenden schwarzen Senfs mit 20% weißem Senf, malt den Rückstand mit 50° warmem Wasser, extrahiert ihn dann und erhält so praktisch senfölfreie Fütterungskuchen. (*Angew. Chem.*, 31, 127.)

Über Bucheckernpreßrückstände als proteinreiches Futtermittel siehe **O. Engels**, *Landw. Versuchsstat.* 82, 93.

Bei der Verfütterung der Bucheckernölkuchen, die das alkaloidartige Fagin, einen sehr giftigen Stoff, enthalten, der sich vorwiegend in der Samenhaut der Kerne vorfindet, ist besondere Vorsicht geboten. Kuchen aus geschälten Kernen dürfen daher in mäßiger Menge verwendet werden; Pferde, Maultiere und Esel vertragen jedoch auch diese Ölrückstände nicht. (*Chem. Rev.* 1905, 11 u. 30.)

G. Hefter warnt auch vor der Verfütterung von Erdnußkuchen, die häufig wegen der gleichzeitigen Verwendung der Pressen zur Aufarbeitung von Ricinussamen Ricinusöl enthalten, das dann in den Erdnußkuchen gelangt und häufig das Eingehen der Tiere zur Folge hat. (*Seifens.-Ztg.* 1908, 1276 u. 1336.)

Ebenso warnt **F. Honcamp** in *Landw. Versuchsstat.* 78, 321 vor der Verfütterung der Perilla- bzw. Bassiaöl-Ölkuchen, und zwar nicht nur wegen der geringen Verdaulichkeit des in ihnen enthaltenen Proteins, sondern auch wegen des Saponingehaltes, da das Saponin noch bei einer Verdünnung von 1 : 10 000 eine stark hämolytische Wirkung äußert. Das Material eignet sich demnach ebenso wie das Mowramehl ausschließlich als Düngemittel. Vgl. auch **G. Bredemann**, ebd. S. 349.

Zur Gewinnung der Nährstoffe aus den Bassiesamen und ihren Preßrückständen extrahiert man sie mit verdünntem (88proz.) und starkem (93proz.) Sprit oder Methylalkohol in beliebiger Reihenfolge und scheidet nach Entfernung des Alkohols, durch Aufnahme mit Wasser, Entfernung des Öles, Ansäuern mit Schwefelsäure und längeres Erhitzen zwecks Spaltung der Glykoside das evtl. ausgeschiedene Sapogenin und mit ihm zugleich die Bitterstoffe ab. Man gewinnt demnach nach der Extraktion das nährstoffreiche Samenmehl, den Rest des Öles in den Preßkuchen und eine zuckerreiche, als Futtermittel oder zur Herstellung von Zuckercouleur geeignete Melasse. (*D. R. P.* 250 144.) Über die Herstellung eines Nahrungsmittels aus Bassiesamen siehe das Zusatzpatent *D. R. P.* 318 413 in [612].

Um den Ricinusölkuchen das in der Menge von etwa 1% in ihnen enthaltene Ricin zu entziehen, digeriert man die Ölkuchen während 6–8 Stunden mit der 6–7fachen Menge kalter 10proz. Kochsalzlösung, wäscht mit Kochsalzlösung nach, bis beim Erwärmen kein Niederschlag mehr ausfällt, und erhält so giftfreie Futtermittelölkuchen und das Ricin ein dem Seidenfibrin ähnliches Albuminoid; nach dessen Entfernung aus der Kochsalzlösung kann diese wieder verwendet werden. (**O. Nagel**, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1902, 816.)

F. Mach warnt vor der Verfütterung des als Palma-Futtermehl im Handel befindlichen Ölkuchen-Futtermittels, das aus Ricinusrückständen besteht, die durch Erhitzen ungiftig gemacht worden sein sollen deshalb, weil die Gewähr nicht geboten erscheint, daß diese Entgiftung auch eine vollständige ist. (*Fühlings Landw. Ztg.* 65, 183.)

Über die Menge der aus Leinsamen durch Behandlung mit kaltem Wasser in Freiheit gesetzten Blausäure siehe **S. H. Collins** und **H. Blair**, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 113.

Ersatz- (Not-), tierische und Spezialfuttermittel. Mineralfutter.

408. Holzaufschließung zur Gewinnung von Futtermitteln.

Zahlreiche Untersuchungsergebnisse über verschiedene Ersatzfuttermittel, namentlich über die günstige Verdaulichkeit des Holzmehles und der Holzrohfasern, auch des Strohes nach seiner verschiedenartig vollzogenen Aufschließung veröffentlichten **W. Ellenberger** und Mitarbeiter in *D. tierärztl. Wochenschr.*, Jahrg. 1916 und 1917; siehe auch *Berliner tierärztl. Wochenschr.* 1918 und *D. Landw. Presse* 1917 und 1918.

Ein Holzfuttermehl soll man z. B. dadurch erhalten können, daß man mit Kochsalz und Salzsäure, weiter mit Soda und Chlorkalk behandeltes Holzmehl unter Zusatz von Schlempe oder einer aus Kartoffeln und Malz hergestellten Maische vergärt, die Masse mit Getreidemehl untermischt, ansäuert und nach dem Zusatz von Kalkwasser verbäckt. (*D. R. P.* 39 428.)

Zur Gewinnung eines Futtermittels unter gleichzeitiger Gewinnung von Cellulose erhitzt man Holz aller Art zunächst mit verdünnten Mineralsäuren und dann mit verdünntem Ammoniak oder mit einem dieser Lösungsmittel allein unter Druck, behandelt dann nach dem Sulfitverfahren weiter und verarbeitet die erhaltene Sulfitablauge nach vollständiger Neutralisation und genügender Durchlüftung und nach evtl. Vergärung und Gewinnung des Alkohols oder der sonstigen Nebenstoffe zusammen mit der ersten zucker- oder gummireichen Aufschließungsflüssigkeit.

Die Lüftung der Lauge erfolgt am besten unter gleichzeitiger Verminderung des Wassergehaltes, so daß man sie zweckmäßig sprühregenartig in der Luft verteilt oder in einem Gradierwerk herabrieseln läßt. (D. R. P. 284 715.)

Zur Herstellung eines Futtermittels, unter gleichzeitiger Gewinnung von Cellulose, Harz und sonstigen Begleitstoffen cellulosehaltiger Materialien, behandelt man 100 Tl. des Holzes nach D. R. P. 265 483 mit der vierfachen Menge einer 3–7proz. Ammoniaklösung unter Druck, entfernt die Lauge, wäscht den Holzrückstand aus, dämpft ihn mit einer 0,3–1proz. Mineralsäure und verarbeitet die verschiedenen Ablaugen durch Eindampfen im Vakuum zu einem mit Kleie oder Trebern mischbaren Sirup, während der Celluloserückstand wie gewöhnlich der Chloralkbleiche unterworfen wird. Die Laugen aus 100 Tl. Holz liefern 4–6 Tl. Harze, Fett und Gerbstoffe sowie 12–18 Tl. Zucker. Nach dem Zusatzpatent verarbeitet man an Stelle von Holz Gespinstfasern (Jute, Flachs), die in ihrem Gehalt an Pentosanen den Holzarten gleichen, jedoch viel weniger Lignine enthalten. Man entfernt auch aus diesen Ausgangsmaterialien zur Abscheidung der reinen Cellulose einerseits die genannten Hemicellulosen und andererseits die Harze, Klebstoffe und Pektinverbindungen, die die Cellulose begleiten, in der geschiedenen Weise durch stufenweise Behandlung mit schwachen Mineralsäuren und verdünnten Alkalien in beliebiger Reihenfolge, z. B. in der Weise, daß man 1 Tl. des Rohmaterials mit 2–6 Tl. 2–5proz. Ammoniak- oder 0,2–0,5proz. Sodalösung 2–5 Stunden unter gewöhnlichem oder Überdruck auf 100–120° erhitzt. Man trennt dann Lauge und Rückstand, dampft erstere zur Gewinnung eines Klebmittels ein und extrahiert letzteren mit 0,05–0,2proz. Mineralsäure. Die abgepreßte Cellulose wird mit 1–2proz. Chlorlauge gebleicht. Je nach dem Charakter der erhaltenen zuckerhaltigen Lauge neutralisiert man dann mit Lauge bzw. kohlen-sauren Kalk, dampft ein und verwendet die eingedickte Flüssigkeit direkt oder nach ihrer Vermischung mit einem Trockenfuttermittel. (D. R. P. 273 094.)

Zur Überführung von Holz und anderem cellulosehaltigem Material in eine als Futtermittel geeignete Masse schließt man das Holz in geschlossenen Gefäßen bei Gegenwart wasserunlöslicher Katalysatoren (feinverteiltes Platin oder Eisenoxyd) bei 110–135° mittels schwefliger Säure auf, bläst nach beendeter Reaktion die unzersetzte schweflige Säure ab, entfernt den Behälter mit der katalytischen Substanz und erhält so ein Inversionsprodukt, das außer Traubenzucker auch andere lösliche und unlösliche Kohlenhydrate enthält und als solches oder im Gemenge mit anderen Nährsubstanzen direkt als Futtermittel verwendet werden kann. (D. R. P. 270 363.)

Honcamp und seine Mitarbeiter kommen auf Grund ihrer Versuche zu dem Schluß, daß mittels schwefliger Säure aufgeschlossenes Sägemehl sogar in futterarmen Jahren kein wünschenswerter Futterersatz ist, da das an und für sich unverdauliche Material auch die Verdaulichkeit ihm evtl. beigegebener vollwertiger Futtermittel, z. B. Melasse, herabsetzt. (Landw. Versuchsstat. 78, 57.)

Zur Erzeugung von Futtermitteln aus Holz behandelt man das zerkleinerte Material abwechselnd mit Natronlauge und Chlor in besonderer, kontinuierlich wirkender Vorrichtung, trennt die Behandlungsflüssigkeit von dem weiter zur Papierfabrikation verwendbaren Celluloseprodukt ab und trocknet sie ein oder mischt und vermahlt sie mit anderen Futtermitteln. Das Verfahren kann auch zur Bereitung von Holzstoff direkt oder an Stelle der Diffusionsbatteriemethode zur Gewinnung von Zuckerlösung und Futterschnitzeln aus Futterrübenschnitten dienen. (D. R. P. 305 090.)

Ein Verfahren der Zellstoff- und Zellstofffuttermittelherstellung aus Holz, durch dessen Behandlung mit Chlorgas nach dem Gegenstromprinzip ist in D. R. P. 341 673 beschrieben.

Zur Überführung cellulosehaltiger Stoffe in leicht verdauliche Futtermittel oxydiert man das alkalisch aufzuschließende Material gegen Ende des Aufschleißprozesses durch Zufuhr von Druckluft oder Oxydationsmitteln wie Natrium-superoxyd oder Kalisal-peter evtl. in Gegenwart von Eisen- oder Mangansalzen als Katalysatoren. Ein Teil der Cellulose wird so zu Säuren oxydiert, die das Alkali abstumpfen. (D. R. P. 307 616.)

Zur Herstellung eines Trockenfutters in Flockenform mischt man außer Stroh oder Heu auch andere pflanzliche Stoffe wie Laub, Holz oder Reisig statt mit stärkehaltigen mit zucker- oder eiweißhaltigen Substanzen, die in flüssiger Form zugesetzt die Verfilzung der Masse verhindern, und trocknet dann das Mischprodukt wie üblich. (D. R. P. 320 117.)

409. Strohaufschließung: Säure, heiße Alkalien (Druck).

Durch einstündiges Dämpfen von Roggenstroh mit 0,4proz. roher Salzsäure bei 3 Atm. Druck erhielt A. Stutzer ein Futtermittel, das in seiner Verdaulichkeit, namentlich was die stickstofffreien Extraktstoffe und das Rohprotein anbetrifft, gegenüber dem Ausgangsmaterial wesentlich verbessert war. Das gedämpfte Stroh zeigte überdies eine hellbraune Farbe, angenehmen Geruch und auch nach 4wöchiger Aufbewahrung völlig unverändertes Verhalten, namentlich keine Schimmelbildung, so daß es auch in normalen Jahren bei Futtermangel eine gewisse Bedeutung behalten dürfte. (Landw. Versuchsstat. 87, 228.)

Das mit Salzsäure aufgeschlossene Stroh wird gegenüber dem Laugenstroh nur halb so gut ausgenützt, so daß dieses Verfahren der sauren Aufschließung zur Kraftfuttermittelbereitung praktisch nicht in Betracht kommt. (F. Hansen, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1919, 118.)

Nach **Landw. Presse 1904, 207** wird ein sehr geeignetes Futtermittel hergestellt durch Aufschließen von 100 Tl. Stroh mit 200 Tl. $1\frac{1}{2}$ –2% Ätznatron enthaltenden Wassers während 6–8 Stunden bei schließlich 6 Atm. Druck in geeigneten Dampfapparaten. Vgl. **B. Bauriedel, Österr. Zeitschr. f. Zuckerind. 1906, 55.**

Um Stroh oder Holz als Futtermittel verwenden zu können, schließt man es nach **D. R. P. 169 880** mit derselben Gewichtsmenge 8proz. Ammoniaklösung etwa 10 Stunden bei einem Druck von 6–8 Atm. auf. Man treibt dann das Ammoniak zur Wiedergewinnung völlig aus und behandelt die Stroh- bzw. Holzmasse mit Ätzkalk nach. Das erhaltene Futtermittel ist in derselben Weise verwendbar, wie das nach **D. R. P. 128 661** erhaltene, und ihm gleichwertig.

Zur Herstellung eines Futtermittels aus Getreide- oder Hülsenfruchtstroh behandelt man es mit 0,5–8proz. Ammoniak- oder Ammoniumsalslösung bei Temperaturen unter 80°. Das Ammoniak wird restlos wiedergewonnen. (**D. R. P. 332 363.**)

Auch **F. Lehmann** dämpfte in seinen während des Krieges zu großer Bedeutung gelangten Versuchen zur Aufschließung von Stroh und zur Herstellung eines Kraftfutters aus dem aufgeschlossenen Material das Stroh mit Ammoniak (nicht mit Natronlauge), überließ es jedoch dann unter Zusatz geringer Mengen Heu der Selbsterhitzung und impfte die Masse nach Ablauf der Wärmeperiode mit Pilzen, um so den ganzen vorhandenen Stickstoff in Eiweiß umzuwandeln. In ähnlicher Weise erhielt **B. Tollens** ein Produkt mit 16,41% Reineiweiß aus dem aufgeschlossenen Stroh, das mit schwefelsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron versetzt der Selbsterhitzung überlassen und nach ihrem Ablauf mit Pilzen geimpft wurde. Damals, Anfang 1915, stellte **Lehmann** das Ziel der Erreichung eines Produktes von der Zusammensetzung der Kleie als erreichbar hin, bezeichnete aber seine Ausführungen nur als Arbeitsprogramm und nicht als Rat für die landwirtschaftliche Praxis. In der Folge entwickelten sich aus diesen Versuchen die bekannten Verfahren zur Strohaufschließung in großem Maßstabe, die im weiteren Verlaufe des Krieges so große Bedeutung gewannen. Diese Methoden der Strohverarbeitung mit 10% Ätznatron unter Druck oder auch ohne Druck (**Lehmann** und **Colsmann**) führt je nach der Stärke der Lauge zu einem Produkt, das in der Verdaulichkeit das Wiesenheu (60%) mit 70–74% übertrifft und der Kleie mit 70% gleichkommt. Das Kraftstroh enthält jedoch nur Kohlenhydrate und muß daher zusammen mit Melasse oder anderen stickstoffreichen Stoffen verfüttert werden. (**Journ. f. Landw. 1917, 219.**)

Für kleinere Betriebe mit etwa 100 Stück Vieh empfiehlt sich die Anwendung gemauerter Kochkisten, in denen das Stroh mit Dampf ohne Druck aufgeschlossen wird. Eine solche Anlage ermöglicht die Umwandlung von 750 kg Stroh in etwa 400 kg Kraftstroh im Futterwerte von 1500 kg frischen Kartoffeln innerhalb 12 Stunden. Man bedarf außer der nötigen Baulichkeit nur einer den Dampf liefernden Lokomotive. (**R. Henninger, Österr. Zuckerind. 1918, 1.**)

Das so aufgeschlossene Stroh erwies sich besonders geeignet als Futtermittel für Pferde, Kühe und Zügochsen, weniger für Schweine, und dürfte, solange der Futtermittelmarkt nicht normal wird, völlig genügen, um den Bedarf der Landwirtschaft zu decken. Allerdings entspricht das Produkt nur dann allen Anforderungen, wenn es sehr sorgfältig ausgewaschen wird und andererseits der durch dieses Auswaschen hervorgerufene Verlust an Mineralsubstanz durch Beifütterung von Viehsalz, Schlemmkreide oder Calciumphosphat gedeckt wird, ebenso wie bei der Produktion von Milch und Fleisch den Tieren auch Eiweißersatzstoffe gereicht werden müssen. Hervorhebenswert ist noch, daß das nach dem Verfahren von **Colsmann** erhaltene Material mit etwa 20% Trockensubstanz sich nur 14 Tage frisch hält und dann leicht muffig wird. Arbeiten auf Vorrat ist ausgeschlossen, da weitergehende Trocknung, als man sie durch Pressen erzielen kann, nicht rentabel ist. (**Hansen, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 110.**)

410. Strohaufschließung mit Alkalilösungen ohne Druck, kalt.

Man gelangt auch ohne Anwendung von Druck bei der Aufschließung von Stroh zu einem Futtermittel, das je nach der angewendeten Laugenmenge und der Dämpfungsart einen **Kellnerschen** Stärkewert von 45–75 kg für 100 kg trockenes, aufgeschlossenes Stroh besitzt, wobei allerdings bei der Verfütterung darauf Rücksicht genommen werden muß, daß der geringe Eiweißgehalt unverdaulich ist. Nährwert und Verdaulichkeit hängen ausschließlich von dem Grade der Freilegung der Cellulose ab und die Verwertung durch den tierischen Organismus ist um so größer, je mehr Fasern bei der Untersuchung zu erkennen sind. (**G. Fingerling, Landw. Versuchsstat. 1918, 1.**)

Ein als Kraftfuttermittel sehr verwendbares xylanreiches Produkt erhält man z. B., wenn man das Stroh mit der achtfachen Menge 1,5proz. Natronlauge einfach 3 Tage stehen läßt, bis die Knoten weich sind und es sodann auswäscht. Auf ähnlichem Wege erhält man aus 100 Tl. Stroh, 8–10 Tl. Kalk und 1000 Tl. Wasser ein Produkt, das in der Verdaulichkeit dem Wiesenheu gleicht. Einzelheiten über die Methoden bringt **E. Beckmann** im **Zentralbl. 1919, II, 860**. Vgl. **Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 81.**

Durch Behandlung von Roggenstroh mit kalter Kalkmilch läßt sich die Zunahme der verdaulichen Bestandteile des Strohes um 11% feststellen. (**W. Ellenberger und P. Waentig, D. Landw. Presse 1919, 1.**)

Zur Strohaufschließung behandelt man das Material ohne Anwendung von höherer Temperatur oder Dampfdruck mit kalter Alkalilauge, die das Stroh vollständig bedeckend, im

Verlauf des Prozesses durch schon gebrauchte oder frische Lauge verdrängt wird, um so zu deren völliger Ausnützung zu gelangen. Das acht- bis neunfache Laugengewicht (auf Stroh bezogen) 2—3proz. Lauge bewirkt so schon in 24 Stunden die Erweichung der Halmteile und die Herauslösung des Lignins, während das als Nährstoff wichtige Xylan in dem Stroh verbleibt. Die zuerst zitronengelbe und dann grau werdende Masse wird um ihr Schimmeln zu verhüten, in Silos eingestampft oder getrocknet. (D. R. P. 305 641.) Nach dem Zusatzpatent schließt man das gemahlene Stroh nach dem Verfahren des Hauptpatentes auf, fällt die gelösten Strohstoffe sodann ohne Entfernung der Lauge aus, entsalzt die Masse durch Dialysieren und verwendet den Rückstand als Futtermittel. (D. R. P. 324 648.) Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man, um tiefe Gefäße zum Aufschließen benützen zu können, die starke Lauge durch eine größere Menge schwächerer Lauge, verwendet also auf 1 Tl. Stroh etwa die 16fache Menge 1proz. Natronlauge, so daß das Stroh auf ihr schwimmen kann und der Ätznatronverbrauch nach 4 maliger Verwendung der Lauge nur 8% des Strohes beträgt. (D. R. P. 324 893.) Nach einer anderen Abänderung erwärmt man das Stroh in einem Vorbehandlungsprozeß vor der Kaltweiterbehandlung auf höchstens 80°. (D. R. P. 336 017.) Nach dem weiteren Zusatzpatent unterbricht man den Aufschließprozeß des Strohes oder ähnlicher Stoffe bei Bereitung des Futtermittels nach etwa 1—2 Stunden (Roggenstroh) oder überhaupt dann, wenn die alkalische Lauge keine Stoffe mehr aus dem Stroh aufnimmt. (D. R. P. 336 484.) Schließlich kann man das aufzuschließende Stroh mit der Lignin, Xylan und ähnliche Stoffe enthaltenden Ablauge, die man aus einer vorhergehenden Frischlaugeextraktion zerkleinerten Strohes bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, behandeln. Die nun erhaltene Ablauge wird abermals zum Aufschließen einer dritten Portion Stroh angewandt, während man die durch solche Behandlung immer weniger angegriffenen Partien aufeinanderfolgend mit Frischlauge nachbehandelt. Die Ablaugen werden so lange im Betrieb gehalten, bis sie ihr ganzes Alkali abgegeben haben und sauer reagieren. (D. R. P. 335 155.) Endlich kann man die Alkalilauge ganz oder teilweise durch evtl. in einem Nebenbetrieb erhaltene Alkalisulfidlösung ersetzen. (D. R. P. 333 746.)

Vgl. das ähnliche D. R. P. 303 963: Ersatz des Alkalis durch Schwefelalkali zur Bereitung eines direkt verfütterbaren, nach dem Trocknen haltbaren Produktes.

Nach Untersuchungen von W. Völtz und Mitarbeiter ist das nach diesem Beckmannschen Verfahren durch 12stündiges Stehenlassen mit 1,5proz. Natronlauge aufgeschlossenem Stroh dem Futterwert nach dem durch Kochung unter evtl. Überdruck erhaltenen Kraftstroh gleichzusetzen. (Biochem. Zeitschr. 102, 151.)

Nach D. R. P. 331 950 behandelt man Holz oder Stroh abwechselnd mit Lauge oder anderen basischen Stoffen und mit Kohlensäure, trennt die Aufschleißlauge von dem Zellstoff ab und dickt sie ein, um Futtermittel zu erhalten.

Zur besseren Ausnutzung des Nährwertes geringwertiger Futtermittel behandelt man Stroh, Reisig, Holzabfälle u. dgl. bei gewöhnlicher oder bis zu 100° erhöhter Temperatur unter normalem oder Überdruck mit so viel Zuckerkalklösung, daß die ganze Menge des nötigen Zuckerkalkes auf einmal zur Anwendung gelangt, und trocknet das genügend verknetet und gedämpfte Material wie üblich oder verwendet es direkt in feuchtem Zustande. (D. R. P. 306 464.)

Beim Aufschließen des Strohes nach einem beliebigen kalten oder heißen alkalischen Verfahren geht zwar ebenso wie bei der gleichartigen Behandlung des Holzes etwa $\frac{1}{3}$ der Trockensubstanz verloren, doch steigt zugleich der Stärkewert [888] der erhaltenen Trockensubstanz um das Vierfache des Ausgangsmaterials, so daß diese Methode der Strohaufarbeitung auch nach normaler Futtermittelgewinnung und -einfuhr erhalten bleiben dürfte.

411. Strohaufschlußmehl(-mischfutter).

Der aus Stroh durch Aufschließung mit Ätzlauge erhaltene Rohstoff liefert nach Öxmann, mit 15% Kartoffelflocken und 5% Melasse oder besser nur mit 20% Melasse zusammen getrocknet, ein von Wiederkäuern, Schweinen und Pferden zu 90% verdautes Futtermittel, wenn man es (wegen seiner Proteinarmut) nicht allein, sondern als Beigabe verwendet. (D. Zuckerind. 40, 767.) Vgl. H. Boruttau, Umschau 19, 367.

Ein Trockenfutter erhält man nach D. R. P. 301 207 und 304 331 aus chemisch aufgeschlossenem Stroh oder Heu, die man auf einen Wassergehalt von 65—75% bringt, mechanisch zerkleinert und evtl. trocknet, mit beigemischtem gedämpften Kartoffeln. Das breiartige Produkt wird in Trockentrommeln ähnlich aufgearbeitet wie Kartoffelflocken. Man kann dem mechanisch abgepreßten cellulosehaltigen Stoff auch Mineralhefe oder wässrige Melasse zusetzen.

Trotz der sonst guten Eigenschaften des Öxmannschen Strohkraftfutters, das nach anderen Angaben aus 65% reinem Strohstoff, 20% Trockenkartoffeln und 15% Melasse besteht und nach Zusatz von 6% Trockenhefe dem Maisschrot gleichwertig ist, kommt Schneidewind auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß das Strohmehl den Nährwert anderer Futterstoffe herabsetzt und allein ohne Zusatz überhaupt zu verwerfen ist, da die Wiederkäuer Strohhäcksel im gleichen Maße ausnützen und Schweine durch das Strohmehl nur einen unnützen Ballaststoff im Futter erhalten. (Papierztg. 41, 218; vgl. auch Wochenbl. f. Papierfabr. 47, 873 und die Arbeiten von W. Kerp, F. Schröder und B. Pfl. aus dem Gesundheitsamt 50, 232.)

Zur Verwertung eines wegen des Alkaligehaltes unbekömmlichen Futtermittels aus mit Alkali aufgeschlossenem Stroh behandelt man das Aufschleißprodukt mit 75—100% Melasseschlempe,

deren organische Säuren das Alkali zum Teil neutralisieren, während ein anderer Teil durch den Zucker unter Bildung von Saccharaten gebunden wird. (D. R. P. 322 918.)

Nach R. v. d. Heide u. a. wird der durch Behandlung von Stroh mit 2—4 proz. Natronlauge und Auswaschen gewonnene Strohstoff auch vom Pferd und Schwein fast restlos verdaut und gibt pro Kilogramm mit 20% Melasse den Nährwert von 0,92 kg Hafer oder 2,55 kg Heu. Auch getrocknetes Tangmehl bot während des Krieges als Beifutter einen wertvollen Ersatz für die fehlenden Futtermittel. (Zeitschr. f. Spiritusind. 39, 155 bzw. 142.)

Zur Vermeidung der Auswaschverluste und zur Abwässerbeseitigung bei der Herstellung von neutralem mit Alkalien aufgeschlossenem Stroh neutralisiert man es in noch alkalischem Zustande mit der 5—10fachen Menge saurer Molke und erhält so Kraftstroh, das auch ein gutes Schweinemastfutter darstellt. (D. R. P. 328 782.)

Zur Herstellung von Futtermittelbriketts preßt man auf der Häckselmaschine möglichst feingeschnittenes Heu und Stroh mit gequetschtem Hafer (resp. Roggen) und einer Abkochung von Leinsamen zu flachen Kuchen. (Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 431.) — Über die Herstellung des Strohmehlens s. D. R. P. 302 493 [279].

Zur Herstellung von Futterbriketts vermischt man Heu oder Stroh mit einem Bindemittel, das man aus Rüben oder anderen zuckerhaltigen Pflanzen durch Erwärmen mit Sodalösung und Ausfällung der abgekühlten, gallertartigen Masse mit Salzsäure erhält, worauf man die Mischung brikettiert. Die gallertartige Rübenextraktmasse läßt sich auch direkt unbegrenzt haltbar aufbewahren, wenn man durch Aufgießen einer geeigneten, abdichtenden Masse den Luftzutritt zu dem Rübenextrakt verhindert, und man kann ihn dann fallweise zur Brikettierung im eigenen Betriebe heranziehen. Gegenüber der Melasse hat der Extrakt den Vorteil, die Rübenbestandteile in ihrer natürlichen Zusammensetzung und nicht in Form konzentrierter Salzlösung zu enthalten. (D. R. P. 282 591.)

Zur Herstellung von Nahrungs- oder Futtermitteln schließt man Stroh, Hülsen oder andere cellulosehaltige Pflanzenteile in der Weise auf, daß man sie zunächst mit Ätzalkalien oder Erdalkalien wie üblich behandelt und der Masse dann zwecks Neutralisation des Alkalis einen durch milchsäure Gärung aus Kohl, Rüben, Kartoffeln u. dgl. gewonnenen Saft zusetzt. (D. R. P. 317 111.)

Zur Bereitung eines Futtermittels aus reifem Maisstroh behandelt man die Stengel samt Blättern mit 0,2—0,4 proz. Essigsäure mehrere Stunden unter 3,8 Atm. Druck in hintereinandergeschalteten Kesseln nach dem Gegenstromprinzip, läßt die etwa 17—18% Extraktstoffe enthaltende Flüssigkeit ab und füllt die Kessel mit konzentriertem Kalkwasser, das sich fortwährend neutralisiert und zur Erhaltung einer schwach alkalischen Reaktion fortlaufend mit 0,2 proz. Sodalösung oder 0,1 proz. Natronlauge verstärkt werden muß. Läßt man nunmehr die schwach alkalische Lauge ab, so ist das Volumen der Häckselmasse auf $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Masse zurückgegangen, d. h. man erhält auf trockene Substanz berechnet 30—35% der Stengel als Futtermittel. Die beiden zur Sirupdicke eingedampften Lösungen (die Essigsäure wird wiedergewonnen) werden vereinigt und mit so viel fein geschroteten Maisstengeln vermischt, daß eine feste etwa 20% Feuchtigkeit enthaltende, in Fässer füllbare Masse erhalten wird, die sich besonders gut als Kraftfutter eignen soll. (D. R. P. 257 993.)

Ein gegenüber dem gewöhnlichen Kraftstroh an Nährwert wesentlich wertvolleres Produkt erhält man durch Beifütterung von Hefefuttermitteln.

Über Versuche zur Anreicherung von Kraftstroh mit bis zu 8% Pilzeiweiß einer Aspergillusart berichten H. Fringsheim und St. Lichtenstein in Cellulosechemie, Beiblatt z. Papierfabr. 1, 29.

412. Celluloseablauge-(-misch-)futter.

Nach Frank und M. Müller gleicht die Sulfitablauge ihrer Zusammensetzung nach, in Hinblick auf die in ihr enthaltenen Nährstoffe, der entzuckerten Melasse und bewirkt wie diese in größeren Mengen Verdauungsstörungen. Jedenfalls ist in der Sulfitablauge durch den Kochprozeß eine so weitgehende Zertrümmerung des Proteinmolekuls eingetreten, daß sie keine Proteine mehr enthält und ihrem Futterwert nach kaum höhere Bedeutung besitzt. (Papierztg. 1910, Nr. 20.) Vgl. ebd. 1908, 964.

Über die günstige Wirkung der Sulfitablauge, die zu Futtermitteln und auch zu Pflanzennährstoffen verarbeitet wird, als Desinfizienz gegen die Maul- und Klauenseuche siehe S. Ferenczi in Journ. f. Landw. 60, 185; vgl. Papierztg. 1912, 19. Auch H. Brockmann (Papierztg. 1912, 687) beobachtete, daß das in der Nähe einer Papierfabrik weidende Rindvieh, das öfter von den verdünnten Sulfitcelluloseabläugen trank, niemals von der in der Umgebung auftretenden Maul- und Klauenseuche befallen wurde.

Nach D. R. P. 33 235 werden die alkalischen Zellstoffabläugen mit Schwefelsäure neutralisiert, worauf man den feinen organischen Niederschlag von der Sulfatlösung trennt, wäscht und zu Futtermittelkuchen preßt.

Zur Verwertung der Sulfitcelluloseablauge, die verschiedene Zuckerarten, Gerbsäure und andere hydroxylhaltige Körper enthält, versetzt man 100 kg der Lauge in schwach alkalischem Zustande nach D. R. P. 97 935 mit Benzoylchlorid. Die Lauge soll nach dieser Behandlung unbedenklich in das Flußwasser abgeleitet werden können, während die Benzoylverbindungen als Futtermittel Verwendung finden sollen.

Zur Herstellung gut verdaulicher Futtermittel erhitzt man Stroh, Holz u. dgl. nach **D. R. P. 128 661** mit einer zu ihrer völligen Aufschließung ungenügenden Menge von Sulfitcelluloseablauge oder ähnlichen Lösungen unter Druck.

Über Reinigung der Sulfitcelluloseablauge durch Entfernung des Kalkes mit schwefelsaurem Natron und Abdampfung der schwefligen Säure im Vakuum, um diese Laugen als Zusatz zu Futtermitteln verwenden zu können, siehe **D. R. P. 241 282**.

Die Entfernung der schwefligen Säure und anderer flüchtigen Stoffe wie des Furfurols aus der Sulfitablauge durch Vertreiben der ersteren mit Wasserdampf, Neutralisation mit Kalk und Kreide, Entlüftung mit staubfreier und fremd gasfreier Luft, Sättigung der Lauge mit Sauerstoff in einem besonderen, von König vorgeschlagenen Apparat im Sinne des **D. R. P. 284 715** ist in **Papierfabr. 17, 981 u. 1013** beschrieben.

Auch durch Mischen der gelüfteten, gegebenenfalls vorher vergorenen, zum dünnen Syrup eingedampften Ablauge mit Heumehl, Kleie, trockenen Trebern oder Malzkeimen im Verhältnis von 100 kg dieser Stoffe auf 120–130 kg Abdampfrückstand aus 1 cbm Celluloseablauge und folgendes Trocknen unter 100° erhält man ein sehr verwendbares Mischfutter. (**J. König und E. Becker, Papierfabr. 1919, 1083 ff.**) Dieses Holzextraktfutter, das seinen Nährwert dem Gehalt an leichtverdaulichen Kohlenhydraten verdankt, die Freßlust der Tiere erhöht und den Stoffwechsel steigert, besitzt diesen Wert nur dann, wenn es vollständig neutral und aus völlig entlüfteter Lauge bei Vermeidung jeder Überhitzung hergestellt wurde. Die Haustiere gewöhnen sich durch allmähliche Steigerung der Gaben an eine tägliche Menge von 1–2 Pfund pro 100 Pfund Lebendgewicht. (**J. König, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 31, 171.**)

413. Ersatz- und Nottuttermittel: Panseninhalt, Wasserpflanzen, Flechten.

Durch die Nahrungsmittelteuerung der vergangenen Jahre eröffnete sich der Chemie ein neues Arbeitsfeld: Die Erzeugung neuer, billiger Futterstoffe und Nahrungsmittel. Die Bearbeitung dieses neuen Gebietes mußte systematisch derart erfolgen, daß man Stoffe, die als Pflanzennahrung Verwendung fanden, soweit als möglich auf Futtermittel und bisherige Futterstoffe soweit als möglich durch Raffination auf Nahrungsmittel verarbeitete. So besitzt z. B. der in den Schlachthöfen in großen Mengen anfallende Panseninhalt des Rindes denselben Nährwert wie gutes Wiesenheu und liefert nach Beseitigung des anhaftenden Geruches durch Trocknen an der Luft mit Schlachthofabfällen, Melasse oder Blut gemischt ein wertvolles Schweinefutter. Ein geschlachtetes Rind liefert etwa 8 kg getrockneten Mageninhalt. (**Spann, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 49, 106.**) Dagegen ist nach **F. Honcamp und Mitarbeiter (Landw. Versuchsstat. 1919, 153)** das Pansenmischfutter wohl gleichwertig mit Weizenkleie, Maiskolbenschrot und eignet sich in gleicher Weise für Wiederkäuer und Pferde, nicht aber für Schweinemastfutter.

Zur Herstellung eines Futtermittels erhitzt man ein Gemenge von frischem Mageninhalt des Schlachtviehes, Moostorf und Ätzkalk unter Druck auf höhere Temperatur und mischt das alkalische sterile Gemenge mit entsalzter saurer Melasse, die den Ätzkalküberschuß bindet, wodurch dem Futtermittel neben den in der Melasse enthaltenen Kalisalzen auch Kalksalze zugeführt werden. (**D. R. P. 299 924.**)

Zur Umwandlung des Mageninhaltes von Tieren in ein Trockenfutter mischt man das Material mit Häcksel, Heu, Moostorf, Reisig, Heidekraut oder Sägemehl zwecks Bindung der flüssigen Bestandteile, läßt das Gemisch bei ca. 40° so lange gären, bis die anfangs heftige Gasentwicklung aufgehört hat und trocknet es dann. Man bringt die Mageninhaltmassen in einen Raum, dessen Wände von Torfmoos gebildet werden, das dann nach genügender Sättigung an Magensaft als cellulosereiches Zusatzmaterial mitverwendet wird und während der Gärung eine Aufschließung erfährt. Die Masse reagiert schließlich neutral und zeigt keinen unangenehmen Geruch. (**D. R. P. 300 063.**) Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Tiermageninhalt neben cellulosereichen Pflanzenbestandteilen noch Fischabfälle zu und gewinnt so ein nahrhafteres Trockenfutter. (**D. R. P. 334 170.**)

Zur Herstellung eines Futtermittels erhitzt man nach **D. R. P. 79 932** zerkleinerten Torf (Torfmull) mit warmer Melasse und preßt das Produkt in beliebige Formen. Unter Torfmull ist der Abfall bei der Herstellung von Torfstreu aus dem jungen, noch wenig zersetzten Moostorf der obersten Schichte der Hochmoore zu verstehen.

Nach **D. R. P. 122 193** setzt man Torf zur Gewinnung eines wertvollen Futtermittels mit Hilfe der Torf-Humussäuren teilweise in Zucker und Pflanzengummi um und erhält so ein wesentlich leichter verdauliches Produkt.

Um die aus Sphagnumtorf bestehende Torfstreu als Futtermittel verwertbar zu machen, soll man den Torf nach **A. Stutzer** mit 1proz. Salzsäure unter 3 Atm. Druck dämpfen und so die gerbenden Bestandteile entfernen, die die Eiweißstoffe des Gesamtfutters unverdaulich machen. Die Versuche führten insofern zu einem günstigen Ergebnis, als von der Rohfaser des Torfes 20% von den stickstofffreien Extraktstoffen etwa 60% verdaulich wurden. (**Landw. Versuchsstat. 87, 215.**)

Über den hohen Nährstoffgehalt der Wasseraloe (Wasserschere, Krebschere, Wassersäge), der jenem des Wiesenheues gleichkommt, siehe **W. Völtz, Zeitschr. f. Spiritusind. 1918, 199.**

Aus den rund 30% Rohzucker, 25% Pentosane, 30% Rohfaser und 7% Eiweißstoffe enthaltenden Schilfrohrwurzeln kann man mit Erfolg Zucker, Alkohol, auch Rum und Bier darstellen, wichtiger ist jedoch die Gewinnung des Fragmits eines wertvollen Futtermittels und eines Juteersatzes aus der Rohfaser, die auch zur Verarbeitung auf Papier dienen kann. Vgl. **Bd. II [90]** u. **[250]**. (Umschau 24, 380.)

Als ausgezeichnetes Schweinefutter, das sich auch zur Gründung eignet, wird in **Zeitschr. f. Spiritusind. 39, 226** die Wasserpest (*Elodea canadensis*) im getrockneten bzw. grünen Zustande empfohlen.

Über die vorzügliche Eignung der Meeresalgen als Pferdefutter z. B. in Kombination von 3 Tl. mit 1 Tl. Hafer siehe **L. Lapique, Zentralbl. 1919, I, 1050**.

Tange, speziell solche, die zur Herstellung von Agar benutzt werden, enthalten nach Untersuchungen von **Tollens 74% Kohlenhydrate, 2% Eiweiß, 4% Asche**, sind also so reich an Nährstoffen, daß sie nach dem Trocknen und Sichten als Futtermittel, besonders als Schweinefutter, aber auch in der Spiritusindustrie zur Erzeugung von Alkohol und Futterhefe dienen könnten. Der Maischrickstand wäre dann weiter auf Jod zu verarbeiten. Technisch ergeben sich bei der Verarbeitung keine Schwierigkeiten, und nach **F. Sazyama** scheinen auch die zur Verfügung stehenden Mengen des Rohmaterials genügend groß zu sein. (**Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 456.**)

Jacobj, E., Die in Deutschland vorhandenen Lager von Renntierflechte (*Cladonia rangiferina*) und ihre Verwertung als Futter. Tübingen 1915.

Über die Verwendung der isländischen und Renntierflechte als Futter- und Nahrungsmittel während des Krieges siehe **O. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. 93, 254**.

Über die Ausnutzung der Steinußabfälle, Renntierflechte, des Heu- und Blutmehles als Futtermittel siehe **A. Morgen und Mitarbeiter, Landwirtsch. Versuchsstat. 88, 243**.

Zur Herstellung eines Viehfutters mischt man nach **D. R. P. 192 263 40 Tl.** Heidekrautmehl mit 60 Tl. Melasse.

Über die Verwendung von Heidekraut als Futter siehe auch **E. R. Uderstädt in Umschau 20, 55**.

414. Andere Ersatzfuttermittel. Geheimmittel.

Den meisten der, namentlich während des Krieges häufig mit großer Reklame in Verkehr gebrachten Ersatzfuttermittel ist kein bleibender Wert zuzusprechen, und wenn auch nachteilige Wirkungen selten festgestellt wurden, so ist doch der Nährwert der Produkte meistens äußerst gering. Dies gilt besonders von dem Holzextraktmischfutter (Treber und Sulfitablauge), Scheidemandel-Eiweißersatz (ein Knochenmehlpräparat), Muschelmehl (Calciumcarbonat als Hauptbestandteil), Holz- und Strohmehl usw. (**Richardson, Landwirtsch. Jahrb. 1917, 355.**)

Dagegen ist der bei der Gewinnung von Stärke aus Roßkastanien resultierende Abfall, ferner sind in kleinen Gaben Knochenfuttermehl, Eiweißparfutter und ein aus Leimleder bereitetes Fleischfuttermehl als Futterzusatzstoffe geeignet, Ackerbohenschalen sind gleichwertig mit Erbsenkleie, Zuckerrübenschwänze bilden (von erdigen Bestandteilen befreit) ein gutes kohlenhydrathaltiges Futter. Nesselmehl ist wenig zu empfehlen, Zuckerrübensamenhüllen sind unverdaulich, Leimgallertefutter kommt nur als Stickstoffbeifutter in Betracht, und Hornmehl ist nach Untersuchungen von **A. Morgen und Mitarbeiter** als Futtermittel wertlos. (**Landwirtsch. Versuchsstat. 1917, 269.**)

Unter den Kriegsfuttermitteln erwiesen sich ferner nach **F. Honcamp und Mitarbeiter** Wollsaatmehl gleichwertig im Nährwert mit Hanfkuchen, ebenso Manioka (Kassawafuttermehl) als vollwertiges Material, Ackersenfkuchen im Nährwert gleichstehend mit anderen Ölkuchen, und als besonders vollwertig und hochverdaulich Cichorienwurzelschrot. (**Landwirtsch. Versuchsstat. 1917, 409.**) Dagegen sei hervorgehoben, daß, wie Ausnutzungsversuche am Hund ergaben, das Protein des Gerstenkaffeesatzes durch Rösten absolut unverdaulich wird, so daß dieser Ersatzstoff als Futtermittel nicht in Betracht kommt. (**Völtz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, III, 155.**)

Als wertvolles Ersatzfutter für Schweine eignen sich die vor dem Austrieb der jungen Wedel geernteten stärke- und eiweißreichen Wurzelstöcke des Adlerfarns (*Pteridium aquilinum* Kuhn). Ferner sind auch die jungen Sprossen der Pflanze als wohlschmeckendes Gemüse verwertbar. (**W. Lenz, Apoth.-Ztg. 31, 238.**)

Nach **C. Griebel** muß die Gewinnung der Wurzelstöcke natürlich vor dem Austreiben erfolgen, da ja die aufgespeicherte Reservestärke, die in der trockenen Farnwurzel etwa 44,97% beträgt, nutzbar gemacht werden soll. Für menschliche Ernährung dürften sich die Wurzeln ihrer zähen Beschaffenheit wegen kaum eignen. (**Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 32, 447.**)

Bei großer Futternot kann auch Baumlaub von Weißerle, Linde, Pappel, Ulme, Ahorn, Eiche, Haselstrauch und sogar Reisig verfüttert werden. Das Laub der Eichen, Buchen, Birken und Weiden ist besonders in getrocknetem Zustande ein wertvolles Futtermittel, das im Hochsommer den größten Gehalt an Trockensubstanz und Nährstoffen erreicht und dann geerntet werden soll. (**Zeitschr. f. Spiritusind. 39, 182.**) Reisig und Laub werden zur leichteren Durchdringung mit Speichel bei der Kauarbeit, damit zu besserer Nährstoffausnutzung, fein gehäckselt, gemahlen oder gequetscht verfüttert.

Über die chemische Zusammensetzung und den Futterwert verschiedener Laub- und Reisigarten in den verschiedenen Wachstumsperioden siehe **O. Engels, Landw. Versuchsstat. 97, 295.**

Zur Aufarbeitung von Laubblättern auf zur tierischen Ernährung geeignetes Mehl extrahiert man die Blätter zur Entfernung der harztartig schmeckenden und riechenden, sowie der färbenden Bestandteile unter dem Gefrierpunkt bei -1 bis 3° mit Alkohol von 88–92%. Unter diesen Bedingungen bleiben die Fette in dem Pflanzenmehl, und man erhält so z. B. ein Ahornblättermehl, das rund 18% Mineralstoffe, 24% Rohprotein, 25% Rohfaser, 33% stickstofffreie Extraktivstoffe und 2,5% Rohfett enthält. (**D. R. P. 302 426.**)

Über Herstellung von Futtermitteln aus Reisig unter Malzzusatz siehe **D. R. P. 55 283.**

Zur Herstellung eines Futtermittels befreit man Coniferennadeln nach **D. R. P. 171 131** durch Extraktion von den balsamischen Stoffen und vom Wachs.

Über die Unverwendbarkeit der Kiefernnadeln als Futtermittel siehe **A. Spitzer und W. Haupt, Landwirtsch. Jahrb. 48, 571.**

Über den Wert der Rebentriebe als Futtermittel und ihre Verfütterung am besten in Mischung mit Klee, Gras oder Heu, wobei jedoch jenes Material, das ursprünglich mit Bordelaiser Brühe bespritzt worden war, streng ausscheiden muß, siehe **M. Kling, Landwirtsch. Versuchsstat. 79/80, 737.** Die Fütterungsergebnisse mit einjährigem, zerkleinertem Rebholz waren übrigens nach **O. v. Czadek, Zeitschr. f. Österr. Landw. Versuchswe. 1911, 1104** völlig unbefriedigend.

Von den meisten dieser Ersatzfuttermittel führt der Weg direkt zu den unkontrollierten Geheimmitteln, die wegen der bedeutenden Abneigung der Bauern gegen alles Wissenschaftliche heute noch einen großen Markt haben. Diese Präparate, die Behebung von Verdauungsstörungen, Steigerung der Freßlust, höhere Ausnützung und Verwertung der übrigen Futterstoffe usw. bewirken sollen, führen meist wohlklingende schöne Namen, wie Kredibilit, Freßlust, Viehglück, chemisches Kraftpulver, Fettreich, Triumphmastpulver usw. Sie enthalten als Grundstoffe meist wertlose Abfälle, wie Kleie, verdorbene Futtermehle, Hirsemehle, Reisschalen, Spelzen, Holzmehl, die mit anorganischen Salzen wie NaCl, CaO, Na₂SO₄, MgSO₄, CaCO₃, Na₂CO₃, Kohle, Schwefel usw., ferner mit Würzstoffen, wie Kalmus, Fenchel, Enzian, Anis, Süßholz, Wermut, Wacholder, Salbei u. dgl. gemischt sind. Bei Fütterungskontrollen mit diesen Geheimmitteln stellt sich in der Regel eine nicht unbedeutende Herabminderung der Nährstoffausnützung des Grundfutters heraus.

415. Tierische Futtermittel: Milch(-ersatz), Fleischmehl, Knochen, Leder.

Das wichtigste Futtermittel tierischen Ursprungs ist die Milch, namentlich für alle Jungviehart.

Zur Herstellung eines Futtermittels mischt man Magermilch nach **D. R. P. 112 617** mit Torf und Melasse, wobei die leicht zersetzliche Magermilch durch die antiseptische Wirkung des Torfes haltbar gemacht wird.

Als Ersatz der Milch zur Aufzucht der Kälber eignet sich nach **Liebig** ein gekochter Brei aus 280 g Weizenmehl, 4 l Wasser und 2 l Milch, dem man 2 l Milch und 36 g Kalilösung, zuletzt geschrotenes Malz zusetzt, worauf man noch einmal aufkocht und die Masse durch Gaze filtriert. Zu diesem Suppenrezepte für junge Kälber wird a. a. O. bemerkt, daß die praktische Anwendung Erfolge brachte. — Oder man mischt für ein Kalb: 1 l Wasser, 1 l abgerahmte Milch, 70 g geschrotetes Malz, 70 g Weizenmehl zweiter Sorte und 90–100 Tropfen einer Lösung von doppeltkohlen-saurem Kali (2 Tl. doppeltkohlen-saures Kali gelöst in 11 Tl. Wasser). Die Mischung wird umgerührt, $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen, unter Umrühren einmal aufgekocht, durch Gaze filtriert und den Kälbern lauwarm verabreicht. Das Getränk muß jeden Tag frisch bereitet werden. Das Kalb bekommt die ersten 6 Wochen die ganze Milch, dann wird sukzessive Milch abgebrochen und Suppe zugesetzt, bis es per Tag 8 l Suppe und keine Milch mehr erhält. Nebenbei wird Klee und Wiesenheu gereicht, soviel das Tier fressen will. Nach 3 Monaten bekommt das Kalb nur die Hälfte Suppe, der jeden Tag $\frac{1}{2}$ Pfund Leinkuchen zugesetzt wird, im Herbst auch etwas gekochte Kartoffeln. (**Industrieblätter 1873, Nr. 3.**)

Das in Skandinavien zur Kälberaufzucht dienende Kraftfutter Kisso, das sich vorzüglich bewährt hat, besteht aus Leinsaat und Kartoffelstärke. (**F. Kolbe, Zentr.-Bl. f. Agrik.-Chem. 49, 107.**)

Fleischfuttermehl ist ein erstklassiges Kraftfuttermittel mit etwa 70% Roheiweiß, 13% Rohfett, das 3–4% Lecithin und Cholesterin, 11% Wasser, wenig Asche und Extraktivstoffe enthält. Man erzeugt das scharf riechende gelbbraune Pulver seit 1872 aus den Rückständen der Fleischextraktfabrikation. — Vgl. [579].

Tierkörper- oder Kadavermehle erhält man aus allen tierischen Abfallstoffen, die nach Gesetzesvorschrift dem menschlichen Genuß entzogen werden müssen. Diese Abfälle werden in rotierenden Trommeln mehrere Stunden mit gespanntem Wasserdampf auf 132° oder mit Benzin unter hohem Druck auf 170° erhitzt; das Fett setzt sich langsam ab und wird abgelassen. Hierauf wird der Trommelinhalt unter ständiger Drehung getrocknet und gesiebt verkauft. (**D. R. P. 257 271.**)

Andere Methoden arbeiten mit Gewinnung der Knochenleimgallerte. Die Tierkörpermehle (Benzin- und Dampfmehle) enthalten rund 8–14% Wasser, 45–75% Rohprotein, je nach Her-

stellungsart 3—23% Rohfett, 2—4% Extraktstoffe, ebensoviel Rohfaser, 15—28% Asche (hauptsächlich phosphorsaurer Kalk) und wenig Sand. Die Kadavermehle werden von den Tieren nicht gerne genommen, verursachen leicht Durchfall und sind schwer verdaulich. Als Brotmehl wird ein nach Entfernung schädlicher Stoffe aus Speiseabfällen und Küchenresten hergestelltes, in Kuchenform oder mit Melasse gemischtes Kraftfuttermittel bezeichnet. Ohne Melassezusatz enthält es rund 7—13% Wasser, 13% Rohprotein, 8,6% Rohfett, 4% Rohfaser, 47% N-freie Extraktstoffe, 16% Asche.

Zur Reinigung von Eiweißstoffen (unverwendbarem Fleisch-, Kadaver- oder Fischmehl) behandelt man das Material mit mindestens 70grädigem, am besten mit 90grädigem Alkohol, der evtl. mit schwelliger Säure oder mit Ammoniak gesättigt wurde, im Autoklaven 5—6 Stunden unter Druck bei 100°, wodurch sämtliche unangenehm riechenden Verunreinigungen entfernt werden, ohne daß Zersetzung des Eiweißes eintritt. (D. R. P. 120 112.) Man kann nach einer Erweiterung des Verfahrens den Äthylalkohol ganz oder zum Teil durch Methylalkohol oder Aceton ersetzen und läßt die Reaktion unter Druck vor sich gehen, den man durch Einpumpen indifferenter Gase erhöht. (D. R. P. 121 658.)

Zur Gewinnung von Futtermehl, Fett und Leim aus Knochen zerreibt man das grob zerkleinerte, durch Dämpfung erweichte Material in warmem Wasser. (D. R. P. 322 459.)

Zur Bereitung eines Futtermittels mischt man die beim Kochen von Schlachthausabfällen und Knochen erhaltenen Fette mit löslichen Eiweißstoffen, dampft die Masse unter Zusatz von Melasse und Mehl ein, trocknet und mahlt sie. (E. P. 178 201.) — Vgl. [214].

Ein Futter- bzw. Nahrungsmittel erhält man durch Mahlen von mit Kalkmilch behandeltem, wiederholt gewaschenem und gewässertem, in angesäuertem Wasser, gekochtem und schließlich getrocknetem Leimleder. Die Nährstoffe des Leders bleiben bei dieser fortgesetzten Behandlung erhalten, während die fauligen und schädlichen Stoffe abgehen. (D. R. P. 314 323.)

Einen Futterstoff von hohem Nährwert, besonders geeignet zur Schweinemast, erhält man durch Zerkleinern, Reinigen und Kochen von Lederfabrikations-Hautabfällen. Man braucht die Abfälle vorher nicht zu trocknen. (D. R. P. 314 957.)

Fettarmes, d. h. bis zu einem Gehalt von 2,3% Fett entfettetes Leimleder ist nach W. Ellenberger und W. Grimmer ein vortreffliches Schweinefutter. (Lederind. 1916, Nr. 22, 23, 25.)

416. Blut, Obst- und Küchenabfälle, Abwässer.

Blut enthält verschiedene Eiweißsubstanzen, wie Hämoglobin, Globulin, Serumalbumin, ferner Lecithin- und cholesterinhaltiges Fett, Blutzucker, Glykogen, Kochsalz und Calciumphosphat. Das frische Blut wird entweder durch überhitzten Dampf zum Gerinnen gebracht und der abgepreßte Blutkuchen bei 100—120° („unlösliches“ Mehl) oder durch Ausgießen in dünner Schicht bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet („wasserlösliche“ Ware). Derartige hochverdauliche Blutmehle bestehen in der Hauptsache aus 9—16% Wasser, 81—89% Rohprotein, 0,3—0,6% Rohfett, 2,4—2,5% Asche. Durch Zugaben von Getreidemehlen, Weizen- und Leguminosenkleien erhält man Blutbrote. Robur- und Roburinfutter sind Mischungen von trockenem Blut mit Melasse, Weizenschalen und wenig gebranntem und phosphorsauerm Kalk.

Zur Herstellung eines Futtermittels aus Blut wird dieses nach D. R. P. 114 823 durch Zusatz einer Lösung von Kochsalz in verdünntem Spiritus haltbar gemacht, worauf man es mit dem üblichen Zusatz z. B. von trockenen Trebern bei 100° trocknet. Die Masse wird gekörnt und mit einer Zuckerglasur überzogen. Nach dem Zusatzpatent D. R. P. 117 952 wird der Spirituskochsalzlösung noch Ammoniak zugefügt, um die Alkalität des Blutes zu erhöhen.

Eine andere Vorschrift zur Herstellung eines Futtermittels aus Blut, nach der eine Gallerte von Blut und wenigen Prozenten gebranntem Kalk mit 1% phosphorsauerm Kalk und dem gleichen Volumen Weizenkleie versetzt wird, findet sich in D. R. P. 115 544.

Zur Herstellung eines Futter- oder Nährmittels für die Aufzucht junger Tiere wird oberflächlich desinfiziertes Getreide mit etwa dem halben Gewicht aseptisch aufgefangenen Tierblutes in einer Trommel gemengt, so daß nach einigen Tagen das Getreide zu quellen und zu keimen beginnt, wodurch eine Umwandlung der Stärke in Dextrin, Maltose u. dgl. stattfindet. Die Masse wird nun zerkleinert und auf Horden durch starken Luftzug getrocknet. Zweckmäßig setzt man während des Vermahlens 10% Schlammkreide hinzu. (D. R. P. 219 591.)

Siehe auch D. R. P. 118 321 und 118 839: Herstellung eiweißreicher Futtermittel unter Verwendung von Blut.

Zur Verwertung des Blutes als Futtermittelrohstoff verarbeitet man es mit Heusamen, Häcksel, Getreidespelzen, Heidekrautmehl oder Kleie und 3% phosphorsauerm Kalk als Konservierungsmittel, trocknet, körnt und sibt die Masse. 500 kg Blut und 100 kg Füllmaterial geben so 200 kg 42—44 proz. Eiweißfutter. (K. Löffl, Seifens.-Ztg. 48, 349.)

Auch mit den aus Blut und 25% Melasse durch Aufsaugen in Kleie oder Biertrebern erhaltenen Blutmelassefuttermitteln wurden nach F. Strohmayer gute Erfolge erzielt. (Österr. Zuckerind. 29, 161.) Vgl. Herzmann, Techn. Rundsch. 1906, 645.

Ein besonderer Apparat, der zur Herstellung von Futtermitteln aus Schlachthofabfällen (etwa 500 kg Blut von Schlachtieren) in etwa 9 Stunden 173 kg Trockenmasse erzeugt, ist in Z. Ver. d. Ing. 60, 378 beschrieben.

Über Herstellung von Futtermitteln durch Verkneten der Fibrinrückstände der Albuminfabrikation mit Mehl oder Kleie und Salz siehe Ruprecht, Fabrikation von Albumin und Eierkonserven, Wien 1904, S. 137.

Schütze, P., Küchenabfälle und andere Ersatzstoffe als Viehfutter. Leipzig 1917.

Über Verwertung der Küchenabfälle zur Gewinnung von Trockenfutter und von Fett bei Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten und anderer industrieller Betriebe siehe A. Frank, Wasser u. Gas 5, 175. Geeignete Apparate sind z. B. in D. R. P. 295 985 beschrieben. Rohland berichtet in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 21, 33 über die Herstellung eines Melkogen genannten Futtermittels, das aus den in den Städten gesammelten Küchenabfällen durch Sterilisierung bei hoher Temperatur gewonnen wird. Der Nährstoffgehalt des Produktes soll jenem der Weizenkleie und Zuckerrübenschnitzel gleich sein. Vgl. R. Hanne, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 445.

Die restlose Verwertung von Obst- und Gemüseabfällen durch Auskochen, Eindampfen des Kochpreßsaftes, Einkochen auch des Rückstandes mit verdünnter Alkalilösung, um ihn als Viehfutter verwenden zu können, ist in D. R. P. 331 005 beschrieben.

Zur Gewinnung von Futtermitteln und gleichzeitig zur Reinigung von durch organische Stoffe stark verunreinigten Abwässern behandelt man diese zunächst mit einer Säure, dann mit einer Gerbextraktlösung in solcher Menge, daß ein von Metallsalzen und überschüssiger Gerbsäure freier Niederschlag entsteht, den man von der Flüssigkeit abtrennt, worauf man sie nach dem Alkalisetzen mit Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, Magnesiumchlorid oder anderen Metallsalzen versetzt. Der von Metallsalzen und Gerbsäure freie stickstoffhaltige Niederschlag bildet mit Rübenbrei, Kartoffelschnitzeln oder Ölkuchen zusammen ein wertvolles Futtermittel. (D. R. P. 248 979.) — Vgl. Bd. III [629].

417. Fischmehl. — Spezialfuttermittel: Fischfutter, Teichdüngung.

Nach Hals kann man unter den aus Seetieren hergestellten norwegischen Futter- und Düngemitteln unterscheiden: Dorschmehl, Dorschlebermehl, Heringsfutttermehl aus ganzen Heringen und solches aus salzhaltigen Abfallstoffen, Walfischmehl, Walguano und Walknochenmehl, die chemisch völlig verschieden zusammengesetzt sind und dementsprechend, besonders aber auch was eine gewisse Höhe ihres Kochsalzgehaltes betrifft, gekennzeichnet werden müßten. (Fühlings, Landw. Ztg. 65, 72.)

Fischmehl wird aus gedämpften, getrockneten Fischabfällen und unverkäuflicher Ware in zwei Sorten bereitet: fett- und aschereich und fett- und aschearm. Letzteres wird aus abgepreßten, von Öl und Wasser befreiten Fischen nach Abscheidung der Leimschubstanz, Trocknung und Mahlung erhalten. Fettreiches Fischfutttermehl wird wie Tierkörpermehl hergestellt. Die Fischfutttermehle sind proteinreiche graue Pulver; das entfettete Pillauer Fischmehl hat die Zusammensetzung: 10% Wasser, 65% Rohprotein (Fleischfibrin, Albumin, leimgebende Substanz), 2% Rohfett (festes Fischstearin), 23,7% Asche (Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , NaCl , KCl , MgCl_2 , K_3PO_4). Fettreiche Sorten geben verfüttert dem Speck und Fleisch oder der Milch des gemästeten Tieres den bekannten unangenehmen tranigen Geschmack und Geruch. — Vgl. [579].

In Frankreich werden die wertlosen Abfälle der fettreichen Fische (Heringe und Sardinen) in den Konservenfabriken selbst nach völligem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff entfettet, worauf man die rückbleibende Masse mahlt und so in ein nahrhaftes Geflügel-, Fisch- und Schweinefutter verwandelt, das keinen spezifischen Fischgeschmack haben soll. Man erhält aus 1000 kg Abfällen 250 kg Futtermehl und 140 g Öl, die im Jahre 1911 einen Gewinn von 78 Franks erbrachten, während die Kosten nicht ganz 20 Franks betragen. (V. Cambon, Mat. Grasses 4, 2488.) Vgl. F. Honecamp und Mitarbeiter, Landwirtsch. Versuchsstat. 1911, 161.

Zur Herstellung von Kraftfutter vermahlt man nach D. R. P. 56 982 kohlenhydrathaltige Abfälle (Rübenschnitzel, Biertreber oder Trester) mit Fischfleisch oder Fischabfällen, denen man zur Entfernung des Fisch- und Trangeschmackes vor dem Trocknen $\frac{1}{4}$ –1% Ätzkalk oder Ätznatron zusetzt.

Ein 16–20% Eiweiß, 35–45% Stärke, 2–4% Fett und 5–15% Wasser enthaltendes steriles Viehfutter erhält man ferner als dunkelbraunes Mehl durch Trocknung feuchtgemischter Kartoffelschalen, Gemüsereste, Fischabfälle, Blut- und Schlachthofrückstände bei 150–250°, Entfernung der anorganischen Verunreinigungen und schließliche Mahlung. (G. de Clercq, Zentr.-Blatt 1919, IV, 191.)

Auch ein in Form flacher Kuchen gebackenes Gemenge von zermahlenen Fischabfällen, Melasse, Mehl und einem Füllmittel bildet ein wertvolles Futtermittel. (D. R. P. 319 023.)

Die Teichdüngung soll für die Fischzucht die günstigsten Bedingungen schaffen, sie ist daher indirekt eine Fütterungsmethode, um so mehr, als den das Pflanzenwachstum befördernden Stoffen meist Fischfutttermehle beigegeben werden. Günstige Erfolge erzielte Kunert (Landw. Presse

39, 115, 128 u. 140) mit 4 kg eines Gemenges von 5–6 kg Thomasmehl und 6–10 kg Kainit pro Ar pro Woche. Gute Resultate gab auch Chilesalpeter, ebenfalls in kleinen Mengen eingestreut.

Nach Versuchen von P. Krise steigt die Düngung der Teiche mit Kali und löslicher Phosphorsäure die Produktivität hinsichtlich der Fischeausbeute bis zu 100%, dagegen erwies sich Salpeterdüngung als wirkungslos. (Kall 18, 381.)

Ein Verfahren zur Nutzbarmachung von Abwässerstoffen zur Fischzucht durch Ansiedlung bzw. Züchtung zuerst von Mikroorganismen und dann von Crustaceen in dem Wasser ist in D. R. P. 101 706 beschrieben.

Auch W. Bach befürwortet die Abwasserverwertung nach dem Hoferschen Fischteichverfahren (Bd. III [625]) auf Grund der in Straßburg erzielten Versuchsergebnisse. Pro Hektar Fischteich können 10–12 Ztr. Fischfleisch gewonnen werden. (Wasser und Gas 7, 35.)

Als Düngemittel für Fischteiche bewährte sich ferner nach Hofer eine Komposition von Sulfitablauge, Abfallzellstoff, gedämpftem Holzschliff, Kali und Phosphorsäure (Papierztg. 41, 1.)

Durch Behandlung von Abfallstoffen jeder Art mit Salpetersäure oder Nitrierabfallsäure und folgende Neutralisation des nicht in Reaktion getretenen Säureüberschusses erhält man z. B. aus Stallmist ein besonders zum Düngen von Teichen geeignetes Produkt. Bei Anwendung dieses Düngers z. B. in der Menge von 250 g auf 100 l Wasser gelingt es, Fische im Wasser dauernd lebend zu erhalten. (D. R. P. 301 550.) Nach einer Abänderung nitrirt man Schilf, Rohr und sonstige Wasser- und Sumpfpflanzen (Teichstreu) mit Nitrierabfallsäure und neutralisiert die Produkte evtl., um die Zersetzung des Materiales und dann die Fischkultur zu fördern, bzw. günstig zu beeinflussen. (D. R. P. 302 255.)

Nach C. O. Harz, Zeitschr. d. Österr. Apoth.-Ver. 1885, 185, verknetet man zur Herstellung eines Fischfutters 65 Tl. Fleischmehl, 3 Tl. Leinsamen, 2 Tl. Rapssamenmehl, je 10 Tl. Getreide, Erbsen und Mais in geschrotetem Zustande mit 10 Tl. Kochsalz und Wasser und spritzt den Teig aus einer Wurstspritze auf mit Mehl bestreute Bretter, woselbst man ihn trocknen läßt. Ein Zusatz von 15 Tl. Maikäfer auf etwa 50 Tl. Fleischmehl soll von Vorteil sein.

Nach D. R. P. 190 921 konzentriert man zur Herstellung eines Fischfutters Blut und verwandelt es durch fortgesetztes Erhitzen im geschlossenen Gefäß in eine fleischähnliche Masse.

Zur Herstellung eines Futters für Karpfen und Schleie kocht man einen Brei von frischen, harten Wasserpflanzen in saftgrünem Zustande ein und verwendet das zerkleinerte Produkt direkt zur Fütterung. (D. R. P. 264 994.)

418. Geflügelfutter, Pferdebrot, Hundekuchen, Bienennahrung.

Nach Pharm. Ztg. Berlin 1912 wird ein Hühnerlegefutter hergestellt durch Vermischen von 200 Tl. Schlammkreide, 100 Tl. unterphosphorsaurem Kalk, 100 Tl. Ingwerwurzel und 50 Tl. Eisenoxyd.

Nach Techn. Rundsch. 1910, 370 erhält man ein dem Sprattschen Patent - Geflügelfutter ähnliches Präparat durch Verkneten von 12–15% Fleisch, 5–10% gepulverten Austernschalen und 3–4% phosphorsaurem Kalk mit 38–42proz. citratlöslicher Phosphorsäure in einer Knetmaschine. Der feste Teig wird in Form kleiner Kuchen gebacken, worauf man diese darft und mahlt.

Das Hühnerpulver Isaria besteht aus kohlensaurem Kalk mit etwa 2 Tl. phosphorsaurem Kalk und vermutlich 5 Tl. gepulvertem Paprikapfeffer. (E. Richter, Apoth.-Ztg. 1910, 181.)

Als Geflügelfutter eignen sich besonders Ulmenfrüchte, sonst kommen unter den Baumfrüchten als Futtermittel noch die den Biertreibern ähnlich zusammengesetzten Ahornsamen, ferner die ganzen Früchte der Esche und Akazienfrüchte in Betracht, die durchweg keine nennenswerten Mengen von Gerbsäure enthalten. (M. Kling, Landwirtsch. Versuchsstat. 93, 147.)

Vgl. Zubereitung der Roßkastanien zur Verfütterung an Kleinvieh und Geflügel. (H. Wedding, Landwirtsch. Geflügelztg. Jg. 125.)

Ein gutes Geflügelfutter sind auch die Beeren der gewöhnlichen Eberesche, die auch menschlichen Genußzwecken (Likörherzeugung) dienen. (Mach, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1917, 307.)

Bei Verfütterungsversuchen ergab sich, daß sich die Hefe zum mindesten ebenso gut wie Fleischmehl als Mastfutter für Gänse eignet. Man verwendet ein Gemenge von 4 Tl. Trockenkartoffeln und 1 Tl. Trockenhefe, das sind 66% des gesamten Rohproteins in Form von Hefe. (W. Völtz und A. Baudrexel, Zeitschr. f. Spiritusind. 36, 417.)

Die Gewinnung von Wallnußschalenkohle (als Zusatz zum Geflügelfutter) durch Verkohlung des vorgebrochenen Materiales im Drehrohfen ist in einem Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1921, 17 beschrieben.

Zur Herstellung eines wertvollen Viehfutters maischt man z. B. 1000 kg Mais mit 10 cbm Wasser und 20 kg Kreide ein, vergärt die Kohlenhydrate durch den Bacillus macerans, destilliert Spirit und Aceton ab, führt die Schlempe über Trockenwalzen und preßt das Material zu Kuchen. Man erhält durch Vergärung mit diesem Spaltpilz, ebenso wie mit Hefe, die bekanntlich ein Sproßpilz ist, ein wertvolles Mastfutter, das auch an Geflügel und Hunde mit Vorteil verfüttert werden kann. (D. R. P. 289 185.)

Ein Pferdeschrotbrot wird nach D. R. P. 14 898 durch Backen kommissbrotartiger Formlinge aus Hafer oder Mais, Häcksel und Sauerteig hergestellt.

In **Techn. Rundsch. 1905, 339** ist die Herstellung der Hundekuchen aus Fleischschrot und verschiedenen Mehlsorten beschrieben. Man verwendet entweder die argentinischen Griebenkuchen oder die Fleischrückstände der großen Talgschmelzereien und setzt Weizenmehl mit möglichst geringem Kleiegehalt zu, um das Gebäck leichter kaubar zu machen, den Dörrprozeß zu beschleunigen und dem Hundemagen keine unverdauliche Cellulose zuzuführen. Hafer-, Roggen- und Maismehl kommen kaum oder doch nur für Spezialzwecke zur Verwendung, Roggenmehl auch deshalb nicht, weil es zu langsam trocknet. Andere Zusätze, die dem Weizenmehl außer den 15–20% Fleischschrot zugegeben werden, sind Kochsalz, Gemüse, Knochenschrot, phosphorsaurer Kalk und andere Nährsalze.

Die Verwendung von ungebeuteltem, feinem Roggenmehl als ausgezeichnetes Bienenfutter wird schon in **Dingl. Journ. 125 (1852), S. 240** empfohlen.

Zur Denaturierung des als Bienenfutter verwendeten Honigs (Winterfutter) wird in **D. R. P. 262 852** empfohlen, ihm in trockenem Zustande eine gewisse, von der Steuerbehörde vorzuschreibende Menge von Knochenöl (Dippelsches Tieröl) zuzusetzen, da auf diese Weise der Einfütterung von Zucker an die Bienen vorgebeugt wird.

Auch gemahlenes Schilfrohr, das vor der Blüte geschnitten wird, eignet sich wegen seines süßlichen Geruches als Bienenfutter. (**D. R. P. 317 906.**)

419. Futterkalk, Kalknahrung, Viehsalz.

Da erwachsene Tiere im Kot dauernd Phosphorsäure und Kalk ausscheiden, muß man Futtermitteln, die arm an diesen Stoffen sind, zur Vermeidung von Knochenerweichung (Rachitis) Kalk und Phosphorsäure zusetzen. Phosphorsäurearme Futtermittel sind: Getreide, Stroh, Kartoffelschlempe, Blattfutter, Molken, Melasse, Rübenschnitzel. Reich an Phosphorsäure sind: Getreidekörner und -schlempen, Roggen- und Weizenkleie, Raps-, Lein-, Baumwollsamens-, Mohn- und Sesamkuchen, Hülsenfrüchte, Malzkeime. Kalkarm sind Getreidespreu und -körner, Stroh, alle Wurzelgewächse, Kleie, Malzkeime, Biertreber, Kartoffelschlempe. Kalkreich sind alle Kleearten, Leguminosen, Mohn- und Sesamkuchen, Wiesenheu. Die Beifütterung von Kalk und Phosphorsäure geschieht durch den Futterkalk, den man durch Aufschließen gewaschener, zerkleinerter Knochen mit Salzsäure, auch schwefliger Säure, gewinnt. — Vgl. **Bd. II [486]**.

Über präzipitierten phosphorsauren Kalk, sog. Futterkalk, seine Fabrikation, die dazu verwendeten Apparate und die Vorteile seiner Anwendung berichtet **J. Pardeller in Seltens.-Ztg. 1909, 1413, 1447 u. 1505**. Die Lösung der Phosphate wird mit Kalk oder Kalkmilch ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, abgepreßt und trocken gemahlen. Das gelbliche geruchlose Endmahlprodukt stellt ein Gemenge von leicht löslichem Di- und schwerer löslichem Tricalciumphosphat mit einem mittleren Phosphorsäuregehalt von 37–38% und geringen unbedenklichen Verunreinigungen von CaCO_3 , CaCl_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und SiO_2 dar. Als gesundheitsgefährdende Beimengungen sind die bis zu 0,08% gefundene giftige arsenige Säure, schweflige Säure bis 8% und Fluornatrium (4–5%) zu erwähnen.

Ersatzmittel für Futterkalk, wie entleimtes Knochenmehl, Knochenasche, Mineralphosphate, sind wegen ihres Gehalts an schwerlöslichem, nicht resorbierbarem Tricalciumphosphat weniger zu empfehlen. Auch frischer Schlick, der im getrockneten Zustand 0,66% Stickstoff gleich 4% Eiweiß neben 1,79% kolloidaler Kieselsäure enthält, kann als diatomeenreicher Kalk-Futtermittelzusatz jedoch nur in frischem Zustande verwendet werden, er besitzt aber hohen Düngewert und besonders gute Bindfähigkeit für Jaucheammoniak [210]. Man verwendet ihn nach **M. Winkel** ferner auch als Träger von Pflanzenschutzmitteln und in ähnlicher Weise wie Fango zu Packungen. (**Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 379.**) Organische Phosphorverbindungen (Casein, Phytin, Lecithin usw.) werden vom tierischen Organismus zu 84–97% verwertet.

Die Beifütterung des Futterkalkes ist nur in trockenen Jahren, wenn die Gräser und Blätter wenig Phosphorsäure enthalten, oder als Beigabe zu den sehr sauren Rübenblättern zu empfehlen, im allgemeinen jedoch weisen die Futtermittel meistens eher einen Mangel an Kalk als an Phosphorsäure auf, und jener kann ihnen durch Kreidezusatz in billigerer Form beigegeben werden. Der phosphorsaure Kalk, der als Phosphorit in der Natur vorkommt, darf seines Fluorgehaltes wegen keinesfalls als Zusatz zu Futtermitteln Verwendung finden.

Ebenso wie die Pflanze, gedeiht auch das Tier bei erhöhter Calciumzufuhr, was sich beim Geflügel in der Erhöhung der Ovariumtätigkeit, bei Haustieren in der Vermehrung der Würfe und der Jungenzahl äußert. Auch Kochsalz wirkt in diesem Sinne günstig im Gegensatz zu Kalium- und Magnesiumchlorid. Überhaupt wird das Knochenwachstum geschädigt, da der Kalkansatz abnimmt, wenn in der Nahrung bei gleichbleibendem Kalkgehalt die Kalisalze zunehmen, während die Natronsalze abnehmen. (**Emmerich und Löw, Landw. Jahrb. 48, 313.**) Siehe unten bei Viehsalz u. [469].

Außer mit Kreide kann man den Kalkbedarf der Zugtiere auch durch kristallisiertes Chlorcalcium decken, und zwar rechnet man pro 100 kg Gewicht eine tägliche Gabe von 4, bei sehr kleinen Tieren, die im Verhältnis zu dem Körpergewicht viel mehr verzehren, von 6–8 g des Salzes. Man fügt es dem Futter als wässrige Lösung zu, da die Verwendung von Calciumchlorid-lecksteinen wegen der Zerfließlichkeit des Salzes ausgeschlossen erscheint. (**O. Loew, Chem.-Ztg. 1918, 206.**)

Über die Erfolge der Calciumchloridzufuhr bei Haustieren siehe ferner die Angaben von **O. Loew in Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1918, 269.**

Zur Bereitung eines calciumchloridhaltigen Futtermittels behandelt man Strohhäcksel mit Salzsäure, lagert die Masse bis zum Mürbewerden des Strohes etwa 2—3 Monate und neutralisiert dann erst mit der berechneten Kalkmenge, wobei auf 1 kg der Strohmasse 80 g Calciumchlorid entfallen sollen. Schließlich trocknet man die Masse bei etwa 110° bis zur Mahlfähigkeit. (D. R. P. 324 828.)

Das Futtermittel des A. P. 1 410 345 wird aus gekochtem Baumwollsamemehl und 1% Calciumchlorid in wässriger Lösung bereitet.

Ein festes, Calciumchlorid enthaltendes Futtermittel erhält man aus 725 Tl. Melasse, 250 Tl. Torfmull und 25 Vol.-Tl. einer Lösung, die im Liter Wasser etwa 400 g wasserfreies Calciumchlorid enthält. (D. R. P. 327 124.)

Die Lecksucht der Haustiere ist nach Ibele darauf zurückzuführen, daß es dem Heu an Kali fehlt. Verstärkte Kalidüngung bringt keinen Erfolg, wohl aber Melassefütterung und als direktes Leckmittel ein Salz des Kalis mit einer schwächeren Säure. (G. Christmann, Ernähr. d. Pflanze 1917, 81.)

An Stelle des Viehsalzes kann man in derselben Menge, also etwa 20—50 g täglich für 10 Ztr. Rindvieh und 15—20 g für ein Pferd, Kainit verwenden, wenn er völlig frei von Salpeter- und salpetriger Säure ist. (Ernähr. d. Pflanze 1918, 47.)

Nach einem Vorschlag von W. Issleib ließe sich ein neues Absatzgebiet der Kalisalze dadurch erschließen, daß man dem Viehsalz 10—15% Kaliumchlorid zusetzt und so einen kalireichen Stalldünger gewinnt, der die im Organismus des Tieres nicht verbrauchten Kalisalze enthält. (Landw. Ztg. 7, 52.)

Dammann warnt im Gegensatz zu Issleib, Vogel u. a. davor, dem Viehsalz Kaliumchlorid zuzusetzen, da Kalisalze, wenn ihnen auch bei Verfütterung von Rauhfutter, das einem besonders kaliarmen Boden entstammt, ein gewisser Wert nicht abzuspochen ist, doch in größerer Menge stark giftig wirken. (Landw. Presse 39, 943.)

Zum Denaturieren des nicht für Speise-, sondern für gewerbliche Zwecke dienenden Salzes, speziell der Vieh- oder Düngesalze, werden je nach dem Verwendungszweck verschiedene Körper verwendet, so vor allem Glaubersalz, Holzkohle, Seifenpulver, Petroleum usw. Speziell Viehsalz erhält nach Techn. Rundsch. 1906, 541 einen Zusatz von 1% Wermutkrautpulver und 0,25% Eisenoxyd.

Lebensmittel.

NAHRUNGSMITTEL.

Allgemeiner Teil.

Nahrung und Ernährung.

420. Literatur, Nährstoffe, Genußmittel, Vitamine.

Birnbaum, K., und J. Grimm, Atlas von Photographien mikroskopischer Präparate der reinen und gefälschten Nahrungsmittel. Stuttgart 1885. — Hasterlik, A., Unsere Lebensmittel. Eine Anleitung zur Kenntnis der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel, deren Vorkommen und Beschaffenheit in gutem und schlechtem Zustande usw. Wien und Leipzig 1904. — Ahrens, F. B., Chemische Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe. Berlin 1905. — Varges, J., Nahrungsmittelchemie. Ein illustriertes Lexikon der Nahrungs- und Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände. Leipzig 1907. — Deutsches Nahrungsmittel. Herausgegeben vom Bunde deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler. Heidelberg 1909. — Jolles, A., Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Herstellung und Verfälschung mit einem Pilzmerkblatt. In gemeinfaßlicher Darstellung. Leipzig und Wien 1909. — König, J., Nährwerttafel. Gehalt der Nahrungsmittel an ausnützbaaren Nährstoffen, ihr Kalorienwert und Nährgeldwert sowie der Nährstoffbedarf des Menschen. Graphisch dargestellt. Berlin 1910. — Bujard, A., und E. Baier, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauch im Laboratorium, für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, gerichtliche Chemie und andere Zweige der öffentlichen Chemie. Berlin 1920. — Buchka, K. v., Das Lebensmittelgewerbe. Leipzig 1914. — Röttger, H., Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. Leipzig 1914. — Lebbin, G., Allgemeine Nahrungsmittelkunde. Ein Hand-, Lehr- und Nachschlagebuch für Nahrungsmittelgewerbetreibende, Chemiker, Tierärzte, Mediziner, Apotheker, Verwaltungs- und Justizbeamte. Berlin 1914. — Kossowicz, A., Lehrbuch der Chemie, Bakteriologie und Technologie der Nahrungs- und Genußmittel. Berlin 1914. — Hayduck, F., Chemische Technologie der Gärungsgewerbe, Nahrungs- und Genußmittel Braunschweig 1922. — Nahrungsmittelchemie in Vorträgen. Herausgegeben von W. Kerp. Leipzig 1914. — Röhm ann, F., Die künstliche Ernährung und Vitamine. Berlin 1916. — Berg, R., Die Vitamine. Kritische Übersicht der Lehre von den Ergänzungsstoffen. Leipzig 1922. — Weitzel, W., Die neuentdeckten lebenswichtigen Nährstoffe, Vitamine. München 1921. — Abderhalden, E., Die Grundlagen unserer Ernährung. Halle 1917. — Roland, J., Unsere Lebensmittel. Dresden und Leipzig 1917. — Zuntz, N., Ernährung und Nahrungsmittel. Leipzig 1918. — Roland, J., Theorie und Praxis des Küchenbetriebes auf wissenschaftlicher Grundlage. Für den häuslichen Frauenberuf gemeinverständlich dargestellt. Dresden 1919. — Scherer, R., Lebensmittel, deren Ersatzstoffe und künstliche Nährpräparate. Wien 1919. — König, J., Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Berlin. — König, J., und Mitarbeiter, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. Nachträge. Berlin 1919. — Hartwich, C., Die menschlichen Genußmittel usw. Leipzig 1910. — Elsner, F., Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln usw. Hamburg und Leipzig 1907. — Gerlach, V. V., Deutsches Nahrungsmittelbuch. Heidelberg 1922. — Die Volksernährung. Veröffentl. d. Reichsminist. f. Ern. u. Landwirtschaft. Berlin 1923. — Beythien, A., Volksernährung und Ersatzmittel. Leipzig 1922. — Bischoff, H., Ernährung und Nahrungsmittel. Göschensverlag 141. — Juckenack, A., Die deutsche Lebensmittelgesetzgebung, ihre Entstehung, Entwicklung und künftige Aufgabe. Berlin 1921. — Gerlach, V., Das deutsche Nahrungsmittelbuch. Heidelberg 1922. — Siehe ferner die Literaturangaben bei den einzelnen folgenden Kapiteln.

Statistische Angaben, die den Nachweis der Ernährungsmöglichkeit des deutschen Volkes ohne ausländische Beihilfe erbringen sollten, veröffentlichte E. Glanz in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, I, 295.

Der menschliche Körper bedarf für Wachstum und Erhaltung seiner Organe der regelmäßigen Zufuhr einer Reihe von Nährstoffen, wie Fleisch, Milch, Butter, Brot, Früchte, Wasser, Kochsalz, Luft.

Als Nährstoffe sind alle zur Erhaltung menschlicher Lebenstätigkeit dienenden Bestandteile unserer Nahrungs- und Lebensmittel anzusehen, also jene Stoffe, die dem Körper potentielle Energie zuführen.

Der in der eingeatmeten Luft enthaltene Sauerstoff dient zur Unterhaltung solcher im Körper erfolgenden Oxydationsvorgänge. Wasser und mineralische Stoffe, wie Chlor, Schwefel, Phosphor, Fluor, Jod, Kieselsäure, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen, Mangan sind für den normalen Verlauf einer Reihe vitaler Funktionen notwendig; sie müssen, da sie ständig im Kot und Harn vom Körper abgegeben werden, immer von neuem ersetzt werden. Wichtige Nährstoffe organischer Natur von hohem Nährwert sind: die sog. Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Dextrin), die Fette und Öle, chemische Verbindungen von H, O und C und die außerdem Stickstoff (zum Teil auch Schwefel und Phosphor) enthaltenden Eiweißkörper (Albumine, Nucleoalbumine, Peptone usw.).

Aus den Nahrungsmitteln verschiedenster Art entstehen erst durch gleichzeitiges Vorhandensein von Genußmitteln, den „Gehilfen der Ernährung“ (Hartwich), bekömmliche, genußfertige Speisen. Zu den Genußmitteln gehören also diejenigen Zusatzstoffe, die unseren Speisen nach Aussehen, Geruch und Geschmack appetitreizende Beschaffenheit geben. Dies geschieht teils durch besondere Zubereitung nach den Regeln der Kochkunst, teils durch Beigabe von Gewürzen (Salz, Essig) oder Färbemitteln (Safran). Nahrungs- und Genußmittel bilden zusammen den Begriff „Lebensmittel“. (Paul.)

Über die Anwendung kolloidchemischer Erkenntnisse auf die Lebensmittelchemie, besonders auf die Zubereitung der Speisen aus Milch, Brot und Fleisch siehe W. Ostwald, *Chem.-Ztg.* 1919, 829 u. 849. Die eigentliche Bedeutung der Genußmittel für die menschliche Ernährung liegt in ihrer Wirkung auf Auge, Nase und Mund, durch deren reflektorische Verbindung mit gewissen Drüsen des Magens und Darms verschiedene Verdauungssäfte ausgeschieden werden. Deshalb fördert appetitanreizende Beschaffenheit der Speisen, in weiterem Sinne auch die appetitliche Art des Vorlegens einer Mahlzeit, der Tafelzurichtung usw. diese Ausscheidungen, wogegen unappetitliches Aussehen ekelreizendes, die Ausscheidung von Verdauungssäften störendes Gefühl erweckt.

Zu den Genußmitteln zählen der Menge nach auch die Getränke, deren kennzeichnender Bestandteil narkotische Wirkung ausübt (alkoholische Flüssigkeiten, Kaffee, Tee, Kakao) und der Tabak. Erstere sind aber wegen ihres Gehaltes an Kohlenhydraten und Eiweiß nicht nur Genußmittel, sondern mehr oder weniger auch Nahrungsmittel, da sie an den Verbrennungsvorgängen im Körper unmittelbaren Anteil nehmen.

Die Hauptnährstoffe der Nahrung genügen, wie das Auftreten der Beri- und Scorbutkrankheit zeigt, nicht, um Leben und Wachstum der Menschen und Tiere zu erhalten, sondern es müssen gleichzeitig gewisse, als Vitamine bezeichnete Ergänzungsnährstoffe vorhanden sein, die die Giftwirkung einheitlicher, längere Zeit genommener Nahrung aufheben. C. Eijkman unterscheidet unter ihnen die A-Stoffe, die in Fett und Äther, von den B-Vitaminen, die in Wasser und starkem Alkohol löslich sind. Sie müssen beide in den Nahrungsmitteln enthalten sein, so z. B. die A-Stoffe im Butterfett, die B-Stoffe in den Molken der Milch und im Eidotter. Da nun die A-Stoffe wohl im Nierenfett und Lebertran, nicht aber im Schmalz und im Pflanzenfett vorkommen, kann die Margarine niemals ein der Butter gleichwertiges Nahrungsmittel sein. (Apoth.-Ztg. 1918, 308.)

Die in den frischen Gemüsen und Früchten vorhandenen Vitamine (A-Stoffe) scheinen nach Untersuchungen von N. Hindhede Fett zu ersetzen in dem Maße, da Versuchspersonen durch 16 Monate bei einer mit absolutem Fettausschluß aus Brot, Kartoffeln, Kohl, Rhabarber und Äpfeln bestehenden Kost dauernd, ohne Einbuße an Körpergewicht zu erleiden, in voller Kraft und bei bestem Wohlbefinden blieben. Es ist nicht unmöglich, daß bei geeigneter Kostzusammensetzung der alte Glaube an die unumgängliche Notwendigkeit der Fettnahrung ins Wanken gerät, was zur Folge hätte, daß z. B. der Boden Deutschlands allein 200 Millionen Menschen Nahrung zu geben vermöchte, wenn die der Fettgewinnung wegen aufrecht erhaltene Tierzucht, namentlich die Schweinehaltung, aufgegeben würde. (Zentr.-Bl. 1920, I, 392.) Vgl. *Chem. Ztg.* 1921, 753.

Über die Beziehungen zwischen Fett und Vitamin siehe auch W. Fahrion, *Chem. Umsch.* 1920, 97 u. 109.

Die zum Leben unumgänglich nötigen Vitamine sind in den gewöhnlichen Nahrungsmitteln weit verbreitet und wurden erstmalig aus dem Reis, bzw. der das Korn umhüllenden Haut gewonnen. Weiter finden sie sich in einer anderen Modifikation im Eidotter, Lebertran, in allen tierischen Fetten, außer dem Schweinefett, in Milcherzeugnissen, grünen Blättern, Sojabohnen, Hirse und Leinsamen, und schließlich findet sich eine dritte Vitaminart, deren Mangel den Scorbut

zu erzeugen scheint, in frischen Vegetabilien, Früchten oder Fleisch. Ausführliche Abhandlungen über diese noch wenig erforschten Stoffe bringen E. Abderhalden und H. Schaumann in *Archiv d. Physiol.* 1918, 1. — Vgl. W. Ramsden, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1917, 58.

Über Darstellung von hochwirksamen, von Ballaststoffen weitgehend befreiten Vitaminpräparaten durch Extraktion von Reiskleie, Hefe, Fleisch, Milch oder Bohnen mit Alkohol und Reinigung der vom Lösungsmittel befreiten Lösung mit Bleiacetat siehe D. R. P. 311 074.

Das von A. Seidell mittels aktivierter Fullererde hergestellte Vitamin B enthält 1,5% Stickstoff, ist frei von Adenin und hat doppelten Vitamingehalt gegenüber dem üblich hergestellten Vitamin. (*Wochenschr. f. Brauerei* 1922, 242 und *Chem.-Ztg. Rep.* 1923, 175.)

Nach Stoklasa und Funk sind die Vitamine nichts anderes als die biologisch besonders wichtigen Elemente Phosphor, Schwefel, Chlor, Fluor, Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium und Eisen in organischer, vom menschlichen Organismus leicht resorbierbarer Form.

Nach G. Gaglio (*Chem.-Ztg. Rep.* 1921, 6) könnten die Vitamine jedoch auch an sich bekannte, nicht eiweißartige, jedoch stickstoffhaltige Bestandteile des tierischen Plasmas sein, die man bisher, da sie keine Funktion auszuüben schienen, als Abfallstoffe ansah.

421. Verdauung, Verdauungsfermente, Verdauungsbilanz.

Durch die zweckmäßige Speisenzubereitung wird die Verdauung, welche die dem Organismus zugeführten Nahrungsmittel mechanisch und chemisch verändert, erleichtert. Im Mund durchsetzt der aus den großen und kleinen Speicheldrüsen in der Mundhöhlenschleimhaut ausfließende Speichel die Speise. In der Hauptsache besteht Speichel aus Wasser; nur 0,5–1,2% sind feste Bestandteile: Eiweiß, Schleimstoff, Rhodankalium und das diastatische Ferment Ptyalin. Der Anreiz zur Speichelabsonderung erfolgt schon durch Anblick oder Geruch appetitanreizender Stoffe; je trockener die Speise, desto mehr sondert sich Speichel ab, durch dessen Beimischung das Verschlucken der Speise erleichtert und ihr zugleich die zur gedeihlichen Verdauung notwendige Wassermenge beigegeben wird. Das Speichelferment Ptyalin wandelt das mit den Speisen gegessene Stärkemehl in Dextrine, Isomaltose, Maltose und Glukose um.

Die durch den Kauvorgang zum Teil schon chemisch veränderte Speise erleidet im Magen ihre Umwandlung in eine breiartige Masse durch den Magensaft. Dieser ebenfalls durch reflektorische Sekretion aus einer Reihe von Drüsen gebildet, enthält neben freier Salzsäure drei Enzyme: Pepsin, Labenzym (Chymosin) und Magensteapsin. Die Salzsäure invertiert genossenen Rohrzucker in Glukose und Fruktose, das Pepsin zerlegt Eiweißstoffe in primäre Albumosen (Deuteroalbumosen). Bei weiterer Einwirkung des letzteren entstehen sekundäre Albumosen, Peptone und Peptide. Das zweite Ferment Chymosin spaltet das Casein der Milch in Paracasein und Molkenweiß; ersteres wird wie die sonstigen Eiweißstoffe von Pepsin und Salzsäure zerlegt. Das Magensteapsin verseift emulgierte Fette in Glycerin und Fettsäure. Die mechanische und chemische Arbeit des Magensaftes, der außerdem antiseptische Wirkung gegen die mit der Nahrung dem Magen zugeführten Bakterien hat, besteht also in der Umwandlung genossener Speisen in den Chymusbrei.

Der Magenbrei (Chymus) tritt aus dem Magen in den Darm, wo unter dem Einfluß des Pankreassaftes, den Ausscheidungen der Bauchspeicheldrüsen, die eigentliche Verdauungsarbeit beginnt. Der ebenfalls unter dem Einflusse des Nervensystems stehende Pankreassaft reagiert alkalisch, enthält wie der Mundspeichel das stärke-spaltende Enzym Ptyalin, die Maltose in Glukose umwandelnde Maltase und die Milchzucker in Glukose und Galaktose umsetzende Laktase. Ferner finden sich im Pankreassaft das Eiweißkörper in alkalischer Lösung abbauende Trypsin und das auch im Magensaft vorhandene fettspaltende Steapsin.

Im Darm mischt sich die in der Leber gebildete, in der Gallenblase gesammelte Galle dem Darminhalt zu. Die Galle unterstützt durch ihr Mucin, ihre gallensauren Salze (Alkalisalze der Glykochol- und Taurocholsäure) und die Gallenfarbstoffe (Bilirubin und Biliverdin) die fettspaltende Wirkung des Pankreassaftes; sie bringt freie Fettsäure und gebildete Seifen in Lösung. Während der Verdauung sondern die Dünndarmdrüsen eine helle, durch ihren Sodagehalt stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, den Darmsaft, ab; dieser wirkt verseifend auf emulgierte Fette. Die Dünndarmschleimhaut spaltet mittels ihres Enzyms Erepsin Albumosen und Peptone in einfachere Aminosäuren: Leucin, Tyrosin, Lysin, Arginin u. a. m. Im wesentlichen beruht der Verdauungsvorgang in einer hydrolytischen Spaltung unlöslicher, wegen ihres kolloidalen Zustandes die Darmwandung nicht passierender Nährstoffe zu löslichen, kristalloiden Verbindungen, die durch die Dialysiermembranen der Därme direkt vom Blut und den Geweben aufgenommen werden können. Der Dickdarm scheidet eine Schleimlösung aus, die zur besseren mechanischen Weiterbeförderung des Darminhaltes zu dienen scheint.

Die verdauten Nährstoffe werden im Darmrohr resorbiert und zum Teil direkt von den Blutgefäßcapillaren angesaugt. Die von Chylusgefäßen aufgenommenen Bestandteile (der Chylus) erfahren durch die Lymphdrüsen wesentliche Veränderungen. Aus diesen Drüsen erhält der Chylus kernhaltige Zellen, welche die farblosen Blutkörperchen bilden. Die Chylusgefäße stehen mit dem die Gewebeflüssigkeit führenden Lymphgefäßsystem und dieses mit der Blutbahn im Zusammenhang; Gewebeflüssigkeit (Lymphe) und Chylus fließen durch den Brustgang in das Blutgefäßsystem.

Durch den Blutkreislauf im Körper findet dauernd Abgabe aufgenommener Stoffe an die einzelnen Körperteile teils zu ihrem Unterhalt, teils zum Wachstum, teils auch für die unter Mit-

wirkung eingeatmeten Sauerstoffs erfolgenden Verbrennungsvorgänge statt. Diese oxydativen wie auch spaltenden Vorgänge geschehen in den protoplasmatischen Körperzellen. Gleichzeitig wird aus allen Teilen des Körpers durch das strömende Blut der größte Teil der beim Lebensprozeß der Körperzellen gebildeten Zersetzungsprodukte fortgeschafft, die sich beim Durchgang durch die Nieren als Harn abscheiden. Die bei den oxydativen Vorgängen entstandene Kohlensäure wird mit Wasserdampf in der Ausatemluft entfernt.

Die nicht verdauten Nahrungsteile gehen als Fäces (Kot) ab. Im Kot finden sich die im Darmrohr nicht resorbierten Kostreste, Rückstände der Verdauungsflüssigkeiten, zerfallene Darmepithelien und reichliche Bakterienmengen.

422. Nährwert, Sättigungswert der Speisen. Nahrungsbedarf.

Oppenheimer, C., Handbuch der Biochemie. — Voit, C., Physiologie des allgemeinen Stoffwechsels und der Ernährung. — Tigerstedt, R.: Rubner, M. in den verschiedenen Handbüchern von Hermann, Nagel, Leyden u. a. — König, J., Nährwerttafel, Gehalt der Nahrungsmittel an ausnutzbaren Nährstoffen, ihr Calorienwert und Nährgeldwert, sowie der Nährstoffbedarf des Menschen. Berlin 1910.

Über die neuesten, experimentell und durch Berechnung ermittelten Wärmewerte der Nahrungsmittel berichten König und Mitarb. in *Chem. Ztg.* 1921, 873.

Der Nährwert der Nahrungsmittel besteht in der in ihnen aufgespeicherten Spannkraft, ihrer potentiellen Energie, die sich im lebenden Körper in Energie der Bewegung, kinetische Energie, umwandelt. Die Quelle dieser Bewegungsenergie liegt in den Zellen des menschlichen Organismus, die sie durch Zersetzung (Dissimilation) der komplizierten Moleküle der einzelnen Nährstoffe produzieren. Im wesentlichen sind diese Dissimilationsvorgänge Verbrennungen, also oxydative Veränderungen der den Zellen zur Verfügung stehenden organischen Nährstoffe, wie Stärke, Fette, Eiweißstoffe. Kalorimetrische Wärmewerte (auf aschefreie Substanz berechnet) sind in Kilogrammkalorien (Rubner, Stohmann):

Eiweiß	5,778 Kal.
Muskel	5,656 „
Tierisches Fett	9,464—9,492 „
Butterfett	9,231 „
Traubenzucker	3,743 „
Milchzucker	3,737 „
Rohrzucker	3,955 „
Reisstärke	4,183 „

Fett und Kohlenhydrate werden im Körper vollständig zu CO_2 und H_2O oxydiert, wogegen Eiweißstoffe nicht vollständig umgesetzt werden. Als kalorimetrische Mittelwerte für die wichtigsten organischen Nährstoffe gelten: 1 g Fett = 9,3 Kal.; 1 g Eiweiß = 4,1 Kal.; 1 g Kohlenhydrat = 4,1 Kal.

Der hungrige Mensch lebt von dem eigenen aufgespeicherten Verbrennungsmaterial; alle seine Organe geben Substanz ab zur Unterhaltung der vor allem lebenswichtigen Funktionen: der Körper magert ab. Bei Zufuhr an Nahrung schadet Mangel an Fett und Kohlenhydraten unter geeigneten Umständen nicht, solange reichlich Eiweiß genossen wird. Im umgekehrten Falle, bei reichlicher Fett- und Kohlenhydratzufuhr, aber Eiweißmangel, tritt, da der Körper fortwährend Eiweiß ausscheidet, bald Eiweißhunger und schließlich Tod ein. Arbeitende Muskeln beanspruchen von den drei Hauptgruppen organischer Nährstoffe (Kohlenhydrat, Fett, Eiweiß) hauptsächlich die stickstofffreien Kohlenhydrate.

Wie wir sahen, ist zur möglichst intensiven Verwertung der Nährstoffe durch den Verdauungsapparat die gleichzeitige Erregung der verschiedenen Sinnesorgane, Gesicht, Geruch, Geschmack, als stärkstes Stimulans für die Tätigkeit der Magendrüsen vonnöten. Der Appetit, erregt durch Geruch und Geschmack, ist der mächtigste Erreger der Magendrüsen; eine gute Eßlust zu Essensbeginn ist gleichbedeutend mit ergiebiger Ausscheidung von Magensaft. Die Kalorienwerte, chemisch-energetische Daten, sind also ernährungsphysiologisch nicht allein bestimmend, da es nicht darauf ankommt, was und wieviel genossen wird, sondern darauf, wieviel das Blut assimiliert. Erst durch die Reizwirkung einer appetitlich aussehenden, angenehm riechenden, wohlschmeckenden und zweckmäßig zubereiteten Kost, auch durch genügende Abwechslung der Speisenfolge wird die Eßlust, damit die zur Verdauung und Assimilation der Nahrungsmittel genügende Absonderung des Pankreassaftes hervorgerufen. Die Kochkunst hat deshalb die wichtige Aufgabe, durch Backen, Rösten, Braten und Kochen der Speisen Farb-, Riech- und Schmeckstoffe zu entwickeln oder den Speisen durch Gewürz- und Farbzusätze anregende Wirkung auf die Sinnesorgane zu geben.

Neben dem Kalorienwert der Nahrung ist auch ihr Sättigungswert zu berücksichtigen, das ist nach O. Kestner die Zeit, während der sie die Verdauungsorgane in Anspruch nimmt. Diesem Wert nach steht das Fleisch an erster Stelle, jedoch nur dann, wenn es zu gleicher Zeit mit stärkehaltiger Nahrung genossen wird. Gemüse wirken nicht in diesem Sinne, sondern nur füllend. Milch schließt sich dem Fleische mit dem Fettgehalt steigend an, ebenso fette Fische und harte Eier, während weiche oder noch mehr rohe Eier und Schellfisch oder andere fettarme Fische nur

geringen Sättigungswert besitzen. Unter den stärkemehlhaltigen Produkten steht das Brot obenan und übertrifft Mehl in Form von Suppen oder Breien. In diesem Sinne eignet sich am besten eine fleischreiche Brot- und Kartoffelkost. (D. med. Wochenschr. 45, 285.)

Der organische Nährstoffbedarf des Körpers ist vom Alter und Gesundheitszustand und der zu leistenden Arbeit wesentlich abhängig. Der ruhende erwachsene Mensch von etwa 70 kg Körpergewicht hat bei genügender Nahrungszufuhr einen Wärmeenergiebedarf von durchschnittlich 1680 Kal. pro Tag, bei mittlerer Arbeitsleistung steigt derselbe auf 3656 Kal. pro Tag (tägliche Arbeitsleistung = 10 000 mkg und 25proz. Energieausnützung bei Muskelarbeit). Nimmt man den durch abgehenden Kot entstehenden Energieverlust zu 10%, so wären täglich 3656 Kal. dem so arbeitenden Organismus zuzuführen. Dies entspräche nach Atwater etwa einem Kostmaß von 136 g Eiweiß, 93 g Fett und 556 g Kohlenhydrate. Das Kostmaß weiblicher Arbeiter mit meist kleinerem Körpergewicht ist im Durchschnitt vier Fünftel von dem des Mannes. Un- erwachsene von 2—17 Jahren bedürfen $\frac{4}{10}$ — $\frac{5}{10}$ des = 1 gesetzten Nahrungsbedarfes des erwachsenen Mannes. Andere Forscher halten den angeführten Eiweißbedarf für viel zu hoch, da durch die Eiweißspaltung und Ausscheidung der Spaltprodukte sehr hohe Anforderungen an Verdauungsorgane und Nieren gestellt werden. Chittenden hält 55 g Eiweiß für genügend zu körperlich wie geistig vollkommener Leistungsfähigkeit.

Außerdem dürften für die menschliche Ernährung klimatische Wohnortsverhältnisse, die Rasse, persönliche psychologische Anlagen usw. von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein.

Für das Vorhandensein mineralischer Nährstoffe gilt das Gesetz des Minimums, nach dem kein für Erhaltung und Wachstum des Körpers wichtiger anorganischer Nährstoff unterhalb eines gewissen Minimums fehlen darf. (Fluor für Knochen- und Zahnschubstanz; Jod in der Schilddrüse.)

Nahrungsmittelkonservierung, -aufbewahrung, -färbung.

423. Grundsätze der Nahrungsmittelkonservierung.

Andrés, L. E., Das Konservieren der Nahrungs- und Genußmittel. Wien und Leipzig 1916. — Bersch, J., Die Konservierungsmittel. Ebd. 1907. — Koller, Ph., Die Konservierungsmittel usw. Sammlung Ahrens, Stuttgart 1900. — Serger, H., und B. Hempel, Konserventechnisches Taschenbuch. Braunschweig 1921.

Unsere Nahrungsmittel sind Bestandteile des pflanzlichen und tierischen Körpers und bestehen aus wasser-, fett-, eiweiß- und kohlenhydrathaltigen Körpern mit geringen Mengen anorganischer Salze. Sie enthalten demnach als wesentliche Bestandteile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff neben Schwefel, Phosphor und gewissen Salzen. Beim Zerfall der Nahrungsmittel erhält man als Endprodukte neben Wasser die einfachsten Verbindungen dieser Stoffe zurück, so z. B. Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, Sumpfgas aus Kohlenstoff und Wasserstoff, Schwefel- und Phosphorwasserstoff aus Schwefel bzw. Phosphor und Wasserstoff. Ferner gewinnt man bei der Verbrennung in der Asche die anorganischen Verbindungen Kalium-, Natrium-, Magnesium-, Calcium-, Eisensalze usw. in unveränderter oder kaum veränderter Form wieder.

Man beobachtet, daß jeder langsame Zerfall eines tierischen oder pflanzlichen Stoffes von der Entwicklung einer Unzahl kleinster, in schneller Vermehrung begriffener, niederster Lebewesen begleitet ist, die man, je nach ihrer Wirkungsweise, die im Laufe der Zeit, unterstützt durch die hohe Ausbildung des Mikroskopes, erkannt wurde, im allgemeinen als Schimmel-, Sproß- oder Spaltpilze und im einzelnen als Hefe-, Essig-, Schleim-, Milchsäure-, Buttersäurefermente usw. unterschied, da man sie als „fermentae“ (Gärungserreger) auffaßte. In einzelnen Fällen stellte sich jedoch heraus, daß die Gärung, z. B. die unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure verlaufende, daher als alkoholische Gärung bezeichnete Spaltung von Trauben- und Fruchtzucker (siehe Spiritus, Wein, Bier) mit dem Lebensvorgang der Hefepilze insofern nichts zu tun hat, als man den Hefezellen Stoffe entziehen konnte, die auch nach dem Absterben der lebenden Zellen noch imstande waren, ihre spaltende Wirkung voll zu entfalten. Diese Stoffe (in vorliegendem Falle Buchners Zymase) werden im Gegensatz zu ihren Erzeugern den lebenden Wesen oder organisierten Fermenten (Pilze, Bakterien), als nichtorganisierte (chemische oder lösliche) Fermente oder Enzyme bezeichnet. Man kennt, je nach der Art ihrer Wirkung, diastatische (Spaltung der Stärke in Dextrin und Traubenzucker), invertierende (Spaltung von Rohr- in Trauben- und Fruchtzucker), Cellulose, Eiweiß, Fett und andere Stoffe spaltende Fermente von großer Zahl, die nicht nur frei, sondern auch im lebenden Organismus des Tieres und der Pflanze ihre Wirkung zu entfalten vermögen, so daß sie die ersten und wichtigsten Ursachen des Stoffwechsels und des Zerfalles sind.

Je nach der Art der zu zerlegenden Substanz und daher auch je nach der Art der entstandenen Produkte unterscheidet man diese Vorgänge des Zerfalles als Gärung, wenn es sich um stickstofffreie, als Fäulnis oder Verwesung (Vermoderung), wenn es sich um stickstoffhaltige Stoffe handelt, doch hat diese Unterscheidung nur den Nutzen eines Einteilungsprinzips (man spricht z. B. auch von fauliger Gärung), im Wesen haben die Zerfallerscheinungen dieselbe Ursache, sind daher auch identisch. Hygienisch besonders gefährlich ist die Bildung der aus den Eiweiß-

stoffen durch Bakterien entstehenden Ptomaine und Toxine, die größtenteils stärkste Giftwirkung für den menschlichen Organismus besitzen.

Die Lebensfähigkeit der organisierten Fermente erlischt, ebenso wie die Arbeitskraft der Enzyme herabgemindert oder völlig vernichtet wird, wenn gewisse Bedingungen der Entwicklung nicht gegeben sind, wenn also beispielsweise Wärme, Luft oder Feuchtigkeit fehlen oder wenn die Nährböden vergiftet sind, und somit besitzen wir Mittel, um den Zerfall der Nahrungsmittel zu verhindern:

Wir konservieren sie, indem wir den Fermenten die Gelegenheit nehmen, sich entwickeln bzw. tätig sein zu können. Dies kann geschehen:

1. Durch Temperaturveränderung, da praktisch die meisten Fermente unter 0° in eine Art Starre verfallen, aus der sie erst beim Erwärmen wieder erwachen, während Temperaturen über 100° die meisten Fermente vernichten (Konservierung mit Eis bzw. Pasteurisierung und Sterilisierung).

2. Durch Vergiftung, da die Fermente in organisiertem und in nichtorganisiertem Zustande gegen gewisse Stoffe (Metallsalze, Alkohol, Glycerin, Zucker, Formaldehyd, Benzoe- und Salicylsäure, Phenol usw.) auch in großer Verdünnung sehr empfindlich sind.

3. Durch Wasserentziehung, da, wie oben erwähnt wurde, völlige Trockenheit die Wirksamkeit der Fermente herabmindert, wobei sie in einen Dauerzustand übergehen, aus dem sie in zahlreichen Fällen erst durch Feuchtigkeitszufuhr wieder in Wirksamkeit gesetzt werden.

4. Bis zu einem gewissen Grade durch Sauerstoffmangel, also durch Verhinderung des Luftzutrittes und Entfernung vorhandener Luft aus der zu konservierenden Ware. So werden z. B. nach D. R. P. 206 600 Nahrungsmittel, um sie zu konservieren, zunächst in ein Vakuum gebracht und in dem luftleer gemachten Gefäß der Einwirkung der konservierenden Flüssigkeit ausgesetzt.

Bezüglich der Anwendung dieser Methoden gilt als erster Grundsatz, daß die Konservierung mit artfremden Chemikalien zu unterbleiben hat, solange man mit Anwendung der Kälte, der Erhitzung, der Wasserentziehung, der Verwendung von Kochsalz, Zucker, Essig, Alkohol und Holzrauch auskommt, denn diese Mittel sind von altersher als unschädlich erkannt, während man bei den verschiedenen neuen Präparaten über die Beeinflussung, die der Organismus durch die langdauernde Aufnahme kleiner Mengen dieser Stoffe erfährt, noch völlig im unklaren ist. Demzufolge sind, was auch in der Nahrungsmittelgesetzgebung der Kulturstaaten seinen Ausdruck findet, chemische Konservierungsverfahren, also der Zusatz von Stoffen, die eine Giftwirkung auf die zerstörenden Keime ausüben oder die Wirksamkeit der Fermente herabmindern, für Handelsprodukte nicht anwendbar, da diese Stoffe zwar hohe keimtötende Wirkung besitzen, zumeist aber auch schädigende Einflüsse auf den menschlichen Organismus ausüben. Dies gilt besonders für Formaldehyd, Fluorverbindungen, schweflige Säure, Chlorate usw. (vgl. Naumann, *Desinfektion 1910*, 562), während die Untersuchungen über Benzoesäure und Salicylsäure hinsichtlich ihrer Schädlichkeit oder Unschädlichkeit als Konservierungsmittel noch nicht abgeschlossen sind.

Ein Beispiel für den Einfluß der Menge auf die Wirkung einer konservierenden Substanz bietet die Salicylsäure, von der 0,15 g genügen, um auf 400 ccm Zuckerlösung die Hefe vollständig zu töten, während ein Zusatz von 0,0375 g die größte Gärkraft der Hefe hervorruft. (G. Heinzelmann, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1882, 458.)

Im allgemeinen wurde jedoch bis vor kurzem die schädliche Wirkung der Chemikalien auf den Organismus überschätzt, doch wird man nach wie vor ihren Zusatz vermeiden, wenn die betreffenden Nahrungsmittel schwächlichen Personen, Kranken oder Rekonvaleszenten gereicht werden sollen. Erprobte antiseptische Konservierungsmittel dürfen Nahrungsmitteln jedenfalls erst dann zugesetzt werden, wenn deren Unschädlichkeit durch einwandfreie Versuche festgestellt ist.

424. Zweck und Arten der Konservierung.

Die zur Erhaltung verderblicher Nahrungsmittel angewandten Konservierungsverfahren verfolgen den Zweck, Produkte einzelner Jahreszeiten und Zonen zu jeder Zeit in allen Gegenden der Erde in unverdorbenem, bekömmlichem Zustand dem Konsum zuzuführen. Die durch Konservierung erhaltenen Nahrungsmittel, roh oder zubereitet, sollen nicht nur während ihrer Aufbewahrung, z. B. in Büchsen, sondern auch nach Öffnen desselben längere Zeit unverdorben bleiben.

Das sog. Säuern mancher Nahrungs- und Genußmittel läßt sich übrigens im Haushalte wirksam verhindern, wenn man nur mit kochendem Wasser gereinigte Löffel mit den schon etwas abgekühlten Speisen in Berührung bringt, diese selbst möglichst lang in gut aufgekochtem Zustande in dem Kochgefäß beläßt und bei der Aufbewahrung oder beim Transport der Speisen die für die Entwicklung der Milchsäurebakterien günstigste Temperatur von 20–45° durch rasche Abkühlung nach Möglichkeit vermeidet. (W. Henneberg, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1917, 129.)

Ein ideales Konservierungsmittel gibt es nicht, wenn man außer der Haltbarkeit von einer Konserve auch verlangt, daß sie denselben Geschmack haben soll wie das frische Nahrungsmittel, immerhin besitzen wir in dem Appertschen Konservierungsverfahren [569] eine Methode, die sicher wirksam ist, jahrelange Haltbarkeit der Nahrungsmittel gewährleistet und doch ihren Geschmack nicht stark beeinflußt.

Pflanzliche und tierische Dauerwaren (Konserven, Präserven) werden teils mit, teils ohne Zusätze durch Trocknen, Räuchern, Erhitzen, Abkühlen und Gefrierenlassen, durch Überzüge,

Pökeln und Einsalzen hergestellt. Das den größten Teil des im Nahrungsmittel enthaltenen Wassers entfernende Trocknen erfolgt entweder bei gewöhnlicher oder künstlich gesteigerter Temperatur, wobei Zusätze bis zu 0,125% schweflige Säure dem Produkte den Geschmack erhalten. So werden verschiedene Fruchtarten ganz oder in Stücken an Sonnenwärme oder durch mäßige künstliche Darrung zu Dörrobst verarbeitet (Äpfel, Birnen, Zwetschgen, Aprikosen, Rosinen, Sultaninen, Korinthen, Feigen, Datteln). Wendet man während des Dörrrens schweflige Säure als Desinfiziens an, so wird sie in dem getrockneten Nahrungsmittel, besonders in den oberen Schichten, gebunden und übt dann keinerlei schädliche Wirkung mehr aus. Sie verhütet Schimmelbildung, vernichtet Milben, andere Insekten und deren Larven.

Dörrgemüse ist im heißen Luftstrom getrocknetes Frischgemüse; dieses verliert während des Prozesses 90–94% Wasser, behält nahezu unverändert die ursprüngliche Farbe und enthält alle Nährstoffe in konzentrierter Form. Für diese Art der Konservierung sind besonders geeignet: Bohnen, Erbsen, Kartoffeln, Kohlrüben, Grünkohl, Rosenkohl, Rot-, Weiß-, Wirsingkohl, Spinat, Tomaten, Zwiebeln.

Gemüsekonserven werden durch Erhitzen in Wasser hergestellt und in Blech- oder Glasgefäßen luftdicht abgeschlossen.

Das zur Erhaltung von Fleisch und Fischen angewandte Räuchern ist ebenfalls ein Entwässern. Außerdem besitzen die im Holzrauch vorhandenen Verbindungen Kreosot, Essigsäure und Formaldehyd erhebliche antiseptische Eigenschaften, die ähnlich der schwefligen Säure die Dauerware vor Schimmelbildung und zerstörenden Mikroorganismen schützen. Bisweilen wird vor der Räucherung der Räucherware Kochsalz und Salpeter zugesetzt. Bei der sog. Schnellräucherung taucht man die Fleischstücke in Holzessigsäure, die Wasser, Essigsäure, Kreosot und Formaldehyd enthält, und überläßt das Fleisch ohne Austrocknung durch Holzrauch sich selbst.

Das Eindicken flüssiger, natürlicher oder künstlicher Nahrungsmittel bezweckt unter teilweisem Wasserentzug die Herstellung solcher Bedingungen, unter denen Zersetzungskräfte nicht mehr lebens- und fortpflanzungsfähig sind. Die meist mit Zucker eingedickten Produkte liefern in Wasser gelöst oder verdünnt dem Ausgangsprodukt ähnliche Nahrungsmittel (Kondensmilch).

Sterilisieren von Nahrungsmitteln verfolgt den Zweck, durch Einwirkung von Wärme in ihnen vorhandene Keime und Bakterien zu töten und durch besondere Vorrichtungen neues Hinzutreten von Zersetzungskräften zu verhindern. Man erhitzt die zu sterilisierenden Produkte auf 110° (Appert 1889) und darüber und schließt sie in Büchsen luftdicht ab. Das etwa seit 40 Jahren bekannte Pasteurisieren ist eine Keimbefreiung flüssiger Stoffe wie Wein, Milch durch Erwärmen auf 55–60° mit nachfolgendem luftdichten Abschluß. Die Wärmesterilisation vernichtet nicht immer die sehr widerstandsfähigen Dauersporen und verändert oft nicht unerheblich die Nahrungsstoffe zu ihrem Nachteil.

Entwicklung und Lebensfähigkeit der das Verderben von Nahrungsmitteln verursachenden Keime werden durch Temperaturen unter 10° erheblich gehemmt oder ganz aufgehoben. Bei den z. B. im Haushalt üblichen Verfahren der Abkühlung durch Eis hält man die Nahrungsmittel immer bei Temperaturen über 0° (Eisschränke, Keller). So behandeltes Fleisch zeigt selbst nach längerer Kühllagerzeit äußeres Aussehen und stoffliche Beschaffenheit frischer Ware. Naturis soll wegen seines Gehaltes an Paratyphusbacillen, dem Erreger der Fleischvergiftung, nicht direkt mit frischem Fleisch in Berührung kommen.

425. Chemische Konservierung allgemein. Alkohol, Zucker, Öl usw.

Über Konserven und Konservierungsmittel siehe die Arbeit von H. Schneider in *Techn. Rundsch.* 1906, 454, 465 u. 494 und die Artikelserie von H. Serger in *Chem.-Ztg.* 1911, 1127 ff. und 1914, 209; schließlich auch *Chem.-Ztg.* 1916, 529 und bei den einzelnen Nahrungsmitteln.

Ein ideales chemisches Konservierungsmittel für Nahrungs- und Genußmittel müßte nach H. E. Barnard folgende Eigenschaften besitzen: Es dürfte die Gesundheit der Konsumenten nicht schädigen, die Wirkung der Verdauungsfermente nicht beeinträchtigen, keine Reizwirkung ausüben, ferner sorglose Herstellungsmethoden nicht begünstigen und die Verwendung ungeeigneter Rohstoffe nicht gestatten, es müßte ferner stark konservierende Wirkung ausüben, ohne sich im Laufe der Zeit in Stoffe zu zersetzen, die wirksamer sind als die Konservierungsmittel selbst. Ein solches Konservierungsmittel gibt es nicht, und man muß daher Stoffe wählen und sich mit Präparaten begnügen, die wenigstens einen Teil dieser Eigenschaften besitzen. Unter diesen chemischen Mitteln dürfte nach der vielseitigen Erprobung und nach den gewonnenen Erfahrungen neben der Benzoesäure besonders die Ameisensäure und ihre Salze sich jenem Ideal am meisten nähern, vielleicht so stark, daß jene Bedingung nicht erfüllt wird, derzufolge die Anwendung der Präparate sorglose Herstellungsmethoden nicht begünstigen soll.

Die zur Zurückhaltung und Verhinderung alkoholischer Gärung und zur Vermeidung des Schimmelwachstums nötige Menge von Konservierungsmitteln beträgt nach M. C. Perry und G. D. Beal für Bierhefe bzw. *Penicillium glaucum* in Prozenten: Alkohol 16 (8), Natriumsalicylat 1 (8), Natriumbenzoat 0,5 (3), Natriumsulfat 0,6 (0,25), Natriumbisulfat 0,25 (12), Formaldehyd 0,25 (0,25). Als Höchstgrenzen für den Zusatz von Konservierungsmitteln zu Nahrungsstoffen gelten 0,125% schweflige Säure, 0,05% Salicylsäure, 0,25% Ameisensäure und 0,05% Benzoesäure; überdies sind auch Borax und Borsäure zulässig. Vgl. *Zentr.-Bl.* 1920, IV, 48.

Zahlreiche natürliche und auf chemischem Weg darstellbare Stoffe (Öle, Fette, Salze, Säuren, Alkohol usf.) werden als besondere Zusätze bei der Konservierung vieler Nahrungsstoffe verwandt.

Weingeist und alkoholische Getränke wie Rum, Arrak, Kognak dienen besonders zur Haltbarmachung von Früchten. Der im Haushalt vielseitig verwendete Essig findet zum Konservieren von Fleisch, Wildbret, Fischen durch längeres oder kürzeres Einlegen, zum Einmachen von Gemüsen und Früchten Verwendung. „Marinieren“ ist die Essigkonservierung frischer oder gekochter Fische unter Zusatz von Kochsalz und würzenden Zwiebeln, Paprika, Nelken, Pfeffer, Lorbeer. In verdünntem Zustand mäßig genossen ist Essig toxikologisch indifferent, konzentriert ätzt er stark die Gewebe.

Fische werden in Öl oder Fetten erhitzt und in luftdichten Gefäßen versandt. Das sterilisierte Öl verhindert Keimbildungen und Hinzutritt des Sauerstoffs; es dient auch als Süß- und Nahrungsstoff (Ölsardinen).

Zucker ist zugleich Süß- oder Nährstoff und Konservierungsmittel, besonders für Früchte, Beeren usw., da er in konzentrierter Lösung die Entwicklung verderbenbewirkender Keime unterbindet. Ohne wesentliche Bedeutung dabei ist die Zuckerart.

Wasserstoffsuperoxyd ist, in Wasser und Sauerstoff zerfallend, ein starkes Bakteriengift. Es findet zur Haltbarmachung von Milch, nach einem Verfahren von Budde (Buddisieren), und Butter Verwendung.

Der im Holzrauche, auch im Wein, Bier, in Spirituosen vorkommende Formaldehyd (Formalin) kommt als Konservierungsmittel in wässriger Lösung in den Verkehr. Gleichwertige Wirkung haben Paraformaldehyd und Hexamethylentetramin. Gesundheitsschädigung durch kleine den Nahrungsmitteln zugesetzte Formaldehydmengen ist bisher nicht nachgewiesen worden.

Bei der Konservierung von Fleisch und Fleischauszügen überragt der Formaldehyd an Wirkung alle anderen Konservierungsmittel. Dann kommen organische Säuren und unter ihnen, die Salicyl- und Borsäure übertreffend, vor allem die Benzoesäure, während deren Salze, und besonders die anorganischen Salze, in der konservierenden Wirkung zurückbleiben. Dementsprechend sind Natriumthiosulfat und -sulfid fast ohne jede Wirkung. (A. Beare und A. Segin, *Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1906, 471.)

426. Anorganische Säuren und Salze.

Liebreich, O., Zur Frage der Borwirkungen. Berlin 1906.

Eine der ältesten Methoden zur Haltbarmachung von Fleisch für längere Transporte ist das Salzen mit Kochsalz (Einpökeln), dem zur Erhaltung der roten Fleischfarbe etwas Salpeter (Kaliumnitrat) beigegeben wird. Eingepökelt werden besonders Schweine, Rinder und Fische (Heringe), jedoch setzt das starke Salzen nicht nur den Geschmack der behandelten Nahrungsmittel herab, sondern auch deren Nährwert; es laugt lösliche Fleischsalze und Eiweißstoffe aus und führt die zäher werdende Fleischfaser in unverdaulicheren Zustand über.

Die in vielen Nahrungsmitteln (Apfel, Wein, Kirsche, Citrone, Hopfen usw.) natürlich vorkommende Borsäure und Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ werden in größerem Umfange zur Konservierung von Säugetierfleisch, Krebsen, Fischen, Milch und Butter verwendet. Die süßgepökelten (mit Salz, Salpeter, Zucker und Wasser konservierten) Waren werden vor dem Versand getrocknet und in Kisten oder Fässern in fester Packung mit Boraxpulver bestreut. Dabei nimmt das Fleisch in inneren und äußeren Schichten etwa 0,3% Borsäure (B_2O_3) auf, die durch Waschen und Auslaugen nach dem Transport entfernt werden kann. Auch zur Vermeidung des Sauerwerdens der Pökellake, hervorgerufen durch die in sie eindringenden Fleischsäfte z. B. des Schinkens, dienen Beigaben von 0,25–0,50% Borsäure, die eine längere Lagerdauer für Pökelwaren ermöglicht. Borax und Borsäure werden im allgemeinen nur zur Konservierung bereits gepökelter Ware zugegeben. Ein Gehalt bis zu 0,5% Borsäure und 0,77% Borax in einem borsäurehaltigen Nahrungsmittel ist gesundheitsunschädlich, wohl aber erhält Fleisch mit höherem Borsäuregehalt als 0,3% einen faden Geschmack.

Nach D. R. P. 80 002 behandelt man Nahrungsmittel, um sie zu konservieren, in luftdicht verschließbaren Behältern mit einer Lösung von Kochsalz, Milchzucker und borsaurer Magnesia, die mit Kohlensäure gesättigt ist; dann verdrängt man die Luft aus dem Behälter durch Kohlensäure, füllt jene mit Kohlensäure unter Druck und verschließt. Statt der Kochsalzlösung kann man auch ein Nährsalz benützen, das nach D. R. P. 82 516 aus Milchzucker, Kaliumbitartrat oder Natriumbitartrat, doppelt phosphorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia besteht. Bei der Auflösung dieses Salzgemisches wird Kohlensäure entwickelt, so daß das Einleiten der Kohlensäure bzw. die Verdrängung der Luft durch dieses Gas wegfallen kann.

In seinem Buche: Zur Frage der Borwirkungen, gelangt O. Liebreich im Gegensatz zu Wileys Bericht an das amerikanische Ackerbauministerium zu dem Schluß, daß die Borsäure als Fleischkonservierungsmittel schädliche Wirkungen ausübt und daher nicht verwendet werden sollte. Vgl. den Abschnitt „Fleisch“.

Das von alters her bekannte „Schwefeln“ ist das Erhaltungsverfahren mittels schwefliger Säure, die durch Verbrennen von Schwefel erzeugt wird. Sie dient vorzüglich zur Konservierung pflanzlicher Nahrungsmittel; ihre Salze (Natriumsulfid) verwendet man zum Haltbarmachen von Fleisch, Würsten usw. Über die Giftigkeit der schwefligen Säure von gewisser Konzentra-

tion in freier und Salzform für den menschlichen Organismus gehen die Ansichten auseinander. Ihre Verwendung bei der gewerbsmäßigen Fleischzubereitung, zur Weinkonservierung, bei der Dörrobstbereitung ist gesetzlich geregelt und ihre prozentuale Höchstmenge auf 0,125% festgesetzt.

Über Konservierung von Nahrungsmitteln mit schwefliger Säure siehe **Danét** und **Feuillant**, Ref. in **Jahr.-Ber. f. chem. Techn.** 1875, 905.

Kupfersalze wirken schon in einer Verdünnung von 1 : 2 Mill. antiseptisch und verhindern die Fäulnis von wässrigem Eiweiß, wässrigem gehacktem Fleisch, Eissubstanz und Milch, auch bei Gegenwart von Abwässern. (**A. Springer, Chem.-Ztg.** 1910, 595.)

Eiweißhaltige Stoffe wie Milch, Hühnereiweiß, Fleisch, Fruchtsäfte können mit einer salzsäurehaltigen Lösung von Brom in Bromkalium haltbar gemacht werden, ohne daß die Eiweißstoffe gerinnen bzw. die Immunkörper der Milch zerstört werden. Die zuzusetzende Säuremenge richtet sich nach dem Eiweißgehalt der haltbar zu machenden Stoffe. (**D. R. P. Ann. M.** 51 184, **Kl.** 53 c.)

Über die sanitäre Unbedenklichkeit von Fluorwasserstoff und Fluorverbindungen als Konservierungsmittel in geringen Mengen angewandt, ist man noch nicht im klaren; ihre Verwendung bei der Fleischzubereitung und Weinherstellung ist verboten.

427. Ameisen-, Benzoe-, Salicylsäure.

Gerlach, V., Physiologische Wirkungen der Benzoesäure und des benzoesauren Natrons. Wiesbaden 1909.

Über die neueren Arbeiten der Bestimmung, Konservierungskraft und Zulässigkeit der Benzoesäure (1908—1911) referiert **K. B. Lehmann** in **Chem.-Ztg.** 1911, 1297 u. 1314.

Die aus pharmazeutischem Benzoeharz hergestellte Benzoesäure hat ähnlichen Wirkungswert als Konservierungsmittel wie Salicylsäure. Eine Gesundheitsschädigung erfolgt erst durch Aufnahme verhältnismäßig hoher Gaben. Da Benzoesäure z. B. in den als Kompott seit urdenklicher Zeit genossenen Preiselbeeren in Mengen von 0,06—0,08% vorkommt, ist die Konservierung der Nahrungsmittel mit 0,05% Benzoesäure ohne weiteres zulässig.

Die Konservierung von Eigelb, Butter und Margarine mit Benzoesäure ist nach **v. Vietinghoff-Scheel** unbedenklich. (**Chem.-Ztg.** 1909, 181.)

Über Ameisensäure und Benzoesäure als Konservierungsmittel siehe **H. Serger, Pharm. Zentrh.** 1911, 1109. Benzoesäure wirkt, in Mengen von 1 : 1000 dem Hackfleisch zugesetzt, konservierend und verhindert 52 Tage lang das Schimmeln der Margarine. Sie verursacht, in täglichen Gaben von 0,5—1 g 44 Tage lang genommen, keine Beschwerden. Vollkommen unschädliche und sicher wirkende Konservierungsmittel werden daher hergestellt z. B. aus 5 g Benzoesäure (aus Toluol) und 10 g Zucker, eine Menge, die für 10 Pfund Marmeladen, Gelées, Fruchtsäfte usw. ausreicht. Verwendet man statt des Zuckers dieselbe Menge Milchezucker, so erhält man ein ebenso wirksames Konservierungsmittel für Gurken, Sauerkraut usw. Um 100 l Flüssigkeit haltbar zu machen, genügen 50 g der aus Toluol hergestellten, nicht der sublimierten Benzoesäure oder 60 g ihres Natronsalzes, doch ist zu bemerken, daß aus letzteren die Säure in Freiheit gesetzt werden muß, da nur sie keimtötend wirkt. (**L. Scholvien, Zeitschr. f. Kohlensäure-ind.** 1918, 345.)

Es ist hervorhebenswert, daß ein neueres Gutachten über die Verwendung der Benzoesäure als Konservierungsmittel direkt betont, daß tägliche Dosen bis zu 0,5 g den Menschen keinesfalls schädigen und daß auch Dosen bis zu 4 g ohne irgendeine Störung des Allgemeinbefindens ertragen werden. Dennoch sind die Benzoesäure und ihre Salze im Handel als Konservierungsmittel unzulässig, da schwächliche Personen immerhin geschädigt werden könnten und da bei allgemeiner Einführung dieses Konservierungsmittels, das zu den besten bekannten Mitteln gehört, die Nahrungsmittelindustrie bald die nötige Sorgfalt bei der Herstellung und beim Verkauf leichtzersetzlicher Nahrungsmittel außer acht ließe. (**Seifens.-Ztg.** 1912, 438.) Vgl. **K. B. Lehmann, Chem.-Ztg.** 35, 1297 u. 1314.

Zur Herstellung eines Konservierungsmittels aus Benzoesäure stumpft man einen Teil der Säure mit einer Lösung von festem Alkali, z. B. Soda, ab, neutralisiert den Rest mit Ammoniak und dampft die Masse zur Trockne ein. Das so erhaltene Salz ist vollständig neutral und trotz schwerer Löslichkeit leichter dissoziierbar als benzoesaures Natron. (**D. R. P.** 337 494.)

Die in Ameisen, Brennesselhaaren, Fichtennadeln und im Honig (0,03—0,21%) natürlich vorkommende Ameisensäure ätzt in konzentrierter Lösung heftig die Haut. Das Vorhandensein von bis 0,28% Ameisensäure in den zu konservierenden Nahrungsmitteln schädigt die menschliche Gesundheit nicht. Die Ameisensäure wird in 10proz. Lösung angewendet, und es reichen dann 15,0 g für 1 kg Fruchtsaft, Marmeladen u. dgl. Ameisensäure-Konservierungspräparate sind als Werderol, Fruktol und Alacet im Handel.

Salicylsäure und ihre Salze, die in vielen Beeren- und Baumfrüchten als natürlicher Bestandteil auftreten (0,25—2,5 mg auf 1 kg Frucht), werden im großen Umfang in Haushaltungen und Gewerbebetrieben zur Haltbarmachung von Nahrungsmitteln verwendet. Salicylsäure ist erst von größeren Dosen, ab 1 g, bedingungslos schädlich für den menschlichen Körper; Salicylsäuremengen bis 0,05% sind jedenfalls unbedenklich.

Die Konservierung verschiedener Nahrungsmittel mit Salzgemengen, die wesentlich Weinstein oder Weinsäure, Citronensäure, Alaun, Tannin und Salicylsäure enthalten, ist in E. P. 2897/1879 beschrieben.

Zur Herstellung der ungiftigen, jedoch stark baktericid wirkenden Bordisalicylsäure leitet man Schwefelwasserstoff in die wässerigen Lösungen solcher bordisalicylsauren Metallsalze ein, die mit Schwefelwasserstoff wasserunlösliche Sulfide abscheiden. (D. R. P. 288 333.)

Zur Konservierung von Nahrungsmitteln oder alkoholfreien, müssierenden Getränken sterilisiert man sie zunächst in bekannter Weise durch Erhitzen mit Säuren und stumpft diese dann mit der nötigen Menge einer Base oder eines Salzes ab, die derart in das Sterilisiergefäß eingebracht werden, daß eine Wiederinfizierung der Nahrungsmittel nicht stattfinden kann. (D. R. P. 88 116.)

428. Luftdichte Verschuß-(Umhüllungs-)massen.

Diese Konservierungsmethoden durch luftdichte Überzüge über Nahrungsmittel aus Wachs, Harz, Paraffin, Zucker, Gummi, Gelatine, Kalkmilch, Wasserglas besitzen nur geringe Bedeutung. (Siehe auch die einzelnen Abschnitte.)

In D. Ind.-Ztg 1875, 169 wird empfohlen, den Glycerinleim (Bd. II [554]), wie er zur Herstellung von Buchdruckerwalzen verwendet wird, auch zur Konservierung von Nahrungsmitteln zu verwenden, da die geschmolzene Glyceringelatine in dünner Schicht die eingemachten Früchte oder das Fleisch bedeckend, das Eindringen von Fäulnisserregern verhindert.

Nach D. R. P. 18 108 erhitzt man zur Herstellung von Boroglycerin, einer Konservierungsmasse für organische Substanzen, 92 Tl. Glycerin und 62 Tl. Borsäure auf 200° und verdünnt die gelbliche Masse mit 40 Tl. Wasser oder Alkohol. Vgl. die Herstellung des „Antibakterid“ nach D. R. P. 24 366 durch Eindampfen eines verschmolzenen Gemenges von 338 Tl. Borax, 198 Tl. Glykosidzucker und etwas Wasser mit 124 Tl. Borsäure. Siehe auch die Gewinnung von Boreis durch Gefrierenlassen einer wässerigen Borsäurelösung nach D. R. P. 45 496.

In D. R. P. 78 893 wird als Einhüllungsmasse für Nahrungsmittel ein Gemenge von Gelose, Glycerin und fäulnishemmenden Substanzen empfohlen.

Zur Konservierung von Nahrungsmitteln wird in D. R. P. 97 899 vorgeschlagen, sie in geschmolzenen Schwefel zu tauchen, der zur Verminderung seiner Sprödigkeit mit Paraffin oder Öl gemischt ist. Ein vollkommener Luftabschluß wird erreicht, wenn man noch einen zweiten Überzug aus Leim oder Seife aufbringt.

Zum Überziehen von Nahrungsmitteln verwendet man nach D. R. P. 181 075 ein Gemenge von Gelatine, Glycerin und Knochenmehl.

Nach D. R. P. 162 215 übergießt man Nahrungsmittel, die konserviert werden sollen, zunächst mit geschmolzenem Paraffin oder Wachs und dann mit Leinöl, das man nach D. R. P. 204 341 vor der Verwendung zweckmäßig 6—10 Stunden unter beständigem Durchleiten von Luft zu kautschukartiger Konsistenz eindickt. 28 Tl. dieses dicken Leinöles werden mit 48,5 Tl. Paraffin, 2,5 Tl. Karraubawachs und 21 Tl. Kolophonium bei 100° zusammengesmolzen. Nach D. R. P. 240 164 werden statt der Harze besser ihre Ester und Harzsäureester verwendet.

Eine andere Verschußmasse für Behälter zum Sterilisieren und Aufbewahren von Konserven besteht aus Paraffin, Harz und Tonerdepalmitat oder einer ähnlichen, wasserunlöslichen, z. B. einer Kalkseife, die der Mischung neben hoher Elastizität ein starkes Haftvermögen für Glas gibt, ferner die Schrumpfung verhütet und so auch bei großer Kälte das Ablösen und Sprödwerden der Masse unmöglich macht. Aus letzterem Grunde empfiehlt es sich auch, in kälteren Gegenden mehr, also von 15 bis etwa 30% Tonerdepalmitat zuzusetzen; im übrigen schmilzt man die Bestandteile wie üblich bei 60—70° zusammen. Nach einer Ausführungsform wird die an sich geschmack- und geruchlose Masse noch durch ein mit Viscose getränktes poröses Papier von der Gefäßmündung getrennt. (D. R. P. Anm. 40 930, Kl. 53 b.)

Zum Einhüllen von Nahrungsmitteln verwendet man eine Mischung von Mineralöl, Paraffin, Bienenwachs und Cumaronharz, die man zuerst einige Zeit bei 100° im Dampfstrom behandelt, um sie zuletzt bei 110—120° zu entwässern. (A. P. 1 407 400.)

Zur Herstellung desinfizierender, als abschließende Umhüllungsmassen wirkender Mittel verwendet man die unter dem Namen Norgine bekannten Abkömmlinge der Laminarsäure (Bd. II [510]), die als Natrium-Ammoniumsälze mit Wasser nicht gallertig werden, sondern zähe, schleimartige Lösungen bilden und mit Metallsalzlösungen, unorganischen und organischen Säuren biegsame Häutchen ergeben. Eine solche zur Umhüllung anatomischer Präparate oder auch Lebensmittel dienende gebrauchsfertige Lösung enthält z. B. in 100 Tl. Wasser, 5 Tl. Norgin und 1 Tl. Formaldehyd bzw. für anatomische Objekte Sublimat oder auch Fluornatrium. (D. R. P. Anm. 54 693, Kl. 30 h.)

Das „Cellophan“ erhält man nach F. Bordas (Ref. in Chem.-Ztg. 1912, 341) in Form dünner (0,2—1 mm) zum Verpacken von Nahrungsmitteln besonders geeigneter Häutchen durch Behandlung des in einer konzentrierten Ammoniumsulfatlösung versponnenen Natriumsalzes des Cellulosexanthogenats in einem Kochsalz- und Mineralsäurebad. — Vgl. Bd. II [211].

Um Pergamentpapier als Packmaterial für Nahrungsmittel, besonders Speisefette, geschmeidig zu machen, behandelt man es in durchaus zulässiger Weise mit Stärkesirup. Es ist sehr wesentlich, die Beschaffenheit des Pergamentpapiers, besonders den Säuregehalt, für vorliegenden Zweck genau zu prüfen, da das Umhüllungsmaterial natürlich von größtem Einfluß

auf die Haltbarkeit der Ware ist. (G. Schneider, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 85, 289.) — Vgl. Bd. II [192].

Die vielfach noch zum Verschuß von Fruchtkonservengläsern dienenden Schweinsblasen werden, um sie dauernd schmiegsam zu erhalten, in warmem Wasser erweicht und dann mit Glycerin eingerieben. (*Dingl. Journ.* 169, 400.)

Die zweckmäßige Lagerung der Nahrungs- und Genußmittel beschreibt J. Liebmann in *Umschau* 20,904.

429. Nahrungsmittel-(Konserven-)behältermaterial.

Das wichtigste Appertsche Konservierungsverfahren wird in seinen Einzelheiten im Abschnitt Fleisch behandelt werden. Es beruht auf Keimvernichtung und Keimabhaltung und wird ähnlich wie die Wecksche Sterilisierungsmethode in der Weise ausgeführt, daß man das gereinigte Rohmaterial mit Wasser und Gewürzen versetzt in luftdicht schließenden Dosen oder Behältnissen aus Blech oder Glas bis zur völligen Abtötung aller Keime auf mehr als 100° erhitzt. Das in den jeden Luftenritt verhindernden Gefäßen erkaltete, nunmehr auch gar gekochte Nahrungsmittel ist dann unbegrenzte Zeit haltbar, vorausgesetzt, daß keine chemischen Einwirkungen zwischen Behältnismaterial und Inhalt stattfindet. Der Stoff, aus dem das Gefäß gefertigt ist, spielt demnach in der Konservenindustrie, aber auch allgemein bei der Aufbewahrung der Nahrungs- und Genußmittel die größte Rolle, da Frucht- und Fettsäuren, Salzlösungen, Basen (z. B. Heringslake), wie sie in den Nahrungsmitteln vorhanden sind oder sich im Laufe der Lagerung in ihnen bilden können, das Gefäßmaterial je nach seiner Art mehr oder weniger zu zerstören vermögen.

Zur Aufbewahrung und zum Einschluß der Nahrungsmittel finden Verwendung: Holz (Kisten, Fässer, Gärbottiche), keramische Massen (Glasflaschen, Steingut- und Porzellantöpfe) und Metalle (Blechdosen, Kupferkessel usw.).

Über die Bedeutung der hygienisch wichtigen Metalle (Aluminium, Blei, Kupfer, Nickel, Zinn und Zink) im Haushalt und in den Nahrungsgewerben siehe K. B. Lehmann, Ref. in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1901, 498.

Nach G. Heinzemann, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1904, 399, werden Metalle von reinem, wie auch von denaturiertem Spiritus von 85–96% wenig angegriffen. S. a. Bd. I [5]. Die zerstörende Wirkung, besonders auf Eisen, Zink und Blei, aber auch auf Zement, wird entweder durch hohen Wassergehalt oder durch den Gehalt an Methylalkohol bedingt. Das Pyridin ist ohne Einfluß.

Unter den Metallen, die gärungshemmend wirken, stehen obenan Neusilber, Kupfer, Zink, Messing, Bronze und schwarzes Eisen, zu den mittelstarken Giften gehören Zinn und Blei, indifferent oder nur schwachgiftig sind poliertes Eisen und Zinn, demnach auch Weißblech, ferner Gold, Silber, Aluminium und Nickel. Am widerstandsfähigsten gegen die Metalle sind die Äpfelmoste, am empfindlichsten die Bierwürzen, obwohl die ersteren wesentlich mehr Metall lösen als die letzteren. (*L. Nathan, Zentralbl. f. Bakt.* 1904, 93.)

Nach Untersuchungen von Schäufile (Polyt. Zentr.-Bl. 1849, 732) sind Zinkgefäße als Aufbewahrungsbekälter für Wasser (auch Aq. dest.), Milch, Branntwein, Wein, Essenzen, Fleischbrühe, Mineralwasser und namentlich Essig nicht verwendbar.

Massive Zinkrohre sind für Wasserleitungszwecke auf jeden Fall verwendbar, da sie an Wasser mittlerer Härte, mit 4–6 mg Kohlensäuregehalt, nur 2–3 mg Zink abgeben. (*A. Rinck, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 28, 99.)

Über die Anwendung verzinkter Gefäße für Einmachzwecke und die Aufnahme von Zink durch Marmeladen oder ähnliches Konservengut siehe G. Fendler, *Pharm. Ztg.* 61, 656.

Über die Erfahrungen, die während des Krieges mit den statt Kupferkesseln zum Obsteinkochen verwendeten Gefäßen aus anderem Material in gesundheitlicher Beziehung gemacht wurden, berichten M. Klostermann und K. Scholta in *Gesundheitsing.* 1917, 411.

Nach M. Vuk geben Nickelkochgeschirre aus gewalztem Nickel bei Einwirkung 5proz. Essigsäure 15,5–16,9, solche aus Berndorfer Reinnickel jedoch 61,4–65,4 mg Nickel an den Essig ab. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 28, 103.)

430. Konservendosen (heizbare); Innenlacke.

Über das Blechmaterial der Konservendosen siehe H. Serger, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1918, 465. Die Mitteilungen beziehen sich auf die Dicke der Bleche, ihre Verzinnung, den Bleigehalt von Verzinnung und Lot, die Vernierung (Lackierung, s. Bd. I [83]) und die Veränderungserscheinungen an letzterer und am Blech. Die Weißblechdosen, die zur Aufnahme von Fleisch dienen, erhalten einen Überzug von mindestens 2–3% Zinn oder wenn, wie bei der Konservierung von Früchten, mit einer stärkeren Säurewirkung zu rechnen ist, einen Lacküberzug. Das sog. Bombieren der Fleischkonservendosen [569] ist zuweilen auf ungenügende Verzinnung des Büchsenmaterials zurückzuführen. Die organischen Säuren der Fleischbrühe zersetzen sich dann unter Abscheidung von Ferrophosphat und Bildung von freiem Wasserstoff, der die Büchsen auftreibt. (*M. Wintgen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1905, 757.)

Nach F. v. Morgenstern ist die Durchrostung von Weißblechkonservendosen, die meistens in der Anhäufung stecknadelkopfgroßer Rostanhäufungen in Erscheinung tritt, nicht in der un-

genügenden Verzinnung, sondern in erster Linie in ungenügender Entkohlung des Eisens zu suchen. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1921, 175.)

Während des Krieges wurden, wenn auch nur mit geringem Erfolg, die Weißblechkonservendosen durch solche aus anderem Material ersetzt. Dosen aus reinem Aluminium bewähren sich nur für kürzere Aufbewahrung, Papier, Pappe und Celluloid zeigten nicht die genügende mechanische Festigkeit, am besten eigneten sich noch die völlig unverzinnnten Schwarzblechdosen, die nach mechanischer Reinigung und Dekapierung einen inneren Überzug von Wasserglas oder Lack erhielten, dessen Festigkeit durch den Zusatz von Aluminiumpulver erhöht wurde. Unter sorgfältiger Berücksichtigung der Eigenart der Konservenmasse und ihrer Herstellung ist die Weißblechdose in manchen Fällen durch eine der genannten Abänderungen ersetzbar. (Chem.-techn. Wochenschr. 1918, 156, 167 u. 191.)

Der zum Überziehen der Innenflächen von Konservendosen bestimmte Lack darf keine färbenden und geschmackabgebenden Stoffe enthalten und darf sich während der Sterilisierung bei höherer Temperatur nicht ablösen. Aber auch dann bleibt eine Lackschicht blecherner Fruchtconservendosen gegen starksaure Früchte stets unbeständig, da im Laufe der Zeit der Elektrolyt doch durch die besonders an den Falzstellen stets porösen Firnisüberzüge Zutritt zum Metall findet und es korrodiert. Manche dieser Lacküberzüge absorbieren auch wegen des ungesättigten Zustandes ihrer Bestandteile naszierenden Wasserstoff und wirken dann depolarisierend, wodurch die gefirnißte Fläche kathodisch wird und die lösende Wirkung sich auf die bloßgelegte Metalloberfläche konzentriert. Dadurch wirken diese Firnisüberzüge sogar beschleunigend auf die Zerstörung des Metalles. (W. H. Walker und W. K. Lewis, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 768.)

Nach D. R. P. 86 942 verreibt man zur Herstellung eines besonders für Konservendosen geeigneten Anstriches Permanentweiß (Bariumsulfat) mit Eiweiß zu einem Brei, den man auf die mit Soda gut gereinigten Innenwände der Gefäße aufstreicht. Wenn der Anstrich hart geworden ist, was in der Wärme schnell erfolgt, wiederholt man ihn und behandelt mit Wasserdampf oder kochendem Wasser, um das Eiweiß zum Gerinnen zu bringen, trinkt sodann abermals mit Eiweiß, läßt wieder trocknen, wiederholt die Dampfbehandlung und überstreicht schließlich evtl. mit einem Zaponlack.

Die ohne Flamme und ohne Brennmaterial erwärmbaren Konserven in Blechdosen besitzen in den meisten Fällen einen Doppelmantel, in dessen Zwischenraum sich gebrannter Kalk oder wasserfreies Calciumchlorid befinden. Durch bloßes Zugießen von Wasser wird eine große Wärmemenge frei, die genügt, um den Konserveninhalt auf angemessene Temperatur zu bringen. Bei Versuchen, die P. Buttenberg ausführte, wurden Speisen in Konservendosen durch Hartspiritus in 9 Minuten auf 87° erwärmt, während durch Anwendung der Wärme, die beim Löschen von Ätzkalk entsteht, eine Probe nach 15 Minuten eine Temperaturerhöhung auf 62° zeigte. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 8, 355.)

Zur Herstellung eines Heizmittels für das Anwärmen der Konserven in Konservendosen bis zu einer Temperatur von etwa 70°, keinesfalls über 100°, verwendet man ein Gemenge von 4 Tl. Eisenfeilicht, 3 Tl. Kaliumpermanganat und 2 Tl. Gips, das, mit einem Zündholz zur Reaktion gebracht langsam und gleichmäßig wärmeabgebend zersetzt wird. (D. R. P. 163 366.)

Zur Verlangsamung der Reaktion bettet man die aus einem Schwermetallpulver, einem Sauerstoff- oder Schwefelträger und einem indifferenten Mittel bestehende Heizmasse in einen spiraligen Kanal aus schwerschmelzbarem Material ein, so daß die entzündete Masse längere Zeit braucht, um auf dem längeren Wege zu verbrennen, wodurch der Konserveninhalt längere Zeit geheizt wird. (D. R. P. 159 246.)

Neuerdings bedient man sich zur Füllung des Zwischenraumes zwischen Konservengefäß und Mantel verschiedener Gemenge von Natriumsuperoxyd, z. B. mit Zucker, die nur mit einem Streichholz angezündet zu werden brauchen, um große Wärme zu entwickeln. (Techn. Rundsch. 1910, 285.)

Vgl. D. R. P. 79 934 und 83 929: Herstellung von Thermophoren, deren Wirkungsweise darauf beruht, daß man krystallwasserhaltige Salze, insbesondere essigsäures Natron oder schwefelsäures Natron schmilzt und die beim Erstarren der Produkte freiwerdende Wärmemenge ausnützt. Diese Thermophore eignen sich u. a. auch zur Warmhaltung von Speisen, die auf großen flachen Platten serviert werden und so der Abkühlung leicht ausgesetzt sind.

431. Holzgefäße, Auskleidung, Imprägnierung.

Fässer, die zur Aufnahme von Fleisch dienen sollen, können einen Innenanstrich von Asphaltlack erhalten, doch müssen sie dann einige Wochen stehen, ehe man das Fleisch einlegt. Fässer, die zur Aufnahme von Speisefetten dienen sollen, die man heiß eingießt, werden innen nach Hillig, Technische Anstriche, Hannover 1908, 152, zweckmäßig zuerst mit Kaliwasserglas bestrichen, worauf die eigentliche, aus Wasserglas, Zinkweiß und Schworspat bestehende Farbe aufgebracht wird, die schließlich nach dem Trocknen eine Wasserglasdecke erhält.

Nach einem Referat in Seffens.-Ztg. 1912, 554 verpackt man Butter, Speisefette u. dgl. am besten in Fässer, die einen Innenanstrich mit einer Lösung von Acetylcellulose in Tetrachlor-

äthan erhalten. Dauerbutter wird am besten in luftdichtschießenden Glasbüchsen in Kühlräumen aufbewahrt.

Ferner erfolgt die Innenbehandlung von Holzfässern für Öle und ölartige Produkte nach **D. R. P. 257 840** durch Einspritzen von kochendem Leim mittels hoherhitzter Druckluft. Nachträglich wird durch weiteres Einleiten von heißer Druckluft die Leimlösung noch tiefer in die Poren des Gefäßes gedrückt und getrocknet.

Um Holzfässer für Flüssigkeiten undurchdringbar zu machen, gießt man eine kochende, entschäumte und filtrierte Lösung (und zwar für ein 250-l-Faß etwa 2—3 l) von 14 Tl. Leim und 4 Tl. Kaliumbichromat in 100 Tl. Wasser evtl. unter Druck in das Faß ein, behandelt das Faßinnere zur gleichmäßigen Verbreitung der Masse mit Dampf, belichtet nun zur Unlöslichmachung des Chromleimes mittels einer Glühlampe und entfernt schließlich mittels schwefliger Säure die überschüssige Chromsäure. Zur Aufnahme von Nahrungsmitteln dürfen diese Fässer jedoch nicht dienen. (**D. R. P. 202 188.**)

Nach **Zeitschr. f. Spiritusind. 1882, 448** kann man wohl Branntwein in mit Talg ausgegossenen Fässern aufbewahren, um ihn vor dem Verfärbn zu schützen, nicht aber reinen Alkohol, der aus dem Fett genügend Bestandteile aufzunehmen vermag, um für viele Zwecke unbrauchbar zu werden.

Die Bereitung einer Auskleidungs- (Email-)masse für Spiritusfässer aus Leim in Milch eingekocht, Galläpfeln, Glaspulver, Zement usw. ist in **D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 9** beschrieben.

Zur Verhütung des Verfärbens von Spirituosen, die in Eichenfässern gelagert werden, imprägniert man diese innen mit einer kochenden Lösung von 1 Tl. Ammoniakalaun und 2 Tl. Eisenvitriol. Nach 24 Stunden werden die schwarzgefärbten Fässer gespült, gedämpft, getrocknet und innen mit einem dünnen Natronwasserglasanstrich überzogen. (**Elsners chem.-techn. Mitt. 1864/65, 38.**)

Undichte Branntwein- und Spritfässer werden mit einem Kitt aus Gips, Bleiweiß, Eiweiß und etwas Mineralsäure, den man in die Fugen eingießt, abgedichtet. (**Pharm. Zentrh. 1862, Nr. 46.**)

Fauré empfiehlt in **Dingl. Journ. 125, 217** neue Eichenholzfässer zur Verhütung der Verfärbung des Weines mit 2,5proz. Schwefelsäure zu füllen, nach 24 Stunden zu entleeren und mit reinem Wasser auszukochen. Schon gebrauchte Fässer müssen jedoch mit alkalischen Laugen behandelt werden.

Am einfachsten werden die neuen Weinfässer zur Weinaufnahme vorbereitet, wenn man sie 12—14 Tage mit 1proz. Sodalösung gefüllt stehenläßt, die dunkle, mit Extraktivstoffen gesättigte Lösung dann entfernt und mit reinem Wasser nachwäscht. (**Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1874, 422.**)

Gegen das Zehren der Weine, das ist das Abdiffundieren des Wassers durch die Faßwände, wodurch der Weingeistgehalt des Weines sich steigert, bewährte sich nach **Vohl** am besten das Paraffinieren der Fässer. (**Dingl. Journ. 178, 68.**)

Als Anstrichmittel für hölzerne Gärbottiche eignet sich Paraffin nach **F. Schönfeld** darum nicht, weil es einen günstigen Nährboden für Keime bildet, während andererseits Pech zu spröde und brüchig ist, so daß Unebenheiten und Vertiefungen auftreten, deren Reinhaltung Schwierigkeiten bereitet. Die besten Erfahrungen machte man bisher mit Bottichlack, einer Lösung von Harz und trocknendem Öl in Spiritus, und auch mit Hilfe des **Schoopschen** Metallisierungsverfahrens ließe sich die Frage des Innenanstriches hölzerner Gärbottiche vielleicht zur Zufriedenheit lösen, doch liegen bisher noch nicht genügende Erfahrungen vor. (**Wochenschr. f. Brauerei 32, 175.**)

Das Bestreichen hölzerner Gärbottiche mit Aluminiumfarbe hat sich nach **W. Windisch** sehr gut bewährt, da die Farbe gut im Holze und in den Fugen sitzt, nicht abblättert, Biersteinansatz verhindert und nach zweijährigem Gebrauch und häufiger Reinigung der Bottiche noch spiegelglatt war. (**Wochenschr. f. Brauerei 31, 405.**)

Auf Grund der geringen Widerstandsfähigkeit von Aluminiumfarbenanstrichen gegen mechanische Reinigung mit Bürsten und gegen Desinfektionsmittel, außer Formaldehyd, kommt jedoch **R. Heuss** zu dem Ergebnis, daß die Aluminiumfarbe als Anstrich für hölzerne Gärbottiche zu verwerfen ist. (**Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. 38, 177 u. 185.**)

Aus demselben Grunde eignet sich die Aluminiumfarbe auch nicht als Innenanstrich von Filterwaschapparaten, da sich der Aluminiumstaub in dem warmen Waschwasser unter dem Einfluß der bewegten Filtermasse ablöst, von da in die Filtermasse und weiter ins Bier gelangt und dieses verschleiert. (**W. Windisch, Wochenschr. f. Brauerei 32, 124.**)

Auch **K. Krapf** berichtet über günstige Erfolge mit der Schildkrötenglasur, deren Anwendung eine zweijährige Gebrauchszeit der Bottiche gewährleistet, während die Aluminiumfarbe **Novosol** weniger geeignet ist, da sie sich gegen mechanische Reinigung als nicht genügend widerstandsfähig erwies. (**Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. 39, 19.**)

Schildkrötenglasur, ein Anstrichpräparat für Braubottiche, ist gegen alle gebräuchlichen Desinfektionsmittel, mit Ausnahme von 5proz. Antiformin, und ebenso auch gegen mechanische Reinigung so widerstandsfähig, daß die Glasur auch nach zweijährigem Gebrauch nicht gelitten hatte. (**R. Heuss, Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. 38, 161.**)

Über Holzfügendichtungsmassen, Brauerpech, Faßtürchentalg und andere Präparate siehe auch das Register und **Bd. II [15] u. [27], III, [87].**

432. Zement-, Eisen- und Eisenbetongefäße und ihre Auskleidung.

Über Gärbottiche aus Beton und Eisenbeton oder Aluminium, ihre Behandlung, Reinigung und ihr Verhalten gegenüber Chemikalien siehe H. Vogel, *Zeitschr. f. d. ges. Brauwes.* 85, 857 und F. Schönfeld und G. Himmelfarb, *Wochenschr. f. Brauerei* 29, 409. Vgl. D. *Bauztg. Mittel.* 9, 186 und P. Rohland, *Allg. Zeitschr. f. Bierbrauer. u. Malzfabr.* 41, 169; Gärfgefäße aus Eisenbeton und die Anforderungen, die man an die harz-, paraffin- und lackartigen Schutzanstriche stellt.

Über Verwendung von Zementbehältern zum Aufbewahren von Wein, Bier und Most und ihre Vorbereitung zur Aufnahme dieser Flüssigkeiten siehe *Farbe und Lack* 1912, 842.

An Stelle der teuren Holzbottiche werden in den Gärungsgewerben Zementgefäße verwendet, die jedoch innen mit einer auf ein engmaschiges Drahtsieb aufgetragenen harz- oder asphaltartigen Schutzschicht ausgekleidet sein müssen. Sie sind billiger, jedoch nicht allen Anforderungen in dem Maße gewachsen, wie sie gestellt werden, so daß die Aluminiumgärbottiche, die weder von weichem noch von hartem Wasser gefährdet werden, keinen Geschmack abgeben, sich an der Luft nicht verändern und keiner Schutzschicht bedürfen, jedenfalls in Betrieben, die die höheren Anlagekosten nicht scheuen, die Zementbottiche verdrängen dürften. (H. Will, *Zeitschr. f. d. ges. Brauwes.* 36, 657.)

Zur Auskleidung der Betonbehälter für Brauereien verwendet man einen Belag, der aus einer porigen, durch Zement eingebundenen, Harz, Ceresin und Paraffin enthaltenden Schmelzmasse besteht. Das Paraffin wird mit Ceresin und Harz mittels der Lötlampe in die Poren der Zementwand eingeschmolzen und haftet in dieser Kombination, die eine glasurartige Schicht bildet, sehr fest, weil es tief in das Material eindringt. (D. R. P. 203 906.)

Als Auskleidungsmaterial für Eisenbeton-Gärbottiche hat sich auch die in (Bd. I [684]) beschriebene Harzkombination bewährt. Diese Ebonmasse wird in 15 mm dicken und bis zu 5 qm großen Platten mit Zement als Bindemittel auf bestehenden Zementbottichwänden angebracht, wobei die Plattenrückseite derart mit reinem Sand bearbeitet werden muß, daß der Zement gut bindet. Noch vorteilhafter ist es natürlich, den Bau der Behälter und die Auskleidung in einem Vorgange zu vollziehen und die Plattenfugen durch Verschmelzen zu verdichten. Nach Angaben in *Allg. Zeitschr. f. Bierbrauer. u. Malzfabr.* 41, 287 bewährt sich diese Auskleidung in jeder Hinsicht und ist besonders dadurch ausgezeichnet, daß man zur Biersteinentfernung sogar Ätznatronlauge verwenden kann.

Der für Holzbottiche empfohlene (siehe vorstehendes Kapitel) Aluminiumanstrich hat sich auch jedoch nur für kleinere Eisenbottiche bewährt, während der Anstrich in großen Gärbottichen wegen der auftretenden größeren Spannungen Risse erhält, die zur Rostbildung führen. (*Wochenschr. f. Brauerei* 32, 40.)

Um Zementfässer, in denen Wein, aber auch Kognak, Liköre, Essig oder auch feine Lacke zur Entwicklung spezifischer Eigenschaften lagern, poröser zu machen und so die Luftzirkulation mit dem Faßinhalt zu steigern, baut man in die Fässer röhrenförmige Holzzellen ein, deren evtl. mit Hähnen versehene Endrohre durch das Faß ins Freie geführt sind, so daß Luft eintreten kann, die dann durch die Holzporen in die Flüssigkeit eindringt. (D. R. P. 231 773.)

Da sich bei der Gärung des Sauerkrautes der Hauptsache nach Milchsäure bildet, die den Kalk des Zementes auflöst, dürfen Betonbehälter zur Lagerung und Sauerkrautgärung nur dann verwendet werden, wenn man sie mit Pitchpineholz oder enggefugten, glasierten Tonplatten austüfelt. Unter den Anstrichmassen haben sich am besten die Kesslerschen Fluats (Bd. I [686]) bewährt. (D. *Bauztg.* 9, 144.)

Nach Foth werden auch die Zementgärbottiche kaum dauernd Verwendung finden, da auch der beste Zementputz der saueren Maische gegenüber nicht widerstandsfähig genug ist; auch Farb-, Lack- oder Teeranstriche vermögen den Mißstand nicht zu beseitigen. (*Zeitschr. f. Spiritusind.* 38, 195.)

433. Aluminiumgefäße.

Silber, Gold, Glas und Hartgummi werden von Wein, Bier oder Apfelmast nicht angegriffen, und auch Nickel und Aluminium, jedoch nur als gewalztes und gehärtetes Blech, können als Gefäßmaterial noch in Betracht kommen, von allen übrigen Metallen und deren Legierungen ist bei der Weinbereitung abzusehen. Fruchtmoste sollen nur in Gläsern, emaillierten oder vernickelten Gefäßen, allenfalls mit Aluminiumarmaturen behandelt werden, für Bierwürze gilt dasselbe, doch soll das Aluminium dann durch Kupfer ersetzt werden. (L. Nathan, *Zentralbl. f. Bakt.* 1905, 289.)

Über die günstigen Erfahrungen, die mit Aluminiumdestillierapparaten gemacht wurden, siehe H. Lange, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 35, 504.

Zur Frage der Aluminiumgär- und Lagergefäße äußern sich auch J. Wild bzw. C. Lelsch in *Zeitschr. f. d. ges. Brauwes.* 35, 49 bzw. 61. Vgl. F. Schönfeld, *Wochenschr. f. Brauerei* 32, 237.

Über Aluminiumgefäße und -apparate berichtet K. Mieksch in *Zeitschr. f. Kohlens.-Ind.* 1920, 7.

Rüdiger und A. Karpinski weisen in *Zeitschr. f. Spiritusind.* 35, 660 darauf hin, daß Aluminium, so sehr geeignet es zur Herstellung von Maischedestillierapparaten ist, nicht als Material für Lager- und Aufbewahrungsgefäße für Spiritus benützt werden darf, da dieser sich in Berührung mit

dem Metall trübt und in der Qualität geringer wird. Überdies muß das zum Bau der Gärgefäße verwendete Aluminium einen Reinheitsgrad von mindestens 99% besitzen. (Goslich, Wochenschr. f. Brauerei 1911, 306.)

Von H. Zikes ausgeführte Versuche ergaben, daß das Aluminium als Gärbottichmaterial auch insofern Vorzüge aufweist, als es eine schwache Reizwirkung auf die Hefe ausübt und ihre Vermehrung und Gärtätigkeit beschleunigt, wogegen Würzegefäße besser aus verzintem Kupfer, Glas oder Eisen bestehen, da sich in ihnen die Hefe rascher entwickelt als in Würzegefäßen aus Aluminium. Zur Reinigung der isolierten Aluminium-Eisenbottiche (System Bergsten) desinfiziert man sie in einfachster Weise mit Formaldehyd und entfernt den Bierstein mit 15–20 proz. Salpetersäurelösung. Vgl. jedoch [434]. — (Allg. Ztg. f. Bierbrauer. u. Malzfabr. 41, 71 u. 83 bzw. T. Steinweg, Wochenschrift f. Brauerei 29, 645.)

Jedenfalls müssen Aluminiumbottiche, wenn sie eingemauert werden sollen, besonders im Eisenbeton gut isoliert sein, da sonst unter Bildung von Aluminiumoxyd eine weitgehende Auflösung des Aluminiums durch den Einfluß der elektrischen Ströme bewirkt wird. Schon nach 20 Wochen kann ein solcher nicht isolierter Bottich völlig zerstört sein, während bei einer Goudronzwischen-schicht keine elektrischen Spannungen nachweisbar waren. (F. Schönfeld und H. Gesell, Wochenschr. f. Brauerei 29, 601.)

Nach P. Rohland ist auch der aus Kupfer und Zink, also aus zwei Metallen mit verschiedenem chemischem Potential gefertigte Gärbottich mit Ebonzweischicht bzw. -auskleidung (s. o.) nicht voll geeignet, da sich durch die Gärflüssigkeit eine elektromotorische Quelle bildet, die die Hefe als negatives Suspensionskolloid in steter Bewegung hält, so daß sie sich nicht abzusetzen vermag. Überhaupt setzt sich die Hefe in glattwandigen, also z. B. metallischen Bottichen schwerer ab als in solchen mit rauher Oberfläche. (Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. 38, 203.)

Das größte Bedenken gegen die Verwendung von Aluminiumgefäßen besteht jedoch wegen der sofortigen Zerstörung des Metalles durch Quecksilber, das aus einem zerbrochenen Thermometer leicht in den Bottich gelangen kann. Der entstandene Schaden ist um so größer, als das Löten des Aluminiums Schwierigkeiten bereitet. Bd. I [441]. In demselben Sinne äußern sich zur Aluminium-Quecksilberfrage auch E. v. Pickardt und W. Angermann, die ebenso wie Mohr die starke Gefährdung der Aluminiumbottiche durch Quecksilber bestätigen. (Wochenschr. f. Brauerei 30, 361; vgl. auch die Schlußfolgerungen ebd. S. 440.)

434. Reinigung und Schwefelung von Fässern.

Zum Reinigen gebrauchter leerer Weinfässer spült man sie nach Techn. Rundsch. 1912, 186 zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser aus, dämpft sie sodann und wäscht evtl., wenn sich Schimmelansatz zeigt, mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nach, worauf mit Sodalösung und schließlich mit Wasser gespült wird.

Leere, geschimmelte Weinfässer sollen nach J. Neßler, Wochenbl. f. landw. Ver. i. Bad. 1881, 179 mit einer Lösung von 125 g Schwefelsäure in 100 l Wasser ausgespült werden, keinesfalls aber mit heißem Wasser allein, ehe der Schimmel möglichst gut auf mechanischem Wege entfernt ist, da sonst riechende und schmeckende Stoffe entstehen, die in das Holz eindringen und nur schwer entfernbar sind.

Eine unter dem Namen Tonnal vertriebene Reinigungsflüssigkeit für Weinfässer besteht aus 0,8 proz. wässriger Schwefelsäure, die 3,5% Alaun und 0,71% Eisenoxyd enthält. (Kulisch, Mitt. d. dtsh. Weinb. 1907, 88.)

Oder man bringt in das zu reinigende Faß ungelöschten Kalk und eine zum Löschen des Kalkes hinreichende Menge Wasser, schließt das Faß sofort, gießt nach einiger Zeit noch Wasser hinzu, rollt das Faß und wäscht es nach Entfernung der heißen Kalkbrühe mit Wasser und zum Schluß mit etwas Wein nach. Kalkmilch und Wasserdampf absorbieren, bei alten Fässern angewendet, alle Säuren und Gase und entziehen den neuen Fässern den im Holz vorhandenen Gerbstoff. (Polyt. Notizbl. 1855, 15.)

Um Spiritusfässer zur Aufbewahrung von Wein brauchbar zu machen, schwenkt man sie nach Neßler (D. Gewerbeztg. 1872, Nr. 8) mit Wasserglas aus, gießt zur Ausfällung von Kieselsäure verdünnte Schwefelsäure nach und spült die Fässer erschöpfend mit Wasser nach.

Um Transportfässer, die mit denaturiertem Sprit gefüllt waren, vom Pyridingeruch zu befreien, spült man sie mit stark verdünnten heißen salzsauren Lösungen von Permanganat oder Bichromat, wäscht mit heißem Wasser und evtl. Sodalösung nach und dämpft die Fässer schließlich aus. (K. Micksch, Brennerei-Ztg. 37.)

Die Reinigung von Aluminiumgärgefäßen richtet sich nach der Beschaffenheit des Biersteines, der je nach der Art des Brauwassers verschieden zusammengesetzt ist. Er löst sich z. B. zuweilen schon in 10 proz., manchmal jedoch kaum in 50 proz. Salpetersäure, doch ist in jedem Fall bei dieser Art der Reinigung darauf Bedacht zu nehmen, daß sich Aluminium gegen Salpetersäure nicht so indifferent verhält als allgemein angenommen wird. (R. Horch und G. Schönfelder, Wochenschr. f. Brauerei 31, 266.)

Zum Reinigen von Bierdruckleitungen benützte man früher alkalische Laugen unter Zuhilfenahme von Dampf, die zwar die schleimigen und eiweißartigen Stoffe herauslösten, zugleich aber auch die Schlauchleitungen stark angriffen. Nach D. R. P. 133 895 wird daher besser ein Gemisch von unterchlorigsaurem Natron und Ätznatron oder, da auch diese kalt angewendete

Lösung die Leitung noch angreift, nach D. R. P. 242 718 eine Lösung von Sauerstoffverbindungen benützt. Man spült die Rohre, also z. B. zur gründlichen Desinfektion und schnellen Reinigung mit einer wässrigen Lösung von Natriumperborat mit oder ohne Zusatz von Borax, phosphorsäuren, kohlen-säuren oder doppeltkohlen-säuren Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur aus.

Zur Herstellung des Schwefelspanes zum Ausschweifen von Weinfässern zieht man etwa 3 cm breite Streifen aus zähem, möglichst aschefrei verbrennendem Papier durch geschmolzenen Schwefel von etwa 120°, kühlt sofort nach Entfernung aus dem Schwefelbade mit kalter Luft ab und schneidet die Streifen in die entsprechende Form. (Seifens.-Ztg. 1912, 368.)

Nach einer Notiz in Dingl. Journ. 126, 484 brennt man Weinfässer statt mit Schwefel allein mit angezündeten Papierstreifen aus, die man in ein geschmolzenes Gemenge von Stangenschwefel und etwas Zimt und Gewürznelken eintaucht.

Nach D. R. P. 256 247 erhält man feuerfeste, mit geschmolzenem Schwefel getränkte Präparate, die sich zum Ausschweifen eignen, aus Gips, Zement oder ihren Gemischen, denen man zur Erhöhung der Festigkeit und zur Vergrößerung der Porosität beim Anrühren mit Wasser Asbest und poröse Füllkörper zusetzt. Die trockenen Präparate werden dann mit geschmolzenem Schwefel imprägniert.

Zur Herstellung eines zur Schwefelung von Fässern geeigneten, beim Verbrennen einen festen Rückstand bildenden Schwefelkörpers brikettiert man ein Gemenge von Schwefelpulver mit Wasserglas. (D. R. P. 320 418.)

Das Blauwerden von in Faßwagen aus Eisenblech verschicktem Rotwein läßt sich auch durch ausgiebiges Schwefeln der Fässer nicht verhindern, wohl aber durch Zusatz von Wein- oder Citronensäure zum Weine. (P. Carles, Zentr.-Bl. 1920, II, 718.) — Vgl. [640].

An Stelle der üblichen Desinfektion der Bierfässer durch Verbrennen von Schwefelfäden leitet man besser nach G. Wüst gasförmige schweflige Säure ein und erreicht so, ohne daß das Peoh schädlich beeinflusst würde, schon in 14–15 Minuten absolute Sterilisation der Fässer, doch empfiehlt es sich, um Schleierbildung, verursacht durch Eiweißfällung, zu vermeiden, die Sterilisation nicht unmittelbar vor dem Abfüllen vorzunehmen. (Wochenschr. f. Brauerei 31, 238.)

Nach D. R. P. 51 368 reinigt man Weinfässer am zweckmäßigsten durch Einleiten von Schwefligsäure- oder Chlorgas unter Druck in das Faßinnere.

Um aus gebrauchten Fischfässern den Geruch zu entfernen und sie für andere Zwecke wieder verwendbar zu machen, wird in Techn. Rundsch. 1910, 610 empfohlen, das Innere des mit 10proz. Ätznatronlösung ausgekochten Fasses mit einer wässrigen Chlorkalklösung und nach einigen Tagen mit einer 5proz. Permanganatlösung zu behandeln. Zwischen jeder Operation wird abermals mit Wasser ausgekocht, worauf man schließlich das getrocknete Faß mit einer Lösung von 20 Tl. Paraffin und 10 Tl. Firnis in 70 Tl. Schwerbenzin ausschwenkt, so daß der neue Inhalt der Fässer keine riechenden Bestandteile mehr aus dem Holze aufnehmen kann.

435. Nahrungsmittel-(Getränk-)behälter-Desinfektion.

Von den für Brauereizwecke empfohlenen Desinfektionsmitteln: Hygienol GI (hochkonzentrierte Kieselfluorwasserstoffsäure), Hygienol GII (Lösung von unterchlorigsaurem Alkali mit freiem Alkali), Grotan (schweflige Säure und Formaldehyd als wirksame Bestandteile), Siflural und Pyricit, von denen das erstere Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, ist das wirksamste Mittel Hygienol GI, das ungefähr dem Formaldehyd gleichkommt. Bei den anderen Präparaten, die ebenfalls brauchbar sind, muß man höhere Konzentrationen anwenden, Hygienol GII ist unbrauchbar. (W. Schönfeld und M. Hardek, Wochenschr. f. Brauerei 1910, 18.)

Ein ähnliches zur Desinfektion der Gärbottiche gleich dem Montanin Bd. III [559] besonders geeignetes Desinfektionsmittel ist das Keramyl, ebenfalls ein Gemisch von Kieselfluorwasserstoffsäure und deren Salzen. Man bestreicht die Bottiche mit einer 2proz. Lösung des Präparates, läßt dann 24 Stunden stehen, laugt mit Wasser aus und scheuert wie gewöhnlich. (Foth, Zeitschr. f. Spiritus-ind. 1917, 367.)

Das in Gärungsbetrieben als souveränes Reinigungs- und Desinfektionsmittel verwendete Antiformin, eine alkalische, 10proz. wässrige Lösung von unterchlorigsauren Salzen, greift die in Betracht kommenden Metalle, Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn und einige Legierungen in allerdings sehr geringem Maße an, so daß die Einwirkungsdauer des Antiformins auf möglichst kurze Zeit zu beschränken ist. (H. Zikes, Zeitschr. f. Bierbrauer. u. Malzfabr. 41, 595; vgl. Wochenschrift f. Brauerei 1917, 4.)

Zur Sterilisation sorgfältig vorgereinigter Milchgefäße aus verzinnem Eisenblech eignet sich in hervorragender Weise im Verhältnis 1 : 10 mit Wasser verdünnte technische Wasserstoff-superoxydlösung. Über die günstigen Erfahrungen, die man mit verschiedenfach verdünnter 12proz. Wasserstoffsuperoxydlösung bei der Desinfektion von Brauereige-fäßen und -apparaten gemacht hat, siehe H. W. Woolridge, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 452 bzw. 1917, 258.

Ein Verfahren zur Sterilisation von Gefäßen, insbesondere Bierversand- und Lagerfässern, mit ozonisiertem Wasser ist in D. R. P. Anm. N. 13 081, Kl. 6 f beschrieben.

Vgl.: Verfahren zum Reinigen und Sterilisieren von Fässern, die man zunächst kurze Zeit mit hochozonisierter Luft behandelt, worauf man mittels besonderer Vorrichtung ein inniges Gemisch derselben Luft mit Druckwasser in das Faß einspritzt. (D. R. P. 290 204.)

Bei Versuchen, die E. Moufang anstellte, um die keimtötende Kraft ultravioletter Strahlen zur Desinfektion von Bierfässern festzustellen, zeigte sich, daß auch große Fässer nach Innenbeleuchtung mit einer Spezialquarzlampe von 350 Volt während 15–20 Sekunden 80 Stunden hindurch steril blieben, während bei Erhöhung der Beleuchtungsdauer auf 60 Sekunden die Haltbarkeit sogar auf 96 Stunden steigt. Bei gepichteten Fässern empfiehlt sich längere Bestrahlung nicht, da dann die Bildung nachteiliger Pechdämpfe erfolgt, bei ungepichteten Fässern oder solchen aus emailliertem Eisen lassen sich naturgemäß, da in diesem Falle längere Ausleuchtung möglich ist, die günstigsten Ergebnisse erheblich steigern. (Allg. Zeitschr. f. Bierbrauer. u. Malzfabr. 48, 151.)

Über die Anwendung spaltpilzfeindlicher Stoffe im Brennereibetrieb siehe auch die ältere Arbeit von F. Rothenbach in Zeitschr. f. Spiritusind. 1896, 361.

Vgl. den Abschnitt „Desinfektion“ in Bd. III.

436. Färben der Lebensmittel allgemein; Teerfarbstoffe.

Über die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel siehe die Artikelserie von E. Späth in Pharm. Zentrh. 1910 und 1911, die während des Krieges angewandten Farbstoffe und Farbarten sind in Ber. d. Pharm. Ges. 1916, 188 ff. aufgezählt.

Über die künstliche Färbung von Getränken schreibt J. Grossfeld in Zeitschr. f. Kohlens.-Ind. 1920, 278.

Über die in Nahrungsmitteln verwendeten Teerfarben, den Zweck der Färbung, die Art der verwendeten Farben, ihre Prüfung auf Zusammensetzung und Gesundheitsschädlichkeit unterrichtet eine umfassende, unter Berücksichtigung der Literatur und Gesetzgebung ausgeführte Arbeit von B. C. Hesse in Bull. Nr. 147 Bur. of Chem. U. S. Depart. of Agricult. 1912, Washington.

Außer den natürlichen und Pflanzenfarbstoffen (Caramel, Orseille, Cochenille usw.) können auch zahlreiche Teerfarbstoffe zum Färben von Nahrungsmitteln verwendet werden. In Betracht kommen vor allem: Naphtholgelb S, Orange GG Krystalle, Brillant Ponceau 4 R, Ponceau FR, F 2 R, Amaranth, Azorot A, Eosin GGF, Bengalrosa extra N, Erythrosin, Säuregrün extra konz., Echtblau R, Reinblau, Nerazin BR. In Amerika ist von grünen Teerfarbstoffen nur die Säuregrünmarke SF zugelassen. (Vgl. Bóhal, Rév. gén. d. mat. col. 1910, 181.)

Nach einem Referat in Pharm. Zentrh. 1912, 1046 wurde in Frankreich vorgeschlagen, das Naphtholgelb S zur Färbung von Teigwaren zu verwenden, doch nur in der Menge von 1 g Farbstoff auf 100 kg Teig. Andere Teerfarbstoffe sind nur ausnahmsweise zum Färben von Likören, Zuckerwaren, Eis, Käserinden, Umhüllungen von Nahrungsmitteln (Wursthäute) u. dgl. zuzulassen. In dem Referat sind die für diese Zwecke verwendbaren Teerfarbstoffe namentlich aufgeführt.

Andere unschädliche und daher zum Färben von Nahrungsmitteln verwendbare Teerfarbstoffe zählt ferner M. Gruber in Zeitschr. f. österr. Sanitätswes. 7, Nr. 48 auf. Vgl. Konserven-Ztg. 1914, 26.

Über die Herstellung künstlicher lichtechter Farbmischungen für Konserven und andere Nahrungsmittel, die frei von gesundheitsschädlichen Schwermetallen sein müssen und bei leichter Löslichkeit durch Fruchtsäuren keine Veränderung erleiden dürfen, siehe H. Serger, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 19, 226 u. 245.

Zu den die menschliche Gesundheit schädigenden Farben, die demnach auch für Lebensmittelpackungen nicht verwendet werden dürfen, gehören Bleiweiß, Chromgelb, Cadmiumgelb, Zinnober, Mennige und Ultramarin. Alle zulässigen Farben sollen überdies nur mit reinem Leinölfirnis angesetzt sein. (O. Preißer, Farbenztg. 20, 1087.)

Trotzdem wurde Ultramarin namentlich zum Bläuen des Zuckers (zur Verdeckung seiner gelblichen Farbe) früher viel verwandt. Besser als dieses schwefelhaltige Silicat, das bei höherer Temperatur wenn auch geringe, so doch meßbare Mengen Schwefelwasserstoff abspaltet, eignet sich der Küpenfarbstoff Indanthrenblau, der gegen Säuren und Alkalien unempfindlich ist, und in wesentlich geringeren Mengen als Ultramarin die Bläuung bewirkt. (E. Ziebolz und H. Gutherz bzw. F. Schubert und L. Radlberger, Österr. Zeitschr. f. Zuckerind. 1909, 178 u. 178.)

Zum Färben der Gemüse [499] bedient man sich nach E. Späth, Pharm. Zentrh. 1910, 1125 in erster Linie der Kupfer- seltener der Nickel- und Zinksalze. (0,025 g Kupfersulfat verleihen z. B. 1 kg Erbsen eine schöne grüne Farbe.) Bei Verwendung blauer Teerfarbstoffe (Methylenblau) entsteht zunächst eine blaugrüne Färbung, erhitzt man jedoch auf 100°, so wird der grüne Gemüsefarbstoff gelb und man erhält die gewünschte grüne Farbe. Über die Anwendung von Chlorophyll, von grünen Teerfarbstoffen und vor allem des Kupfers siehe die Originalarbeit.

Als Räucherfarbe für Wurstwaren, und zwar besonders zum Färben des Wurstdarmes, dient nach A. Juckenack und R. Sendtner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899, 417 das Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-2-naphthols, das in dünnen Lösungen den Darm gleichmäßig rötlichbraun, in konzentrierter Lösung jedoch orangefarbig, lackartig färbt.

Nach R. Frühling, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, bestehen die Wurstfärbemittel Albo-Carnit und Rubro-Carnit aus einer Lösung von 4,4% Zucker, 1,5% Salpeter, etwas Kochsalz und Borsäure bzw. aus demselben Gemenge und der Lösung eines Teerfarbstoffes.

Das Wurstfärbemittel „Sanguis“ (auf 100 kg Fleisch sollen 10 g verwendet werden), ist nach Apoth.-Ztg. 1901 ein Gemisch von Borsäure und einem Teerfarbstoff. „Rosalit“, eine flüssige Farbe, die in der doppelten Menge Verwendung findet, besteht aus einer Lösung von 2% Safranextrakt und 14,2% Carmin in Ammoniak.

Zur Herstellung gelber bis bräunlichroter ungiftiger Farbstoffe, die den im Weißwein enthaltenen ähnlich, vielleicht mit ihnen identisch sind, vermischt man eine Lösung von 75 Tl. Glykokoll und 2,75 Tl. Soda in 750 Tl. Wasser in der Kälte mit 180 Vol.-Tl. konzentriertem, technischem Acetaldehyd. Die unter starker Wärmeentwicklung, auch ohne Luftzutritt, einsetzende Farbstoffbildung ist nach einigen Stunden beendet, und man erhält nach dem Eindampfen zur Trockne eine in Wasser leicht, in den organischen Lösungsmitteln unlösliche, grün fluoreszierende, dunkelbraune Masse, die an der Luft Wasser anzieht. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man das Glykokoll durch Alanin ersetzt. (D. R. P. 256 762.)

In einem Falle bestand eine Rotweincouleur aus einem Gemenge von Caramel mit einem Azofarbstoff. Der Caramelzusatz geschah zu dem Zweck, um die leuchtende Farbe des Teerfarbstoffes abzuschwächen. (G. Kappeller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 729.)

Nach einer Notiz in Chem.-Ztg. 1921, 99 kann man flüssige Speisefarben durch Zusatz von geringen Mengen Glycerin am Gefrieren verhindern, vorausgesetzt, daß der süße Geschmack, den die Farbe dann erhält, nicht stört.

Näheres über Färbung von Nahrungsmitteln findet sich in den einzelnen Abschnitten.

437. Natürliche Farbstoffe.

Über die Bereitung von Schwarzbeer-(Heidelbeer-, Blaubeer-)Saft als Surrogat für Kirschsafte, berichtet H. Creuzburg in Dingl. Journ. 164, 454. Der Saft aus den zerquetschten vergorenen Beeren wird in einem Kessel mit zu Schaum geschlagenem Eiweiß versetzt und zum Sieden erhitzt; hierauf wird Zucker, Weinstein und Kaolin hinzugeschüttet und das Ganze 10 Minuten lang im Sieden erhalten; der abgeschäumte noch heiße Saft wird in ein Faß zum Absetzen abgelassen, und mit 25% reinem Alkohol versetzt. Eine geringe Menge des klaren, rein roten Saftes genügt, um große Mengen Wein oder Likör rot zu färben. Über die Bereitung eines Kirschlikörs aus diesem Saft siehe die Originalarbeit.

Zur Gewinnung des Heidelbeerfarbstoffes vermischt man den zerdrückten Beerenbrei mit dem gleichen Volumen Alkohol, preßt nach fünftägigem Stehen ab, wiederholt die Extraktion noch dreimal, fällt aus den Extrakten mit Bleiessig die Farbstoffe völlig aus, pulvert den erhaltenen trockenen Niederschlag, digeriert ihn zur Entfernung von organischen Säuren und von Zucker häufig mit Wasser, behandelt das Pulver wiederholt mit salzsäurehaltigem Äther und entfernt aus dem nunmehr bleifreien Rückstande den Farbstoff durch Extraktion mit Methylalkohol, filtriert und fällt ihn mit Äther als carmesinrotes Pulver aus. Das Produkt läßt sich mit angesäuertem Wasser in zwei Farbstoffe von verschiedenen Eigenschaften trennen. (R. Heise, Gesundheitsamt 9, 478.)

Durch die klassischen Arbeiten Willstätters über die Blumenfarbstoffe wurde festgestellt, daß die Farbstoffe des Weines und der Heidelbeere als Di- bzw. Monomethyläther des Delphinidins nahe verwandt sind.

Über die Herstellung von Farbstoffen aus Heidekraut und anderen tanninhaltigen Pflanzen siehe D. R. P. 238 858 und Bd. III [157].

Das „Oenolin“, der rote Farbstoff des Weines, wird nach Varenne, Chem. Zentr.-Bl. 1878, 184, durch Verrühren von Weinhefe mit Kalkbrei isoliert. Man läßt die Flüssigkeit abtropfen, rührt den feuchten, grauschwarzen Rückstand mit 95proz. Alkohol an, neutralisiert mit Schwefelsäure, filtriert die dunkelrote, alkoholische Farbstofflösung vom Gips, destilliert den Alkohol ab und dampft zur Trockne. Das trockene, schwarze, beim Reiben karmoisinrot werdende Oenolin dient zum Verbessern der Weinfarbe.

Zur Gewinnung des Oenocyanins übergießt man möglichst schwarze Trauben nach Entfernung der Samenkörner und Kämme mit 0,2% Weinsäure enthaltendem Wein und zieht nach 2–3 Monaten die Farbflüssigkeit, die direkt zum Färben heller Weine dienen kann, ab. Man kann auch die Beeren der schwarzen Trauben pressen, die Masse vergären und nach Entfernung der Kerne und Häute die abgezogene Farbmasse verwendet. In manchen Gegenden Italiens wurde der Most mit den Kämmen und Häuten direkt verkocht und in dieser Form zur Färbung heller Weinsorten verwendet. (O. Ottavi, Industriblätter 1879, 149.)

Zur Gewinnung von Farblacken aus vegetabilischen, den Farbstoff als Glykosid enthaltenden Stoffen behandelt man die Rohstoffe (Kreuzbeeren, Quercitron, Fisetholz) ohne vorherige Extraktion bei Gegenwart der in ihnen enthaltenen glykosidspaltenden Enzyme mit Erdalkali- oder Metallsalzen in wässriger Lösung. Diese gegen organische Säuren beständigen, zum Färben saurer Nahrungs- und Genußmittel verwendbaren Farblacke sind, da die in den Rohmaterialien befindlichen Gerb- und Pektinstoffe entfernt sind, von besonderer Reinheit der Nuance. (D. R. P. 250 387.) Nach dem Zusatzpatent bewirkt man die Farblackbildung entweder unmittelbar oder nach Spaltung der Farbstoffglykoside durch Erwärmen der sie enthaltenden Drogen mit verdünnten Säuren oder Fermenten mit organischen Tonerdesalzen oder Tonerdehydrat. Die so mit Erdalkali- oder Metallsalzlösungen bei Zimmertemperatur gebildeten Farblacke zeigen zwar nicht die stark färbenden Eigenschaften der aus den Farbstoffen im Entstehungs-

zustande gebildeten Lacke, dagegen große Beständigkeit gegen organische Säuren, wenn man die Farbstoffglykoside vor der Farblackbildung wie oben erwähnt, spaltet. (D. R. P. 281 428.)

Zur Erhöhung der Ausgiebigkeit wasserlöslicher, vegetabilischer Farbstoffe kocht man den Extrakt (Kreuzbeeren, Quercitron) mit 5–10% seines Gewichtes Alaun oder schwefelsaurer Tonerde unter Zusatz von 10–25% Zinkstaub oder für Nahrungsmittelfarbstoffe Mg- oder Fe-Staub, und für den Fall, als der Farbstoff auch säurebeständig sein soll, mit 10% Formaldehyd, bis die Farbtintensität der Flüssigkeit nicht mehr zunimmt, filtriert dann und dampft das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur ein. (D. R. P. 261 558.)

In *Techn. Rundsch.* 1908, 166 ist empfohlen, zum Färben von Nahrungsmitteln gereinigten Süßholzsafft zu verwenden, den man aus der Süßholzwurzel durch sukzessive Extraktion mit Wasser erhält. Zweckmäßig extrahiert man zu gleicher Zeit Stroh oder besser noch Holzwolle, die man vorher mit kaltem Wasser einen Tag lang maceriert hat.

Als Butter- und Speisefettfärbemittel kommen vor allem Orleans, Kurkuma, Wau und das teure Safranpulver in Betracht. Nach W. Oelsner gewinnt man Butterfarbe durch 1–1½ stündiges Erhitzen von 100 kg Rapsöl mit 40–45 kg Orleansaat auf 130°, worauf man durch ein Sieb gießt, absitzen läßt und die reine Butterfarbe abzieht. Überhitzung des Produktes muß vermieden werden, da die Farbe sonst rötlich wird.

In *Farbe und Lack* 1912, 112 findet sich ein kurzer Bericht über die im Konditoreigewerbe verwendeten und zulässigen Farben. Außer den dort genannten Teerfarbstoffen, die in den geringen verwendeten Mengen als völlig unschädlich erkannt sind, kommen in erster Linie die natürlichen Farbstoffe, z. B. Chlorophyll, ferner Farbhilzabkochen, ebenso die Säfte gefärbter Früchte (Kirschen, rote Rüben, Heidel- und Brombeeren) in Betracht; gelbe und braune Färbungen werden in erster Linie durch gebrannten Zucker (Caramel) erzeugt. Man erhält diese Zuckercouleur durch Erhitzen von Traubenzucker auf etwa 200°, bis die anfänglich gelbe Farbe der Schmelze in Braun übergeht. (S. nächstes Kapitel.)

Zur Gewinnung des Farbstoffes aus Krebschalen werden diese nach *Schneider, Pharm. Zentrh.* 1911, 744, mit Tetrachlorkohlenstoff und etwas Fett extrahiert. Das Fett verhindert anscheinend eine Zersetzung oder Verflüchtigung des Farbstoffes. Er dient zur Färbung von Nahrungsmitteln; durch Zusatz von Zinnchlorür wird er lichtecht.

Nach D. R. P. 247 945 kann man figürliche oder schriftliche Bezeichnungen auf Nahrungs- und Genußmitteln, die dauernd sichtbar bleiben, herstellen durch Aufdrucken eines Gemisches organischer Säuren oder saurer Salze für sich oder in Mischung mit Kohlenhydraten oder Gummiarten. Der Aufdruck ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos, während die Zeichnung bei höherer Temperatur durch die Wechselwirkung der aufgedruckten Stoffe zum Vorschein kommt. Von organischen Säuren haben sich hauptsächlich Wein- und Citronensäure allein oder in Mischung mit einer Zuckerlösung, von den Salzen der anorganischen Säuren besonders die Monoalkaliphosphate bewährt.

Nach D. R. P. 62 046 wird eine schnelltrocknende, nicht abfärbende, unverwischbare Stempelfarbe für Fleischwaren hergestellt aus einem alkoholischen Auszug von Domingoblaulholz und Alkannawurzel, dem man Salicylsäure, Gallussäure und Glycerin zusetzt. — Vgl. Bd. III [182].

438. Farbmalz-, Couleurbereitung allgemein. Farbmalzentbitterung.

Zur Erzeugung der für das Bier häufig gewünschten dunklen Farbe verwendet man Farbmalz, Farbbiere und starkfärbende Couleur. So erzeugt man beispielsweise Caramelmalz nach *Techn. Rundsch.* 1911, 207 in der Weise, daß man Grünmalz oder in warmem Wasser geweichtes Darrmalz zuerst auf 70° erhitzt und dann die Temperatur zur Bildung der Caramelsubstanzen auf etwa 105–110° steigert.

Über die Bereitung des Farbmalzes aus angefeuchtetem Darrmalz oder halbfertig gedarrtem Malz unter Zusatz von Glycerin allein oder mit Wasserdampf (zur Vermeidung von Extraktverlusten) in offen erwärmten Trommeln siehe W. Hoffmann, *Wochenschr. f. Brauerei* 29, 528.

Die üblichen Caramelprodukte haben den Nachteil, daß sie je nach der Darstellungsweise verschiedene Zusammensetzung zeigen und daher nicht einheitlich herstellbar sind. Eine chemisch homogene Verbindung gewinnt man nach den Angaben von F. Ehrlich durch Erhitzen von Rohrzucker im Vakuum auf 200°, folgendes Auskochen der Masse mit Methylalkohol, bis er ungefärbt abläuft, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Eindampfen der filtrierten Lösung im Vakuum. Man erhält so in 20proz. Ausbeute stets chemisch denselben Körper von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$, dem der Name Saccharan gegeben wurde. In dem Produkt liegt der stärkstoff färbende Caramelstoff vor, der bisher bekannt ist. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1133.)

An Stelle des früher zur Couleurbereitung verwendeten Rohrzuckers verwendet man jetzt möglichst dextrinfreie Stärke-zuckerpräparate. Man geht am besten von der Stärke selbst aus, die man mittels Salzsäure invertiert und nach Neutralisation mit Soda bei 150–200° caramalisiert. In den Handel kommt die fertige Couleur als konzentrierte Lösung oder als feste Masse und dann im Gemenge mit Fett, das die hohe Hygroskopizität der festen Couleur etwas abschwächen soll. (W. Hoffmann, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1910, 461.)

Für die Darstellung von Färbecaramel muß der Caramelisation eine Inversion vorausgehen, und man muß zur Gewinnung eines brauchbaren Produktes dafür sorgen, daß die beim Erwärmen des Invertzuckers auftretenden Säuren verflüchtigt oder abgestumpft werden. (A. Herzfeld.)

Zur Entbitterung von Farbmalzextrakten, Farbmalzwürze oder Färbebieer und zur Entfernung der brenzlich schmeckenden und riechenden Bestandteile behandelt man Würze oder Extrakt unter gleichzeitiger indirekter Erhitzung mit Wasserdampf oder man mischt das Farbmalz unter Zusatz von 10–15% hellem Malzschrot in der Pflanze mit Wasser, erwärmt langsam auf 70°, hält 1 Stunde bei dieser Temperatur, setzt sodann 5–10% ausgeglühte und ausgelagte Tierkohle zu, läutert ab, kocht die gewonnene Würze zum Extrakt ein und setzt ihn dem zu färbenden Biere je nach Bedarf zu. (D. R. P. 288 471.)

Ein richtig vorbereitetes Färbecaramel muß in 80proz. Sprit völlig löslich sein, und die alkoholische Lösung darf sich auch bei längerer Abkühlung auf –8 bis –10° nicht trüben. Man erhält dieses Caramel, wenn man Saccharose unter Wasserzusatz zuerst mäßig erwärmt, wodurch Inversion eintritt und dann rasch auf 180–190° erhitzt, wobei für die Abtreibung des überschüssigen Wassers sowie der entstehenden flüchtigen Säuren Sorge getragen werden muß. Dieses Produkt ist jedoch zur Verwendung als Bierfärbemittel nur dann verwendbar, wenn man die Caramelisierung der Invertzuckerlösung in dauernd ammoniakalkalischer Lösung vollzieht. (A. Herzfeld, D. Zuckerind. 1910, 617.)

Wird (nach Lipowitz) dem Zucker beim Brennen 5% krystallisiertes kohlen-saures Natron zugesetzt, so löst sich der erhaltene Caramelzucker leicht in Alkohol von jeder Stärke auf und erteilt ihm eine intensiv braune Färbung, ohne sich flockenartig auszuscheiden. (Archiv d. Pharm. 77, 284.)

Über die Fabrikation von Rum- und Essigcouleur (Rumcouleur löst sich nicht ohne Trübung in Essig, und die Essig- und Biercouleur löst sich nicht ohne Trübung in Alkohol; beide lösen sich jedoch klar in Wasser auf) aus Traubenzucker, Soda und Ätznatron bzw. Ammoniak, siehe Dingl. Journ. 181, 834.

439. Herstellung von Caramel.

Deutshl. Färbezucker (Caramel) $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 22; A.: 10 398 dz.

Zur Herstellung des Caramelzuckers erhitzt man nach A. Hausner, Fabrikation der Konserven und Kandidaten, Wien 1912, S. 214 eine kleine Zuckermenge mit etwas Wasser zum Schmelzen, fügt den Rest des Zuckers in Portionen zu und erreicht so, daß die gesamte Zuckermenge auch in einer kleinen Menge Wassers in Lösung geht. Unter konstantem Rühren wird nun weiter erhitzt, bis das Wasser verdunstet und die Masse im durchfallenden Lichte in dünner Schicht dunkelrotbraun gefärbt erscheint, während das Produkt in bleistift-dicker Lage bei genügend weit gegangener Erhitzung völlig undurchsichtig ist. Caramel soll weder fade und gummiartig schmecken (ein Zeichen nicht weit genug gegangener Erhitzung) noch bitteren Geschmack zeigen, da die Masse dann zu hoch erhitzt wurde, doch ist bei Anwendung dieses veränderten Zuckers als Färbemittel der Geschmack von geringerer Bedeutung. Aufbewahrt wird die erstarrte Masse, da sie hygroskopisch ist, entweder in gut schließenden Flaschen oder man stellt eine hochprozentige Lösung her, von der einige Tropfen genügen, um eine große Zuckermenge gelb zu färben.

Zur Herstellung von Zuckercouleur leitet man gasförmiges Ammoniak in der Hitze, jedoch unter Vermeidung des Eintrocknens der Masse, in die konzentriert wässrige Lösung von Invert- oder Stärke-zucker. Das Verfahren wird in einem mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Kessel kontinuierlich ausgeführt. Man erhält aus einer Zuckerlösung von bestimmter Konzentration stets Zuckercouleur von gleichem Wassergehalt. (D. R. P. 244 799.)

Zur Herstellung von Caramel oder Caramellersatz erhitzt man z. B. 1000 Tl. Traubenzucker zuerst mit der Hälfte, das sind etwa 50 kg, 35proz. wässrigem Ammoniak möglichst schnell auf 118°, rührt die Masse 30 Minuten bei dieser Temperatur, kühlt auf 107° ab, fügt weitere 30 kg Ammoniak zu, erhitzt auf 118°, kühlt nach 15 Minuten schnell auf 107° ab, fügt die restlichen 20 kg des Ammoniaks hinzu und erhitzt noch etwa 15 Minuten auf 118°, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt. (D. R. P. 251 955.) Vgl. D. R. P. 13 070.

Zur Herstellung gefärbten Caramels verarbeitet man einen löslichen Farbstoff mit Zucker und Caramelmassen, evtl. unter Zusatz von Gelatine, zu einer trockenen, leicht dosierbaren, in der Wärme schmelzenden Mischung, die man der zu färbenden, geschmolzenen Zucker- oder Caramelmasse zusetzt oder in Form von Caramelbonbons in Stückeform bringt. Man vermeidet so den Zusatz von Wasser und erzielt dadurch gleichmäßigere, saubere Verteilung der Farbe in der Zucker-masse. (D. R. P. 281 284.) Nach dem Zusatzpatent werden die löslichen Bestandteile der Farbstoffmischung wie Zucker oder Gelatine durch Fett oder Wachs ersetzt, die auch allein mit dem feuchten, löslichen Farbstoff zur Herstellung gefärbten Caramels dienen können. Man verteilt also z. B. 2,2 Tl. eines wasserlöslichen Farbstoffes in 10 Tl. Zucker und vermischt das Gemisch mit 10 Tl. raffiniertem Cocosfett oder verarbeitet 4,7 Tl. des Farbstoffes mit geschmolzenem raffiniertem Cocosfett und fügt nach inniger Mischung so viel desselben Fettes zu, bis das Gesamtgewicht 24,7 Tl. beträgt. (D. R. P. 286 982.)

Zur Herstellung von Zuckercouleur erhitzt man Kohlenhydrate, z. B. 100 Tl. wasserfreien Rübenzucker (oder auch Stärke, Sirup, Melasse oder andere Zuckerarten) mit 10 Tl. 99proz. Essigsäure mit oder ohne Zusatz von 10 Tl. entwässertem Natriumacetat (oder auch Essigsäureanhydrid, Mineralsäuren) oder mit Natriumacetat allein 6–8 Stunden unter Rückfluß oder im

geschlossenen Gefäß unter Druck und fällt den Caramel aus der Lösung durch Soda oder Natronlauge. Bei der Verwendung der doppelten Menge von Essigsäure und Natriumacetat steigt die Färbekraft des Präparates auf das Doppelte. Man kann auch aschehaltige Kohlenhydrate mit Essigsäure allein caramelisieren und erhält in jedem Falle eine in Wasser und Spiritus leicht lösliche Couleur, die Rum, Cognak oder Likör ohne Trübung färbt. (D. R. P. 282 823.)

Ein Verfahren zur Bereitung von hellem und dunklem Caramelmalz ist durch Verzuckerung des Grünmalzes in mit Wasserdampf übersättigten, heißen Luftströmen gekennzeichnet. (D. R. P. 282 646.)

Spezieller Teil: Kohlenhydrate. (Gemüse, Gewürze.)

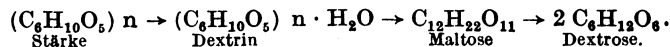
Stärke.

440. Literatur und Allgemeines über Stärke(-arten) und ihre Gewinnung.

Sallinger, Enzym- und kolloidchemische Studien an Stärke. Diss. München 1919. — Saare, Die Kartoffelstärkefabrikation. Berlin 1897. — Parow, Ed., Lehrbuch der Stärkefabrikation, Berlin 1908. — Rehwald, F., Die Stärkefabrikation (Dextrin, Stärkezucker, Sirup, Zuckercouleur). Wien und Leipzig 1911. — Kaden, J., Über Stärke und Stärkekleister. Dissertation. München 1912. — Lintner, Stärke und Stärkefabrikate in Muspratts Handwörterbuch. — Bersch, W., Die Fabrikation von Stärkezucker, Dextrin usw. Wien und Leipzig 1901. — Tolens, B., Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Leipzig 1912.

Die Charakterisierung der einzelnen Stärkearten (Kartoffel, Weizen, Hafer, Roggen, Reis, Mais usw.) findet sich in jedem der genannten Bücher, eine sehr genaue Untersuchung über die verschiedenen Stärkearten, besonders die mikroskopischen Bilder der Haupt- und Nebenformen z. B. von A. Tschireh in *Archiv d. Pharm.* 223, 521.

Stärke entsteht in den Blättern grüner, am Lichte befindlicher Pflanzen direkt aus Kohlenensäure und Wasser unter Mitwirkung des Chlorophylls, wandert in der Nacht durch die Blattstiele zum Stamm und gelangt von da aus in den Samen oder Knollen (z. B. Roßkastanie bzw. Kartoffel) zur Aufspeicherung. Die Stärke bildet für jede Pflanzenart mehr oder weniger differenzierte sphärokrystallinische Körner von 0,05 (Kartoffelstärke) bis 0,007 (Reisstärke) mm Durchmesser. Sie steht chemisch in enger Verwandtschaft zur Cellulose und den Zuckerarten, letztere bilden auch das Endprodukt ihrer unter Wasseraufnahme erfolgenden (hydrolytischen) Spaltung. Verkleistert man nämlich die Stärke, d. h. erwärmt man sie mit Wasser auf etwa 57–65° bis zur vollendeten kolloidalen Quellung und erhitzt dann den Kleister unter Druck, so erhält man als erstes Abbauprodukt die sog. lösliche Stärke, über deren technische Gewinnung und Verwendung im II. Bande berichtet wurde. Unter höherem Druck (4 Atm. und mehr) wird die lösliche Stärke auch kaltwasserlöslich, und es beginnt der weitere Zerfall des Moleküls, der durch verdünnte Säure oder diastatische Fermente sehr beschleunigt werden kann. Es bilden sich vorerst Dextrine, weiter Maltose, und schließlich gibt diese, mit Säure weiter zerlegt, Dextrose (Traubenzucker):



Nach Beobachtungen von M. Nyman im Polarisationsmikroskop verkleistert Roggenstärke bei 57°, Gerstenstärke bei 58° und Weizenstärke bei 59°, während bei Kartoffelstärke ein Unterschied zwischen dem rohen und dem getrockneten Produkt zu machen ist, ersteres verkleistert bei 59°, getrocknete Kartoffelstärke bei 65°. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 24, 673.)

Die Stärke bildet in Form der Getreidearten, Kartoffel, des Reises, Maises usw. den wichtigsten menschlichen Nahrungstoff. Aus dem Zellverbände losgelöst und herausgewaschen (Stärkefabrikation), dient sie als Zusatz zu Speisen oder findet auch vielfache technische Verwendung. S. Bd. II [306] u. [497] und die Register.

Die Stärkegewinnung ist ein mechanischer Vorgang. Man zerreibt die gewaschenen, kalt gequellten Samen oder Knollen in besonderen Reibmaschinen, entzieht der Masse die Stärkekörner durch Siebwäschen und erhält einerseits Rohstärkemilch, die in rinnenartigen „Fluten“ raffiniert die sog. Primastärke, ein nach dem Abschleudern und Trocknen direkt handelsfähiges Produkt, ergibt, und andererseits die Pülpe, ein Gemisch von Stärke, Zellfasern und stickstoffhaltiger Substanz. Sie wird entwässert, der Rückstand bildet ein wertvolles Futtermittel [398]. Schließlich resultiert bei der Stärkefabrikation das den Raffineuren entströmende phosphorsaure- und kalisalzreiche Fruchtwasser, das als Düngemittel zur Felderberieselung verwandt wird. (Siehe die Register.)

Früher wurden die Stärkefabrikationsabwässer zur Desodorierung und Gewinnung eines Düngemittels einfach mit Kalkmilch gefällt. 100 Tl. Flüssigkeit liefern 4 Tl. Feststoff, der 11,7% Phosphor und 0,46% Stickstoff enthält. (*Hamb. Gewerbebl.* 1867, Nr. 11.)

Über die Verwendung der schwefligen Säure in der Stärkefabrikation siehe *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1904, 186, 214. Sie hat die Eigenschaft, in wässriger Lösung Eiweiß und Zellgewebe

zu quellen und zu lockern, so daß die freigelegten Stärkekörner leicht ausgewaschen werden können. Übrigens verhalten sich die einzelnen Stärkesorten sehr verschieden, besonders was die Dauer der Behandlung anbetrifft. Geradezu unentbehrlich ist die schweflige Säure in der Maisstärkefabrikation.

Auf dem Abbau der die Stärkekörner verklebenden Substanzen beruht auch das Verfahren des E. P. 182 829. Man trägt stärkehaltiges Pflanzenmehl in ein 40–50° warmes Gemisch von Wasser, Salzsäure und auf das Mehlgewicht bezogen 0,04% Pepsin ein, erwärmt weiter, bis sich die Dichte der Flüssigkeit nicht mehr ändert, zentrifugiert die Stärke ab, wäscht sie neutral und entfernt etwa in ihr vorhandenes Gluten mit Natronlauge. Beim Ersatz des Pepsins gegen Trypsin löst man es in Sodalösung auf. Die Abwässer enthalten Stickstoffverbindungen und dienen als Düngemittel oder Düngemittelzusatz.

Zur völligen Trocknung zersetzlicher oder leicht oxydierbarer Körper, z. B. fettfreier Stärke oder Lävulose bei höherer Temperatur, destilliert man die Substanz mit einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol und wasserfreiem, ferner auch thiophenfreiem Benzol und erhält nach langsamem Steigen der Temperatur bei 68,25° den Siedepunkt einer konstant siedenden binären Mischung, bei dem Wasser, Alkohol oder Wasser und Benzol gleichmäßig übergehen. Die Temperatur steigt dann weiter und erreicht den Siedepunkt des überschüssigen Bestandteiles, in diesem Falle Benzol oder Alkohol. Schließlich dampft man zur Trockne und entfernt die letzten Reste des Lösungsmittels an der Pumpe. Bei besonders empfindlichen Substanzen destilliert man im Vakuum und kann so unter 80°, dem Siedepunkt des Benzols, arbeiten. (W. R. G. Atkins und F. G. Wilson, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 618.)

441. Verfahren und Vorrichtungen zur Stärkegewinnung. Strahlenstärke.

Hervorhebenswert sind folgende Vorrichtungen zur Stärkefabrikation:

Apparat zum Auswaschen der Stärke aus Kartoffelreibsel oder Maismaische. (D. R. P. 182 350.)

Verfahren und Vorrichtung zum Auswaschen von Stärkereibsel sind in D. R. P. 209 500, eine Vorrichtung zur ununterbrochenen Gewinnung von Stärke in D. R. P. 135 312 beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kartoffelreibsel, das wiederholt abwechselnd in einer Kugelmühle gemahlen und gegen ein außerhalb aufgestelltes Sieb geschleudert wird. (D. R. P. 242 168.) Vgl. A. P. 1 000 726.

Auswasch- und Raffinierzylindersieb für Stärke bzw. mechanische Siebmulden zum Auswaschen von Kartoffelreibsel sind in D. R. P. 256 284 und 253 750 beschrieben.

Zur Reinigung der Stärkefabrikationssiebe, die meist aus Seidengaze gefertigt sind, bürstet man sie mit heißem Wasser, dem 1,75% Soda zugesetzt sind, oder reinigt sie im Dampfstrahl oder wäscht sie bei starker Verschlammung mit 2,25grädiger schwefliger Säure und spritzt die gewaschenen Gewebe schnell ab. (Zeitschr. f. Spiritusind. 1918, 407.)

S. ferner: Verfahren zum Aufrühren und Fortbewegen der sich absetzenden Stärke. (D. R. P. 259 556.)

Trennschleuder zum Abscheiden von Stärke aus Stärkemilch. (D. R. P. 265 154.)

Apparat zum Auswaschen stärkehaltigen Rohmaterials. (D. R. P. 267 199.)

Filteranlagen, Trockenapparate und Pressen zur Stärkefabrikation sind in D. R. P. 257 556, 261 259, 266 903 beschrieben.

Vorrichtung (drehbare Trommel) zur Überführung mehlig- oder stückiger stärkehaltiger Materialien, ohne vorhergehende Formung, in körnerartige Produkte, die mit mehr oder weniger harter Schale versehen und gewünschtenfalls bis in den Kern verglast sind. (D. R. P. 280 036.)

Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Stärke und ähnlichen Materialien. (D. R. P. 278 186.)

Verfahren zur Überführung von pulver-, klumpen- oder teigförmiger Stärke in Körnerform, wobei das feuchte Material in einer besonderen Trommel unter Dampfdruck, der allmählich gemindert wird, rollend bewegt wird, bis ein Teil oder die gesamte Stärke verkleistert ist. (D. R. P. 281 715.)

Über die Reinigung der Stärke, die Beschleunigung ihres Absetzens, wie auch ihre Konservierung mittels Flußsäure, die man dem Stärkeschlamm für 100 l in der Menge von 10–20 g zusetzt, siehe O. Saare in Zeitschr. f. Spiritusind. 1892, 50.

Während die Kartoffelstärke in großen Brocken oder als Pulver (Kartoffelmehl) in den Handel kommt, liefern die mehr gesuchten Getreidestärken beim Trocknen der kubischen Formlingspasten dadurch, daß die Masse schwindet, basaltsäulenartige sog. Strahlen, die ein Kennzeichen z. B. der wertvollen Weizenstärke bilden. Um auch Kartoffelstärke in großen Strahlen zu erhalten, soll man das Material nach Zusatz geringer Mengen leichtflüchtigen Teeröles, das die Gärung der Masse verhindert, langsam trocknen, wobei sich gleichzeitig die zugesetzten Kohlenwasserstoffe verflüchtigen. (A. P. 392 889.)

Ein Verfahren zur Herstellung von Stärke in Stücken- oder Strahlenform, bei dem man die aus Stärkepulver gepreßten Tafeln in Papier oder Kartons verpackt, einem warmen, feuchten Luftstrom aussetzt, ist in D. R. P. 205 763 beschrieben. Um zu bewirken, daß die erhaltenen Stärkepulvertafeln in Stücke von feinstrahliger Form zerfallen, behandelt man sie nach dem Zusatzpatent zuerst mit warmer, trockener und dann mit warmfeuchter Luft. (D. R. P. 234 421.)

442. Rohkartoffelkonservierung. Erfrorene und angefaulte Kartoffel.

Über den Zusammenhang zwischen Nährwert (Stärkegehalt) und Handelswert der Kartoffel siehe **O. H. Matzdorf** und **O. Großgebauer**, *Pharm. Zentrh.* 1920, 598.

Die Verfahren und Vorrichtungen zur Behandlung roher Kartoffelknollen und zur Herstellung von Kartoffelkonserven (siehe auch den Abschnitt Futtermittel [392]) wurden aus dem Abschnitt „Gemüse und Knollenfrüchte“ an diese Stelle genommen und dem Kapitel „Kartoffelstärke“ vorangestellt, da diese auch der wesentliche Bestandteil der Rohknollen und der Kartoffeltrockenprodukte ist, und auch die Konservierungsverfahren der Rohknolle nur Konservierungsverfahren der Stärke sind.

Über die Ergebnisse von Haltbarkeitsversuchen an Kartoffeln berichten **J. F. Hoffmann**, **C. v. Eckenbrecher**, **W. Henneberg** in *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1912, Erg.-Heft II.

Um das Keimen der Kartoffeln im Keller zu verhüten, bewahrt man sie in frisch ausgeschwefelten, nicht zu großen Tonnen auf. (*Industrieblätter* 1871, Nr. 42.)

Zur Konservierung der Saatkartoffeln legt man sie nach der erforderlichen Dauer der Haltbarkeit 4–12 Stunden in 10proz. Zinksulfatlösung. Auch Getreide- und andere Sämereien lassen sich so wirksam desinfizieren und konservieren. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1854, 832.)

Zum Aufbewahren roher Kartoffeln wird in **D. R. P. 82 447** empfohlen, sie kurze Zeit in siedendem Wasser zu tauchen, das 2% Schwefelsäure oder 5% Ätznatron enthält, und sie hierauf in lufttrockenem Zustande in gebrannten Kalk einzubetten. Vgl. **O. Appel**, *Arb. a. d. biol. Abt. d. Kais. Ges.-Amt Berlin* 1902, 2, 373.

Zur Konservierung von Kartoffeln bewahrt man sie am besten nicht zu tief, höchstens 20 bis 25 cm in trockener Erde auf, da sie sonst aus Mangel an Sauerstoff zur intramolekularen Atmung gezwungen sind, die schließlich zum Zerfall führt. Nur oberflächlich mit Erde bedeckte Kartoffeln neigen hingegen zum Keimen. (**E. Scheibaux**, *Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1905, 71.)

Als bestes Kartoffelkonservierungsmittel empfiehlt **L. Hiltner** die Anwendung des Torfmulls in trockenen Lagerräumen. Dieses Mittel ist jedenfalls billiger und in seiner Wirkung erprobter als die Handelspräparate z. B. von Art des Megasans, die der Hauptsache nach aus Natriumboroformiat bestehen und in der Weise wirken sollen, daß sie in den Kellern allmählich Ameisensäure abspalten, die auftretende Fäulnispilze abtötet und dadurch einer Infizierung der Knollen vorbeugt. Es scheint, als würde die festgestellte Wirksamkeit dieser Präparate ausschließlich auf ihrem Gehalt an gegläuhter Kieselgur beruhen. (*Zentralbl. f. Agrik.-Chem.* 1918, 125.)

Nach einem eigenartigen Verfahren kann man Kartoffeln, Früchte und Gemüse auch dadurch konservieren, daß man sie in einen Raum lagert, in dem mit Gaszählerwasser gefüllte Schüsseln aufgestellt sind. Das stark verdünnte Leuchtgas wirkt, ohne die Keimfähigkeit zu zerstören, konservierend, das verdunstende Wasser safterhaltend. (**D. R. P.** 311 355.)

Im allgemeinen gehen etwa 10% der gesamten Kartoffelernte durch Veratmung, Keimung und Fäulnis zugrunde, wobei, wie Versuche von **Noffe** ergaben, der Verlust an Stärke und Zucker bei gelagerten Kartoffeln, wenn diese Lagerung unter Belichtung geschieht, wesentlich höher ist als ohne Lichtzutritt. (**Nagel**, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1918, 463.)

Man muß unterscheiden zwischen süßgewordenen, nichtgefrorenen Kartoffeln, die allmählich auf 0° abgekühlt wurden, süßgewordenen, erfrorenen Kartoffeln, entstanden durch allmähliche Temperaturniedrigung unter -2° und schließlich erfrorene, nicht süßgewordene Kartoffeln, die plötzlich unter -2° abgekühlt wurden. Nur die ersteren beiden vermögen ihren Zuckergehalt in Stärke zurückzubilden. (*Zeitschr. f. Spiritusind.* 39, 39.)

Um durch Frost süß gewordene Kartoffeln wieder genießbar zu machen, werden sie nach **Müller**, *Südd. Apoth.-Ztg.* 1911, 263 mehrere Tage vor dem Gebrauch in einen warmen Raum, z. B. in die Küche, gebracht, wo der gebildete Zucker schnell verbraucht wird. Andere Mittel, wie z. B. Auslaugen, führen nur in unvollkommener Weise zum Ziele.

Unter den Maßnahmen zur Rettung der Nährstoffe erfrorener Kartoffeln, nämlich Einsäuerung, Trocknung und schnelle Verarbeitung in Brennereien und Stärkefabriken kommt als einzige für die Allgemeinheit wertvolle Methode die Einsäuerung in Betracht, da Reinkulturen des Milchsäurepilzes, aber auch die wilde Säuerung keine Nährstoffverluste verursacht, wenn das Gut fest und bedeckt eingelagert wird. (**Völtz**, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 42, 361.) Voraussetzung bleibt nach **Völtz** und **Jantzon**, daß man mit Reinzuchtbakterien impft, wie sie **W. Henneberg** neben den Pilzen der sog. wilden Einsäuerung in *Zeitschr. f. Spiritusind.* 38, 472 u. 480 aufzählt. Diese Konservierungsmethode würde in ertragreichen Jahren auch den Markt für Speisekartoffeln günstig beeinflussen und eine Einschränkung des Imports von ausländischen Futtermitteln, Mais und Gerste, zur Folge haben. (*Landw. Jahrb.* 43, 493.)

Zur Herstellung von Kartoffelkonserven zwecks ihrer späteren Verwendung als Material für die Spiritus-, Preßhefe-, Kartoffelmehl- und Stärkefabrikation läßt man die Kartoffeln schnell gefrieren, taut sie dann im Ganzen wieder auf und entfernt schließlich das Fruchtwasser durch Auspressen. Die Kartoffeln werden vor dem Gefrierprozesse zwecks besserer Durchdringung der Kälte mehrfach durchlocht. (**D. R. P.** 157 020.)

Ein peruanisches Nahrungsmittel, das man aus nassen gefrorenen Kartoffeln gewinnt, ist das **Chuno**. Die breiige Masse, die man durch Stampfen der gefrorenen Kartoffel erhält, wird nach

Entfernung der Schalen in der Sonne getrocknet, worauf man die trockenen, harten Massen kocht, in dünne Scheiben schneidet und mit Pfeffer gewürzt als Nahrungsmittel verwendet. (*Zeitschr. f. Spiritusind.* 1880, 278.)

Zur Verwertung angefaulten Kartoffeln kocht man den Kartoffelbrei mit dem Staßfurter Abraumsalz Kieserit, wobei die abgespaltene Säure glatte Dextrinbildung bewirkt. Man stumpft nunmehr unter gleichzeitiger Abscheidung der färbenden Verunreinigungen mit Kalkwasser ab, filtriert und dampft die Dextrinlösung zu der für den Kaltleim gewünschten Konsistenz ein. Das Produkt eignet sich auch als Glycerinersatz für Gewebeappreturzwecke. (*W. Esch, Zeitschr. f. Spiritusind.* 38, 259.)

443. Preß- und Sauerkartoffel, gedämpfte, dextrinierte Kartoffelkonserven.

G. Wiegner und H. Mehlhorn empfehlen, zur Kohlenersparnis die Kartoffeln nicht zu trocknen [444, 445], sondern zu pressen. Die Menge des abfließenden Preßsaftes soll nur etwa 10%, also nicht mehr betragen, als durch Veratmung der Frischkartoffeln verloren geht. Im übrigen ist der Preßsaft auch durch Ausfällen des Eiweißes oder durch Vergärung der Kohlenhydrate verwertbar. Aus den Preßkartoffeln läßt sich durch Absieden der Kaliteilchen normales Kartoffelmehl herstellen. (*Journ. f. Landw.* 1919, 151.)

Zur Herstellung von Trockenkartoffeln behandelt man das krümelige, durch Pressen vom Fruchtwasser befreite Material während des Trocknens mit Sauerstoff oder Ozon. (*D. R. P.* 291 798.)

Zum Konservieren von Kartoffeln reibt man das Material in der für die Kartoffelstärkefabrikation üblichen Weise, bringt den Brei in Säuerungsgruben und setzt ihm etwa 1% einer Sauermaische oder eine Milchsäurepilzreinkultur zu, die nach Art des saueren Hefengutes in der Brennerei fortgezüchtet wird. Als Nährstoff für die Hefe dient ein weiterer Zusatz von zerriebenen Zuckerrüben oder Zuckerrübenmelasse. Wegen des Schäumens der Maische füllt man die Gruben in Absätzen von 2—3 Tagen, schließt sie dann luftdicht ab und erwärmt, wenn Milchsäurepilz als Impfmateriale zur Anwendung gelangt, auf etwa 50—55°. Dieses Verfahren soll das Einsäuern der Kartoffeln ersetzen, weil sich hierbei große Substanzverluste ergeben, und ebenso die Kartoffeltrocknung, die bei umfangreichem Auftreten der Fäulnis nicht genügend leistungsfähig ist. Nach dem Zusatzpatent wärmt man den Kartoffelbrei durch gleichzeitig mit einzusäuern, heiße Brenneischlempen an und verwendet zur Herstellung des Impfsauergutes ebenfalls Schlempe unter evtl. Zusatz von zuckerhaltigem Material. Nach dem dritten Patent verreibt man die Kartoffeln unter Zusatz von Kochsalz, da dann bessere Saftabscheidung erfolgt, die Milchsäurebakterien sich schneller entwickeln und eine vollkommene Durchsäuerung des Materials stattfindet. (*D. R. P.* 286 106, 286 107 und 287 487.)

Zur Konservierung von Kartoffeln säuert man ein Gemenge von rohgeriebenem, und gedämpftem Material mit *Bacillus Delbrücki*, wobei die Mischung eine Temperatur von 60° besitzen soll, bzw. die Erhitzung des geimpften Reibseils bis zu einer solchen Temperatur erfolgt, daß die Masse durch Verkleistern der Stärkekörner homogen wird. Die Erhitzung wird zweckmäßig nach beendeter Säuerung ausgeführt, wobei man bei einem bestimmten Säuregrad die Säuerung durch Abtötung der Pilze unterbrechen kann, um eine weitere Veränderung des Sauer-gutes auszuschließen. (*D. R. P.* 291 807 und 291 808.)

Durch Mahlen eines gedämpften Gemenges von Kartoffeln und Mohrrüben erhält man ein haltbares Produkt, das sich zusammen mit Kräutern zur Suppenbereitung eignet. (*J. Burg, Zeitschr. f. Spiritusind.* 42, 67.)

Ein Apparat zum Kochen und Konservieren von Feldfrüchten, wie Kartoffeln, Rüben oder Rübenblättern, sei es für die direkte Einlagerung des Fruchtbreies in die Mieten, sei es für die Weiterbehandlung des Fruchtbreies durch Trocknen, ist in *D. R. P.* 286 843 beschrieben.

Zum Konservieren von Kartoffeln erwärmt man sie nach *D. R. P.* 89 543 in zerkleinerter Form im Vakuum, um das Wasser möglichst schnell zu entfernen, und setzt die Masse während einiger Minuten einer höheren Temperatur aus, um eine schützende Dextrinschicht zu bilden. Um die Dextrinbildung zu erleichtern, kann man nach Aufhebung des Vakuums höher gespannten Wasserdampf auf die Kartoffeln einwirken lassen und so die äußere Stärkeschicht anfeuchten.

Haltbare Trockenprodukte, die sich durch Schmackhaftigkeit und Quellfähigkeit auszeichnen, erhält man, wenn man zerkleinerte Kartoffeln oder andere Knollenfrüchte, auch Rüben, Obst u. dgl., mit einer Wasserschutzschicht versieht und kurze Zeit der Wirkung geringer Mengen schwefliger Säure aussetzt. (*D. R. P.* 336 962, Zusatz zu *D. R. P.* 303 907.)

444. Kartoffeltrockenprodukte allgemein.

Parow, E., *Handbuch der Kartoffeltrocknerei*. Berlin 1916. — Rütishauser, J., *Die Kartoffeltrocknung*. Bern 1918.

Über die Konservierung der Kartoffel durch Trocknung und die Kartoffelschnitzanlagen im besonderen siehe auch E. Parow, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 25, 777.

Die Herstellung einwandfreier Kartoffelfabrikate beschreiben E. Parow bzw. H. Roßmann in *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1917, 379 bzw. 438.

Über Kartoffeltrocknung und Herstellung von Kartoffeldörrscheiben siehe auch die Arbeiten von H. Jordan und E. G. Stieh in *Gesundheitsing.* 43, 41 ff. bzw. *Zeitschr. f. Spiritusind.* 43, 180.

Über die Verwendung der Kartoffel im Kriege und die Fortschritte auf dem Gebiete der Kartoffeltrocknung siehe die Angaben in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1915, III, 217 u. 227. Vgl. E. Weinwurm, *Prometheus* 27, 772 u. 789.

Das Trocknen von Kartoffeln wurde erstmalig von J. Heyer empfohlen. Er imprägnierte die Kartoffelscheiben zuerst mit konzentrierter Kochsalzlösung, um sie zu entwässern und ihre Verfärbung zu verhüten, wobei, wie er feststellte, kein Verlust an Zucker oder sonstigen wertvollen Substanzen zu befürchten ist, und darfte sie dann bei 80–90° auf Hürden. Diese Konserve wurde in Kisten fest verpackt verschickt und konnte nach 12–15stündiger Wasserlaugung wie frische Kartoffeln verwendet werden. (*Landw. Post* 1885.)

Die beiden wirtschaftlich gleichberechtigten und technisch gut ausgebildeten Verfahren der Kartoffelschnitzel- und -flockentrocknung beschreibt nebst den wichtigen Trockenapparaten und Hilfsmaschinen G. Fischer in *Z. Ver. d. Ing.* 59, 353. Vgl. E. Parow in *Chem.-Ztg.* 1912, 1224. Diese beiden Produkte unterscheiden sich nur durch die Art ihrer Herstellung: die Schnitzel erhält man aus den gewaschenen und gekochten Rohkartoffeln durch Trocknung mit Feuergasen in Trommelapparaten, während die Flocken mit Dampf oder heißem Öl in Walzenapparaten hergestellt werden. Als weiteres Produkt kommt ferner das Kartoffelwalzmehl in Betracht, das sich für die Verwendung zur Herstellung zahlreicher Nahrungsmittel, insbesondere als Ersatz von ausländischem Brotmehl, eignet. Man erhält es aus der gewaschenen Kartoffel durch Dämpfen, Trocknen auf einem dampfgeheizten Walzenapparat, Mahlen und Sieben der erhaltenen Flocke. Kartoffelmehl ist gemahlene, durch eine Sichtsiebmaschine gegangene Kartoffelstärke. Es ist weiß und besteht fast nur aus Stärke, während Kartoffelwalzmehl alle Kartoffelbestandteile enthält und hellgelb gefärbt ist. Das als „Tätosin“ im Handel befindliche Kartoffelwalzmehl ist ein gelblich-weißes Pulver mit 10,69% Wasser, 6,59% Protein, 0,23% Fett, 78,73% Stärke, 1,18% Rohfaser und 2,58% Asche. (*Parow, Zeitschr. f. Spiritusind.* 39, 23.)

Die heute vorhandenen Kartoffeltrocknungsanlagen sind imstande, die Hälfte des früher eingeführten Brotgetreides durch Trockenkartoffeln zu ersetzen, als Ersatz für die andere Hälfte könnte Kartoffelstärkemehl herangezogen werden. Jedenfalls ist man nach E. Parow in der Lage, ohne Einschränkung der bisherigen Kartoffelverwendung in Deutschland jährlich 22 Mill. dz. Trockenkartoffeln zu schaffen. (*Zeitschr. f. Spiritusind.* 37, 489.)

445. Kartoffeltrocknungsverfahren.

Nach *D. R. P.* 27 075 schneidet man Kartoffeln, um sie zu konservieren, in Scheiben von 5–7 mm Dicke, taucht sie 4 Minuten in kochendes Wasser und trocknet das Material sofort während 90–110 Minuten in einem 90–100° heißen Luftstrom.

Um Kartoffeln haltbar zu machen, werden sie nach *D. R. P.* 83 562 geschält, in Stücke geschnitten, einige Minuten in eine siedende 5 proz. Kochsalzlösung getaucht und sofort gedörrt. (S.o.)

Zur Herstellung von Kartoffelprodukten behandelt man die Kartoffelscheiben vor dem Trocknen mit elektrolysiertem Kochsalzlösung, die pro 100 kg des Materials 120 g aktives Chlor enthält. Das Fertigprodukt ist chlorfrei und zeigt die unveränderte Farbe roher Kartoffeln, während unbehandeltes Material schwarz wird. (*D. R. P.* 322 821.) Das Verfahren der Auffrischung von Nahrungs- oder Genußmitteln mit elektrolysiertem chlorhaltiger Kochsalzlösung ist in *D. R. P.* 312 614 beschrieben.

Um die Verfärbung der zu trocknenden Kartoffeln zu verhüten, wurde schon vor Jahrzehnten vorgeschlagen, die Scheiben in 1–2proz. Schwefelsäure zu tauchen, rasch mit Wasser abzuspülen und zu trocknen. Das auf diese Weise gewonnene Kartoffeltrockenpräparat ist von lichter, citronengelber Farbe, gummiartig durchscheinend und besitzt den Stärkegehalt des Rohproduktes. Mit Wasser unter etwas Salzzusatz gekocht, behält es Geschmack, natürliche Farbe und Faserstruktur der frischen Kartoffeln. (*Polyt. Notizbl.* 1875, 256.)

Zur Herstellung einer Kartoffelkonserve in ununterbrochenem Betriebe trennt man das zerkleinerte Material auf nassem Wege in Pülpe und Stärke, entwässert beide möglichst weitgehend auf mechanischem Wege, mischt die Erzeugnisse und trocknet sie in der Wärme, so daß man ein Produkt erhält, das von der Beschaffenheit und dem Stärkegehalte der rohen Kartoffel unabhängig ist. (*D. R. P. Anm. W.* 42 484, Kl. 53 e.)

Zur Herstellung einer haltbaren Trockenkonserve aus rohen Kartoffeln behandelt man die gewässerten Schnitzel oder Scheiben mit so geringen Mengen schwefliger Säure, daß diese bei der folgenden Wasserbehandlung von dem anhaftend zurückbleibenden Netzwasser völlig aufgenommen wird, so daß nur die oberflächlich befindlichen Enzyme der rohen Stücke unwirksam werden, ihre Hauptmenge jedoch unverändert bleibt. Man wäscht das Material dann zur Entfernung des Schwefeldioxydes, trocknet bei mäßiger Wärme und mahlt das Produkt zu einem hellfarbigen, wohlschmeckenden Mehl. (*D. R. P.* 808 907.)

Zur Herstellung leichtverdaulicher Kartoffelkonserven ohne Anwendung von Chemikalien trägt man die gekochten und zerkleinerten Knollen abwechselnd auf kalte und heiße Flächen auf und bewirkt so die Aufschließung und teilweise Trocknung, worauf man wie üblich fertig trocknet. (*D. R. P.* 309 446.)

Um das Schwarzwerden der Trockenkartoffel beim Lagern zu verhüten, versieht man die gewaschenen, geschälten und zerkleinerten Kartoffeln mit einem Überzug von Pflanzenschleim und trocknet dann bei einer Temperatur, bei der eine Veränderung der Stärke ausgeschlossen ist. (D. R. P. 318 980.) Vgl. D. R. P. 89 548 [443].

446. Kartoffelstärkegewinnung, Pülpe- und Waschwasserverarbeitung.

Deutshl. Kartoffelstärke $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 737; A.: 157 754 dz.

Saare, O., Die Fabrikation der Kartoffelstärke. Berlin 1897.

Die Rohstärkefabriken Fritzow u. Drammin beschreibt E. Parow in Zeitschr. f. Spiritusind. 36, 217 u. 255.

Über Fehler und Verbesserungen der Stärkefabrikation siehe die ausführliche Arbeit von O. Saare, Zeitschr. f. Spiritusind. 1891, 229 u. 253.

Zur Gewinnung der Kartoffelstärke wird das gewaschene, zerriebene Material mit Wasser erschöpfend ausgewaschen, wobei die leichten Stärkekörner weggeschwemmt und gesondert aufgefangen werden, während die Zellreste mit der Korksubstanz und anderen Verunreinigungen auf Sieben zurückbleiben (Pülpe, Viehfutter). Die Rohstärke wird gereinigt und getrocknet und bildet dann ein weißes Pulver (Ausbeute etwa 15%, bezogen auf das Gewicht der Kartoffel), das Amylum oder Stärkemehl des Handels.

Zur Herstellung von Kartoffelstärke behandelt man zerriebene Kartoffeln nach Ö. P. 19 064 mit schwefliger Säure oder Natronlauge, schleudert ab, trocknet den Zentrifugenrückstand, mahlt und sichtet.

Zur Herstellung von Kartoffelstärke überläßt man grob zerkleinerte Kartoffeln oder Pülpe einige Tage in einem geschlossenen Behälter bei Luftabschluß unter Wasser von etwa 25–40° der von selbst eintretenden Gärung und erhält so große Ausbeuten in einem einzigen Arbeitsgang unter Fortfall eines großen Teiles der sonst erforderlichen mechanischen Arbeit. (D. R. P. 281 830.)

Zur Gewinnung von Stärke aus Kartoffeln, Pülpe u. dgl. behandelt man das Rohmaterial entsprechend dem Verfahren des D. R. P. 292 482 mit cellulosezerstörenden Bakterien, so daß die von ihnen nicht angegriffene Stärke freigelegt und durch Waschen von dem Celluloseabbauschleim befreit werden kann. (D. R. P. 292 864.)

Bei der Herstellung von Stärke beseitigt man Verunreinigungen des geschlämmten Materiales wie Gluten und Fasermaterial dadurch, daß man sie in einen mittels eingeführter Luft erzeugten voluminösen Schaum einhüllt, den man zur weiteren Aufarbeitung in einen getrennten Behälter überführt, während die zurückbleibende reine Stärke wie üblich abgeschieden wird. (A. P. 1 221 990.)

Zum Reinigen von Kartoffelstärke saugt man das Fruchtwasser durch die Stärkeschicht und bewirkt das Absetzen der festen Bestandteile nach ihren spez. Gewichten unter gleichzeitigem Absaugen des Wassers durch den Filterboden eines Gefäßes, in das die ganze zu behandelnde Menge der Fruchtwasser, Fasern und Eiweißstoffe enthaltenden Stärkeaufschwemmung gefüllt wird. Nach Aufschwemmung der abgesetzten Schicht in Wasser wird das Verfahren evtl. wiederholt. (D. R. P. 251 907.)

Ein Verfahren zur Entfernung des Fruchtwassers aus Kartoffelreißel zwecks Stärkegewinnung ist durch die Anwendung besonders konstruierter Messing-Kupfersiebzentrifugen gekennzeichnet. (D. R. P. 166 778.)

Über Behandlung von Kartoffelstärke mit Chlor zwecks Beseitigung ihres schlechten Geruches und Geschmacks, Nachteile, die sich besonders beim Aufschließen der Stärke zur Gewinnung von Traubenzucker und Dextrin bemerkbar machen, siehe D. R. P. 95 765. Die nähere Beschreibung der Reinigung von Kartoffelstärke mit Chlor findet sich in einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1896, 769.

Über das Bleichen und Desinfizieren von Stärke durch Elektrolyse einer wässerigen Stärkemilch, in der Chloride gelöst sind, siehe D. R. P. 70 275.

Über das Bleichen von Stärke mit Chlor und Ozon und die Herstellung hellgefärbter Stärkekummisorten auf diesem Wege siehe D. R. P. 70 012.

Zur Aufarbeitung der Stärkepülpe läßt man sie mit 1% Chlorkalk gemischt 2 Monate lang in Gruben stehen, vermischt sie dann mit dem letzten Stärkeschlamm aus den Absatzbehältern, sibt und erhält so eine geringere Stärkesorte und eine Flüssigkeit, die auf Cellulin verarbeitet wird, eine Substanz, die früher auf Ersatzstoffe für Holz und Elfenbein verarbeitet wurde. (D. R. P. 83 625.)

Über Pülpeverarbeitung siehe auch die Register u. [441].

Nach D. R. P. 858 110 rührt man die Waschwasser fauler Kartoffeln bis zur Bildung einer mittleren, von Verunreinigungen relativ freien Schicht, aus der man die Stärke abscheidet, die ihrerseits zur Gewinnung der Milchsäure dient.

447. Reis- und Reisstärke. — Furfurolgewinnung.

Deutschl. Reisstärke $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 599; A.: 21483 dz.

Vom Reis gibt es wildwachsende Arten und Kulturreis. Der letztere wächst zum Teil im Sumpfland, zum Teil als Bergreis in beträchtlicher Meereshöhe oder als Klebreis auf trockenen und nassen Böden. Sumpfreis führt zwischen 5,8—11,0% Protein und 72,0—80,0% Stärkemehl.

Auf einem eigenartigen Wege konserviert man Reis in der Weise, daß man ihn ohne Wasser in geschlossenen Gefäßen erhitzt und diese dann plötzlich öffnet. Der hochgespannte Dampf im Innern des Reiskornes dehnt sich nun stark aus und zerreißt die Zellwände, so daß man Körner von dem 9—10fachen ihrer früheren Raumgröße erhält, die auch in offenen Gefäßen aufbewahrt und direkt ohne weitere Zubereitung genossen werden können. (W. Scheffer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 30, 261.)

Zur Vergrößerung des Umfanges und der Porosität von Getreidekörnern, Stärke oder stärkehaltigem Material (Reis) erhitzt man die Körner in lufttrockenem Zustande unter Druck bis über den normalen Siedepunkt des Wassers und hebt den Druck dann schnell auf, so daß nach dieser Entspannung von etwa 8 auf 0 Atm. das 160—180° heiße Material aufschwillt. (D. R. P. 168 494.)

Miso, ein in Japan bei der Herstellung von Nahrungsmitteln verwendeter verdickter Brei, wird wie Soja aus Sojabohnen mit Hilfe von gegorenem Reis bereitet. (Erf. u. Erf. 1917, 49. [513])

Eine ausführliche Mitteilung über Herstellung von Reisstärke von J. Berger findet sich in Chem.-Ztg. 1890, 1440, 1572.

Über Fortschritte in der Fabrikation von Reisstärke siehe H. Schreiß, Chem.-Ztg. 1910, 522. Es werden besprochen: das Rohmaterial, Quellen oder Einweichen des Reises, das Mahlen, Trennung der Stärke von den Hülsen, vom Protein usw., Vortrocknen und Schaben, Nachtrocknen und die Gewinnung der Nebenprodukte.

Zur Herstellung der Reisstärke muß man sich stets besonderer Verfahren bedienen, da im Reiskorn die Zellen mit dem Stärkeinhalt außerordentlich fest aneinander haften und durch bloße mechanische Trennung kaum gelockert werden. Während man nun nach dem älteren Verfahren von Jones die Reiskörner zuerst 24 Stunden mit der fünffachen Menge einer Lauge behandelt, die in 350 Tl. 1 Tl. Alkali enthielt, nachträglich das ausgewaschene, so vorbehandelte Produkt mahlt und dieses Mehl mit der zehnfachen Menge derselben Lauge weiterbehandelt, um schließlich die gewonnene Stärkemilch auf Grund des verschiedenen spezifischen Gewichtes von Lösung und Stärkemehl zu separieren, bediente man sich später auch der elektrolytischen Verfahren (z. B. Ö. P. 7973/1901), die nur geringes chemisches Interesse haben, so daß der Hinweis genügen möge. Siehe die ausführliche Arbeit von M. Adlung in D. Ind.-Ztg. 1876, 228 u. 294.

Zur Herstellung von Reisstärke mit gleichzeitiger Abscheidung des Proteins laugt man das Mahlprodukt der Körner in Diffusionsbatterien mit alkalischen Flüssigkeiten unter Zuhilfenahme des Vakuums aus, wodurch die Lauge besser in das Innere des Materiales eintritt, die Ätzlauge keine Kohlensäure anzieht und die Masse wegen Sauerstoffmangels nicht zu vergären vermag. Bei der Verarbeitung anderer Getreidearten, deren Eiweißstoffe nicht in Alkali, wohl aber in Säure löslich sind, laugt man zuerst mit Säure und dann mit Alkali aus und fällt den Kleber durch Vereinigung beider Flüssigkeiten. Zur Regenerierung des Alkalis und gleichzeitigen Fällung des Klebers leitet man Kohlensäure aus Rauchgasen in die Flüssigkeit, die man dann nach der Filtration mittels gebrannten Kalkes in Ätzlauge verwandelt. (D. R. P. 46 618.)

Nach D. R. P. 9096 soll man den gemahlten Reis zwecks Gewinnung der Stärke zur Austreibung der Luft auf 75—85° erwärmen, dann mit kaltem Wasser übergießen und unter Zusatz von 2% Ammoniak im geschlossenen Gefäß 1—3 Tage auf 50° erwärmen. Der Rückstand bildet die Stärke, aus der Lösung gewinnt man durch Neutralisation die Eiweißstoffe.

Zur Gewinnung von Stärke mischt man Reismehl oder entfetteten Mais nach F. P. 350 370 mit dem gleichen Gewicht einer 2proz. Phosphorsäurelösung, verdünnt nach etwa 1 Stunde mit der vierfachen Menge Wasser und löst so den Kleber, während die Stärke unlöslich zurückbleibt. Man wäscht letztere völlig neutral und trocknet sie an der Luft bei niedriger Temperatur, während die Kleberlösung nach Neutralisation mit Kalkmilch auf Tricalciumphosphat und Kleber verarbeitet wird.

Das Trocknen der bis auf rund 50% Wassergehalt abgepreßten Reisstärkekekuchen bereitet einige Schwierigkeiten, teils wegen der Gefahr der Pilzinfektion des nur langsam bei niedriger Temperatur trocknenden Materiales, teils weil der Handel ein ähnlich wie Weizenstärke strahligh zerfallenes Produkt verlangt. Man erreicht diese Strahlenform durch Beendigung des Trockenprozesses des bei 30% Wassergehalt von der gebildeten gelblichen Kruste befreiten Materiales in Pappschachteln, in denen die Ware bei einem schließlich verbleibenden Wassergehalt von 12% in strahlige Aggregate zerfällt.

Die Reisstärkepulpe gibt mit Schwefelsäure gefällt ein wertvolles Viehfutter, die schließlich verbleibenden Ablaugen dienen zur Felderberieselung. In die Flüsse dürfen sie nicht abgelassen werden, da ihre Bestandteile die Fischzucht gefährden.

Zur Trennung der in den Rückständen der Reisverarbeitung enthaltenen Stoffe in gelöste Kohlenhydrate, Fett und hochprozentiges Protein, behandelt man die Rückstände mit diastatischen Enzymen oder Fermenten unter 60° und filtriert Protein- und Fettstoffe von den gelösten Kohlenhydraten, wodurch das leicht zersetzliche Reisfett entfernt und die anderen Stoffe dadurch in haltbare Form übergeführt werden. Nach dem Zusatzpatent kühlt man vor der Filtration zur Überführung der ausgeschiedenen Albumine in filtrierbare körnige Form auf möglichst niedrige Temperatur ab, so daß bei der folgenden Filtration die Filtertücher durch die gequollenen Eiweißstoffe nicht verstopft werden können. (Ö. P. 54 255 und 54 256.)

Zur Gewinnung des Furfurols, das neuerdings als Lösungsmittel besonders für Acetylcellulose sehr in Betracht kommt, neben Essigsäure destilliert man unter ständigem Wasserzufluß (zur Erhaltung der Konzentration) Reisspreu, die neben 42% Cellulose 9% Wasser, 0,5% Fett, 3,5% Rohprotein, 18% Asche und 27% stickstofffreie Extraktivstoffe enthält, mit der zehnfachen Menge 30proz. Schwefelsäure, bis 3 Tl. Destillat erhalten sind, unterbricht dann den Wasserzufluß und dampft zwecks Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration auf 50% weitere 4 Tl. Flüssigkeit ab, mit denen sämtliches Furfurol übergeht. Durch weiteres Abdestillieren der restierenden drei Teile gewinnt man den Rest der Essigsäure. Man erhält so aus 1 kg Spreu in zwei Fraktionen von 7 und 3 l 10 l Destillat. Die erste Fraktion wird mit Soda neutralisiert und zur Entfernung des Furfurols von 4 Tl. Destillat befreit, das man mit 2 kg Kochsalz versetzt, nochmals übertreibt und die erhaltenen 1½ l Flüssigkeit nach Zusatz von 900 g Kochsalz wieder destilliert, um schließlich aus den erhaltenen 800 ccm Flüssigkeit das Furfurol als strohgelbes Öl abzuscheiden. Die zurückbleibenden neutralen Lösungen geben beim Eindampfen Natriumacetat. Man erhält aus 1 kg Spreu 110 g des letzteren, 40 g Furfurol und als Nebenprodukte 50proz. Schwefelsäure und 650 g kohlenhaltiger Substanz, die einen Heizwert von 3300 cal. besitzt und mit Pech auf Heizmaterial verarbeitet werden kann. Die Schwefelsäure eignet sich direkt zur Darstellung von Pyrophosphaten. (F. Scurti und C. E. Zay, Zentr.-Bl. 1919, IV, 1105.)

Ein anderes Verfahren der Herstellung von Furfurol durch Destillation von mit verdünnter Säure getränkten cellulosehaltigen Stoffen ist in D. R. P. 348 147 beschrieben.

448. Maisverwertung.

Eine Schilderung der Gewinnung von Stärke, Dextrin und Stärkezucker aus Mais veröffentlicht J. Krieger in Zeitschr. f. Spiritusind. 1894, 317. Vgl. Dingl. Journ. 295, 37 und D. R. P. 117 681.

Über die Maisproduktenindustrie der Vereinigten Staaten siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 330.

Für die restlose technische Verwertung von Mais waren vor allem die Arbeiten von A. Behr bahnbrechend. Nach seinen Verfahren wird der gereinigte, dann in warmem Wasser mit etwas Schwefeldioxyd gequellte und sodann schwach gebrochene Mais entkeimt und nach Entfernung der Kleie, die ein wertvolles Viehfutter mit durchschnittlich 14% Protein bildet, auf Stärke verarbeitet. Die durch die Schüttelsiebe ablaufende Stärkemilch gibt die grüne Maisstärke, während das ablaufende Wasser Glutemehl liefert, in dem über 40% Protein enthalten sind. Kleie und Gluten können auch in nassem Zustande vermischt und nach Zusatz des konzentrierten Quellwassers auf 10% Wassergehalt getrocknet werden, in welcher Form das Produkt als Glutemfutter in den Handel kommt. Jenes Quellwasser kann auch zur Gewinnung der in ihm enthaltenen mineralischen und organischen Stoffe nach A. P. 491 234 auf einen dicken Sirup verarbeitet werden, der 38–43% Protein, 25–30% reduzierenden Zucker, 7–8% Phosphorsäure und 5–6% Kali neben 2–3% Magnesia enthält. Die grüne Maisstärke liefert je nach der Aufarbeitung Fabrik-, Wasch-, Backpulver- oder dünnkochende Stärke und dient vorwiegend zur Herstellung von chemisch reinem Dextrin, das als Amidex im Handel vorkommt und in vollkommen löslicher Form das Gummi arabicum ersetzt. Zur Gewinnung von Maissirup und Maisszucker bzw. Glykose invertiert man die grüne Stärke durch Hydrolyse bei hoher Temperatur unter Druck in Kupferkesseln, neutralisiert die zur Beförderung der katalytischen Wirkung zugesetzte geringe Salzsäuremenge mit Soda, filtriert die Zuckerlösung über Knochenkohle und dampft das Filtrat in Vakuumpfannen ein. [480.] Schließlich liefern auch die Keime des Maises ein wertvolles Öl, das neuerdings in Glycerin und Fettsäuren gespalten wird, es findet mannigfaltige Verwendung in der Seifen-, Gerb- und Farbenindustrie, dient zur Herstellung eines Kautschuksurrogates (Bd. III [306]) und hinterläßt Preßkuchen, die ein wertvolles, leichtverdauliches Futtermittel liefern. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1050.)

Über die hervorragende Eignung des Maises als Nahrungsmittel, seinen hohen Eiweißgehalt und die leichte Verdaulichkeit der aus ihm bereiteten Gerichte siehe die auf zahlreiche Untersuchungsergebnisse und Literaturangaben gestützte Arbeit von O. Ramstedt, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 19, 288 u. 305. Auch der junge, noch unreife sog. Zuckermais bildet ein beachtenswertes Nahrungsmittel. Nähere Angaben bringt H. Freund in Pharm. Ztg. 60, 699.

Zur Verarbeitung von Maissamenhülsen auf Xylose erhitzt man das Material zunächst mit Wasser allein unter Druck auf 140–160° 1 Stunde, preßt die Masse ab, dunstet die Flüssigkeit zur Gewinnung eines vorzüglichen Klebstoffes (vermutlich Xylan) ein, hydrolysiert den Preßrückstand mit 1,75proz. Schwefelsäure im Autoklaven bei 130°, engt den erhaltenen Sirup im Vakuum ein, impft und läßt den Sirup zwischen 20 und 35° während 12 Stunden kristallisieren.

Durch Überführung der Xylose in das Gulonsäurelacton erhält man einen Stoff, der als saurer Backpulverbestandteil dienen kann. Die als Nebenprodukt entstehende Essigsäure wird durch wiederholte Verwendung angereichert, bis sie mit einem Gehalt von 5–6% aufgearbeitet werden kann. Der oben verbliebene Preßrückstand ist reine Cellulose und kann wie diese als Aufsaugematerial für Melasse (Futtermittel) oder Nitroglycerin (Dynamit), ferner zur Herstellung künstlicher Seide, Lederersatzmittel u. dgl., vorwiegend aber zur Vergärung auf Traubenzucker und Alkohol dienen. Nach der von F. B. la Forge und C. S. Hudson in Journ. Ind. Eng. Chem. 1918, 925 beschriebenen Arbeitsweise kann man 50% der Maissamenhülsen, bei Wiederholung der Hydrolyse sogar 75% in Glucose überführen, die als Nahrungsmittel dienen kann, wenn man mit sehr reiner Schwefelsäure hydrolysiert und sehr reinen Kalk zur Neutralisation verwendet. In Prozenten gewinnt man aus den Hülsen 30 Klebstoff, 37 Glucose, 5 Xylose und 2,5–3 Essigsäure. Die Ausarbeitung des Verfahrens bietet einen Beweis, wie auch wertlos erscheinende Abfallprodukte zur Erzeugung neuer hoher Werte dienen können.

Zur Herstellung von Xylose kann man auch in der Weise verfahren, daß man 2 kg zerkleinerte Maiskolben 1½ Stunden mit 10 l 1proz. Natronlauge auskocht, die Kolben mehrfach mit heißem Wasser wäscht und erschöpfend vom alkalischen Extrakt befreit, worauf man den Rückstand 2 Stunden mit 8–10 l kochender 4 volumproz. Schwefelsäure erhitzt, die strohgelbe Lösung bis zur Kongoneutralität mit Bariumcarbonat versetzt, filtriert und die mit einigen Tropfen Phosphorsäure angesäuerten, mit Tierkohle kochend gereinigten Filtrate im Vakuum zu hellgelbem Sirup eindickt. Durch Zusatz des halben Volumens Eisessigs gewinnt man so 8–10% Xylosekristalle. (K. P. Monroe, Zentr.-Bl. 1919, III, 708.)

449. Gewinnung von Maisstärke, Maisöl und Maisin.

Das hauptsächlichste Produkt des Maises ist die Stärke, die man aus dem entkeimten Material gewinnt. Als Nebenprodukte finden das Maisöl (Bd. III [306]) aus den Keimen in der Seifenfabrikation und die verbleibenden Preßkuchen als Futtermittel Verwendung; überdies resultieren Maiskleie und eiweiß- und kohlenhydratführende Abwässer, deren Bestandteile entweder direkt oder nach der Abscheidung verfüttert werden. Die Stärke kommt in fester Form oder mit Alkali behandelt als dicker Kleister in den Handel, oder man gewinnt auch durch gemäßigte Säurebehandlung ein Material, das die Stärkekörner, die in lösliche Form übergeführt sind, in ursprünglicher Form enthält. (W. P. Kaufmann, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2012.)

Nach A. Marbach läßt sich Maismehl nur durch Entkeimung des Kornes vor der Vermahlung haltbar machen, da das Ranzigwerden des Fettes das Verderben des Mehles bedingt. Überdies hat diese Entkeimung den Vorteil, daß man als Nebenprodukte 3,5% wertvolles Maisöl und dieselbe Menge Maisölkuchen, ein vollwertiges Viehfutter, gewinnt. (Österr. Chem.-Ztg. 18, 96.)

Nach G. Gschwender läßt sich Maismehl auch ohne Entkeimung längere Zeit frisch und verwendbar erhalten, wenn man es in dünner Schicht mehrere Stunden oder auch die ganze Nacht trocknet. Bei einem Wassergehalt von weniger als 8% hält sich das Mehl monatelang. (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 21, 51.)

Zur Gewinnung der Maisstärke vergärte man ursprünglich die mit Wasser verrührten Körner bei 35° wiederholt, mahlte das Material und gewann die Stärke durch Sieben bzw. aus den Waschwässern durch Absetzlassen. In Frankreich und England war die Behandlung mit höchstens 2–3grädiger Natronlauge üblicher. (Jahr.-Ber. d. chem. Techn. 1880, 537.)

Die Gewinnung der Maisstärke durch Behandlung des Kornes mit Ätzalkalien, folgende Quellung, Mahlung und Schlämmung der abgeschiedenen Stärke nebst der Trennung von der Klebersubstanz ist in einem Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1887, 108 beschrieben.

Zur Entschälung des Maiskornes soll man nach J. W. Marden und J. A. Montgomery auf 36 kg Korn 180 l einer verdünnten Lauge verwenden, die in 54 l nicht mehr als 900 und nicht weniger als 450 g Ätzkali enthält. Bei 70° wird der Mais dann in etwa 1½ Stunden völlig entschält, bei 90° läßt sich die Zeitdauer entsprechend herabsetzen. Während des Prozesses muß gut gerührt, nach seiner Beendigung die Lauge gut ausgewaschen werden. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 234.)

Zur Herstellung von Maismehl für Brot- und Backwaren setzt man Mais längere Zeit der Einwirkung von Dampf, und zwar zwecks Schonung der Diastase unter 100° aus, setzt ferner in bekannter Weise noch Stoffe zu, die die Cellulose angreifen, entfernt die sich bildenden Schaum- und Schleimmassen und trocknet dann unter Einleitung von Sauerstoff bei evtl. Steigerung der Hitze während kurzer Zeit unter 100°. Das erhaltene Mehl ist schön gelb gefärbt, enthält keine Bitterstoffe mehr und kann für sich oder im Gemisch mit anderen Mehlsorten zu Futter- und Backzwecken verwendet werden. Nach dem Zusatzpatent verwendet man an Stelle von Mais-, andere Körner-, Hülsen- oder Knollenfrüchte, wobei man letztere vor der eigentlichen Behandlung zur Entfernung des Wassers mit trockenen heißen Gasen unter 100° behandelt. Diastase, Kleber und die aromatischen Stoffe bleiben unverändert. (D. R. P. 276 886 und 277 280.)

Nach D. R. P. 296 701 sollen zur Herstellung guten Maismehles bzw. Maisgrießes die Maiskörner vor dem Vermahlen so hoch erhitzt werden, daß sie aufspringen.

Zum Entbittern von Maismehl oder Maisgrieß kocht man das in Leinwandbeutel gefüllte Material in 1,5proz. Salzwasser, wobei das bittere Maisöl austritt und wiederholt das Verfahren, worauf

man die gebildeten, aus den Beuteln herausgenommenen Klumpen erkalten läßt, die etwa 2 mm starke Haut entfernt und das Gut sodann zerdrückt, walzt, kollert und im heißen Luftstrom trocknet. Man gewinnt so neben völlig reinem Maismehl 14—16% von dem Gesamtgewicht des Maises an Öl. (D. R. P. 328 425.)

Zur Gewinnung von Stärke und Eiweiß aus Mais extrahiert man aus dem feingemahlten entkeimten Material mit warmem, starkem, etwas Alkalilauge enthaltendem Alkohol im Vakuumapparat die Eiweiß-, Fett- und Farbstoffe, treibt den Alkohol ab und fällt das Eiweiß mittels verdünnter Säuren. (D. R. P. 117 681.)

Zur Abscheidung des Maisins, das in der Menge von 8—12% in den verschiedenen Maisarten enthalten ist, laugt man die zerkleinerten Maiskörner oder deren Rückstände mit siedendem Amylalkohol aus und fällt den 15—16% Stickstoff enthaltenden Eiweißkörper durch Kohlenstofftetrachlorid oder Petroläther aus, mit denen man den Niederschlag schließlich auch auswäscht. (D. R. P. 144 217.)

Das so gewonnene Maisin widersteht dem saueren Magensaft, löst sich dagegen leicht im alkalischen Darmsaft, wird leicht assimiliert, ist neutral und unempfindlich gegen den Wassergehalt der eingehüllten Substanz, ferner auch gegen Luftfeuchtigkeit und gegen Sonnenlicht. (D. R. P. 184 774.)

Nach Techn. Rundsch. 1906, 703 entfettet man Maismehl zur Herstellung von Maisin zuerst mittels Benzols und kocht es sodann mit Alkohol aus, wobei ein Teil der Proteinstoffe des Maismehles in Lösung geht, während das Gluten ungelöst bleibt. Die in siedendem Alkohol lösliche, durch Benzol aus dieser Lösung fällbare Eiweißsubstanz dient außer zu anderen Zwecken auch noch in geformtem Zustand als Ersatz der Gelatine kapseln zur Aufnahme von nichtalkoholischen Arzneimitteln; in Gelatine kapseln kann man auch alkoholische Substanzen einschließen.

Man verwendet dieses dem Weizenkleber entsprechende Maisin ferner als Klebstoff in der Appretur- und Verdickungsmittelindustrie, zur Gewinnung von Celluloidersatz- und Kunstmassen, zur Mitverwendung bei der Kunstseidefabrikation (F. P. 388 097), bei der Fabrikation von Lacken, Firnissen, Celluloid usw. Insbesondere das besonders gereinigte Maisin S des Handels wird als Emulgierungsmittel für Öl, Harz, Fett oder Wachs mit Wasser verwandt. Siehe die betreffenden Kapitel.

Eine Beschreibung der Gewinnung des Maisins findet sich ferner in F. P. 320 027.

Zur Gewinnung von Maisstärke entzieht man dem zerkleinerten Mais zuerst mit 80—85 proz. Alkohol das Zein (Maisin), löst aus dem Rückstand nach Entfernung des Sprits das Glutencasein, z. B. mit verdünntem Alkali, Säure oder auch durch Milchsäuregärung und verarbeitet ihn auf Stärke. Das aus den Abwässern durch Ansäuern gewonnene Glutencasein dient zusammen mit cellulosehaltigem Material als Viehfutter. (D. R. P. 321 372.)

450. Roßkastanienstärke (-zucker).

Zur Verwertung der Roßkastanie als menschliches Nahrungsmittel und Stärkelieferant siehe Allg. Ztg. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation 1916, 43. Vgl. Umschau 1916, 687 und Serger, Chem.-Ztg. 1916, Nr. 81/82.

Die einfachste und beste Verwertung der Roßkastanien beschreibt M. Günthart in Nachrichten d. dtsh. landw. Ges. f. Österr. 1918, Nr. 363 (Frick, Wien).

Über die Verwendung der Roßkastanien in der Kriegszeit siehe Zeitschr. f. d. ges. Getreidewesen 1916/17, H. 7/8, S. 119.

Vgl.: Über Lupinen- und Kastanienflocken und ihre Herstellung. Fehrentell, Deutsche landw. Presse 1914, Nr. 91.

Aus der Schrift von Bochmann: Über die Benutzung der Roßkastanien und Eichen in staatsökonomischer, medizinischer, gewerblicher und hauswirtschaftlicher Hinsicht, Bautzen 1848, geht hervor, daß die Bestrebungen, die Roßkastanie zu verwerten, schon vor 75 Jahren erfolgreich waren. Es dienten die auf Reibeisen mit kaltem Flußwasser geriebenen Kastanien zum Walken; ferner wurde durch Brennen der geschälten und in kleine Stücke zerschnittenen Kastanie in einer Kaffeetrommel eine tiefschwarze Farbe erhalten zum Gebrauch in der Öl- und Wassermalerei; der Kastanienrindenextrakt wurde in der Färberei und Gerberei angewendet. Die Angaben über die Stärkegewinnung lauten: Das Mehl läßt sich schon durch bloßes Auswaschen mit Wasser entbittern, allein das Auswaschwasser wird leicht säuerlich, und beim Trocknen geht ein Teil des Mehls leicht in Dextrin über. Wird dem Wasser etwas Soda hinzugesetzt, so findet eine solche Säuerung nicht statt, und das Mehl bleibt unverändert. Die Operation der Stärkegewinnung ist so einfach, daß sie in jeder Haushaltung, auf dem Lande und in der Stadt, leicht ausgeführt werden kann. Die von ihrer Schale befreiten Kastanien werden auf Reibeisen gerieben; man verknetet dann den erhaltenen Brei auf einem Siebe mit den Händen, unter Zusatz von Wasser, dem man etwa $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{60}$ des Gewichts der geschälten Kastanien kohlen-saures Natron hinzugesetzt hat; aus dem milchtrüben Wasser setzt sich das schneeweiße Stärkemehl ab; es wird mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Vgl. Dingl. Journ. 166, 71.

Über die Fabrikation von Stärkemehl aus Roßkastanien im Großen siehe die Abhandlung von de Callias im Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 929, (mit Abbildung der Apparate). 1855 wurden nach dem Verfahren 5000 kg, 1860 jedoch schon 25 000 kg Roßkastanienstärke dargestellt.

Über ein Verfahren der Enthüllung von Getreide, Samen von *Croton tiglium*, der Sonnenblume, Bohnen aller Art, Linsen, Erbsen, Wicken, Buchecker, namentlich der Roßkastanie mittels konzentrierter Schwefelsäure siehe *Compt. rendus*. 1862, 627.

Zur Gewinnung von Stärke und Zuckersubstanzen aus Roßkastanien extrahiert man aus den zerkleinerten Früchten mit Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure zuerst die löslichen Kohlenhydrate, die dann mit etwas Säure in gärungsfähige Kohlenhydrate verwandelt werden, und entfernt aus den Rückständen die Stärke wie üblich. Die nach dem Absieben der Stärke verbleibenden Rückstände können zusammen mit der Kohlenhydratlösung vergoren werden. (D. R. P. 114 288.)

Ein analoges Verfahren brachte J. Stollár in *Pharm. Zentrh.* 1918, 291. Es besteht im Einteigen des lufttrockenen Kastanienmehles mit einer 1proz. wässerigen Natriumsulfatlösung und Anrühren der Masse mit reinem Wasser nach einstündigem Stehen. Das erste Waschwasser, das Faserstärke und gelöstes Dextrin und Dextrose erhält, kann in der Brennerei als Einmaischwasser dienen.

Zur Vergärung der in den Roßkastaniensamen enthaltenen Kohlenhydrate und zur Gewinnung des Alkohols in nahezu theoretischer Ausbeute (30 l aus 100 kg Samen) erhitzt man das Material zur Aufspaltung hochmolekularer Kohlenhydrate und zur Entfernung des gärungshemmend wirkenden Saponins unter hohem Druck mit Wasser oder besser noch mit verdünnter Säure und vollzieht die Gärung bei Luftabschluß. (*Laves, Zeitschr. f. angew. Chem.* 1905, 80.)

F. Wischo gibt folgendes Verfahren an: Die geschälten, in der Mitte zerschnittenen und vom Keimling befreiten frischen Roßkastanien werden in der Knochenmühle gemahlen, mit Wasser übergossen, unter öfterem Umrühren 12 Stunden stehengelassen, worauf man koliert, unter Wasserzusatzen auspreßt und die Masse bis zur Abscheidung der Stärke als Bodensatz einige Stunden sich selbst überläßt. Die abgezogene stark saponinhaltige Flüssigkeit kann direkt Waschwasser dienen, die Stärke wird bis zur völligen Entbitterung mit Wasser allein gewaschen, solange sich dieses noch trübt, worauf man die so in 6,5% Ausbeute gewonnene Stärke trocknet und direkt als Brotzusatzstoff verwendet. Die Abfälle dienen als Viehfutter. (*Österr. Apoth.-Ver.* 1919, 49.)

Man kann nach einem anderen Verfahren die Roßkastanien auch in der Weise aufarbeiten, daß man die zwischen der äußeren Samenschale und dem Kern befindliche, die Bitterstoffe enthaltende braune obere Schicht nach Weichung der Kastanien in schwach alkalischem Wasser mittels Bürsten entfernt und die so entbitterten und evtl. noch zu entfettenden Kerne bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur mit alkalischen Flüssigkeiten behandelt. Neben gut verwendbarem Stärkemehl erhält man so 6% eines geruchlosen, angenehm schmeckenden Öles. (D. R. P. 306 324.)

Sehr skeptisch urteilt C. Wehner über die Angaben von Serger (s. o. Lit.), insbesondere in Hinblick auf die äußerst wechselnde Ernte, die bei einem größeren kräftigen Baum höchstens 1 Ztr., in vielen Jahren jedoch kaum 1 Ztr. davon betragen soll. Wehner hebt auch hervor, daß die zahlreichen Versuche zur Darstellung der Kastanienstärke und Vorschläge zu ihrer Entbitterung, die schon im 18. und 19. Jahrhundert gemacht wurden (1876 erhielt Murray sogar ein englisches Patent), kein technisches Ergebnis gezeitigt haben. Auch L. Weill betrachtet die Roßkastanienverarbeitung nicht so optimistisch wie die meisten anderen Autoren, doch führt er als Haupthinderungsgrund durchgreifender Erfolge vor allem die Schwierigkeit an, die darin besteht, daß die ungleich großen, ungleich harten und verschiedenartig geformten Samen auf maschinellem Wege kaum zu schälen sind. Weill, der der Inhaber des D. R. P. 144 760 ist (Spritextraktion), führt auch ins Treffen, daß die Rentabilität aller Kastanienverwertungsverfahren viel zu sehr von Zufälligkeiten abhängig ist, als daß man einen technischen Betrieb auf ihr errichten könnte. Siehe auch den Abschnitt „Futtermittel“.

451. Andere Stärkearten.

Über das Stärkemehl der Kaiserkrone (*Fritillaria imperialis*) als teilweises Ersatzmittel der Kartoffelstärke siehe Basset, *Dingl. Journ.* 180, 231. Die Zwiebeln der Kaiserkrone liefern (bisweilen sind einzelne Zwiebeln 850—900 g schwer), ähnlich behandelt wie die Kartoffeln, ein weißes Stärkemehl, das mit einer außerordentlich schwachen Lösung von kohlen-saurem Natron (einige Tausendteile Natron) in Berührung gebracht, auch den eigentümlich fremdartigen Geruch und Geschmack gänzlich verliert. Die Rückstände sollten auf Alkohol verarbeitet werden.

Über die bis zum Kriege als Unkraut angesehene Reismelde und ihre evtl. Bedeutung als Nahrungsmittel oder jedenfalls als Futterstoff, da der Samen, der beim Kochen reisartig aufquillt, 46% Stärke, 6% Zucker und 4,81% Fett enthält, siehe R. Kobert, *Chem.-Ztg.* 1917, 61. Die jungen Blättchen der Pflanze geben überdies ein spinatartiges Gemüse.

Über die Zusammensetzung der Reismeldesamen und ihre Eignung zur menschlichen Ernährung berichten A. Kiekton und A. Krüger in *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1917, 236. Die Samen kommen wegen ihres hohen Gehaltes an Rohfaser, der 25% überschreitet, nur als Notbehelf in Frage und können auch dann nur verwendet werden, wenn man sie mit kochendem Wasser übergießt, dann 20 Minuten bei Siedehitze ziehen läßt und so die Bitterstoffe extrahiert, die man mit dem Brühwasser weggießt. Die Samen werden dann 45 Minuten gekocht, wobei sie wie Sago oder Reis aufquellen.

Zur Gewinnung der im Kochwasser von Strohkochereien enthaltenen Stärke filtriert man die Brühe, dampft sie ein, bis der größte Teil des Kalkes ausgeschieden ist, und erhitzt dann

weiter zur Entfernung des ausgefallenen Kalkes mit etwas Blut oder Albumin. Ein gärungsfähigeres und völlig kalkfreies Produkt gewinnt man unter gleichzeitiger Entfärbung durch Zusatz von löslichem, phosphorsaurem Kalk. (D. R. P. 48 208.)

Während des Krieges wurde auch die Stärke der vor dem Austreiben der Wedel zu stechenden Adlerfarnwurzeln als Nahrungsmittel gewonnen. Im Frühjahr enthalten die Wurzeln etwa 20% reines Stärkemehl und kommen demnach im Stärkegehalt der Kartoffel nahe. (Zeitschr. f. Spiritusind. 1917, 189.)

Über Herstellung von Stärke aus Sorghumarten siehe D. R. P. 94 954.

Über die Cassawawurzeln, deren Stärkemehl als Tapiokamehl in den Handel kommt, und als Nahrungsmittel und in der Appreturindustrie Verwendung findet, während die Rückstände als Stärkefuttermehl vom gleichen Nährwert wie Kartoffelabfälle ein sehr beachtenswertes Kraftfuttermittel darstellen, ferner über alle botanischen und technischen Fragen und die bestehende Literatur siehe die Monographie von M. Kling in Landwirtsch. Versuchsstat. 82, 211.

Zur Vorbereitung von Maniokwurzeln für die Fabrikation von Stärke, Hefe, Alkohol, Dextrin oder Glucose sowie zur Verwendung von Nahrungsmitteln, behandelt man das grobzerkleinerte Material nacheinander mit Ätznatron, Magnesiumoxyd und -carbonat und Schwefelsäure, entfernt so die riechenden Stoffe, Fett und Eiweiß, mahlt und erhält bei sachgemäßer Aufbewahrung ein jahrelang haltbares Mehl, das auf die genannten Produkte verarbeitet werden kann. (Ö. P. 55 166.)

Das Bananemehl wird aus den noch nicht ganz ausgereiften Früchten durch Trocknen und Pulvern hergestellt. Während die entschälte, reife Banane nur 1–2% Stärke, aber ca 70% Zucker enthält, weist die grüne Frucht 80% Stärke auf und nur 3–4% Zucker. Das in England aus Bananemehl verfertigte Brot kommt unter dem Namen *Banana*, *Bananin* usw. in den Handel.

Von anderen tropischen Stärkearten ist noch hervorhebenswert die Sagostärke, ein Produkt der ostindischen Sagopalme, das häufig durch dem Nährwerte nach völlig gleichwertige Kartoffelfabrikate ersetzt wird. Man drückt zu diesem Zweck ein Gemisch von Kartoffelmehl und Kleister oder Dextrin durch Siebe und trocknet die zerfallenden Stäbchen in rotierenden Trommeln zu den bekannten kugeligen, glasartigen Körnern ein.

452. Weizenkleber und -stärke. Kleber-, Kleberstärkeabscheidung.

Das Weizenkorn enthält nicht wie die Kartoffel nur Stärke, Wasser, Zellstoff und Korksubstanz, sondern außer diesen Bestandteilen auch noch den Kleber, eine Eiweißsubstanz von hohem Nährwert, die in der Nahrungsmittelindustrie, insbesondere zur Herstellung des Kleberbrottes dient [467] und außerdem ein sehr billiges, trockenes Klebmittel darstellt, das mit Wasser angerührt zu den verschiedensten Zwecken Verwendung findet (Bd. II [507].) Die Weizenstärkefabrikation ist im Prinzip ein Trennungsverfahren von Stärke und Kleber. Früher vollzog man diese Trennung durch einen Gärungsprozeß, dem man den gequellten und dann zerquetschten Weizen unterwarf, wobei der Kleber zerstört wurde. In rationeller Weise wäscht man heute in Großbetriebe die Stärke aus den gequellten und bloß geschroteten Weizenkörnern aus und gewinnt so zu gleicher Zeit ein reines Kleberpräparat.

Der Getreidemehlkleber besteht nach E. Fleurent aus drei gut charakterisierten Bestandteilen: Dem Caseinkleber (Glutenin), einer festen, trocken leicht zerreiblichen, in Alkohol unlöslichen Substanz, dem Conglutin, das gelatinös in alkalihaltigem Alkohol von 70° löslich und aus einer alkoholischen Lösung von 58–60° vor der Sättigung mit Alkali ausfällbar ist, und schließlich dem Fibrinkleber (Gliadin), der sich in Wasser ebenso wie in 40–90proz. Alkohol und in Alkalien leicht löst und aus der alkalischen Lösung mit verdünnten Säuren leicht wieder ausfällbar ist. Ein Brot besonders guter Beschaffenheit soll nun Casein- und Fibrinkleber im Verhältnis 25 : 75 enthalten, da eine Vermehrung des letzteren das Zusammenfallen des aufgegangenen Brotes im Backofen begünstigt, die Vermehrung des Caseinklebers hingegen die Elastizität des Klebers aufhebt, so daß das Brot überhaupt nicht aufgeht. Mehle mit jenem Klebersortengehalt verarbeiten sich auch leicht zu Teig, der bei einem Verhältnis von 18 Casein- und 82 Fibrinkleber zu flüssig ist und bei einem Verhältnis derselben Bestandteile von 66 : 34 eine anormal hohe Wassermenge verbraucht, wodurch die Teigbereitung erschwert und verlängert wird. (2. Pariser Kongr. f angew. Chem. 1897.)

Über die Gewinnung von Kleber in unveränderter Form aus Getreidemehl durch mechanisches, starkes Rühren eines dünnen Mehlschlammes, wobei sich der Kleber ballenförmig abscheidet, während die Stärke als Schlamm zurückbleibt, siehe D. R. P. 147 050.

Über die Gewinnung des Klebers bei der Weizenstärkefabrikation siehe auch die Angaben von F. Rehwald in Zeitschr. f. Landw. Gew. 1884, 90.

Zur Verarbeitung von Weizenkleber erhitzt man ihn im Druckgefäß in dünnen Schichten im direkten Dampf, bläst diesen nach ungefähr einstündiger Einwirkung unter 1 Atm. Druck ab, wäscht die aufgetriebene, schwammig-poröse Masse nach der Zerkleinerung zur Entfernung noch vorhandener Stärke erschöpfend mit Wasser und erhält so ein 90% Eiweiß enthaltendes Präparat, das für Nährzwecke besser geeignet ist als Aleuronat mit einem Gehalt von 80–82% Eiweiß neben 5–10% Stärke. (D. R. P. 119 144.)

Um Kleber zu trocknen pulverisiert man die Klebermasse im gefrorenen Zustande oder preßt während des Gefrierens dünne Platten aus dem Kleber und trocknet das Pulver bzw. die Häute dann im Vakuum. (D. R. P. 123 207.)

Um trockenen Kleber, z. B. den Weizenkleber des Handels (Wiener Leim), geruch- und geschmacklos, fäulnisbeständig und wasserdicht zu machen, legt man die geformten Stücke nach D. R. P. 121 437 je nach der Stärke der Platten $\frac{1}{4}$ –2 Stunden in eine 1–5proz. Formaldehydlösung oder behandelt sie mit Formaldehydgas. Vgl. D. R. P. 123 207.

Nach einem von C. Goldbeck in Chem.-Ztg. 40, 829 zitierten Verfahren wäscht man zur Erzielung besonders hoher Ausbeuten (58–60%) an weißer Weizenstärke den glatten Mehl-Wasser-teig in der Extraktionsmaschine aus, passiert mit der Stärkemilch verschiedene Siebe, dickt sie dann ein und trennt in die Zentrifuge die Feinstärke von der Kleberstärke. Diese wird zur Gewinnung eines Sekundärstärkeproduktes (4–5%) auf dem Gärungswege oder chemisch von den Eiweißstoffen abgelockert, worauf man abermals zentrifugiert. Aus der Schleuder fließt dann die fast feinstärkefreie Kleberstärke ab. Neben 12% Kleber resultieren bei diesem Verfahren noch 1–2% Kleie.

453. Weizenstärkegewinnung und -reinigung.

Die Herstellung der Weizenstärke beschreibt J. Brösler in Dingl. Journ. 295, 21, vor allem aber M. Adlung in D. Ind.-Ztg. 1876. Man versetzt z. B. die Weizenstärkemilch mit 0,1–0,2proz. Schwefelsäure, bewirkt so das rasche Absetzen der festen Stoffe und verhindert die ammoniakalische Gärung der Masse. Man zieht dann das saure Wasser, das die löslichen Bestandteile des Getreidekornes enthält, ab, rührt den Rückstand mit ebenfalls 1,1–1,2proz. Schwefelsäure an und läßt die Flüssigkeit zur Ablagerung der Stärke über Rinnen laufen. Sie enthält keinen Kleber und keine Verunreinigungen, wohl aber etwas Schwefelsäure, deren Anwesenheit nicht stört, wenn die Stärke zur Erzeugung von Traubenzucker dienen soll, sonst wird sie neutralisiert. (Ö. P. Kl. 89 vom 27. Oktober 1885.)

Die Gewinnung und Reinigung der Weizenstärke beruht auf der Eigenschaft ihres hohen spez. Gewichtes von 1,5 und mehr, vermöge dessen sie sich bei den üblichen Stärkeschlammverfahren als sog. Satzmehl aus der Stärkemilch zuerst absetzt, während Eiweiß, Cellulose und Verunreinigungen sich auf ihr ablagern und dadurch mechanisch getrennt werden können. In der Zentrifuge erfolgt die Abscheidung der Weizenkornbestandteile in derselben Reihenfolge. Dieses Verfahren der Gewinnung der Rohstärke zusammen mit dem Kleber wurde dann später ausgebaut und dadurch vervollkommen, daß man das Weizenmehl nicht mit Wasser, sondern mit 0,2proz. Kalkwasser verrührte, wodurch die Ausscheidung der Stärke wesentlich besser erfolgt. (D. R. P. 102 465.)

Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens und die günstig ausgefallenen Prüfungsergebnisse von G. Baumert finden sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 805.

Zur schärferen Trennung von Weizenstärke und Kleberteig ohne Zerstörung der Eiweiß-Lecithinverbindungen und der Fermente des Weizenmehls teigt man das zu trennende Stärke-Klebergemisch vor dem Schleudern mit Wasser unter Zusatz von Natriumbicarbonat an, das schon in 1proz. Lösung die Trennung befördert, ohne so aggressiv zu wirken wie Kalkmilch. (D. R. P. 201 969.)

Zur Gewinnung von Stärke und Kleberteig verrührt man nach G. Baumert, Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 805 während 45 Minuten 50 kg Mehl mit etwas über 50 kg 0,2proz. Kalkwasser und zentrifugiert den schwach alkalisch reagierenden, weichen Teig; im Innern der Zentrifuge bleibt der in der Bäckerei und bei der Nudelfabrikation sofort zu verbrauchende Kleberteig, während die an den Wänden befindliche Rohstärke geflutet (sedimentiert) und zur Beseitigung der letzten Eiweißreste leicht vergoren wird. Man erhält aus 50 kg Mehl 62,5 kg Kleberteig und 37,5 kg Rohstärke, aus der 25–27 kg trockene Reinstärke resultieren.

Nach D. R. P. 187 590 werden Stärke und Kleber sowie auch Weizenmehlextrakt aus Weizenmehl hergestellt durch Schleudern des mit Wasser und etwas Kochsalz (bis zu 1%) angerührten Mehles. Das Kochsalz bewirkt nur eine Lockerung des Kleberzellengewebes und nicht dessen vollständige Lösung, so daß die getrennte Gewinnung von Kleber, Stärke und eines die wasserlöslichen Extraktivstoffe des Weizenmehls enthaltenden Weizenmehlextraktes erreicht wird, ohne daß die Bindung des Lecithins an das Eiweiß und der Fermente des Weizenmehles gestört wird. Bei Zusatz größerer Mengen Kochsalz findet dagegen eine völlige Trennung des Klebers von der Stärke, und zwar auch der Kleberstärke, statt, die dann von der Weizenstärke noch besonders getrennt werden muß. Überdies verhindert dieser größere Kochsalzzusatz die gesonderte Gewinnung der Nährsalze, wasserlöslichen Kohlenhydrate und des löslichen Albumins.

Statt des Kochsalzes ist es nach D. R. P. 200 774 vorteilhafter, diastasehaltige Stoffe (Grünmalz oder Malzmehlauszüge) zu verwenden, um die Zerstörung des Eiweißes zu verhüten und dennoch eine genügende Lockerung des Zellengewebes und eine schnellere Trennung der Stärkekörner zu erzielen. Man arbeitet mit 100 Tl. Weizenmehl, das 1–3 Tl. Malz enthält und läßt die Enzyme bei gewöhnlicher Temperatur einwirken.

Mehl, Mahlprodukte, Backwaren.

454. Getreidemehl und Müllereierzeugnisse.

Kick, F., Die Mehlfabrikation. Leipzig 1895. — Maurizio, A., Getreide, Mehl und Brot. Berlin 1903. — Bersch, W., Die Brotbereitung. Wien und Leipzig. — Neumann, M. P., Brotgetreide und Brot. Berlin 1914. — Maurizio, A., Die Nahrungsmittel aus Getreide. Berlin 1917. — Mohs, K., Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Müllerei und Bäckerei. Dresden und Leipzig 1922.

Über die Weizenmehlindustrie der Vereinigten Staaten siehe Zeitschr. f. angew. Chemie 1915, III, 337.

Unter die Müllereierzeugnisse fallen Mehl, Brot und Backwaren, Teigwaren. „Mehl im engeren Sinn ist das bei der Vermahlung gereinigten Getreides gewonnene pulverförmige Produkt“. (Deutsches Nahrungsmittelbuch 1920, dem auch die übrigen Festsetzungen über der Beurteilung der Nahrungsmittel entnommen sind.) Im deutschen Inland sind die wichtigsten zur Erzeugung von Mehl verwendeten Getreidearten Roggen und Weizen. Im weiteren Sinne werden auch die von den Gewebeelementen befreiten zerkleinerten Leguminosensamen als Mehl für Speisezwecke bezeichnet. Unseren heimischen Getreidearten an Nahrungsmittelwert ebenbürtig und an sonstiger Verwertbarkeit z. T. sogar überlegen sind Mais und Bohnen, deren Anbau daher in klimatisch geeigneten Lagen ein Hauptaugenmerk zugewendet werden mußte.

Meist werden aus einer Getreidesorte verschiedene nach Ansehen, Zusammensetzung und Gebrauchswert unterschiedene Mehlprodukte hergestellt. Das ursprüngliche Weizenkorn führt 13,37% Wasser, 10,09% Protein, 2,93% Amide, 1,98% Fett, 80,41% Stärkemehl, 1,90% Rohfaser und 2,09% Asche; quantitativ überwiegen im Weizen also Wasser, Stärke und Protein. Normalerweise sind im Weizen und seinen Mahlprodukten kleine Mengen (0,02–0,04%) von Lecithinphosphorsäure vorhanden. Je nach Feinheit der einzelnen Mahlprodukte schwanken diese Zahlen für Mehle Nr. 0–9 zwischen 12,56–10,64% Wasser, 8,38–15,02% Protein, 3,06–2,55% Amide, 0,83–4,02 Fett, 87,26–74,20% Stärke, Spur – 1,1% Rohfaser, 0,47–2,66% Asche. Mit zunehmender Feinheit der Vermahlung nimmt der Stärkereichtum zu, während die Mengen Stickstoffsubstanz, Fett und Mineralstoffe abnehmen.

Ähnliche Verhältnisse zeigen sich beim Roggenmehl, dessen Hauptbestandteile ebenfalls Wasser, Stärkemehl und Kleber sind, letzterer ist jedoch von anderer stofflicher Beschaffenheit als Weizenkleber. Das ursprüngliche Roggenkorn enthält 11,74% Wasser, 9,38% Protein, 2,50% Amide, 1,94% Fett, 82,42% Stärkemehl, 1,66% Rohfaser, 2,10% Asche. Die verschiedenen Roggenmehle führen mit fallendem Feinheitsgrad der Vermahlung 13,38–10,90% Wasser, 3,81 bis 13,25% Protein, 1,67–4,19% Amide, 0,45–3,72% Fett, 93,46–69,06% Stärkemehl, 0,09 bis 4,80% Rohfaser, 0,52–4,98% Asche. Zur Verbesserung ihres Aussehens können die Mehle mit ozonisierte Luft, schwefliger Säure usw. gebleicht werden.

Graupen sind geschälte, geschliffene und polierte Gersten- oder Weizenkörner; Gerstengraupen heißen auch Rollgerste.

Grießsorten entstehen beim Vermahlen als Bruchstücke von Getreidekörnern, die von Schalen und Mehl befreit, als Grütze bekannt sind (Buchweizen-, Hafer-, Gerstengrütze). Hartgrieß wird aus Hartweizen erzeugt; Grünkern ist das gedörrte, unreife, von der Spreu befreite Korn des Weizens oder Dinkels.

Das Verfahren der primären Aufbereitung der Gerste in Mälzereien zur Verbesserung der aus der Gerste bereiteten Graupen ist eingehender in Der Müller 41, 147 beschrieben. Der Hauptvorteil des Verfahrens liegt in der Beseitigung des der Gerste anhaftenden dumpfigen Geschmacks und ferner in der Qualitätsverbesserung der als Suppenmehle verwendbaren, beim Schälen der gemälzten Gerste abfallenden Nachmehle.

Zur Verarbeitung von Gerste auf Graupen unter gleichzeitiger Gewinnung von zur menschlichen Ernährung verwendbarer aufgeschlossener Kleie weicht man Gerste in Wasser auf, trocknet sie bis zum ursprünglichen Wassergehalt ein, darft das Material, entfernt durch Abschälen die Spelzen und schält das Gut bis zur Graupenfertigstellung, wobei die nunmehr abfallende, den Keimling und die Aleuronschicht enthaltende Kleie für sich gewonnen und zu einem haltbaren, leichtverdaulichen Mehl verarbeitet wird. (D. R. P 313 022.)

Nicht nur die Verarbeitung der Gerste zu Mehl oder Graupen gewährleistet ihre richtige Verwertung, sondern auch durch das Verbrauen erhält man nach W. Völtz 60% ihrer ausnutzbaren Nährstoffe im Bier, und außerdem 25% als Nebenprodukte, so daß an nutzbaren Nährstoffen bei der Bierbrauerei nur 15% verloren gehen. Diesem Verlust steht jener gegenüber, der bei der Herstellung des Mehles oder der Graupen aus Gerste entsteht, so daß in Wirklichkeit die Ausnutzung der Gerste in beiden Fällen voll stattfindet. (Wochenschr. f. Brauerei 32, 257.)

Es besteht die nach W. Plücker und R. Flebbe unzulässige Gepflogenheit, die Graupen, angeblich zum Schutze gegen Käferfraß, mit Schwefeldioxyd zu behandeln und sie mit Talkum zu polieren. Wenn die Mahlprodukte auch nur 0,125% SO₂-Gehalt zeigen dürfen und ebenfalls nur geringe Mengen der in die Poren eingepreßten Mineralsubstanz enthalten, sind jene Methoden

doch zu verwerfen, da sie geeignet sind, minderwertiger Ware (auch Reis, Hirse, Erbsen werden ähnlich behandelt) das Aussehen guter Mahlerzeugnisse zu geben. (Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 7, 57.) Vgl. J. F. Liverseege und H. Hawley, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chemie 29, 38 und 28, 788; ferner die Arbeit von H. Matthes und F. Müller in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 11, 76.

455. Mehl bleichen.

Zum Sterilisieren und Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten behandelt man sie nach D. R. P. 112 587 mit kaltem oder warmem ozonhaltigen Wasser. Mehl wird zu demselben Zweck in staubförmiger Verteilung oder in dünnen Schichten der Wirkung ozonisierter Luft ausgesetzt.

Zur Herstellung von Ozonwasser leitet man ozonisierten Sauerstoff durch Wasser, dem man zur Erhöhung der Haltbarkeit der Ozonlösung Kochsalz oder Magnesiumchlorid zusetzt. In dunklen Flaschen kühl aufbewahrt, soll sich dieses Wasser etwa ein Jahr lang halten, ohne den Geruch oder Geschmack des Ozons zu verlieren. (Die Desinfektionswirkung der Flüssigkeit ist allerdings ihrer geringen Konzentration wegen nur mäßig.) (D. R. P. 52 452.)

Über das Bleichen von Mehl mit ozonisierter Luft siehe ferner z. B. D. R. P. 183 834.

Nach K. Brahm bewirkt das Bleichen des Mehles mit Ozon eine starke Herabminderung seiner Backfähigkeit, und überdies nehmen Mehl und Gebäck einen unangenehmen, nicht mehr entfernbarer Geruch an. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 669.)

Unter den Mehlbleichmitteln Ozon, Chlor und Stickoxyd, die in erster Linie auf das Fett des Mehles einwirken, ist das Stickoxyd zu bevorzugen, da es das Ranzigwerden des Mehles verhindert, seine Haltbarkeit erhöht, die diastatische Wirksamkeit des Mehles nicht herabsetzt und zu einem Produkte führt, das hellere Brote liefert, die allerdings im Geschmack den Broten aus nicht gebleichtem Mehl nachstehen. Die genannten Bleichgase üben jedoch ebensowenig wie flüssige Bleichmittel bleichende Wirkung auch auf Kleie aus, so daß man diese am besten, um sie rationell aufzuarbeiten, durch Auswaschen von 90% ihres Stärkegehaltes befreit und in Verbindung mit Melasse als Viehfutter verwertet; die Stärke dient dann zur Herstellung von Appreturmitteln. (H. Rousset, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 2429.)

Zur Verbesserung der Qualität des Mehles setzt man ihm pro 5000–10 000 Tl. 1 Tl. Kaliumpersulfat zu. (E. Hinks, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 10.)

Zum Bleichen und Haltbarmachen verschiedener Mehlsorten und Müllereiprodukte und zur Erhöhung ihrer Backfähigkeit mischt man sie mit aktiven Sauerstoff enthaltenden organischen Verbindungen von Art des Benzoylsuperoxydes und spaltet den wirksamen Sauerstoff durch Einwirkung chemisch wirksamer Strahlen ab. (D. R. P. 325 081.)

Zum Bleichen von Mehl wird außer den bisher bekannten Bleichmitteln (schweflige Säure, Chlor, Brom, Stickstoffperoxyd, Ozon usw.) vorteilhaft nach D. R. P. 209 550 ein mit Nitrosylchlorid geschwängelter Luftstrom verwendet, den man wenige Sekunden lang zur Einwirkung auf das regenförmig verteilte Mehl bringt. Man erzielt so nicht nur Bleichwirkung, sondern auch künstliches Altern des Mehles. Das Bleichmittel wird erhalten, wenn man Chlor und Stickoxyde bei 40–50° über tierische Kohle leitet.

Nach D. R. P. 232 204 u. 267 972 Zusatz zu 209 550 bleicht man Mehl zweckmäßiger als mit flüssigem Nitrosylchlorid mit einem flüssigen Gemenge von 1–5 Tl. Nitrosylchlorid und 99–95 Tl. Chlor. Das verdampfende Chlorgas wirkt auf das Gluten und das Öl erst ein, nachdem das stickstoffhaltige Gas den Farbstoff des Mehles entfärbt hat.

Zur Herstellung des zum Bleichen von Mehl geeigneten Nitrosylchlorids und dessen Lösungen oder Mischungen mit Chlor bringt man Stickoxyd auf gasförmiges, aus flüssigem Material entwickeltes Chlor unter höherem als atmosphärischem Druck zur Einwirkung, wobei sich in dem Maße, als Nitrosylchlorid entsteht, unter dem Einflusse der Druckverminderung neues flüssiges Chlor verflüchtigt, das mit neuem Stickoxyd reagiert, bis alles Chlor verbraucht ist, so daß quantitative Ausbeuten erzielt werden. (D. R. P. 288 956.)

Zur Verbesserung des Getreidemehles, Aufhellung seiner Farbe und besserer Trennbarkeit der Hülsen vom Kern bestäubt man das Mahlgut in einem beliebigen Stadium des Mahlprozesses oder das fertige Mehl mit so geringen Wassermengen, daß das Mehl nicht in Teig übergeführt wird. (D. R. P. 244 641.)

456. Getreide und Mehl konservieren, verbessern, denaturieren.

Über die Konservierung von Getreide in Silos mittels von unten eingeleiteter Kohlensäure siehe *Mechanic Magazine* 1867, 133.

Zum Konservieren bzw. Sterilisieren von Getreide-, Zerealien- und Leguminosenmehl oder von Malz befreit man die Mehle nach D. R. P. 124 794 im Vakuum bei niedriger Temperatur zunächst vom Wasser und erhitzt sie dann auf Temperaturen von 80–120°.

Nach dem Viel-Verfahren werden Nahrungsmittel, besonders Mehlarthen, zu ihrer Konservierung einer längerdauernden Trocknung bei 50–120° ausgesetzt, wodurch z. B. Hafermehl den Rückgang seines Feuchtigkeitsgehaltes von rund 8% auf 0,1% erfährt, ohne dabei chemisch wesentlich verändert zu werden, außer daß die Stärke zum Teil in lösliche Form übergeht. (F. Togggenburg, Schweiz. Wochenschr. 1909, 477.)

Die Beschreibung einer Anlage, in der Weizenmehl zur Verbesserung seiner Backfähigkeit mit Wärme behandelt wird, um die Glutenproteine teilweise zu koagulieren, findet sich in **A. P. 1 422 102.**

Diese entfeuchteten Nahrungsmittel, besonders Trockenmehl, können in diesem Zustande ohne Klumpenbildung in kochendem Wasser verquirlt werden. Über die sonst ungünstigen Erfahrungen, die man mit diesem Mehl bei der Brotbereitung machte, berichtet **H. Strunk** in **Milit. Sanitätswes. 1911, 19.**

Nach **D. R. P. 6886** wird Mehl dadurch konserviert, daß man es nach einiger Lagerung an feuchter Luft unter einem Druck von etwa 100 Atmosphären in Formen preßt. Es soll möglich sein, die Tafeln durch einfachen Wasserzusatz später in einen homogenen Brei umzuwandeln.

Zur Herstellung eines gegen atmosphärische Einflüsse beständigen Mehles wird es nach **D. R. P. 124 521** mit Wasser zu einem Teig angerührt, den man trocknet und mahlt.

Zur Auffrischung beschädigter Hülsenfrüchte und Getreidearten setzt man die Produkte nach **D. R. P. 265 484** zunächst der Einwirkung von überhitztem Dampf und dann jener gasförmigen Ameisensäure aus. Durch Nachbehandlung mit Ammoniakdämpfen wird die Ameisensäure neutralisiert, worauf man die Vegetabilien trocknet.

Über die Wiederherstellung von verdorbenem Getreide durch Schwefeln siehe **D. R. P. 269 485.**

Nach **D. R. P. 270 909** vermischt man 10 Tonnen muffigen Weizens, um ihn wieder brauchbar zu machen mit einem Gemenge von 350 kg frisch geglühtem Calciumoxydpulver und 50 kg Natriumbicarbonat, läßt 5 Tage liegen und entfernt das Pulver dann mit der Windfege.

Zur Verbesserung dumpfigen Getreides wäscht man es nach **M. Heinrich** mit Wasser, dem evtl. etwas Wasserstoffsuperoxyd zugemischt wird, und erzielt so auf billige Weise befriedigendere Resultate als mit Anwendung der verschiedenen Präparate, z. B. von Art des Getreideheils, das ebenfalls aus einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung besteht und überdies stark riechende Essenzen enthält, die den Geruch des Getreides verdecken und so den Käufer irreführen sollen. (**Landwirtsch. Versuchsstat. 88, 399.**)

Zur Sterilisation nicht mehr frischen Getreides oder im Geschmack zu verbessernder Fische behandelt man das Material nach Feststellung der nötigen Mengenverhältnisse durch Vorversuche mit elektrolysiertem Kochsalzlösung, die pro 100 kg des Materials 25 g aktives Chlor enthält. (**D. R. P. 312 614.**)

Zur Verbesserung und Bleichung des Mehles setzt man ihm Alkali- oder Erdalkaliperphosphat oder -pyrophosphat oder die entsprechenden trockenen Säuren zu, die man z. B. durch Elektrolyse der gekühlten Lösungen eines Pyro- oder Metaphosphates im Wasserstoffsuperoxyd erzeugen kann. (**E. P. 158 917/1919.**)

Zur Beseitigung des muffigen Geruchs von Mehl oder Getreide behandelt man das Material in mit Holzkohle oder Kalk ausgekleideten Gefäßen mit Ultralicht und setzt es evtl. nachfolgend abermals dem erhitzten Gemisch von Holzkohle und Kalk aus. (**D. R. P. 313 159.**)

Auch aus ausgewachsenem Roggen läßt sich ein gutes Brot bereiten, wenn man dem Mehl beim Einteigen 1% Salz zufügt, das das Flüssigwerden des Klebers verhindert. (**Dingl. Journ. 151, 78 u. 309.**)

Um Mahlprodukte zu denaturieren und gleichzeitig zu kennzeichnen, führt man in den gefüllten Sack oder in die lose geschüttete Ware durch ein mit Austrittsöffnungen für den Farbstoff versehenes, innen mit einer Fördervorrichtung ausgestattetes Rohr trockenen, pulverförmigen Farbstoff ein. (**D. R. P. 249 888.**)

457. Backfähigkeit und Ergiebigkeit der Getreidemehle.

Die Backfähigkeit der Mehle wird in erster Linie durch ihren Gliadinegehalt [452] bedingt, und dementsprechend ist auch Weizenmehl am besten, Roggen weniger und Gerste am wenigsten backbar. Das für die Backfähigkeit des Weizenmehls günstige Verhältnis der beiden Kleberhauptbestandteile Gliadin und Glutenin ist 75 : 25. Letzteres wirkt bei der Brotgärung im wesentlichen nur mechanisch und befördert infolge seiner Zähigkeit die Wasserbindung des Teiges. Schon eine Abweichung von 2% bedingt eine wesentliche Abnahme der Backfähigkeit (**Fleurent**), ebenso wird die Koagulation des Klebers, die selbst die Backfähigkeit beeinflusst, durch Zumischung fremder Mehle zum Weizenmehl herabgesetzt, wie auch die Keimung des Weizenkorns und unzweckmäßiges Vermahlen bei zu hohen Temperaturen das Gliadin verändert und so auch die Weizenbrotbereitung dadurch stört, daß eine gewisse vorhandene gaserzeugende und gaszurückhaltende Kraft (**Zentr.-Bl. 1920, IV, 651**) vermindert wird. Nach **Marchadier** und **Goujon** ist die immer geringer werdende Backfähigkeit des Weizenmehles auf die Veränderung des Weizenkornes (größerer Säuregehalt) infolge der künstlichen Düngung zurückzuführen, da z. B. in Amerika bei wenig intensiver Kultur Weizen mit viel besserer Backfähigkeit geerntet wird als in Europa. (**Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 406.**)

Ersetzt man das Klebereiweiß durch Eialbumin und Gelatine, so erhält man flüssige, nicht knetbare in ersterem Falle gut, mit Gelatine und auch mit Pektin schlecht aufgehende Teige. Casein gibt zusammengefallene Brote. Von weiteren Zusätzen vergrößert Lecithin das Teigvolumen; lösliche Kohlenhydrate, wie Dextrin oder Leinsamenschleim, verringern die Backfähigkeit, für deren Größe auch der Stärkegehalt des Mehles maßgebend ist. Je kleiereicher das Mehl ist, desto

reicher ist es an Protein und an proteolytischen Enzymen, die während der Gärung verflüssigend auf den Kleber wirken, die Gärdauer abkürzen, die Backfähigkeit begünstigen und das Brotvolumen erhöhen. Schließlich ist das Wasserbindungsvermögen der Mehle durch ihren Gehalt an in Wasser unlöslichen, quellbaren Stoffen (Protein, Kohlenhydrate, Faserbestandteile und Mineralfette) bedingt. (Th. v. Fellenberg, *Lebensmittelunters. u. Hyg.* 1919, 229.)

Zur Verbesserung des aus Mehl oder Grieß hergestellten Backwerkes führt man den Mahlerzeugnissen bei niedriger Temperatur, etwa bei 0°, in besonderer Vorrichtung, eine fein verteilte, nebel- oder dampfförmige Flüssigkeit zu und sorgt dafür, daß dieser Nebel, Dampf oder Schnee von dem mit ihnen in Berührung gebrachten zu behandelnden rotierenden Körper abgeschleudert wird. (D. R. P. 247 448.)

Zur Verbesserung der Backfähigkeit von Mehlen, die unter hohem Ausbeuteverhältnis aus Getreide gewonnen sind, sondert man die gröberen Teile von dunkler Farbe aus und setzt sie nach Behandlung bei 100–120° dem übrigen Mehl oder dem Teig wieder zu. Es werden so die die Backfähigkeit ungünstig beeinflussenden Enzyme der dunklen Mehlteile abgetötet und zu gleicher Zeit wird der Feuchtigkeitsgehalt des Mehles herabgesetzt. (D. R. P. 297 895.)

Zur Erhöhung der Ergiebigkeit bzw. Backfähigkeit von Mehl oder Mahlerzeugnissen kühlt man diese zwecks Erhöhung der Wasseraufnahmefähigkeit möglichst schnell unter 0°, bzw. wenn Kältequellen nicht zur Verfügung stehen, nach vorheriger Erwärmung auf höchstens 75° einmal oder wiederholt schnell um etwa 40° ab. (D. R. P. 312 528.) Nach dem Zusatzpatent wiederholt man dieses Verfahren der schnellen und starken Abkühlung und sofortigen Wiedererwärmung, um die Ergiebigkeit des Mehles weiter zu steigern. (D. R. P. 330 694.)

Zum Sterilisieren von Grieß und Mehl und zur Erhöhung der Backfähigkeit trocknet man das Gut unter ständiger Bewegung bei Luftabschluß im Vakuum, erhitzt auf 80°C und unterwirft es einer plötzlichen, starken Abkühlung. (D. R. P. 335 406.)

Über das Humphrlessche Verfahren der Vorquellung des Getreidemehles mit geringen Wassermengen, wodurch zugleich die Mahltemperatur herabgesetzt und die Backfähigkeit des Mehles verbessert wird, siehe die kolloidchemische Studie von K. Mohs in *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 12, 89.

458. Literatur und Allgemeines über Brot.

Hanausok, T. F., *Die Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreich.* Kassel 1884. — Vogel, A. E., *Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel.* Wien 1899. — Maurizio, A., *Die Nahrungsmittel aus Getreide, ihre botanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften, hygienisches Verhalten, Prüfen und Beurteilen.* Berlin 1919. — Wolf, G., *Bäckerei.* Hannover 1907. — Hartmann, W., *Theorie und Praxis der Bäckerei.* Berlin 1901. — Bersch, W., *Die Brotbereitung.* Wien u. Leipzig 1895. — Stoklasa, J., *Das Brot der Zukunft.* Jena 1917.

Das reichhaltige Material der deutschen Reichspatente aus dem Gebiete der Bäckerei, und zwar über Backöfen, Teigbereitungsmaschinen und Verfahren zur Teigbereitung, zum Backen und zur Herstellung von Backpulvern ist von I. P. Panaotovic zusammengestellt und im Selbstverlag des Herausgebers Berlin 1903 erschienen.

Über die Theorie der Brotbereitung schreibt A. Fornet in *Umschau* 21, 63.

Über die Geschichte des Brotes siehe die interessante Arbeit von F. Strunz, Ref. in *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 1917, 106. Vgl. ebd. S. 135: W. Herter, *Zur Geschichte des Gebäcks.* Das Brot des Altertums war schwerer als unseres und sank im Wasser unter. Verarbeitet wurde fast ausschließlich Weizen, wobei beim Backen feinerer Brote der Teig mit heißer Asche und Kohlen bedeckt wurde. Gerstenbrot galt als minderwertig. (*Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 8, 98.)

Das heutige Schwarzbrot bildet die Grundlage der Volksernährung, namentlich im Hinblick auf die günstige Wirkung des grob vermahlenden Getreides bzw. des scharf und dickkrindig aus dem ganzen Roggenkorn ausgebackenen Brotes auf das Gebiß und dadurch indirekt auf die Volksgesundheit, da ein gesundes Gebiß die erste Stufe der gesunden Verdauung darstellt. Vgl. das Referat von W. Rasch über die Arbeiten des Zahnarztes Kunert in *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 7, 127.

Brot ist das aus kleberhaltigen Mehlartern (Roggen und Weizen, nicht aber Gerste, Hafer und Reis) unter Anwendung teiglockender Mittel durch den Backprozeß gewonnene Erzeugnis.

Die Brotbereitung beruht auf folgenden chemischen Vorgängen: Im ersten Kaltprozeß der Teigbereitung wird die Stärke durch Fermente verkleistert und in dieser Form durch den Kleber des Mehles zum Teig gebunden. Die Wandungen der Stärkekörner zerreißen, so daß die Verdauungssäfte ungehindert auf Kleber und Stärke einwirken können. Zugesezte Hefepilze (Sauer- teig) und vorhandene diastatische Fermente (Cerealin) bewirken weiter einen Abbau der Stärke zu Zucker (2–4%), der vergärt und Kohlensäure liefert, die die Masse blasig aufbläht. Ernährt wird die Hefe durch die Maltose, die aus einem Teil der Stärke unter Einwirkung des Cerealin entsteht. Das Aufgehen des Brotteiges ist bedingt durch die bei der Gärung auftretende Kohlensäure, ferner auch durch die Ausdehnung der beim Kneten eingeführten Luft und in untergeordneter Weise durch entstehenden Wasser- und Alkoholdampf. Dasselbe Ziel erreicht man, jedoch

nur hinsichtlich des Teigtreibens, durch Zusatz von Backpulvern, die in der Hitze Kohlensäure abgeben, ohne den Geschmack der Backware zu beeinflussen; gegorener Teig liefert chemisch und geschmacklich wesentlich andere Bäckereierzeugnisse.

Über die Brotteiggärung und die während des Vorganges auftretenden Bakterien, Schimmelpilze und Hefepilze siehe das Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 221.

Im folgenden Heiß-(Back-)prozeß erfolgt zunächst Vergrößerung der Gasblasen und weitere Lockerung der Masse, unveränderte Stärkekörner werden verkleistert und in den heißen Rand-(Krusten-)zonen unter Bildung von Röstaroma und Zucker dextriniert. Die Hitze tötet ferner die Hefezellen, verhindert die Zersetzung der Mehlbestandteile und treibt Wasser, Kohlensäure und Alkohol aus, von dem jedoch 0,245–0,401% im Brote verbleiben. Der Wassergehalt des Brotes ist in der Regel 35–37%; geringe Mengen freier Säuren (Essigsäure, Milchsäure u. a.), die durch Einweichung der Hefe auf die Teigmasse entstehen, geben dem Brote schwachsaure Reaktion. Das richtig bereitete Fertigerzeugnis ist dann ein durch völlige stoffliche Umwandlung der beiden Hauptbestandteile Stärke und Kleber gebildetes Produkt, aus dem die Stärke durch Auswaschen nicht mehr abgetrennt werden kann.

Zur Brotversorgung werden in Deutschland hauptsächlich Roggen- und Weizenmehl verbacken. Die beiden Hauptsorten, „Weißbrot“ und „Schwarzbrot“, werden aus kleiefreiem bzw. aus kleiehaltigem, ungebeuteltem Mehl hergestellt. Kleiehaltig sind z. B. Grahmbrot (Weizenschrotbrot), Pumpernickel, Kommißbrot; kleiefreie Waren sind Semmel, Zwieback, Biskuit, Keks usw. Das Brot soll aus gutem, unverdorbenem und unverfälschtem Mehl hergestellt sein. Mischbrote erhält man durch Beimengungen von Mehlen anderer Art, wie Mais-, Reis-, Erbsen-, Bohnen-, Kartoffelmehl, die teils nach lokaler Gewohnheit, teils zur Erhöhung der Backfähigkeit und zwecks Streckung der Vorräte bei ungünstigen Ernten in geeignetem Verhältnis zugegeben werden. Auch Würzstoffe, wie Fenchel, Koriander, Anis, Mohnsamen, dienen als Beigaben.

Gutes Brot muß gehörig aufgegangen und oberflächlich gut gewölbt, die Rinde ohne Risse bräunlich gebrannt sein. Von kräftigem Geruch, darf die Krume nicht bröcklig sein und keine harten mehligten Klümpchen enthalten.

Barral fand, daß bei gleichem Grade der Trockenheit die Brotrinde stickstoffhaltiger als die Brotkrume und auch in Wasser löslicher ist als die letztere; der Grund liegt in der während des Backens erfolgenden Umwandlung des Stärkemehls in Dextrin, während zugleich der Kleber stickstoffreicher wird als Fleischsaft. Damit steht im Zusammenhang, daß man Kranken früher als nahrhaftes Getränk den wässerigen Extrakt von Brotrinden verordnete. (Dingl. Journ. 170, 141.)

459. Brotbereitung, Teigwasserzusätze. — Fadenziehendes Brot.

Fornet, A., Die Theorie der praktischen Brotbereitung. Berlin 1920.

Im allgemeinen verfährt man bei der Brotbereitung in der Weise, daß man ein Drittel des zu verbackenden, gesiebten und vorgewärmten Mehles mit lauwarmem Wasser (bzw. Magermilch), Kochsalz und einem Lockerungsmittel zu einem Teig anmacht, den man „gehen“ läßt (Hefenstück), mit dem Rest des Mehles verknetet und den erhaltenen Teig entweder sofort oder nach abermaligem Gehen in passende Stücke geformt, in einem etwa 200–260° heißem Raum bäckt. Man verarbeitet z. B. am Abend vor dem Backtage etwa 4 Tl. „Frischel“, d. i. ein Sauerteigstück, das einer früheren Brotpartie entstammend, durch Lagern in der Gärung weiter vorgeschritten ist mit so viel Wasser und dem Anteil von 100 Tl. Mehl der zur Erzeugung von 25% der ganzen Teigmenge nötig ist und läßt dann diesen mit Mehl bestreuten Vorteig mäßig warm bis zum nächsten Morgen liegen. Man knetet nun weiter bis zum doppelten Vorteiggewicht Mehl und Wasser bei und setzt nach weiteren 2 Stunden den Rest des Wassers und Mehles zu. Die nach 1–1½ Stunden geformten Stücke bleiben bis zum genügenden Aufgehen abermals 1–1½ Stunden liegen und werden gebacken. Bei Bereitung des Hefeteiges, der schneller gärt als Sauerteig, stollt man ebenfalls zuerst ein Vorstück her, das dann mit dem verbleibenden Mehl- und Wasserrest verknetet wird.

Nach A. Fornet kann man Weißgebäck in 1½ Stunden fertigstellen, wenn man einen Vorteig mit 10–15 g Hefe pro Liter Wasser über Nacht stehen läßt, um 6 Uhr früh unter Zugabe von noch 10 g Hefe auf den Liter Wasser mit der Teigbereitung beginnt, um 6,10 Uhr mit dem Teigmachen, um 6,25 Uhr mit der Gare, um 6,35 Uhr mit dem Aufmachen beginnt, um 6,50 Uhr auf Gare ist und von da bis 7,15 Uhr im Ofen bleibt. (Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 7, 208.)

Das Backen der mit Wasser bestrichenen Laibe erfolgt in 200–225° heißen Öfen bei 4 kg-Stücken in etwa 60–80 Minuten. Verschiedene Backofenkonstruktionen sind in D. R. P. 256 617, 265 083, 255 480, 267 876, 255 578 usw. beschrieben.

Eine Teigausbeuteberechnungstabelle bringt Mohs in Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 7, 206.

Nach D. R. P. 24 871 wird bei der Brotbereitung eine größere Ausbeute erzielt, wenn man zur Herstellung des Teiges Wasser verwendet, das man 1–2 Stunden mit Getreide gekocht hat.

Zur Herstellung von Brot versetzt man den Teig nach D. R. P. 156 124 mit einem Zusatz, den man durch Erhitzen von Mehl mit Wasser auf 133° unter Druck und folgendes Ausfällen der Flüssigkeit mit Alkohol erhält.

Durch Zusatz von Seife zum Brotteig soll das Gebäck nach D. Cristo, Ref. in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1898, 774 leichter und saftiger werden.

Nach **J. Chappuis** kann man auch aus geringeren Mehlsorten weißes Brot bereiten, wenn man dem Teig Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, das die durch die diastatische Teigfärgung verursachte Dunkelfärbung der Brotmasse beseitigt. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1896, 23.)

Nach **M. P. Neumann** sind die Keime, die das fadenziehende Brot verursachen, äußerst widerstandsfähig gegen die Hitze, also gegen den Backprozeß, und entwickeln sich darum am besten im Sommer. Dadurch, daß die Pilze, die nicht das Brot, sondern schon das Mehl befallen, sehr empfindlich gegen Säure sind, genügt schon ein Säuregrad von 0,3% Milchsäure oder 0,1% Essigsäure, um den Fadenpilz zu vernichten. Man säuert das Brot also entweder normal oder in der Weise, daß man 10 l des Teigwassers 1–2 l kräftig gesäuerter Magermilch zusetzt und arbeitet dann bei reinem Sauerteig mit Teigführung bei 23–24°, bis zum Vollsauer von 28°, bei Sauerteig und Hefe in der Weise, daß man größere, etwa bei 24° oder kleinere bei 28° geführte Vorteige ansetzt und dann den Endteig bei 30° führt. Bei reiner Hefefärgung setzt man, wie erwähnt, 10–20% der Teigflüssigkeit Magermilch zu. (*Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 7, 125.)

Auch **K. Alpers** empfiehlt, für 20 kg Teig 5 g reine Milchsäure, in Wasser gelöst, dem Teigwasser zuzusetzen, um den das fadenziehende Brot verursachenden Pilz (*Bac. mesentericus vulgatus*) zu vernichten. Das erhöhte Auftreten der Erscheinung des fadenziehenden Brotes schreibt Verfasser dem hohen Kleiegehalt der während des Krieges verwendeten Mehle zu, da nur mit der Kleie die dem Getreide anhaftenden Bakterien in das Brot gelangen können.

Nach **A. Wahl** impft man den Teig zur Milchsäureerzeugung mit dem *Bac. Delbrückii*, der die Nährstoffe der Kleie in den Teig überführt, die Proteine und basischen Phosphate löst und die Verdaulichkeit des Brotes erhöht, während andererseits, in höherem Maße als die üblich zugesetzten Molken, Milch oder Buttermilch es tun, die unerwünschten Kleinlebewesen, die Brotfehler erzeugen, in ihrer Lebenstätigkeit gehemmt werden. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 29, 334.) Vgl. *Pharmaz. Ztg.* 60, 568.

Zur Herstellung eines Brotverbessernden Mittels impft man Maische mit Milchsäurebakterien, neutralisiert nach genügendem Wachstum die Milchsäure mit einer Base, filtriert, konzentriert das Filtrat und setzt dieses eingedickte, milchsäure Salze und Milchsäurebakterien enthaltende Produkt, der Brotbereitungsflüssigkeit zu. (*A. P.* 1 190 827.)

Vgl. auch **L. Weil**, der jedoch von hygienischen Maßnahmen mehr erwartet als von dem Milchsäurezusatz. (*Pharmaz. Ztg.* 60, 602.)

460. Altbackenwerden, Frischerhaltung, Konservierung des Brotes.

Das Brot besteht aus einem Gerüst von geronnenem Eiweiß und eingelagerten, verkleisterten Stärkekörnern. Dieses System befindet sich bei Zimmertemperatur vermöge der Tendenz der Stärke, Wasser zu verlieren, das dann vom Eiweiß aufgenommen wird, im labilen Gleichgewicht, wodurch das Stärkekorn kleiner und das Gefüge des Brotes gelockert wird, und nur weil der Übergang in die stabilere Form sehr langsam stattfindet, bleibt das Brot einige Zeit genießbar. Parallel mit dieser Erscheinung geht eine Veränderung des Glutens, das Wasser aufnimmt, so daß der Zusammenhang zwischen Gluten und Stärke gelockert wird.

Nach **M. P. Neumann** beruht das Altbackenwerden des Brotes auf dem Übergang der Stärke aus dem Kleisterzustand in die amorphe Form der Koagulation, da Brot auch ohne erheblichen Wasserverlust (sogar schon bei 1–2%) altbacken wird. Es empfiehlt sich daher, nur solche Hilfsmittel zur Verhinderung oder Verzögerung des Mißstandes anzuwenden, die die Verkleisterung der Stärke vollkommener machen, damit jene Koagulation nicht so bald eintreten kann. (*Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 6, 119.) Diese Erscheinung der Backveränderung der Stärke ist allen Stärkearten eigen, die, wenn sie auch von verschiedenen Pflanzenarten stammen, zwar verwandt, aber nicht identisch sind. (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 95, 104 u. 147.)

Das physikalisch-chemische Gleichgewicht für frische Brotkrume besteht bei Temperaturen von 50–100° oder auch bei sehr tiefen Temperaturen, und so erklärt es sich, den Versuchen von **J. R. Katz** zufolge, daß frisches Brot, zur Vermeidung von Wasserverlust in Glasröhren eingeschlossen, bei Zimmertemperatur schon nach 24 Stunden altbacken wird, in flüssiger Luft oder bei 60–70° unter denselben Bedingungen frisch bleibt. Der Frischezustand des Brotes liegt demnach zwischen +50 und +100°, von 0° bis +25° ist das Altbackensein die stabile Form. Es wurde z. B. festgestellt, daß Brote, die hermetisch und unter Vermeidung von Wasserverlust aufbewahrt wurden, bei höheren Temperaturen frisch bleiben und bei mittleren Temperaturen nur halbtaltbacken wurden, auch wenn die Erhitzung tagelang dauerte.

Jedenfalls leidet altbackenes Brot nicht, wie man allgemein annimmt, an Wassermangel, was schon daraus hervorgeht, daß es, nach 6–8 Tagen in den Ofen gebracht, so frisch ist wie vorher. Die Feuchtigkeitsverhältnisse spielen jedoch insofern eine Rolle, als im Frischbrot Wasser von der Krume zur Kruste diffundiert, die bei frischgebackenem Brote eine kleinere Wasserdampfspannung hat als die Krume. Man hält daher lagerndes Brot am besten in einem Luftstrom mit 75% Feuchtigkeit. (**J. R. Katz**, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 18, 663.)

Nach **D. R. P. 56 215** erhält man Dauerbrot, wenn man die noch warmen Brote in Kisten packt, durch die während des Packens heiße Backofenluft durchgesaugt wird.

Zum Konservieren von Brot bringt man es nach **D. R. P. 106 237** in frischgebackenem, noch heißem Zustande in hermetisch abgeschlossene Behälter, die durch einen Rost in 2 Abteilungen geteilt sind. Das entweichende Wasser sammelt sich nach dem Abkühlen unter dem Rost an und wird im Laufe der Zeit langsam von dem Brote wieder aufgenommen.

Zum Konservieren von Backwaren bringt man sie direkt aus dem Ofen in einen heißen, mit Wasserdampf gesättigten Raum und läßt sie daselbst bis kurz vor der Entnahme, worauf die Dampfbildung zwecks Erhöhung der Wärme und äußerlicher Trocknung des Gebäcks abgestellt wird. Man kann so Brot am Tage backen, über Nacht frisch erhalten und früh als frischgebackene Ware dem Konsum zuführen. (**D. R. P. Anm. G. 33 161, Kl. 53 K.**)

Gestützt auf die oben zitierten Arbeiten von Katz berichtet auch G. Buchner über Maßnahmen gegen das schnelle Altbackenwerden des Weißbrotes und nimmt näheren Bezug auf die von Katz erprobten Vorrichtungen, Brotkästen und Vorratsräume, in denen durch Aufstellen von Schalen mit gesättigter Kochsalzlösung oder Chlorcalciumlösung von bestimmtem Gehalt Sorge getragen wird, daß das Brot sich in einem gut ventilierten Raume befindet, dessen Feuchtigkeit den optimalen Grad von etwa 85% der Sättigung beträgt. Bei allgemeiner Durchführung der von Katz ausgearbeiteten Vorschriften würde die so erreichte Frischerhaltung des Brotes die frühere Nacharbeit der Bäcker überflüssig gemacht haben. (**Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 47, 81, vgl. Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 202 u. 663.**)

Ebenso wie die Temperatur übt auch das Abschließen des Brotes gegen die Umgebung, besonders das Einwickeln in wenig durchlässiges Paraffin- oder Pergaminpapier, einen günstigen Einfluß auf die Frischerhaltung aus, da die Wasserverdunstung verzögert wird und der kolloidale Zustand des Brotes erhalten bleibt. Nach Untersuchungen von H. E. Barnard und H. E. Bishop ist dieses Einhüllen des Brotes geeignet, es 3 und mehr Tage frisch zu erhalten und im Geruch und Geschmack zu konservieren, ohne daß die Kruste feucht oder das Brot eine Zunahme an Säure erfahren würde. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 277.**) Vgl. **Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 202.**

Nach J. R. Katz übt das Licht auf das Altbackenwerden des Brotes weder einen hemmenden noch einen beschleunigenden Einfluß aus. Dagegen besitzt die Aldehydgruppe im Gegensatz zu der Ketongruppe das Vermögen, das Altbackenwerden zu hemmen, und es gelang tatsächlich, mit Hilfe von Acetaldehyd ein Brot 14 Tage lang frisch zu erhalten. Es wäre natürlich von größtem Werte, praktisch brauchbare Substanzen aufzufinden, die in ähnlichem Sinne wirken. (**Zeitschr. f. physiol. Chem. 96, 288 u. 314.**)

Vgl. die mit den Resultaten von Katz übereinstimmenden Versuchsergebnisse von E. Verschaffelt und E. van Teutem, **Zeitschr. f. physiol. Chem. 95, 130.**

Um Gebäck einige Tage frisch zu erhalten, setzt man nach **D. R. P. 132 704** dem Backpulver oder dem mit Hefe zubereiteten Teig außer Pflanzenöl und Alkohol auch noch Glycerin zu.

Zur Verhütung des Rissigwerdens von Brot bringt man vor dem Backen nach **D. R. P. 188 047** in den Teig längliche, eßbare, sich nicht zusammenziehende, dem Brot ähnliche Stoffe (Maccaroni, Nudeln u. dgl.). Vgl. **Hartmann, S. 244.**

Über die Konservierung von Brot mit Salicylsäure siehe H. Kolbe, **Journ. f. prakt. Chem. 18, 110.**

461. Teiglockerung: Hefeteig, Sauerteig.

Wilfert, A., Preßhefe, Kunsthefe und Backpulver. Wien u. Leipzig 1896.

Vorschläge zur Anstellung von Versuchen über die Lockerung von Brot und Backwaren ohne Verwendung von Backpulver von Grossfeld und H. Roeder finden sich in **Chem.-Ztg. 1920, 1889** und **1921, 207.**

In **Chem.-Ztg. 1920, 324** erörtert L. Grünhut die Bedeutung des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasserdampf beim Backprozeß.

Die Lockerung des Teiges erfolgt durch die Wirkung von Kohlensäure, die man innerhalb der Masse durch Zusatz von Sauerteig, Hefe, reinen Spaltpilzen (*Bac. elevans*) oder schließlich mineralischen Salzen erzeugt. Das durch Gärung oder auf anderem Wege erzeugte Kohlensäuregas bewirkt im Vereine mit Luft, Wasser- (und Alkohol-)dampf während des Backprozesses die Porenbildung und damit zugleich die Bildung eines durch die Verdauungssäfte leicht angreifbaren Nahrungsmittels. In der Feinbäckerei werden auch geschlagenes Eiweiß, Butter, geringe Zusätze von Rum oder ähnlichen Spirituosen als Teiglockerungsmittel benützt.

Die Erzeugung eines lockeren porigen Gebäcks beruht jedoch nicht auf dem bloßen mechanischen Auftrieb des Teiges, sondern sie ist ein chemischer Vorgang, bei dem die Hefenzyme zusammen mit enzymatischen Mehlbegleitstoffen die Umwandlung der Stärke und des Klebers bewirken. Aus diesem Grunde kann ein Backpulver niemals die Hefe ersetzen, auch deshalb nicht, weil der mechanisch gelockerte Teig bei hoher Backofentemperatur das Lockerungsgas noch vor der Umbildung des Teiges in Brot plötzlich abgibt, während die Hefenzyme eine noch im Ofen wirksame Teiglockerung bewirken, bis sie abgetötet sind. Dieses wesentliche Moment der Ofengärung fehlt allen mechanischen Lockerungsmitteln. (**Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 7, 118.**)

Die Hefe besteht aus mikroskopischen Lebewesen, *Saccharomyces*, verschiedener Arten und Rassen und besitzt die Eigenschaft, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten. Den

einzelnen Heferasen eignet verschieden starke Vergärungskraft; sie unterscheiden sich auch in anderen Eigenschaften (Triebkraft) wesentlich voneinander. [595.]

Backhefe ist vorwiegend die in Spirituswürzen gezüchtete „Branntweinpreßhefe“, wogegen die in den Brauereien abfallende Bierhefe für Backzwecke ungeeignet ist. So gärt z. B. ein Weizenmehlteig aus destilliertem Wasser mit Brauhefe fast gar nicht, wohl aber mit Backhefe, und auch ein Zusatz von Salzen oder die Verwendung von Leitungswasser vermag die Wirkung der Backhefe nicht abzuschwächen. Es scheint, als würde im Mehl ein die Brauhefe vergiftendes Agens vorhanden sein, das im destillierten Wasser am wirksamsten ist und in seiner toxischen Wirkung durch Salze nur herabgemindert wird. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1910, 127.)

Zur Verwendung von Brauhefe bei der Brotbereitung wäscht man sie mit sehr verdünnter Salzlösung und unterwirft sie dann mit einer dünnen Maischtonnenwürze einer kurzen aber schnellen Gärung. Die so behandelte abgepreßte Bierhefe ist dann ebenso haltbar wie Brennereihefe, hat ihren charakteristischen Geschmack verloren und gibt besonders gute Backresultate, wenn man sie zu gleichen Teilen zusammen mit Brennereihefe verwendet. (J. L. Baker, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, 163.)

Nicht nur die Beschaffenheit, sondern auch die Menge der Hefe hat großen Einfluß auf das Gedeihen der Gebäcke. Im allgemeinen rechnet man für kleine Teige 4% als Optimum der Hefemenge ohne Vorteig, eine höhere Zugabe wirkt sogar schädlich, da dadurch die Krume weniger elastisch und dunkler wird. (A. Fornet, *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 1919, 63.)

Die Triebkraft der Hefe wird gemessen an der in bestimmter Zeit von 10 g Hefe aus einer 10proz. Zuckerlösung bei 30° entwickelten Kohlensäuremenge.

Sauerteig ist gegorener Mehlteig. Er gibt dem mit ihm vermischten Backteig säuerlichen Geschmack und etwas dunklere Farbe. Seine sonstige Wirkung ist ähnlich wie die der Hefe. Sauerteiggebäck zeigt gegenüber dem auch ein wesentlich röscheres Brot liefernden Hefengebäck stets eine ungleichmäßige Lockerung und große Porenbildung, da die im Sauerteig erzeugte Hefemenge, also die Ursache der Kohlensäurebläschenbildung, nur gering ist und dann im reifen Teig die Bildung großer Blasen bewirkt. Während man von der Hefe stets genügende Mengen zusetzen kann, ist der Sauerteigzusatz nur bis zu einer bestimmten Grenze möglich, da das Gebäck sonst sauer schmeckt. Bei der gewöhnlichen Brotbereitung rechnet man 4 Tl. Sauerteig oder 2 Tl. Preßhefe auf 100 Tl. Mehl. (*Brennereiztg.* 36, 8441.)

Hefe und Sauerteig führen zu schmackhaften, bekömmlichen Backwaren, sie sind als Backmittel zu normalen Zeiten unentbehrlich. Anders ist es in Zeiten der Not, da man dann in Rücksicht ziehen muß, daß die Hefe zu ihrem Wachstum Nährstoffe braucht, die sie dem Teig entzieht, um sie in nicht nährende, zum größten Teile entweichende Stoffe umzuwandeln. Der durch die Hefe und den Sauerteig verursachte Gärverlust beträgt beim Brotbacken unter Zugrundelegung eines Brotverbrauches von 100 Millionen dz Brotmehl für das Deutsche Reich etwa 2%, so daß demnach durch die Methode des Brotteigansetzens mit Hefe jährlich 2 Millionen dz Brotmehl durch die Lebenstätigkeit der Hefe vernichtet werden. Es wurde daher, namentlich während des Krieges, empfohlen, das Treiben des Teiges durch andere Backhilfsmittel zu bewirken oder auch von der gärungsvermindernden Eigenschaft des Kochsalzes Gebrauch zu machen. (F. Stietzel, *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 21, 152.) Vgl. Kraus, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, III, 686. — S. dagegen unter [462].

Zur Vermeidung der durch die Hefegärung des Brotteiges entstehenden gewaltigen Verluste wurde schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts versucht, die Erzeugung der Kohlensäure im Teige auf chemischem Wege, durch Vermischen des Teiges mit saurer Milch und Soda, hervorzubringen. In den Vereinigten Staaten wurde dann zuerst „Hefenpulver“ (yeastpowder), ein Gemenge von gepulverter Weinsteinensäure mit zweifach kohlenstoffsaurem Natron, gewöhnlich noch mit Mehl und Kleie versetzt, in den Handel gebracht. Zur Bereitung des sog. Luftbrotes (aerated bread) mischte man das Mehl unter Druck mit kohlenstoffsaurem Wasser, bei aufgehobenem Druck entwich die Kohlensäure, und der Teig wurde blasig. Das Brot war frei von jeder Säure und sehr locker, sein fader Geschmack ließ sich durch Zusatz von Kochsalz verbessern. (*Dingl. Journ.* 188, 416.)

462. Backpulver. Literatur und Allgemeines.

Eine zusammenfassende Besprechung über verbotene und erlaubte Backpulver von P. Echtermeier findet sich in *Chem.-techn. Wochenschr.* 1919, 95.

Über die minderwertigen Berliner Kriegsbackpulver siehe A. Fornet und H. Kalning, *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 1916, 183.

Es war während des Krieges nicht selten, daß in den Backpulvern der Zucker durch Kreide, das Vanillinpulver durch Kreide und Vanillin und die Wein- oder Citronensäure durch Alaun ersetzt wurden, und man war im allgemeinen zufrieden, wenn nicht zugleich schädliche Stoffe zur Verarbeitung gelangten, wie z. B. Natriumbisulfat an Stelle des Natriumbicarbonates. Vgl. die Arbeit von L. Well in *Pharm. Ztg.* 60, 697: Über die Verfälschung der Weinsteinpräparate in Backpulvern durch Pyrophosphate, andere Phosphate sogar durch Bisulfat.

Eine eingehende Abhandlung über die Untersuchung der Backpulver und die analytische Bestimmung ihrer Bestandteile von L. Grünhut findet sich in *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1919, 329.

Backpulver sind Salzgemische, die sich unter dem Einflusse der Backhitze unter Gasentwicklung zersetzen wie Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz), Gemische von Soda mit Weinsäure, Natriumbicarbonat mit Chlorkalium und primären Calciumphosphat; Natriumbicarbonat und Weinstein usw. Als Triebkraft kommen nur Gase in Betracht, nicht aber evtl. Krystallwassergehalt der Salze, der gegenüber der Wassermenge des Teiges belanglos ist. Der charakteristische Brotgeschmack ist, wie schon hervorgehoben wurde, nur durch die Teiggaͤrung mit Preßhefe oder Sauerteig zu erzielen, Backpulver erzeugt wohl die Form, nicht aber den Geschmack des Brotes. Dadurch werden alle Vorschläge, die während des Krieges auftauchten, die auf Kosten des Brotes lebende Hefe in normalen Zeiten durch Treibmittel zu ersetzen, hinfällig.

Im allgemeinen gilt, daß die für 1 kg Mehl bestimmte Menge eines Backpulvers mindestens 3,5 g Kohlensäure, nicht mehr als 0,1% Schwefelsäure und nicht mehr überschüssiges Alkali enthalten soll, als 1% Natriumbicarbonat entspricht. Mineralische Füllmittel und Calciumcarbonat sollen nicht vorhanden sein, letzteres dann nicht, wenn andere Calciumsalze Verwendung fanden. (L. Weil, Zentr.-B. 1920, II, 763.)

Je langsamer die Kohlensäureentbindung in dem feuchten Teig erfolgt, um so wirksamer ist das Backpulver. Den Präparaten mit leicht löslichen Bestandteilen von Art des Bisulfates und Bicarbonates setzt man daher noch Calciumcarbonat zu, das sich mit den Bisulfateilchen umsetzt, wodurch diese mit einer die rasche Angreifbarkeit verhinderten Gipschicht umhüllt werden. Allerdings darf dieser Calciumcarbonatzusatz die geringe zu dieser Reaktion nötige Menge nicht überschreiten, da das Gebäck sonst einen alkalischen Geschmack erhalten würde. (O. Lüning, Chem. Ztg. 1918, 121.)

Backpulver mit 20% Calciumcarbonat sind durchaus zulässig und keinesfalls als gesundheitsschädlich zu erachten. Produkte mit mehr als 50% kohlenstoffsaurem Kalk sind jedoch zu verwerfen, da er in dieser Menge zu betrügerischen Zwecken als Kartoffelmehlersatz und Füllmittel zugesetzt wird. (J. Haas, Chem. Ztg. 1917, 325.)

Das reine Ammoniumbicarbonat ist als wirksamer Bestandteil mancher Backpulver dem Hirschhornsalz und dem Ammoniumcarbonat vorzuziehen, da ersteres nur die zur Bindung der Kohlensäure notwendige Minimalmenge an Ammoniak enthält, während die anderen Salze überschüssiges Ammoniak abspalten, das im Backprozeß schädlich wirkt. (A. Fornet, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 8, 33.)

Für die Bereitung großer Gebäcke oder Kuchen sind übrigens Ammoniumsalze als Backpulverbestandteil ungeeignet, da dem Ammoniak selbst eine Treibwirkung nicht zukommt und der Geschmack nur bei andauerndem Erhitzen auf höhere Temperatur völlig entfernt werden kann. Überdies wirkt Ammoniak durch Bindung von Kohlensäure unter Umständen sogar der Triebkraft entgegen. Sulfate und Alaun sind unter allen Umständen zu verwerfen, ebenso wie Bisulfate, die schon in kleinen Gebäcken so viel Glaubersalz bilden, daß diese Brote oder Semmeln als Abfuhrmittel wirken. (E. Spaeth, Pharmaz. Zentrh. 1919, 557 u. 1920, 13 ff.)

Dagegen findet K. Brauer, daß Weinsäure oder Weinstein in den Backpulvern sehr gut durch das Bisulfat ersetzt werden könnte, schädlich sei es keinesfalls, da es sonst nicht schon vor dem Kriege als völliger oder teilweiser Ersatz der organischen Säure gedient hätte. (Chem.-Ztg. 1917, 705 u. 722.)

Mit einem aus Weinstein und Bicarbonat bzw. aus Hirschhornsalz hergestellten Backpulver wurde das Optimum der Wirkung auf 500 g eines Weizenmehlteiges mit 20 g des ersteren und mit 10 g des zweiten Teiglockerungsmittels erzielt. Für Kuchenteige, die mit Fett und Zucker bereitet werden, sind diese Zahlen noch niedriger anzusetzen. (A. Fornet, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 1919, 94.)

Wichtig ist bei Herstellung der Backpulver die innige Mischung der einzelnen gutgetrockneten Bestandteile, so daß es sich empfiehlt, diese Präparate für kleineren Bedarf fertig zu kaufen. Immerhin kann man durch Vermengen von 75 g gereinigtem Weinstein und 25 g doppeltkohlenstoffsaurem Natrium ein gut verwendbares Produkt auch selbst herstellen.

Versuche über die Haltbarkeit von Backpulvern ergaben, daß die Alaungemische die beständigsten sind, während sich die Weinsäuregemische einigermaßen halten und die Bisulfat- und Biphosphatpräparate in kurzer Zeit Zersetzung erleiden. Über die Anforderungen, die an Backpulver, besonders hinsichtlich der Triebkraft, zu stellen sind und weitere Angaben über deren Beurteilung finden sich von verschiedenen Autoren in Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1917, 353, 356, 374, 391, ferner in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1918, 356 und in Drogenhändler 1918, 331 u. 339.

Um Backpulver trocken zu erhalten, setzt man seinen Bestandteilen fettsaure Salze anorganischer Basen zu. (D. R. P. 57 321.)

Um die Bestandteile von Chemikaliengemischen zu verhindern in Wechselwirkung zu treten, überzieht man sie in Pulverform mit einer sehr dünnen Schicht von Wasserglas und bettet so jedes Salzteilchen, z. B. des Backpulvergemisches, in eine schützende Hülle, die ihre Wirksamkeit erst beim Erhitzen oder beim Auflösen des Salzgemenges im Wasser verliert. (D. R. P. 234 053.)

Um Backpulver haltbar zu machen, überzieht man jedes kleinste Teilchen seiner Bestandteile durch Imprägnierung mittels der entsprechenden Lösung mit einer Hülle von fester Acetyl- oder Formylcellulose. (D. R. P. 336 665.)

463. Salzsäure-, phosphorsäure- und phosphathaltige Backpulver.

Schon in *Dingl. Journ.* 187, 182 u. 884 empfahl **Liebig** zur Herstellung von Kleienbrot (aus 2 Tl. Roggenschrot und 1 Tl. Weizenschrot) bei der Teigbereitung für 500 g Mehl, 5 g Natriumbicarbonat und 20 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,063 (neben 10 g Kochsalz und 345 ccm Wasser) zuzusetzen. Man mengt zur Herstellung des Teiges das Mehl mit dem Bicarbonat und dem Kochsalz, vermischt $\frac{1}{5}$ der Masse mit der gesamten Wasser- und Salzsäuremenge zum Teig, verknetet diesen mit dem Rest des Teiges und formt zu Broten. Besser ist es nach **C. Puscher**, *Dingl. Journ.* 187, 523 statt der Salzsäure 4 g Salmiak und 5 g Natriumcarbonat für 500 g Mehl zuzusetzen und so zu bewirken, daß das in der Backhitze entstehende Ammoniumcarbonat durch sein Entweichen ebenfalls Lockerung des Teiges hervorruft. Nach **Kraus** ist speziell für die Brotbäckerei das **Liebigsche** Salzsäure-Bicarbonatverfahren, weil die Salzsäure die Maschine angreift, ebensowenig geeignet, wie wegen der nachteiligen Geschmacksveränderung der Zusatz von Ammoniumverbindungen und phosphorsauren Salzen.

Über die Anwendung der Teiglockerungsmittel veröffentlichte **Liebig**, wie erwähnt, schon früh (*Ber. d. d. chem. Ges.* 1869, 4), angeregt durch den Erfolg des **Horsford'schen** Backpulvers (*Dingl. Journ.* 188, 146), wertvolle Arbeiten über die Wirkungsweise dieses aus Phosphorsäure und Natriumbicarbonat bestehenden und ähnlicher Brotlockerungsmittel. Er wies ferner darauf hin, daß es vorteilhafter sei, statt des Kochsalzes Chlorkalium zu nehmen oder besser noch, statt des Natriumbicarbonats das Kaliumbicarbonat, da dieses dem Brote einen wesentlich besseren Geschmack verleiht als das Natriumsalz. **Liebig** machte auch Versuche über die Art, wie der Zusatz des Backpulvers zu erfolgen habe; es sei bezüglich dieser Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen. Über die wenig günstige Aufnahme des phosphorsäurehaltigen Brotes durch die Praxis siehe *Dingl. Journ.* 191, 160 u. 192, 515.

Nach **E. P.** 18 716/1911 stellt man ein Backpulver her aus 34 Tl. Meta- oder Orthophosphorsäure, 46 Tl. Stärke und 20 Tl. Natriumbicarbonat. Man verwendet auf 14 Tl. Mehl 1 Tl. des Backpulvers.

Das Backpulver von **Dietrich** besteht nach **D. R. P.** 96 030 aus einem Alkalicarbonat und kristallisiertem sauren Ammoniumphosphat mit einem Zusatz von kohlen-saurem Kalk, kohlen-saurer Magnesia oder zweibasisch phosphorsaurem Kalk.

Zur Herstellung eines auch bei Feuchtigkeit und Wärme längere Zeit haltbaren Backpulvers vermischt man nach **D. R. P.** 138 097 saures Natriumpyrophosphat mit einem Alkalicarbonat.

Zur Herstellung eines Backpulvers, das etwa 18% Gas entwickelt, mischt man nach **D. R. P.** 142 693 64,8 Tl. Caseinmonocalciumphosphat mit etwa 35 Tl. Natriumbicarbonat. Zur Gewinnung von Caseinmonocalciumphosphatverbindungen mischt man das Phosphat ($\text{Ca}[\text{H}_2\text{PO}_4]_2$), das eine äußerst zerfließliche, unbeständige Masse bildet, in Sirupkonsistenz mit dem Casein und erhält so ein reinweißes, beständiges Pulver, das als Backpulverzusatz und für andere Zwecke Verwendung finden kann. (**D. R. P.** 137 000.)

Der Weinsteinersatz **Tartus**, von dem 8 Tl. mit 5 Tl. Natriumbicarbonat ein vollwertiges Backpulver liefern sollen, besteht nach **C. Mannich** aus primärem Calciumphosphat und Gips neben Spuren von Eisen, Magnesium und Alkaliverbindungen. (**Apoth.-Ztg.** 80, 713.)

Nach **D. R. P.** 261 911 mischt man 18 Tl. Monoammoniumphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 17 Tl. Diammoniumphosphat (NH_4HPO_4), 30 Tl. Natriumbicarbonat und 35 Tl. Mehl als Füllmittel, also ein Gemenge, in dem das Monophosphat und das Bicarbonat schon bei gewöhnlicher Temperatur vortreibend wirken, worauf die Treibkraft des Diammoniumphosphates in der Hitze einsetzt. (**D. R. P.** 261 911.)

Gute Mischungsverhältnisse für Backpulver sind nach **W. Dahse** (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 23, 356) die den Angaben des **A. P.** 1 118 632 entnommenen Kombinationen von: 1. 30 Tl. Monocalciumphosphat, 15 Tl. wasserfreies Dinatriumphosphat, 30 Tl. Stärke, 25 T. Natriumbicarbonat oder 2. 60 Tl. Monocalciumphosphat, 30 Tl. Dinatriumphosphat, 10 Tl. Stärke mit 60 bzw. 30 Tl. Backpulversäure.

Zur Herstellung eines Backpulvers verwendet man sekundäres Natriumphosphat, das man bei mäßiger Temperatur mit Kohlensäure behandelt und dadurch künstlich verwittert. 358 Tl. des kristallisierten Salzes nehmen bei etwa 50° 44 Tl. Kohlensäure auf, die sie in der Backhitze wieder abgeben; dieses Backpulver zeigt demnach gegenüber den gebräuchlichen Präparaten einen um etwa 100% größeren Effekt. Dazu kommt, daß das künstlich verwitterte Natriumphosphat die Backwaren einige Zeit frisch erhält, ihnen keinen faden Beigeschmack verleiht und konservierend auf das im Backwerk enthaltene Eigelb wirkt. (**D. R. P.** 286 914.)

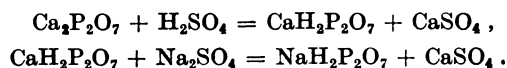
Zur Herstellung eines sehr billigen, besonders beständigen Backpulvers setzt man dem Kohlensäure entwickelnden Salz im Gemenge mit Monocalciumphosphat primäre oder sekundäre Sulfate, Tartrate oder Citrate oder Meta- oder Pyrophosphate oder ein anderes geeignetes Alkalisalz zu, das mit dem Monocalciumphosphat unter Bildung eines primären Alkaliphosphates reagiert. Das Backpulver wirkt auch dann, wenn der nasse Teig vor dem Verbacken längere Zeit stehen gelassen wird. (**D. R. P.** 295 488.)

Eine zusammenfassende Abhandlung über das als saurer Bestandteil der Backpulver fast ausschließlich verwandte Calciumbiphosphat von **R. Löfl** findet sich in **Pharm. Ztg.** 1920, 607.

An Stelle der in der Backpulverindustrie angewendeten orthophosphorsaurer Salze verwendet man besser noch die sauren pyrophosphorsaurer Salze der Alkalien und alkalischen Erden, da ihre Säure erst in der Hitze wirksam wird und die Kohlensäureentbindung aus den

Bicarbonaten daher erst während des Backens vor sich geht. Zur Erzeugung dieser Salze erhitzt man eine Mischung des aus roher Phosphorsäure leicht zugänglichen Ammoniummonophosphates mit äquivalenten Mengen von Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder der alkalischen Erden. (D. R. P. 302 672.)

Nach dem Verfahren des D. R. P. 342 207 fällt man aus einer technischen, phosphorsauren Natronlösung mit technischem Chlorcalcium sekundäres Calciumphosphat, wandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit einer eben hinreichenden Lösung von saurem Natriumsulfat oder einer gleichwertigen Mischung aus Schwefelsäure und neutralem Natriumsulfat in primäres Natriumphosphat und Gips um und dampft die saure Natriumphosphatlösung ein. Nachdem der Gips abgeschieden ist, gewinnt man das saure Natriumphosphat durch Krystallisieren oder Eindampfen in fester Form und führt dieses durch Erhitzen auf 200–220° C in saueres Natriumpyrophosphat über, das den Backpulverbestandteil darstellt. Nach einem anderen Verfahren (D. R. P. 342 208) setzt man Calciumpyrophosphat mit Schwefelsäure und Natrium- oder Kaliumsulfat oder mit saurem schwefelsaurem Natrium oder Kalium in berechneten Mengen um.



Der sich bildende Gips wird abfiltriert und das gewünschte Produkt in Lösung erhalten.

Die Herstellung eines Backpulvers aus Natriumbicarbonat und einer nicht hygroskopischen Stärke-Phosphorsäureverbindung ist in D. R. P. 335 474 und 338 196 beschrieben.

464. Peroxyde, Milch- und Weinsäure in Backpulvern.

Zur Lockerung des Brotteiges setzt man dem Mehl oder dem Teig nach D. R. P. 166 195 Wasserstoffsuperoxyd oder andere Peroxyde zu, die durch die Enzyme des Mehles unter Sauerstoffentwicklung gespalten werden.

Zur Herstellung von voluminösem Brot setzt man dem Mehl oder dem Teig vor dem Backen außer Malzpräparaten pro 125 kg Mehl 14–28 g Persulfat zu. Weizenmehle von reisartiger Beschaffenheit, wie z. B. der indische Weizen, werden nach diesem Verfahren nicht verbessert, doch kann man sie mit englischem, russischem, Laplata- und Manitoba-Weizen zusammen verarbeiten und erhält dann, je nach den Mengenverhältnissen, ebenfalls eine wesentliche Verbesserung des Brotes, besonders wenn man eine gewisse Menge Malz mitverarbeitet. (D. R. P. 262 733.)

Nach D. R. P. 267 377 verwendet man ein Gemisch von Aluminiumlaktat und Natriumbicarbonat als Backpulver. Das milchsaure neutrale oder basische Aluminium ergibt im Gegensatz zu den üblichen Mischungen ein durchaus haltbares Präparat, dessen Verwendung überdies den Vorteil hat, daß sämtliche an Aluminium gebundene Milchsäure zur Entwicklung der Kohlen-säure ausgenützt wird.

Eine ähnliche Komposition bestand nach D. R. P. 87 235 aus Natriumcarbonat und saurem, milchsaurem Calcium. Es sei erwähnt, daß die Verwendung von neutralem, milchsaurem Kalk nicht unter Patentschutz steht.

Das Backpulver des A. P. 1 427 979 besteht aus Carbonat, neutralem Calciumlaktat und einem sauren Phosphat.

Zur Gewinnung von Lactid als Backpulverbestandteil erhitzt man 80proz. Milchsäure im Vacuum auf 70° und dann allmählich auf 200°, so daß im wesentlichen nur Wasser überdestilliert, bis man eine nach dem Erkalten ganz harte, auf Phenolphthalein kaum mehr sauer reagierende Masse erhält. 1 kg des so erhaltenen Produktes wird im Gemenge mit 10 g geglühtem Zinkoxyd im Vacuum im Kohlendioxidstrom bei 200–220° Badtemperatur destilliert, und man erhält in der Vorlage 950 g des erstarrenden Lactides, dem man evtl. mit Alkohol oder Äther geringe Ölmengen entziehen kann. Es soll zur Herstellung von Backpulvern oder von Milchsäurepräparaten dienen. (D. R. P. 267 826.)

Zur Herstellung von backfertigem Mehl mischt man es nach D. R. P. 144 289 zunächst mit einem Bestandteil der bekannten chemischen Backpulver, trocknet, mischt hierauf den anderen Bestandteil zu und vermeidet so, daß die im Mehl bis zu 10% enthaltende Feuchtigkeit die Bestandteile vor dem Gebrauch, also vor dem Verbacken, unter Kohlendioxidbildung zersetzt. Man vermischt z. B. 1 kg Mehl mit 5 g Salmiak und setzt 8 g Natriumbicarbonat zu, wenn die Feuchtigkeit entfernt ist oder vermahlt zur Erzeugung eines Backpulvers 100 kg Mehl mit 77 kg Weinsäure, trocknet und vermischt das Produkt mit 84 kg Natriumbicarbonat. (Oetkers Backpulver.)

Zur Herstellung eines Backpulvers schlägt man Weinsäure nach D. R. P. 175 393 mit Eiweiß oder Seifenlösungen zu Schaum und trocknet diesen bei gelinder Temperatur, um nachträglich mit Natriumbicarbonat, Zucker oder dgl. zu vermischen. Dem geringen Gehalt an Salzen ist es zuzuschreiben, daß die mit diesem Backpulver hergestellten Gebäcke frei von jedem fremden Beigeschmack sind und längere Zeit ihre völlige Frische bewahren.

Nach D. R. P. 254 382 stellt man ein Backpulver her aus 2 Molekülen Natriumbicarbonat und 1 Molekül saurem oder neutralem, weinsaurem Ammoniak. Man bewirkt durch den Überschuß von Natriumbicarbonat, daß dieser sich mit dem weinsauren Ammoniak erst unter der Einwirkung der Backhitze umsetzt. Statt wie sonst pro 0,5 kg Mehl 14 eines Gemisches von 30% Natriumbicarbonat und 70% Cremor tartari zu verwenden, reicht man nach vorliegendem

Verfahren für dieselbe Mehlmenge mit 7,05 g eines Gemisches von gleichen Teilen Bicarbonat und Ammoniumbitartrat oder sogar nur mit 6,37 g eines Gemenges von 47,72% Bicarbonat und 52,28% Ammoniumtartrat aus.

Haltbare, für Backpulver geeignete Säurepräparate erhält man durch Mischen von Carbonaten mit den haltbaren Salzen, die man durch Wechselwirkung von Weinsäure und sekundären oder tertiären Phosphaten gewinnt. (D. R. P. 841 267.)

Nach einem anderen Vorschlag ersetzt man einen Teil des Natriumbicarbonates durch Magnesiumcarbonat und die sonst beigemischten Säuren oder sauren Salze durch getrocknete, feingemahlene Citronen- oder Apfelsinenschalen, deren Gehalt an Aldehyden und Terpenen während des Trocknens der Schalen an der Luft zur Bildung der wirksamen Säuren bzw. geschmackbildenden Harze führt. (D. R. P. 309 712.)

Die besten Kriegsbrote erhielt man bei Verwendung von 4,7 g Weinsäure und 5,3 g Natriumbicarbonat auf je 1 Pfund Mehl, auch 5,36 g reine Milchsäure und 5 g Bicarbonat auf dieselbe Mehlmenge führte zu guten Erzeugnissen. (Kraus, Zeitschr. f. angew. Chem. 28, III, 686.)

465. Andere organische Säuren. Enzymatische Backmittel.

Bei Herstellung von Backpulvern ersetzt man die üblichen Säuren ganz oder zum Teil durch Betainchlorhydrat [582] und mischt dieses mit der berechneten Menge Natriumbicarbonat. Die bei der Reaktion entstehende Menge Kochsalz muß natürlich bei Bemessung der dem Teig zuzusetzenden Salzmenge in Berechnung gezogen werden. Nach dem Backen soll noch ein geringer Teil freier Salzsäure im Gebäck verbleiben. (D. R. P. 235 228.)

Die als Zusatz zu Backpulvern vielfach verwendete Glutaminsäure erhält man in der Weise, daß man in ein Gemenge von 5 kg Melasseschlempe vom spez. Gewicht 1,42 mit 3700 ccm konzentrierter Salzsäure in der Kälte bis zur Sättigung Salzsäuregas einleitet, nach mehrtägigem Stehen filtriert, die erhaltenen 2705 g stark abgepreßter Salze mit 2 l absolutem Alkohol übergießt, gasförmige Salzsäure einleitet und bis zur völligen Veresterung im Wasserbade erhitzt. Das Filtrat bildet nach dem Einengen einen Sirup, den man mit 2,5 l Wasser verseift, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, filtriert, eindampft und das Glutaminsäurehydrochlorid entweder unmittelbar oder durch erneutes Einleiten von gasförmiger Salzsäure in der Menge von 11,6% des ursprünglichen Schlempegewichtes in reiner Form abscheidet. Aus der Mutterlauge, ebenso wie auch bisweilen aus der alkoholischen Lösung der Glutaminsäure, nach dem Verestern, kann man Betain als salzsaures Salz abscheiden. (D. R. P. 280 824.)

Zu den bekannten aliphatischen Säuren, die wie Citronen- oder Weinsäure in der Getränke- und Backpulverindustrie Verwendung finden, kommt in neuerer Zeit auch die Glykolsäure, für die sich nach J. Großfeld auf Grund ihrer leichten Herstellbarkeit (Chem.-Ztg. 44, 157) günstige Aussichten eröffnen. (Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 26, 824.)

Lagerbeständige, erst bei höherer Backtemperatur reagierende Backpulver werden nach D. R. P. 250 413 aus Anhydriden oder inneren Estern aromatischer Oxyssäuren mit Carbonaten oder Bicarbonaten hergestellt. Man verarbeitet z. B. 58 Tl. Glykolid bzw. Polyglykolid, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, wodurch eine gleichmäßige, allmähliche Verteilung der Glykolsäure und ihrer Abkömmlinge bewirkt wird, oder 73 Tl. Lactid mit 78 Tl. Natriumbicarbonat mit oder ohne den üblichen Verdünnungsmitteln und erhält so beständige, erst bei höherer Temperatur reagierende Backpulver. (D. R. P. 250 413.)

Ein nur langsam und bei steigender Temperatur Kohlensäure entwickelndes Backpulver erhält man aus einem Gemisch von kohlensauen Salzen und Proteinsäuren von Art des Caseins oder der Nucleinsäure, das den besonderen Vorteil hat, in der Hitze Eiweißsalze zu geben, die klebende Eigenschaften besitzen. (D. R. P. 303 058.) Nach H. L. Jackson sind Backpulver, die 0,1–0,2% Eialbumin enthalten, den gewöhnlichen Backpulvern in keiner Weise überlegen, es sei denn, die Ofentemperatur wäre zu niedrig. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 407.)

Ein Verfahren der Teigbereitung beruht auf der Beobachtung, daß anorganische Katalysatoren wie Mangansalze und Kieselsäure (siehe deren Wirkung als Pflanzenreizstoffe [234], die auch in guten Sorten natürlicher Getreidemehle vorhanden sind, die enzymatischen Kräfte der Mehle verstärken und eine ähnliche Leistung vollziehen wie die Diastase. Man löst daher zur Bereitung eines Backhilfsmittels 1 g Mangan und 0,03 g Kieselsäure, beide in kolloidalem Zustande, ferner 5 g glycerinphosphorsaures Calcium, 0,8 g lactophosphorsaures Magnesium und 0,02 g Ätzkali, jedes in einer Mindestmenge Wasser, setzt sodann 65 proz. Zuckerlösung zu, so, daß sie höchstens 1% des betreffenden gelösten Stoffes enthält, vermischt die einzelnen Lösungen in der genannten Reihenfolge und verdünnt mit der Zuckerlösung auf 1 kg. Die Arbeit muß mit reinstem, kaltem, destilliertem Wasser in sterilen, glattwandigen Gefäßen an staubfreiem Ort vollzogen werden, damit sich die Enzymflüssigkeit längere Zeit hält. Man setzt von ihr 1 kg dem Teigwasser zu, das für die Verarbeitung von 50–100 kg Mehl bestimmt ist, und erhält so auch ohne abnorm erhöhte Wasseraufnahme bei geringer Gärdauer gleichmäßig luftiges Gebäck in hoher Ausbeute. (D. R. P. 258 884.)

Das sog. „Selfraisingbrot“ wird nach A. K. Hohmann, Ref. in Chem.-Ztg. Rep. 1912, 185 in Amerika aus einem durch Schlagen innig verrührten Gemenge von Kornmehl, Salz und Soda in kochender Milch oder siedendem Wasser hergestellt. Vor dem Backen unterwirft man den Teig einer freiwilligen Gärung, bei der kein Alkohol, dagegen eine größere Quantität leichterer Gase gebildet wird als im gewöhnlichen Sauerteigbrote ($\frac{1}{3}$ Tl. Wasserstoff und $\frac{1}{3}$ Tl. Kohlensäure).

Nach **D. R. P. 21 855** erhält man ein Backmittel durch Vermengen von 1 kg Quark mit je 250 g Grieß und Zucker, 500 g Milch und 35 g Hefe. Nach etwa einstündigem Stehen versetzt man eine kleine Menge der erhaltenen Masse mit Wasser und Mehl und verwendet das Produkt als Zusatz bei der Teigbereitung.

Nach **D. R. P. 176 195** wird zu Backzwecken eine Hefe verwendet, die 2% des schwerlöslichen citronensauren oder neutralen phosphorsauren Kalkes enthält. Vgl. **D. R. P. 172 251**.

Ein Backpulver besteht ferner aus einer Mischung von Carbonaten mit getrocknetem und gemahlenem, im frischen Zustande 1% Säure enthaltenden Sauerteig, der nach dem Trocknen an der Luft bei 8–25° 1,8% wirksame Säure, ferner säurebildende Fermente und lebensfähige Hefezellen enthält. (**D. R. P. 322 021**.)

Nach **D. R. P. 342 093** erhält man ein gebrauchsfertiges Backpulver durch Mischen von Trockenhefe mit einem handelsüblichen Backpulver.

466. Spezialbrotsorten: Casein-, Joghurt-, Proteinmehl-, Malzbrot.

Nach **H. Kühl** empfiehlt sich die Streckung der Mehlvorräte durch Zusatz von Magermilchpulver oder auch von Casein, besonders unter Berücksichtigung der Teiggärung. S. o. (**Zeitschr. f. öffentl. Chem. 21, 97**.)

Zur Herstellung eines caseinhaltigen Brotes versetzt man einen Teig, den man aus glutenreichem Mehl, Hefe und Wasser nach etwa 2stündiger Treibdauer erhalten hat, mit einem Gemenge von demselben Mehl, Salz und Casein, läßt nochmals gären und backt. (**D. R. P. 156 797**.) Der die Gärung erleichternde Caseinzusatz (als Plasmon) kann bis zu 50% betragen, da man Mehl, Salz und Casein gleichzeitig in einen zuvor bereiteten schaumigen Teig einträgt.

In **D. R. P. 96 223** wird empfohlen, bei Bereitung von Brotteig dem Mehl Milch zuzusetzen, die vorher mit Hilfe von Hefe, Kefyr oder Sauerteig einem Fermentationsprozeß unterworfen worden war.

Bei der Bereitung von Gebäcken, die einen angenehmen säuerlichen Geschmack auch ohne Sauerteig besitzen, verwendet man Joghurtmilch, die lebende Joghurtbakterien enthält, zusammen mit Wasser oder anderen Backflüssigkeiten zur Teigbereitung. (**D. R. P. 250 729**.)

Die nach **D. R. P. 52 310** und **57 311** aus den Ölfabrikationsrückständen erhaltenen Proteinmehle [612], die durch Extraktion der Ölrückstände mit Alkohol von den freien, das Ranzigwerden des Produktes hervorruhenden freien Fettsäuren befreit werden, enthalten bei einem Stickstoffgehalt von 7–8% 45–50% Protein und sind im Nährwert demnach, was den Stickstoffgehalt betrifft, den Getreidemehlen um etwa das dreifache überlegen. Die Mehle eignen sich daher vor allem als Zusatz zu stickstoffarmen Brotstoffen und auch für sich verbacken zur Herstellung konzentrierter Nahrungsmittel. Vgl. die Analysentabellen von **H. Spindler** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 807**.

Interessant ist ein in **Polyt. Notizbl. 1858, 92** beschriebenes Verfahren der Bereitung von Backwerk aus Mehl, das man aus gemalztem Weizen herstellt. Der Weizen wird, ähnlich wie zur Bierbereitung, mit Wasser übergossen, das man alle 12 Stunden erneuert, worauf man nach etwa 36 Stunden die zwischen den Fingern leicht zerdrückbaren Körner auf Hülden aufschichtet und keimen läßt. Wenn die Keime etwa 5–6 mm lang geworden sind, unterbricht man die Keimung durch Umschaukeln des Malzes an einem kühlen, luftigen Ort, trocknet den Weizen dann in mäßiger Wärme, wobei jedoch Bräunung und Röstung vermieden werden müssen, entkeimt das Malz durch geeignete Vorrichtungen oder auch durch Reiben zwischen den Händen und vermahlt die zurückbleibenden Körner zur Gewinnung des Mehles in üblicher Weise. Dieses Mehl wird dann zur Herstellung des Backwerkes verarbeitet und braucht nicht mehr gesüßt zu werden, da es genügend Zucker enthält.

Zur Herstellung von Mehl bzw. Backwaren, die nur lösliche Stärke und Dextrin, jedoch keinen Traubenzucker enthalten, preßt man einen dick verkneteten festen Teig aus 100 Tl. Mehl mit 40 Tl. Wasser, das 0,5–1% einer starken Säure enthält, zu dünnen Fäden. Diese trocknet man im 70 bis 100° warmen Luftstrom und bringt das Trockengut zur Dextrinierung in eine im 110–145° heißen Ölbad laufende Trommel. Nach 10–15 Stunden wird das nur wenig undextrinierte Stärke enthaltende gelblichweiße Produkt mit Bicarbonat fein vermahlen. Sollen die Produkte neben löslicher Stärke und Dextrin noch Traubenzucker enthalten, so verfährt man in folgender Weise: 100 Tl. Mehl werden mit 40 Tl. eines sehr dünnen Malzauszuges (40 l Wasser mit 6–8 kg zerquetschtem Malz 2 Stunden bei 50–60° digeriert und filtriert) in einer im 50–60° warmen Ölbad stehenden Knetmaschine zum festen Teig verrührt. Im Laufe von 1–2 Stunden wird die Stärke durch die Diastase des Malzes in äquivalente Mengen Dextrin und Traubenzucker übergeführt. Der vorher feste Teig gewinnt eine dünnflüssige Beschaffenheit und wird jetzt noch einmal mit 50–75% Mehl verknetet. Nach einiger Zeit ist auch die Stärke dieser Mehlmenge umgewandelt. Die Temperatur des Ölbades wird jetzt auf 80–100° gesteigert, um die Diastase zu zerstören. Den gewonnenen Teig preßt man in Fäden, trocknet, mahlt und sibt und erhält ein Produkt mit ca. 30% Dextrin, 30–35% Traubenzucker, 25–30% Pflanzenproteinstoffen, mineralische Substanzen und Wasser. (**D. R. P. 422**.)

Bei der Herstellung von Teig aus ungemahlenen und nicht geschälten keimfähigen Körnerfrüchten macht man deren Keimkraft zur Erzeugung von Diastase für die Brotbereitung in der Weise nutzbar, daß man die Körner in feuchtem Zustande bei geeigneter Keimtemperatur behandelt und die so erhaltene Malzfrucht gemahlen zum Teig verarbeitet. (**D. R. P. 96 786**.)

Zur Erhöhung der Verdaulichkeit des Brotes und zur Steigerung seines Zuckergehaltes setzt man dem Brotteig nach A. Pettera wässerigen Malzauszug bei. (*Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 7, 43.)

467. Kleberpräparate, Diabetikernahrung.

Aleuronat, Klebermehl, ist der in den Zellen der Pflanzensamen in organisierter Form vorkommende Eiweißstoff. Näheres über den Weizenkleber als wichtigen Bestandteil in der Nahrung des Menschen siehe C. Voit, *Arch. f. Hyg.* 17, 409.

Über Gewinnung und Reinigung des Klebers siehe [452].

Da der ausgewaschene lufttrockene Kleber zu zäh ist, um ihn auf feines Mehl vermahlen zu können, körnt man ihn frisch und noch feucht nach Zusatz von 5% Mehl und verbäckt das grieß-ähnliche gelbliche Pulver zu völlig trockenem sehr haltbarem Brote, das im Innern das Skelett eines gewöhnlichen Brotes zeigt, also große Blasenräume enthält, die nicht, wie beim üblichen Brot, mit feινόcheriger Krume, sondern mit einer häutigen Masse erfüllt ist. Auch dadurch, daß man den völlig ausgewaschenen Kleber 24 Stunden in Wasser legt und dadurch eine beginnende Säuerung einleitet, vermag man die Zellen der Masse so weit zu lockern, daß sie nicht mehr zäh ist und dem Sauerteig leicht zugemischt werden kann. (*K. Birnbaum, Dingl. Journ.* 233, 322.)

Die Herstellung von Klebermehl und die Bereitung verschiedener Nahrungsmittel und Backwaren aus Klebermehl beschreibt eingehend Martin in *Polyt. Zentr.-Bl.* 1862, 78. Der auf übliche Weise aus etwa 157 kg Weizenmehl mit 100 l Wasser neben 100 kg Stärke erhaltene Kleber (etwa 50 kg) wird in kochendem Wasser erhitzt, dann herausgeschöpft und mit der gleichen Menge Mehl verknetet, worauf man die Masse bei 30–40° auf Hürden trocknet; dann wird noch 6 mal mit gekochtem Kleber durcharbeitet, abermals zerkleinert und getrocknet, und man gelangt schließlich zu einem trockenen Klebermehl, das nur noch 10–15% gewöhnliches Mehl enthält. Um aus diesem Produkt, das sich lange aufbewahren läßt, ohne zu verderben, Zwieback oder Biskuit zu erhalten, bereitet man einen Teig aus 25 kg Klebermehl, 75 kg Weizenmehl, 8 bis 10 kg frischer Butter, 100 Eidottern, 2 kg Zucker, 750 g Salz, etwas Bierhefe und der nötigen Menge warmen Wassers und erhält nach dem Backen bei mäßiger Temperatur eine Backware, die sich besonders für Kinder und Rekonvaleszenten eignet.

Über die Herstellung von Aleuronatbrot siehe Ebstein, *D. med. Wochenschr.* 1893, Nr. 18. Dieses besonders für Diabetiker geeignete Brot erhält man durch Vermengen von 600 g Weizenmehl und 150 g Aleuronat bei 30°, Zusatz eines Gemenges von 20 g Hefe, 0,5 l Milch und 1 g Zucker neben 5,5 g Kochsalz, Verkneten, Formen und Backen des Teiges. Dieses Weizenbrot enthält 27,5% Eiweiß. In ähnlicher Weise wird ein gleichstarkes Roggenbrot unter Zusatz von Sauerteig statt der Hefe hergestellt. Ein Weizenbrot mit 50% Eiweiß erhält man ebenso aus je 250 g Weizenmehl und Aleuronat, 350 g Milch, 40 g Hefe, 4 g Kochsalz, 1 g Zucker und dem Eiweiß von 2 Hühnereiern, evtl. setzt man, wenn ein säuerlicher Geschmack gewünscht wird, 3 g Milchsäure zu. Ein sehr wohlschmeckendes, 50% Eiweiß enthaltendes Weizenbrot für Diabetiker erhält man schließlich durch Verbacken eines Teiges, der aus je 200 g Weizenmehl und Aleuronat, 125 g Butter, 20 g Backpulver (1 Tl. Natriumbicarbonat und 2 Tl. Weinstein), 1 Teelöffel voll Salz und lauwarmer Milch besteht.

Zur Herstellung eines kohlenhydratarmen Brotes für Diabetiker mischt man nach D. R. P. 144 288 das bekannte Gemenge von Mehl, Schrot oder dgl. und rohem Käsequark mit Peptonen oder Albumosen oder mit Organ- oder Verdauungssäften.

Zur Herstellung kohlenhydratfreien Brotes stellt man nach D. R. P. 167 697 einen Teig aus reinem, etwa 96 proz. Gluten und Eiweiß bzw. Casein her. Vgl. D. R. P. 163 757.

Nach D. R. P. 127 701 wird ein Gebäck für Diabetiker hergestellt aus Käsequark, den man mit einem Ammoniaksalz behandelt, worauf man das wasserlösliche Produkt mit Kleie, Kornschrot u. dgl. verbäckt.

Nach *Zeitschr. f. physiol. u. diät. Therapie*, Bd. 11, Heft 6 wird ein Brot für Zuckerkranken zweckmäßig aus Glidin bzw. stärkearmer Weizenkleie mit Rahm, Butter, Salz, Ei und Natriumbicarbonat hergestellt.

Zur Gewinnung eines als Nahrungsmittel dienenden Kleberproduktes behandelt man 100 Tl. frischbereiteten Weizenkleber während etwa 4 Tagen bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch von 45 Tl. rauchender Salpetersäure (1,5) und 15 Tl. konzentrierter Schwefelsäure (1,84), verdünnt dann mit genügenden Wassermengen, filtriert, löst den verbleibenden Rückstand in Soda und fällt aus der Lösung den neuen Körper durch eine Säure aus. (*D. R. P.* 175 333.)

Nach D. R. P. 272 885 vermischt man zur Herstellung einer Backware für Diabetiker 50 Tl. von Fett und Lecithin befreiten Eigelbrückstand, 25 Tl. Kleber und 25 Tl. Weizenmehl und verknetet 315 Tl. dieser Mischung mit 40 Tl. frischem Sauerteig, 15 Tl. Kalbsfett oder Butter, 4 Tl. Salz, 175 Tl. Milch und 175 Tl. Wasser. Nach zweistündiger Gärung wird der Teig verbacken.

Besondere Diabetikerbrote, die nur 0,94% Cellulose und 10,25% Stärke enthalten, kommen unter dem Namen Primärbrot (-mehl) in den Handel. Über ihre Eignung für den genannten Zweck berichtet Aufrecht in *Pharmaz. Ztg.* 59, 118.

Sarton, ein stärke- und zuckerfreies Diabetikernahrungsmittel ist Sojabohnenpulver bzw. ein aus der Sojabohne hergestelltes Püree, das sich durch seinen Nährwert und seine Unschädlichkeit auszeichnet. (*E. Merks, Jahr.-Ber. d. chem. Techn.* 1911.)

Über Gebäck für Zuckerkranke und Fettleibige vgl. die Arbeit von **D. v. Hößlin** in dem Werke von **Hartmann**, S. 367.

Nach Beobachtungen von **Vivien** setzt man dem Brot oder anderen Nahrungsmitteln, die für Diabetiker bestimmt sind, Natriumphosphat zu und soll so in kurzer Zeit die Symptome des Leidens beseitigen können. (**VI. Int. Kongr. f. angew. Chem. 1907** in Rom.)

Nach **J. Stoklasa** kommt den Kalisalzen eine wichtige Rolle im Zusammenhang des respiratorischen Stoffwechsels mit dem Zuckerabbau zu, und er empfiehlt daher Diabetikern eine Pflanzennahrung, die unter dem Einfluß besonders kalireicher Düngung erzeugt wird, also ein Brot, das aus stark mit Kali gedüngtem Getreide gewonnen wird. (**Ernähr. d. Pflanze 8, 297.**)

Über die Anwendung der Trockenkartoffel für zeitgemäße eiweißarme Ernährung und Diabetesdiät siehe **Berl. klin. Wochenschr. 1916, Nr. 37.**

468. Teigwaren, Buttergebäck. — Panier-, Streu-, Bäckereimehl.

Örtel, F., Die Teigwarenfabrikation. Wien und Leipzig 1906.

Teigwaren werden aus Weichweizen- und Hartweizenmehlen oder -grießen ohne Gärung hergestellt. Man unterscheidet Wasserteigwaren ohne Eierzusatz und Eierteigwaren; für diese ist ein Mindestgehalt an Eizusatz nicht festgelegt. Färbung mit unschädlichen gelben Farbstoffen ist zulässig. Teiggraupen bzw. -gersten können mit Gewürzen, Fleisch, Nährpräparaten gemischt werden. Formen der Teigwaren sind: Faden-, Band-, Röhren-, Schnittnudeln, Sternchen, Hörnchen, Eierflecke usw.

Über Herstellung von Makkaroni, Nudeln und Suppenfiguren aus dem bei der Weizenfabrikation abfallenden Kleber siehe **A. Guillaume, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1877, 645.** Vgl. **Pharm. Zentrh. 1912, 35.**

Zur Herstellung von Eierteigwaren verrührt man nach **D. R. P. 64 545** den Inhalt roher Eier bei 40° mit flüssiger Bouillon, setzt Mehl zu und verknetet bei gleichzeitiger Einwirkung von Dampf, der jedoch nur auf die Oberfläche des Teiges einwirken darf, um eine Verkleisterung des Stärkemehles zu verhüten. Dann wird der Teig so weit getrocknet, daß er in passende Form gebracht und gebacken werden kann.

Der Teig zur Herstellung von Makkaroni besteht nach **Techn. Rundsch. 1907, 39** aus etwa 34 Tl. Grieß, 10—12 Tl. frischem Kleber, etwas Salz und kochendem Wasser; er wird meistens künstlich etwas gelb gefärbt (Curcuma oder Safran), durch geeignete Düsen ausgepreßt und schließlich mit einem feinen Gelatineüberzug versehen. Nach einem alten neapolitanischen Rezept verknetet man zur Herstellung des Makkaroniteiges 50 kg bestes Hartweizenmehl, 15—20 Blatt Gelatine, 14—15 l warmes Wasser, $\frac{1}{2}$ —1 l Eiweiß und 0,25 l Kochsalzlösung. Ähnlich verfährt man auch zur Herstellung des Teiges für Buchstabennudeln, während die sog. Eiergerste aus 50 kg Weizenmehl, 100 Eiern, 8—9 l Wasser und der nötigen geringen Safranmenge erhalten wird.

Ein Verfahren, um flüssige und pastenförmige Stoffe, insbesondere Nahrungsmittel (Backwaren), in eine poröse und trockene, dabei aber eine schnelle Lösung gestattende Dauerform überzuführen, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Pasten mit Luft gemischt in beliebige Formen gebracht, dann im Vakuumapparat einer Luftverdünnung ausgesetzt und schließlich zur Erhaltung der Form im Vakuum unter Wärmezufuhr getrocknet werden. (**D. R. P. 153 011.**)

Über Cakesfabrikation siehe **Hartmann [458], S. 458 u. 790 ff.**

Nach **D. R. P. 39 742** preßt man zur Herstellung farbig verzierter Biskuits 60 Tl. Zucker, 20 Tl. Wasser und 100 Tl. Weizenmehl mit kohlen saurem Natron in Formen, verziert und bäckt.

Über Herstellung von Zwieback aus Weizenmehl, 1—2% Dextrin und einer eigentümlichen Hefe siehe **D. R. P. 40 130.**

Zur Herstellung eines Nahrungsmittels backt man ein Gemisch von Mehl und Gluten mit gewaschenen, getrockneten, geschälten und gemahlene Tannensamen unter Zusatz von Backpulver und Zucker bei 130° zu Biskuit. (**E. P. 161 291.**)

Ein Verfahren zur Zuführung von Fett allein oder mit Würzstoffen zum Zwieback beim Rösten ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Röstung in Formen bewirkt, die mit dem evtl. gewürzten Fett ausgestrichen sind. (**D. R. P. 300 845.**)

Butterbackwaren dürfen außer Butter- oder Butterschmalz keine anderen Fette enthalten. Lebkuchen, Honig- und Pfefferkuchen, Printen, Pfeffernüsse u. a. m. werden mit unverfälschten Zusätzen von Honig, Zucker, Stärke, Mandeln, Früchten usf. und Ammoncarbonat als Auflockerungsmittel gebacken. Zu Spekulationen werden Mehl, Butter, Eier, Milch und Gewürze verwendet.

Der Fettzusatz zum Gebäckteig übt bis zu 15% günstigen Einfluß auf die Teigausbau, auf das Volumen und die Entwicklung der Krume aus, nach **K. Mohs** vermutlich wegen einer chemisch-physikalischen Anlagerung des Fettes an das Eiweißmolekül des Klebers. In der Tat wird ausgewaschener Kleber, in flüssiges Fett gelegt, geschmeidig und überaus dehnbar, da er das Fett begierig adsorbiert. (**Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 7, 218.**)

Zur Herstellung von Buttergebäck verwendet man 2 etwa gleich große Teigmassen, von denen die eine relativ butter- und zuckerarm ist und nur Hefe als Trockenmittel enthält, während

die andere viel Butter und Zucker, daneben die den Geschmack mitbestimmenden Körper (Eier, Milch, Gewürz) und nur Backpulver, jedoch keine Hefe enthält. Da der Teig unmittelbar nach seiner Herstellung zu Hörnchen verarbeitet werden kann, beansprucht das Verfahren nur wenig Mehl, und der Teig ist viel trockener und kann demnach wegen seiner geringen Klebrigkeit auch auf maschinellm Wege verarbeitet werden. Die Backwaren sind zum Unterschied von jenen, die nur aus einer Teigmasse bereitet werden, tage- und wochenlang mit vollem Geschmack haltbar. (D. R. P. 265 680.)

Zur Herstellung von Backmassen aus Stärkemehl und Ölsamen verarbeitet man letztere ähnlich wie bei der Marzipanbereitung zusammen mit Zucker und vermischt das Produkt mit einem gepulverten, gebackenen Teig aus Stärkemehl oder stärkemehlhaltigen Stoffen. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das gepulverte Gebäck zuerst mit Öl zu einer Masse verarbeitet und diese mit der Ölsamenmasse mischt. (D. R. P. 285 832.)

Paniermehl wird durch Backen, Rösten und Trocknen aus Weizenmehl erhalten. Als Streumehl in der Bäckerei bewährt sich am besten ein Strohprodukt, das die Verkohlungs-temperatur von 275–280° besitzt. Ihm ähnlich in bezug auf leichte, flockige Beschaffenheit ist das Streumehl aus Haferhülsen mit der Verkohlungstemperatur 300–310°, dann folgt Fruchtschalensmehl und schließlich ein Mahlprodukt von Reishülsen, das jedoch etwa 2–3% Fett enthält und dem Gebäck einen unangenehmen Geschmack und Geruch verleiht. (S. Küttner und A. Ullrich, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 92.)

Die in den Bäckereien an Stelle der Cerealien- oder Leguminosenmehle zu Einstreuzwecken vielverwendeten Surrogate, deren Anwendung nur in Bayern verboten ist, bestehen der Hauptsache nach meistens aus Steinnußmehl, wie z. B. das unter dem Namen „Forma“ bekannte in D. R. P. 201 959 beschriebene Produkt. Ähnlich dürfte auch das „Termalen-Streumehl“ zusammengesetzt sein.

Ein Verfahren zur Erzeugung von hellbraun geröstetem, einbrennartig schmeckendem, grießartig gekörntem Streumehl, insbesondere Holzmehl, für Bäckereizwecke ist in D. R. P. 319 276 beschrieben.

Zur Verhinderung des Anbackens von Teigstücken verwendet man als fetthaltiges Streichmittel ein verkochtes Gemenge von 100 Tl. Wasser, 11 Tl. Kartoffelmehl und 20 Tl. Öl oder Fett. (D. R. P. 319 611.)

Nach Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1916, 265 kann man Brote, um das Aneinanderbacken zu verhindern, statt mit Fett mit einem Gemenge von Kartoffelstärkekleister und Hirschhornsalz bestreichen.

469. Kalknahrung, Calciumbrot.

Berthold, E., Die Bedeutung des Calciums in der Diätetik mit besonderer Berücksichtigung der Arterienverkalkung und Herztätigkeit. Schleswig 1915.

Über das Kalkgleichgewicht im Körper siehe die Ausführungen von O. Loew in Chem.-Ztg. 1921, 878.

Ursprünglich setzte man dem Teige Kalkwasser zu, um das Brot zu verbessern und die Ausgiebigkeit des Mehles zu erhöhen. Liebig empfahl, bei der Teigbereitung für 5 Pfund Mehl 1 Pfund kaltgesättigtes klares Kalkwasser zuzusetzen, um so die Säurebildung im Brotteige und dadurch die schwere Verdaulichkeit des Brotes zu beheben. Der Kalk setzt sich außerdem mit der freien Phosphorsäure des Mehles zu phosphorsaurem Kalk um, wodurch der Gehalt des Brotes an wertvollen Stoffen erhöht wird. Zur Herstellung des in der Menge von etwa 25% des Mehles als Ein-teigflüssigkeit verwendeten Kalkwassers wird frischgebrannter Kalk nur mit so viel Brunnenwasser übergossen, daß der Kalk zu Staub zerfällt, worauf man eine ausreichende Menge frisches Brunnenwasser zugießt und den dünnen Brei zum Abklären ruhig hinstellt. Die klare Flüssigkeit wird nach vollständig erfolgter Klärung vom Bodensatz abgossen. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 246.)

Artus befürwortete den Kalkwasserzusatz besonders für Mehl aus ausgewachsenem Getreide unter gleichzeitiger Erhöhung der Kochsalzmenge, um das fade Kalkbrot wohlschmeckender zu machen. (Dingl. Journ. 154, 391 u. Polyt. Notizbl. 1859, 355.)

Neuerdings werden kalkhaltige Brote in größerem Maßstabe hergestellt und in den Handel gebracht (Seidls Calciumbrot, bereitet nach Emmerich und Löw), da man erkannt hat, daß die Ernährungsfähigkeit der Getreidemehle durch den Kalkzusatz gesteigert wird, und daß man höhere Ausbeuten an wohlschmeckenderem Brote erzielt als ohne Kalk. Überdies führt kalkarme Nahrung zu schweren gesundheitlichen Störungen, namentlich hinsichtlich der Knochenbildung bei Kindern. Die nachteilige Wirkung zu kalkarmer Nahrung auf den Organismus wird noch gesteigert, wenn sie zugleich reich an Magnesia ist, da diese den Kalk aus den Organen verdrängt. Solche Nahrungsmittel sind z. B. die Getreidearten, bei denen das Verhältnis von Kalk zu Magnesia 0,3 : 1 ist oder Kartoffel (0,46 : 1), feines Weizenmehl (1 : 1), Blattgemüse (4,8 : 1), Milch (8 : 1), Weizenvollkornmehl (0,28 : 1), Roggenvollkornmehl (0,27 : 1). Bei Ernährung mit Fleisch, Kartoffeln, Bohnen, Erbsen ist ein Überschuß der Magnesia über den Kalk vorhanden und darum verbessert der Zusatz von Chlorcalcium zum Brot die Qualität des Weiß- ebenso wie des

Schwarzbrotes wesentlich. (R. Emmerich und O. Loew, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 5, 115.) — Vgl. [47].

C. Amsler beobachtete, daß die Calciumzufuhr die Disposition zur Zahncaries plötzlich zum Schwenden bringt, so daß auch in dieser Hinsicht das Calciumbrot seine Vorzüge zeigt. (Münch. med. Wochenschr. 68, 686.)

Kunert weist allerdings in Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 6, 73 darauf hin, daß Chlorcalcium nach Röse zu Harnsäureübersättigung führt und daher gesundheitsschädlich ist. Vgl. dagegen Emmerich und Loew, ebd. S. 97.

Man rechnet für 50 kg Mehl etwa 10–15 l Kalkwasser, das man durch Lösen von $\frac{1}{2}$ kg gebranntem Kalk in kaltem Brunnenwasser (Löschen und Abgießen der völlig klaren Flüssigkeit) erhält. Bei Anwendung löslicher Calciumsalze nimmt man von einer Lösung von 1 kg kristallisiertem Chlorcalcium in 10 l Wasser für 1 kg Mehl 125 ccm und dementsprechend weniger Wasser und bereitet dann den Teig aus dem ein Brot erhalten wird, das im Kilogramm 2,54 g Kalk und 0,3 g Magnesia enthält. Das an Stelle des Chlorcalciums verwendbare im Handel befindliche Calcifar in ist eine Verbindung von Chlorcalcium mit aufgeschlossenem Roggenmehl. (O. Loew, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 6, 25.)

Zur Herstellung von Chlorcalcium enthaltenden Mehlen verarbeitet man Chlorcalcium und Mehl zu einer Paste, läßt sie bis zur Vermahlbarkeit ruhen, vermahlt das Produkt zu Mehl und setzt dieses völlig unhyroskopische Präparat im gewünschten Prozentsatz anderen Mehlen zu. Das ursprüngliche Mehl erfährt durch die Behandlung mit Chlorcalcium eine Farbenveränderung und je nach der Menge des Zusatzes eine unaufgeklärte Gewichtsverminderung bis zu 6%. (D. R. P. 290 738.) Nach dem Zusatzpatent setzt man der calciumchloridhaltigen Mehlmischung Malzmehl, Maltose, Fruchtzucker, Diastase enthaltende Getreidemehle oder Mehle aus Zucker und phosphorsaure Salze enthaltenden Früchten oder überhaupt Stoffe zu, die die schädliche Wirkung der Kalksalze auf die Gärung aufheben, so daß diese Mehle einen besseren Nährboden für die Hefe bilden. Der Zucker- oder Fruchtzuckerzusatz beseitigt überdies den herb-bitteren Geschmack des Calciumchlorides. (D. R. P. 292 893.)

Das beste Kalkpräparat bleibt für den Organismus ohne Nährsalzverlust bereitetes grünes Gemüse, sonst empfiehlt es sich, auch das Kalksalz einer leicht verbrennbaren organischen Säure, z. B. Calciumlactat, zu verwenden, das zu einem raschen und intensiven Kalkansatz führt. Das sonst empfohlene Dicalciumphosphat bewirkt eher eine Kalkentziehung, da die sauren Phosphate dem Organismus Kalk entnehmen, dabei in Tricalciumphosphat übergehen und als solches ausgeschieden werden. (Berg, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 1848.)

470. Calciumchlorid- (-ersatz) präparate; eisenhaltiges Brot.

Zur Überführung von Chlorcalcium in ein haltbares und dosierbares Trockenpräparat verarbeitet man es in Lösung mit der 10–20fachen Menge Wasser mit dem gleichen bis 5fachen Gewicht (bezogen auf das Chlorcalcium, je nach der gewünschten Stärke des Präparates) Agar und erhält so ein trockenes Präparat, dem das Agar als bloß mechanisch beigemengter Träger jederzeit wieder mit 90proz. heißem Alkohol entzogen werden kann. Das Präparat zerfließt an der Luft nicht und gibt im Organismus das Chlorcalcium ab, während das Agar unverdaut ausgeschieden wird. (D. R. P. 283 649.)

Zur Herstellung nichtzerfließlicher, wasserlöslicher Chlorcalciumverbindungen verschmilzt man im Wasserbade äquivalente Mengen von kristallisiertem Chlorcalcium und anhydri-schem Milchzucker (2,19 Tl. und 3,44 Tl.) und erhält so eine gelblich-weiße, luftbeständige Masse, die mit 10% Wasser verrieben ein ebenfalls beständiges weißes Pulver gibt. Ähnlich erhält man aus kristallisiertem Chlorcalcium mit 10–40% Wasser und der äquivalenten Menge Milchzucker-pulver bei 70° eine breiförmige Masse, die beim Abkühlen hart gipsartig erstarrt bzw., wenn man höher erhitzt, zuerst kolloidal, alabasterartig, dann nach weiterem Erhitzen zähflüssig und klebrig und erst nach mehreren Tagen trocken und pulverisierfähig wird. Auch krystallinisch kann man das Produkt erhalten, wenn man die mit 60–80% Wasser (bezogen auf das verwendete krystallisierte Chlorcalcium) erhitzte Milchzucker-Chlorcalciumschmelze erkalten läßt. (D. R. P. 288 966.) An Stelle von Calciumchlorid verwendet man zur Vereinigung mit Milchzucker Calciumbromid oder -jodid oder läßt die Calciumhalogenide in Gegenwart von wenig Wasser auf Rohrzucker oder Fructose einwirken. (D. R. P. 305 367.)

Zur Herstellung eines Natriumcalciumlactates trocknet man 238 g eines 9% Wasser enthaltenden milchsäuren Kalkes mit 280 g milchsäurem Natrium, das 20% Wasser enthält, nach innigem Verreiben zu einem leicht streichbaren, klebrigen Produkt, das immer zäher wird und sich nach kurzer Zeit zu einem Pulver verreiben läßt. Man erhält ein Doppelsalz mit 4 Mol. Krystallwasser, das im Trockenschrank bei 110° sein Wasser wieder abgibt, beim Liegen an der Luft jedoch schnell Feuchtigkeit anzieht. Das Präparat ist zur Calciumernährung (siehe Calciumbrot) bestimmt. (D. R. P. 297 761.)

Zur Herstellung starker Kalksalzlösungen in Emulsionsform für pharmazeutische und Nährmittelzwecke emulgiert man durch Einblasen von Kohlensäure und unter Zusatz von etwas Gummilösung ein inniges wässriges in der Wärme gewonnenes Gemisch von 100 Tl. Calciumchlorid, 60 Tl. Zucker, 40 Tl. Wasser (kalt mit 50 Tl. Olivenöl verrieben), und der nötigen Wassermenge. (D. R. P. 334 766.)

Für die Kalkdiät kommen neuerdings auch Kalkpulver, bestehend aus gleichen Teilen kohlen-saurem und milchsaurem Calcium in den Handel. Hinsichtlich der Kalkverwertung bildet das Calciglycin, eine Chlorcalciumglycokollverbindung, einen guten Ersatz für reines Chlorcalcium. (Pharmaz. Ztg. 61, 818.)

Calcivit besteht aus einem Gemisch von milchsaurem, phosphorsaurem und kohlen-saurem Calcium, vollkommen löslichem Milcheiweiß und einem leicht verdaulichen Eisenpräparat. (Wiss. Mitt. d. pharmaz. Ztg. 59, 215.)

Zur Herstellung eisenhaltiger Backwaren löst man 555 Tl. Zucker in 1900 Tl. dialysierter Eisenflüssigkeit (flüssiges Eisenoxychlorid) vom spez. Gewicht 1,05 unter Erwärmen, fügt 120 Tl. Natronlauge vom spez. Gewicht 1,172 hinzu und dampft die Lösung im Dampfbade auf 1000 Tl. ein. Das Präparat, das dem Teig in solcher Menge zugesetzt wird, daß er 0,025—0,1% Eisen auf Metall berechnet enthält, ist 6,6 proz., beim Eindampfen zur Trockne hat die pulverförmige Masse einen Gehalt von 10% metallischem Eisen. Dieses Eisensaccharat geht während der Teig-bereitung und des Backprozesses in leichtverdauliche und gut assimilierbare Produkte über. (D. R. P. 157 307.) [613.]

471. Allgemeines über Getreideausmahlung und Kleiebrot.

Über die Verwendung der Roggenkleie für die Ernährung des Menschen siehe C. v. Noorden, Umschau 1917, 881.

Das ganze Getreidekorn ist als solches für die menschliche Ernährung nicht verwendbar, da die wertvollen Bestandteile des Kornes von der unverdaulichen Fruchthaut und Samenhülle (Kleie) eingeschlossen sind. Der Mahlprozeß des Getreides ist daher nicht nur ein Zerkleinerungs-vorgang, sondern er bezweckt in erster Linie die Trennung von Hülse und eigentlichem Korn. Je länger nun der Mahlprozeß dauert, um so mehr Hüllenbestandteile gelangen in das Mehl; die Ausbeute wird dann erhöht, der Nährwert des Produktes jedoch verringert, da die Kleietrümm-er ihrer relativen Größe wegen von den Verdauungssäften nicht angegriffen werden. Diese Er-kenntnis wurde erst auf Grund der exakten Versuche von Plagge und Lebbin gewonnen, die fest-stellten, daß (auf das Kleiengewicht bezogen) 42% der Trockensubstanz, 56% des Eiweißes und 37% der Kohlenhydrate unverändert ausgeschieden werden. Aus 100 kg Mehl können bei 82 proz. Ausmahlung 135 kg gut ausgebackenes Brot hergestellt werden. (P. Neumann und W. Weinmann, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 12, 1.)

Nun steigt allerdings mit der weitgehenden Ausmahlung des Kornes der Gehalt des Mehles an wertvollen Bestandteilen, so vor allem an Kleber und Phosphorsäure. Da jedoch auch der dürf-tigst ernährte Mensch in seinen täglichen Speisen mehr Phosphorsäure zu sich nimmt als er braucht, empfiehlt es sich nicht, das Weißbrot durch das Schwarzbrot zu ersetzen, da der unbedeutenden Erhöhung des Phosphorsäuregehaltes eine Herabsetzung der Menge nährender Stickstoffsubstanz und Stärke gegenübersteht. (A. Maybaum, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 5, 229; vgl. auch ebd. S. 199 die Abhandlung von H. Kalning und A. Schleimer über die chemische Zusammensetzung des Weizens und seiner Mahlprodukte.)

Es wurde auch gegen die weitgehende Ausmahlung des Getreides geltend gemacht, daß die gewonnenen höheren Ausbeuten in Wirklichkeit einen Verlust bedeuten, da die Mahrückstände als Futtermittel für das Nutzvieh verloren gehen, wodurch auch die menschliche Ernährung in Mitleidenschaft gezogen wird. Nach einem Vorschlage von C. v. Noorden soll man das Ge-treide, um den bei völliger Ausmahlung entstehenden, sonst den Milchtieren zugute gekommenen Verlust von 5—6% Nährwert zu vermeiden, wie früher zu 75% ausmahlen und die verbleibenden 25% Kleie nach der Zerkleinerung nach dem Klopferschen Verfahren dem Kernmehl wieder zu-setzen. Die Ausnutzungsversuche mit dem so erhaltenen Brot ergaben mindestens ebenso gute Resultate wie jene mit 75proz. Roggenbrot. (D. med. Wochenschr. 1917, 678.) Siehe das nächste Kapitel.

Die Höhe der Ausmahlung verändert übrigens nicht in dem vermuteten Ausmaße die äußere Beschaffenheit des Brotes, diese ist vielmehr in erster Linie eine Funktion der Gärführung. So sind z. B. alle Fehler der Kriegsbrote, wie mangelhafte Porenbildung, Wasserstreifen, geringe Elasti-zität oder ungare Krume nach O. Fornet lediglich auf Gärfehler zurückzuführen. (Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 10, 49.)

Jedenfalls soll in normalen Zeiten die äußere Kleie, also Frucht- und Samenschale nicht mit vermahlen werden, da sie nach Untersuchungen von A. Theilhaber für die menschliche Verdauung völlig ungeeignet ist und im besten Falle nur als unnützer Ballast dient, in zahlreichen beobachteten Fällen jedoch zu direkten Schädigungen empfindlicher Personen führt. Zudem bildet die Kleie, namentlich ihre äußere Schicht, die Ursache von Darmreizungen und in der Folge Entzündungen, deren Folge wiederum ist, daß auch andere Nahrungsmittel nicht ausgenützt werden können und eine Unterernährung Platz greift, die die Widerstandsfähigkeit des Organismus herabsetzt. Ob die Verwendung der inneren Kleie, also der vermahlenden Wabenschicht oder Kleberzellen-schicht zweckmäßig ist, ist noch unerwiesen. (Münch. med. Wochenschr. 1918, 621.) Vgl. Spier, Müller 41, 217.

Schließlich ist Kleie mit mehr als 0,3% Säuregehalt giftig und auch das Verhältnis der an-organischen Kleiebestandteile, nämlich der Kalk- und Magnesiumsalze (letztere führen mit der Zeit zu gesundheitlichen Störungen), ist viel ungünstiger als im Feinmehl. (R. Emmerich und O. Loew, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 1918, 115.)

Als diese Erkenntnisse sich Bahn gebrochen hatten, hatte man schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts beginnend (**Mege-Mouries, Liebig, Artus**), immer wieder versucht, die nährenden Bestandteile der Kleie, die 25% vom Getreidegewicht ausmacht, zu verwerten; während des Krieges gewann dann diese Frage besondere Bedeutung. Über die während des Krieges so wichtige Frage der Volksernährung, speziell der Vollkornernährung, siehe die Arbeiten von **E. Parow** bzw. **V. Klopfer** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, I, 1 bzw. 57.

472. Vollkornmehl (-brot), Getreideentschälung, Brot aus ungemahlenem Korn.

Rühl unterscheidet das aus dem ganzen Korn ohne Absonderung der Kleie gewonnene Ganzkornmehl bzw. Ganzkornbrot vom Vollkornmehl und Vollkornbrot, die auch aus dem ganzen Korn hergestellt, aber infolge der besonderen Aufbereitung der Kleiebestandteile besser ausgenutzt werden als die ersten beiden Produkte. (*Chem. techn. Wochenschr.* 1918, 12.)

Im Grunde kommt es in beiden Fällen darauf an, die Kleiebestandteile, die durch mechanische Einwirkung, durch den Mahlprozeß allein nicht verdaulich werden, chemisch aufzuschließen. Diese chemische Behandlung führt schon bei Anwendung gelinder Mittel zum Ziel und verwandelt z. B. das holzige Getreidespelzmehl in eine verdauliche Substanz, während Holzmehl auch nach dem Aufschluß mit Säure völlig unverdaulich bleibt. Vgl. Abschnitt Futtermittel und **M. Rubner**, *Zentr.-Bl.* 1919, I, 42.

Je nachdem, ob man Ganzkornmehl oder Vollkornmehl erzeugen will, unterwirft man das ganze Getreidekorn der chemischen Behandlung, bzw. man enthüsst das Getreide und schließt die Hülsen für sich auf, um das erhaltene Produkt mit dem Mehl vereint oder für sich aufzuarbeiten.

Beim Entschälen des Getreides kommt es hauptsächlich darauf an, die Schalen von den Getreidekörnern so zu trennen, daß in jenen kein Mehl zurückbleibt, in diesen aber die ernährenden Bestandteile vollständig erhalten bleiben. Zu diesem Zweck wird das Getreide vor dem Mahlen mit 7% einer etwas Alaun und Kochsalz enthaltenden verdünnten Natronlauge besprengt und durchgearbeitet. Schon nach kurzer Zeit hebt sich die Schale von dem Mehlkörper ab und wird faltig, so daß die geringste Reibung hinreicht, um sie rein von Mehl, von dem Getreidekorn zu trennen. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1869, 206.)

Zur leichteren Enthüsstung des Getreides legt man es nach **Giroud-Dargou** kurze Zeit in Kalkmilch und mahlt die Körner dann wie üblich. Die im Mehl verbleibende Kalkmenge ist geringer als jene, die **Liebig** als Zusatz zum Brotteig vorschlug [469], um das aus letzterem gebackene Brot verdaulicher zu machen. Vgl. **H. Wicke**, *Arch. f. Hyg.* 1890, 335.

Ein Verfahren zur Herstellung von Vollkorngebäck durch Abtrennung der äußeren Samenschalen des warm eingequellten Getreides auf mechanischem Wege ist in **D. R. P. 314 589** beschrieben. Vgl. **R. Lépine**, *Zentr.-Bl.* 1919, II, 682.

Über die verschiedenen untereinander gleichwertigen, nach den Verfahren von **Klopfer, Schlüter** und **Steinmetz** hergestellten Vollkornmehle und die aus ihnen bereiteten Brote siehe **M. Winkel**, *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 8, 41. Die Methode von **Steinmetz** hat den Vorzug, daß das Korn vollkommen gereinigt wird und überdies ein kleieartiges, eiweißreiches Futtermittel als Nebenprodukt anfällt.

Zur Brotbereitung ohne Mahlprozeß bringt man 100 Tl. gewaschenes und entschältes Getreide mit 200 Tl. Wasser und 10% Sauerteig (24 Stunden vorher angesetzt) bei 20–25° zur Vergärung, gießt nach 7–8 Stunden die rötlich gewordene Flüssigkeit ab, läßt die Körner abtropfen, bereitet den Teig, formt ihn, läßt die Gärung sich vollenden und bringt die Laibe in den Backofen. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1869, 1656.)

Nach **D. R. P. 8757** wird ein Brot aus ungemahlenem, jedoch geschältem Getreide hergestellt durch Zerstampfen des Materials mit 50–70% kochenden Wassers, das im Liter 20–40% Kochsalz gelöst enthält; dann wird nach Zusatz von Hefe in starker Hitze gebacken.

473. Kleieaufschließung, Finalmehl, Kleieextrakt.

Artus vermischte die während 24 Stunden mit Wasser behandelte Kleie direkt mit Sauerteig, dessen Säuren ihr die für die Ernährung wichtigen Bestandteile entziehen sollten, goß den dünnen Brei durch ein Tuch und verwandte das Filtrat zur Teigbereitung. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1863, 1089.)

Über das **Kleemannsche Patentbrot**, das früher als leichtverdaulicher, nahrhafter, wohl-schmeckender und billiger Brotersatz einige Bedeutung besaß, siehe **L. Wunder**, *Polyt. Notizbl.* 1861, 241. Zur Bereitung dieses Brotteiges vermischt man Getreidekleie mit Wasser, vermahlt die Masse, unterwirft sie einer Art Gärung und verarbeitet dieses Produkt mit Mehl und der nötigen Sauerteigmenge zu Teig.

Zur Herstellung eines sehr nahrhaften Vollkornroggenbrottes vergärt man Kleie mit Sauerteig, befreit das Produkt von der Holzfasern durch Filtration und setzt den Extrakt dem Brotteige zu. Man erhält so ein nährstoffhaltiges, wohl-schmeckendes Vollkornroggenbrot, das sich 4–5 Wochen frisch hält. Die Ausnutzung des Brotgetreides geht so weit, daß man nach dem vorliegenden Verfahren aus 100 Tl. Roggen 120 Tl. Roggenbrot herstellen kann, während man sonst nur 95 Tl. gewinnen konnte. (**D. R. P. 270 570.**)

Um Kleie für die Bereitung von Brot aus der Gesamtheit der Kornbestandteile vorzubereiten, teigt man das Material zur Aufschließung des Kleiezellinhaltes ein, überläßt die Masse der Enzymwirkung und unterwirft sie noch warm einer Naßmahlung. Man erhält eine homogene, angenehm süß aromatisch schmeckende und nach Malz riechende Paste, die dem Teig direkt zugesetzt werden kann. (D. R. P. 303 577.)

Zur Herstellung des Finklerschen Finalmehles mahlt man die Kleie mit 1% Kochsalz enthaltendem, kalkhaltigem Wasser in besonders konstruierten Raffineuren und erhält so durch Aufschließung der Aleuronzellen durch die äußerst feine Zerkleinerung der Kleie ein Produkt, das getrocknet und fein gemahlen dem Mehle oder Teige aus dem Kornkörper zu 25% zugesetzt wird, wodurch man das ganze Getreidekorn der menschlichen Ernährung zuführen kann. (J. Stoklasa, D. med. Wochenschr. 42, 75.)

Das aufgeschlossene Kleieprodukt (Finalmehl) enthält: 9,92% Wasser, 17,4% Eiweiß, 2,8% Fett, 55,19% stickstofffreie Extraktstoffe, 7,47% Rohfaser und 7,22% Asche. Ausnutzungsversuche am Menschen ergaben die Gleichwertigkeit des Finalmehles mit dem besten Weizenmehle. Ein mit Butter bestrichenes Finalbrot besitzt nach Stoklasa denselben Nährwert wie eine Scheibe Kalbfleisch.

Das dem Finklerschen Finalmehl ähnliche Produkt Antirachin wird aus phosphorsaurem Kalk und auf nassem Wege vermahlener Kleie hergestellt. Das aus dem Mehl bereitete Brot liefert gute Erfolge bei Knochenbrüchigkeit oder Rhachitis. (O. Hagemann, Mitt. d. D. Landw. Ges. 1912, 1.)

Zur Herstellung des Säureextraktes von Kleie weicht man 300 g des Rohstoffes 16 Stunden in 1800 Tl. 0,2proz. Salzsäure und filtriert zuerst durch ein Tuch und dann durch Papier. Dieser Säureextrakt, bei der Brotbereitung aus Weizenmehl statt Wasser verwendet, bewirkt eine Volumzunahme der Laibe um 6–20%, geringer ist jene des mit wässrigem Kleieextrakt bereitetem Brot. Verdünnte Säure allein führt zu kleinen, schlecht aussehenden Broten, doch spielt in allen Fällen die Gattung des Mehles ebenfalls eine wichtige Rolle. (H. L. White, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 493.) Diese Methode, von Sigle und Fehling herrührend, wurde schon in Ding. Journ. 131, 296 beschrieben: Man extrahiert Kleie mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und verwendet die ablaufende, schleimige Brühe an Stelle des Wassers zur Brotbereitung. Das so hergestellte Brot soll wesentlich nahrhafter und wohlschmeckender sein als jenes, das man ohne diesen Kleienauszug gewinnt.

474. Ganzkernmehl (-brot), Schrot-, Grahambrot usw.

Die Art der Brotbereitung nach Mège-Mouriès aus Weizen und seiner Kleie ist ausführlich geschildert in Dingl. Journ. 144, 209; 148, 220; 164, 305; vgl. auch 194, 154. Das ursprüngliche Brotbereitungsverfahren von Mège-Mouriès beruhte auf der Entfernung des das mehligke Weizenkorn völlig umgebenden Embryonalgewebes. Dieses, das wegen des in ihm enthaltenen Cerealins die Eigenschaft besitzt, den mehligke Teil des Kornes während des Keimens in Saft zu verwandeln, verändert auch den Teig bei der Verarbeitung zu Schwarzbrot ungünstig. Man entfernt die Membran durch ein besonderes Lüftungssystem und erhält aus dem reinen Mehl ein weißes leichtes Brot von bester Qualität und gesteigerter Ausbeute.

Nach einer späteren Arbeit (Polyt. Zentr.-Bl. 1872, 391) trennte Mège-Mouriès durch Behandlung des Getreides mit 5% Salzwasser nach Entfernung der äußeren Hüllen durch einen Mahlprozeß das feine aus dem Innern des Kornes herrührende Mehl von dem, die äußeren Schichten des Getreidekorns bildenden Grieß, der die wichtigsten nährenden Bestandteile, nämlich den Kleber, den phosphorsauren Kalk, das Eiweiß und Öl, aber auch das Embryonalgewebe und das Cerealinalien enthält, deren Wirkung man vermeiden muß. Zu diesem Zweck bereitet man aus dem feinen Mehl und Hefe mit Wasser einen dünnen Teig und setzt, wenn er den nötigen Gärungsgrad erreicht hat, den Grieß hinzu. Es entsteht ein homogener Teig, dessen nährenden Bestandteile das Cerealinalien nicht mehr angreifen kann, da es in den unverletzt gebliebenen Zellen zurückgehalten wird. Man erhält daher ein Brot, das seinen natürlichen Geschmack hat und das ganze Nährvermögen des Getreidekorns besitzt.

Nach dem von Liebig angegebenen, etwas abgeänderten Verfahren zur Ganzkornbrotbereitung bringt man 100 Tl. feines Kleienschrot ($\frac{2}{3}$ Roggen, $\frac{1}{3}$ Weizen) in die Mulde, vermengt es mit 1 Tl. durch ein feines Sieb gelassenem doppeltkohlensäurem Natron, bringt in die Mitte der Masse feingestößenes Kochsalz und löst das Salz durch hinzugegebenes lauwarmes Wasser von 35° auf, so daß 36 $\frac{1}{2}$ l Wasser nach und nach zugesetzt werden, wenn das Schrot von guter trockener Frucht ist. Man setzt dem Teig dann 20 Tl. Gärteig, und wenn jener beinahe ganz fertig ist, 4 Tl. arsenikfreie Salzsäure vom 1,06 spez. Gewicht zu; die Salzsäure darf nicht früher zugesetzt werden, weil sonst die Kohlensäure zu früh und nutzlos entweicht. Der Teig wird dann wie üblich geformt und bei mittlerer Hitze etwas länger wie sonst gebacken. (Dingl. Journ. 189, 352.)

Grahambrot ist ein ungesäuertes Backprodukt aus einem Teig, den man durch Verkneten von gleichen Teilen gereinigtem und geschrotetem Roggen und Weizen oder Weizen und Mais mit lauwarmem Wasser erhält. Das Brot enthält Kleie, seine lockere Beschaffenheit wird ausschließlich durch die während des Backprozesses entweichenden Wasserdämpfe bewirkt. Pumpernickel ist ebenfalls ein mit der Kleie verbackenes, jedoch schwach gesäuertes Brot. Über die Herstellung dieser Brotsorten siehe das Buch von Hartmann, S. 300 bzw. 284.

Zur Herstellung eines dem Grahambrot ähnlichen Gebäckes wird gutes Weizenschrotmehl mit warmem Wasser angemacht, zu einem festen Teige geknetet und 2—3 Stunden an einen warmen Ofen gestellt. Sobald der Teig Risse bekommt (Zeichen des Gehens), wirkt man ihn in kleinen, höchstens zweipfündigen Broten aus und bäckt diese wie gewöhnlich. Ehe man die gehörige Routine hat, tut man gut, etwas Hefe dazu zu nehmen. Dies Brot ist zunächst etwas krümelig und trocknet leichter, wird jedoch schon nach einigen Tagen schmackhafter, verdaulicher und um 25% nahrhafter. (*Industrieblätter* 1872, Nr. 22.)

Über die Herstellung des Schrotbrotes und seine Bedeutung für die Gesundheit siehe H. Vogel, *Industrieblätter* 1872, Nr. 35 und 36.

Zur Bereitung eines dem rheinischen Roggenschwarzbrotes ähnlichen Schrotbrotes setzt man dem Getreidemehl allein oder im Gemenge mit Kartoffelstärke ein aus entschältem Mais hergestelltes gedörrtes Mehl zu und säuert mit einem Grundsauer aus Gerstenmehl. (D. R. P. 629 648.)

Zur Erzeugung von Brot aus ungemahlenem Getreide von Art des Growittbrotes weicht man das entstaubte und mit viel Wasser gewaschene Korn 12 Stunden in 50° warmem Wasser und quetscht die Masse, die dann etwa 70% Wasser aufgenommen hat, durch einen Siebzylinder, der die Schalen zurückhält und den teigigen Brei, den man während des Pressens mit Salz, Sauer- teig oder Hefe versetzt, hindurchläßt. Man läßt den Teig dann etwa eine halbe Stunde gären und kann ihn direkt backen. Die ganze Operation, die Mahlen, Beuteln und Kneten ersetzt, ist in etwa 12 Stunden beendet. (*Leprince und Lecoq, Schweiz. Apoth.-Ztg.* 1918, 294.)

Zur Gewinnung von Ganzkornmehl unterbricht man die infolge der mechanischen Bearbeitung des feuchten Kornes eingetretene Keimentwicklung dann, wenn sie so weit fortgeschritten ist, daß beim folgenden Darren der trockene haltbare Keimling noch nicht so bröcklig ist, um vom Mehlkorn abzufallen und mahlt das Produkt. (D. R. P. 314 038.)

Zur Aufschließung der Kleienteile bei der Herstellung von Mehl befeuchtet man das ganze Getreidekorn mit so wenig Wasser, daß bei der unmittelbar darauffolgenden Röstung nur die äußere Kleiensicht des Kornes aufgeschlossen wird, während der Mehlkern unverändert bleibt. Durch den Röstprozeß wird die Kleiensicht zermürbt, zugleich wird das Cerealin zerstört, und es entsteht bei der folgenden Vermahlung ein feines Mehl. Statt des Wassers kann auch 0,5proz. Salzlösung verwendet werden. (D. R. P. 313 798.)

475. Kartoffel-Kriegsbrot.

Die während des Krieges vielfach angestellten Versuche, getreidemehlloses Gebäck zu erzeugen, scheiterten zunächst, da die wichtigsten Ersatzstoffe, nämlich Kartoffelprodukte oder Reisstärke keinen Kleber enthalten. Es gelang dann durch Zumischung von Stoffen, die mit dem Weizenkleber die physikalischen Eigenschaften gemeinsam haben, überraschend gut gelockertes Gebäck von völligem Weizenbrotscharakter zu erhalten. In erster Linie wurden als Kleberersatz Stärkepräparate verwendet, und zwar vor allem ein etwa 20proz., sehr dicker Kartoffelstärkekleister, der, mit Kartoffelmehl in steigender Menge verknetet, nach Zusatz von Backpulver, Milch und Salz ein annehmbares Gebäck lieferte.

Nach M. P. Neumann und K. Mohs, *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 1912, 18, vergrößert ein Zusatz von 3—5% aufgeschlossenem Kartoffel- oder Reismehl, dessen Stärke verkleistert ist, die Teigausschüttung und verlängert die Haltbarkeit des erlaltenen Brotes. Die in neuerer Zeit als Backhilfsmittel in den Handel kommenden Substanzen sind meistens nichts anderes als so vorbehandelte Stärkearten.

Nach einem Vorschlag von W. Ostwald sollte sich zu diesem Zweck auch eine Lösung von Casein in kohlenstoffreichem Ammoniak eignen, die nicht nur das Eiweiß des Teiges vermehrt, sondern auch als Backhilfsmittel dient; auch ein Gemenge von Tierblut und Kartoffelstärkekleister wurde vorgeschlagen. (A. Fernet, W. Ostwald und A. Riedel, *Chem.-Ztg.* 39, 338 bzw. 537.) Vgl. Wa. Ostwald und A. Riedel, *Zeitschr. f. Kolloide* 17, 12; O. Neuß, *Umschau* 19, 808.

Über die Herstellung von Kartoffelbrot im 18. Jahrhundert nach einer von Voltaire gegebenen Vorschrift, ferner über Backversuche und Brotbereitung mit Kartoffelzusatz aus neuerer Zeit, jedoch lange Jahre vor dem Kriege, siehe *Zeitschr. f. Spiritusind.* 39, 211, bzw. *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 8, 75. Im Jahre 1890 wurden auf Veranlassung Delbrücks Backversuche mit einem Gemisch aus 90 Tl. Weizenmehl und 10 Tl. Kartoffelstärkemehl ausgeführt, die gute Resultate ergaben. Gleich nach Beginn des Krieges wurde mit der Erzeugung dieses K - Brotes begonnen, das übrigens nicht ein notdürftiger, sondern ein fast vollwertiger Ersatz des reinen Roggenbrotes ist. In *Zeitschr. f. Spiritusind.* 37, 511, siehe auch S. 593 und das Flugblatt Nr. 42 derselben Zeitschrift, teilt E. Parow eine Anzahl genauer Vorschriften zur Bereitung nicht nur des Brotes, sondern auch verschiedener Mehlspeisen, Nudeln, Makkaroni, Graupen und Sago mit Kartoffelmehl, mit.

Der Nährwert des Kartoffelbrotes, das 20% Kartoffelflockenmehl erhält, ist ebenso hoch wie jener des Weizenbrotes und sogar 1% höher als der Nährwert des Roggenbrotes, weil die organische Substanz der Kartoffel etwas besser verdaulich ist als die des Roggenbrotes. (J. F. Hofmann, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 37, 491 u. 499.) Vgl. M. P. Neumann, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1915, III, 154.

Von Wichtigkeit ist die Art des Kartoffelproduktes, das man dem Brotteig zusetzt. So eignet sich vor allem das Kartoffelwalzmehl, das man durch Vermahlen von Kartoffelflocken und

Trennung von der Faser in Sichtmaschinen erhält und das 78% Kohlenhydrate, 10% Wasser, 7% Eiweiß, 0,15% Fett, 2% Rohfaser und 2,85% Asche enthält, sehr gut zur Herstellung von Nahrungsmitteln, besonders zum Ersatz des Roggen- oder Weizenmehles im Brot. 10–20% Kartoffelmehl verbessern die Güte des Brotes, machen es lockerer und bekömmlicher und erhalten es längere Zeit frisch. (E. Parow, Zeitschr. f. Spiritusind. 36, 203.)

Nach W. Völtz empfiehlt es sich, zur Brotbereitung einen Zusatz von 10–20% Kartoffel oder von 10% Kartoffelstärke zu nehmen. (Zeitschr. f. Spiritusind. 37, 436.)

Auch das Gesundheitsamt (Mitt. 48, 595) begutachtet, daß Brot mit 20% eines Gemisches von Kartoffelstärke mit Flocken oder Walzmehl zu gleichen Teilen reinem Roggenbrot nicht nachsteht.

Zur Herstellung von Kartoffel-Erbse nbrot kocht man Erbsen und Kartoffelmehl, letzteres zweckmäßig unter Zusatz von Essig, verrührt dann mit Brotteig und bäckt. (D. R. P. 130 015.)

Zur Herstellung von Brot bringt man nach D. R. P. 158 408 Getreide- oder Hülsenfruchtkörner in einem rohen Kartoffelbrei zum Quellen und verarbeitet dieses Gemenge zu Teig.

Die Herstellung eines Brotes aus einem Gemenge von durchgeschlagenem Kartoffelteig mit gewöhnlichem Sauerteig und etwas Salz nach Gallois ist in Dingl. Journ. 130, 437 beschrieben.

Ausgedehnte Versuche von Rubner und Mitarb. über die Verdaulichkeit verschiedener Gemüsorten, auch des durch Kartoffelzusatz gestreckten Brotgetreides, ergaben allerdings, daß das Kartoffelmehl nur dann gut ausgenützt wird, wenn das mit ihm zu verbäckende Getreidemehl nicht voll ausgemahlen ist. Ferner trocknen kartoffelhaltige Brote wegen ihres größeren Wasserreichturns und infolgedessen auch höheren Wasserverlustes stärker aus als Roggenbrote. Ein Kriegsbrot mit 10% Kartoffelwalzmehl verlor nach viertätiger Aufbewahrung 5,7%, mit 20% Walzmehl 6,3% Wasser. (A. Fornet, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 7, 325 bzw. Zentr.-Bl. 1919, I, 45.)

Die günstigen Erfahrungen, die man während des Krieges vom physiologischen und volkswirtschaftlichen Standpunkt aus mit den Kartoffeln und Kartoffelpräparaten als Nahrungsmittel gemacht hat, sollten nach K. Lanz auch zu normalen Zeiten beachtet werden, umso mehr als die Kartoffelpräparate den achten Teil der uns zu normalen Zeiten fehlenden Menge an Brotgetreide zu ersetzen imstande sind. (Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 199.)

476. Gersten-, Mais-, Leguminosen-, Roßkastanienmehlbrote.

Nach Stoklasa haben Brote aus 50, 60, 70% Roggenmehl und dem Restbetrag auf 100 an Gerstenmehl vorzüglichen Geschmack und eignen sich ebenso wie Roggen- und Weizenbrote zur Volksernährung. Verfasser empfiehlt ferner in Chem.-Ztg. 39, 274 und 297, das Weizenmehl durch ein Gemisch von Roggenmehl und Maismehl zu ersetzen und bespricht weiter seine günstig ausgefallenen Versuche mit Kartoffelwalzmehl und mit Finalmehl als Brotzusatz.

Um zu vermeiden, daß das Maismehl, dadurch, daß es die Feuchtigkeit des Teiges aufnimmt, zu rissigem, rasch austrocknendem Gebäck führt, mischt man 100 Tl. des auf 40° erwärmten Mehles mit 105 Tl. kochendem Wasser, läßt die 80° warme Masse 12 Stunden lang bis auf 28–30° abkühlen und setzt sie zur Hälfte dem Hefenstück, zur anderen Hälfte während des Fertigmachens dem Teige zu. Nach Verarbeitung von 30 Tl. Maismehl verarbeitet man die Masse mit 100 Tl. Weizenmehl, während für Roggenmischbrot der Maiszusatz 33,3% betragen kann, wobei allerdings das Maismehl nur auf 30° erwärmt wird und schon bei 65° aus der Knetmaschine zur Abkühlung gelangt. (D. R. P. 11 558.)

Der günstige Einfluß des Bohnenmehles bei der Brotbereitung ist darauf zurückzuführen, daß es einerseits keine Hefegifte enthält und so die Wirkung der Hefe nicht beeinträchtigt, andererseits aber ihr Wachstum wegen seines hohen Gehaltes an Phosphaten anregt. Diese Phosphate bestehen nur zum geringen Teil aus anorganischen Salzen, der Hauptmasse nach ist die Phosphorsäure in organischer, wasserlöslicher Form vorhanden, die beim Kochen und überhaupt bei höherer Temperatur großen Veränderungen unterliegt. (K. Kisskalt, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 5, 271 und 6, 5.)

Nach Stohmann, Dingl. Journ. 185, 325 ist ein Brot, das aus 66 Tl. Roggenmehl, 33 Tl. Bohnen- oder Erbsenmehl und 2 bis höchstens 3 Tl. Salz besteht, besonders geeignet, reines Getreidebrot zu ersetzen, da es nahrhafter ist wie dieses und sich lockerer backen läßt. Der Salzzusatz ist bei dieser Mischung das Wesentliche, da er das Brot längere Zeit frisch erhält, während es ohne Salz nach einigen Tagen hart wird.

Nach E. P. 121/1914 setzt man das Mehl geschälter Bohnen zur Gewinnung eines Getreidemehlstreckungsmittels zwecks Entfernung des spezifischen Geruches trockener Hitze aus.

Während gewöhnliche Leguminosenbrote fade, leer und auf die Dauer unerträglich süßlich schmecken, erhält man gut backende und den Getreidemehlbroten ähnliche Gebäcke, wenn man dem Bohnenmehl 4–5% Kleberpulver zusetzt, das man durch Pulvern glasig eingetrockneten Klebers gewinnt, und den Teig unter Zusatz von Gewürzen nicht mit Hefe, sondern mit Sauerteig vergärt. (R. Fanto, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 979.)

Die Verwendung der Sojabohne zu Nahrungs- und Genußzwecken beschreibt C. Grimme in Konserv.-Ztg. 1914, 1 u. 10.

Sojamehl, mit 30–40% Weizenmehl vermischt, liefert ein nahrhaftes Brot von hohem Eiweiß und Fettgehalt. (Neueste Erf. u. Erf. 1916, 40.)

Zur Herstellung eines Nahrungsmittels röstet man Sojabohnen nicht zu dunkel und vermischt das aus dem Röstprodukt erhaltene Mehl in der Menge von 20–25% mit 30–35% nicht ausgereiftem, geschrotetem Roggen und 44–49% gedämpftem Hafer. Als Geschmacksmittel fügt man noch $\frac{1}{2}$ % Majoran und $\frac{1}{2}$ % Thymian zu und bringt das Produkt zweckmäßig in Tablettenform in den Handel. (D. R. P. 270 053.)

Zur Bereitung eines Brotes aus Sojabohnenmehl setzt man der üblichen Mehlsorte 65% u. 75% des Gesamtgewichtes Wasser zu. Bei der Herstellung von Schwarzbrot soll so viel Sauer Teig beigegeben werden als dem Gewicht des Gesamtmehles entspricht, bei Graubrot die Hälfte. Das erhaltene Brot besitzt höheren Nährwert als Getreidebrot und unterscheidet sich von ihm im Geschmack und Aussehen nicht. (D. R. P. 299 246.)

Nach A. P. 1 356 988 erhält man ein Mischbrot aus Getreidemehl mit einer geringeren Menge Sojabohnenmehl und den üblichen Zusätzen von Kochsalz, Dicalciumphosphat, Butter, Wasser und Hefe.

Über die Herstellung des Nahrungsmittels Leblebiji durch Röstung und des Backwerkes Ssi mit durch Gärung der Kichererbse (*Cicer arietinum*) siehe A. Zlataroff und S. Steikoff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 26, 242.

Nach Schaumann sollten dem Brote während des Krieges, zur Kartoffelersparnis, anstatt der Kartoffeln nach der Methode von Soltsin entbitterte Lupinensamen zugesetzt werden. (Pharmaz. Ztg. 61, 188.) Siehe auch die Arbeit von Th. Wolff: Die Mehl- und Brotversorgung unseres Kriegsheeres in Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 7, 97. Vgl. M. P. Neumann, Umschau 19, 481 u. vgl. [391], [609].

Die Anwendung der Roßkastanien als Nahrungsmittel wurde schon um 1850 empfohlen: Nach Flandin werden die von ihrer Schale befreiten Kastanien zerrieben, der Brei wird mit 1–2% des Gewichtes kohlen saurem Natron versetzt, mit den Händen gut durcheinandergemnetet und dann auf einem Siebe einem Strome Wasser ausgesetzt. Aus dem durchlaufenden Wasser setzt sich reines Stärkemehl ab, von angenehmem Geschmack und völlig frei von Bitterstoff. Das Mehl kann dem Brotteig in der Menge von 20% zugesetzt werden, doch erfordert die Teigbereitung etwas mehr Hefe. (Dingl. Journ. 110, 319.) Vgl. Schloßberger, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1857, 234.

Zur Herstellung eines entbitterten Mehles aus Roßkastanien samen, das nach P. Conte auf Korsika völlig das Getreidemehl ersetzt, verflüssigt man nach D. R. P. 157 559 die Stärke der zerkleinerten Samen und trennt die Bitterstoffe und die Stärke von dem eiweiß- und fettreichen Mehle durch Auspressen und Auswaschen.

Über Gewinnung eines Nahrungsmittels aus dem Samen der Roßkastanie durch Entbitterung mit Alkohol siehe D. R. P. 114 845.

Nach H. Serger wird das Roßkastanienmehl, ähnlich wie bei der Herstellung von Kartoffelwalmehl, durch stufenweise Wasser- und Alkoholextraktion in ein zur menschlichen Ernährung verwandbares Produkt umgewandelt, das zur Streckung der Getreidemehle dienen kann. (Chem.-Ztg. 40, 221.)

Übrigens kann man nach W. Prausnitz auch durch bloßes Auswaschen mit kaltem Wasser ein größtenteils aus Stärke bestehendes, saponinfreies Produkt gewinnen, das, mit dem gleichen Gewicht Weizenmehl verarbeitet, zusammen mit etwas Reis und Fett eine hinreichende, gern genommene Nahrung bildete. (Arch. f. Hyg. 1918, 49.)

Während des Krieges wurde das in den Samen in der Menge von 28–30% enthaltene Stärkemehl nach der Entbitterung (siehe [450]) dem Getreidemehl zu 10–20% zugesetzt. Näheres bringt F. Breckel in Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 390; vgl. Chem.-Ztg. 1916, 314 und W. Herter, Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes. 1916, 119.

477. Rüben-, Zucker-, Kürbis-, Obstkriegsbrot.

Zur Zeit des Zuckerüberflusses, der während des ersten Kriegsjahres herrschte, wurde vorgeschlagen, dem Brote obligatorisch mindestens 5, besser 10% Rohzucker oder mindestens 10, besser 15% Melasse zuzufügen, um dadurch eine wesentliche Streckung des Brotgetreides zu erreichen. Dieser geringe Zuckerzusatz gilt übrigens nicht nur als Ersatzstoff für das Brotmehl, sondern auch als Hilfsstoff für die Bäckerei insofern, als er die infolge der Gärung verloren gehenden Kohlenhydrate ersetzt. (M. P. Neumann, Zeitschr. d. Ver. d. Zuckerind. 1915, 215.) In Zeitschr. d. Ver. d. Zuckerind. 40, 22 bringt O. Köhler die Vorschrift zur Bereitung eines Gebäcks aus Roggenmehl, Kartoffelflocken, Melasse, Rohrzucker und Kochsalz.

Über die Verwendung von Runkelrüben als Streckungsmittel für die Brotbereitung und die ungünstigen Resultate, die erzielt wurden, siehe Stern und Röhling, Chem.-Ztg. 1917, 169.

Über Kohlrüben-trocknung und die Verwendung der erhaltenen Flocken und des Mehles als Brotzusatz während des Krieges berichtet Parow in Zeitschr. f. Spiritusind. 1917, 355.

Während frische gequetschte oder geriebene Zuckerrüben als Zusatz zum Teig für die Brotbereitung keinesfalls zu empfehlen sind, ist das Mehl aus getrockneten Zuckerrüben und Zuckerschnitteln brauchbar, doch darf dann der Zusatz zum Brotmehl 5 bis höchstens 10% nicht übersteigen, da sonst der Geschmack der Rübe stark hervortritt. Nach Parow soll sich jedoch ein Zusatz von 10% getrockneter oder 60% frischer, gepreßter Rüben zum Roggenmehl als Brotstreckungsmittel sehr gut eignen haben. (Zeitschr. f. Spiritusind. 1917, 62.)

Zur Bereitung eines haltbaren und leicht zerreibbaren Trockenproduktes aus Zuckerrüben, das sich als Dauerpräparat zur Herstellung von Bier und Alkohol ebenso eignet wie zur Brot-

bereitung, behandelt man die gewaschenen ungeschälten Rüben zwecks Ablösung der Haut mit einem heißen Luftstrom, zerkleinert und trocknet das Material, kühlt es plötzlich ab und trennt die wertlose Haut, die aus mineralischen und unverwendbaren organischen Stoffen besteht, von dem wertvollen Rübenfleisch durch Sieben. (D. R. P. 228 289.)

Als Zusatzstoff bei der Brotbereitung ebenso wie als Futtermittel eignet sich ein Rübenprodukt, das man durch Zerkleinern, Auslaugen und Eindampfen der Auslaugflüssigkeit im Vakuum bis zu einer Trockensubstanzmenge von 90–95% gewinnt. Auch das durch Abpressen des Saftes gewonnene Gut wird bis zu diesem Trockengehalt getrocknet, worauf man beide Trockenprodukte derart mischt, daß das für die rohe Rübe normale Verhältnis an Trockensubstanz und Zucker erreicht wird. (D. R. P. 810 028.)

E. Alpers betont den Wert des vom Samenfleisch befreiten geschälten Kürbisses, den man als dick eingekochten Brei mit rund 70% Wasser verwendet, als Brotzusatz. Auch 20% solchen Breies enthaltende Brote sind angenehm im Geschmack, zum Unterschied von den Rübenbrotten. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1918, 281.)

Auch Äpfel und Birnen wurden nicht ohne Erfolg in der Menge von 15 bzw. 27% als Streckungsmittel für Kriegsbrot verwendet. (H. Mohořić, Arch. f. Hyg. 1918, 56.)

478. Holz-, Stroh-, Eichelmehl-, Blutbrote.

Nach G. Haberlandt eignen sich Hölzer mit breitem Splint (Ahorn, Pappel, Ulme, Birke, Linde) im Gegensatz zu gerbstoffhaltigen (Eiche, Weide) und harzreichen Hölzern (Fichte, Tanne, Kiefer) zur Bereitung von Notbrotten. So gelang es ihm, aus gleichen Teilen Birkenmehl und Getreidemehl ein kaum nach Holz und nur schwach bitter nachschmeckendes Brot von gutem Nährwert zu erhalten. Das verwendete Holz darf jedoch nicht aus totem Kernholz bestehen, mit dem F. Lehmann ebenso wie mit dem Strohmehl insofern schlechte Erfahrungen machte, als die organische Substanz auch von äußerst fein zermahlenem Cellulosematerial (Holzpulver) nur zu 6% verdaut werden kann. Ehe es der Technik nicht gelingt, Methoden zu finden, um die Zellwände zu sprengen und die 15% Nährstoffe, vorwiegend Kohlenhydrate, des Holzes nutzbar zu machen, wäre es nach Clausen zweckmäßiger, einen frühen Kleeschritt zu mahlen, da Klee sehr nährstoffreich ist und unverholzte Zellmembranen besitzt. (Dietrich, Zeitschr. f. Spiritusind. 88, 197.) Vgl. D. Landw. Presse 42, 187 und III. Landw. Ztg. 85, 162.)

E. Wöllstädt und W. Kleeberger wenden sich entschieden gegen das von Friedenthal und anderen als Mehlersatz empfohlene Strohmehl, das, auch als Beikost und nur zur Hälfte der Brotration beigemischt, Rückgang in der Ausnutzung der Nahrungsmittel und beträchtliche Herabsetzung des Lebendgewichtes und der Leistungen des Menschen bedingt. (Fühlings Landw. Ztg. 65, 27.)

Zur Herstellung von Brot aus Eicheln werden diese von den äußeren Hülsen befreit, zerstoßen und in einem Gefäß mit so viel frischem Wasser begossen, daß es über der Masse steht. Nach 15 Stunden wird das Wasser, das dann wie eine Ölemulsion aussieht, abgegossen und frisches Wasser aufgegossen, was so oft wiederholt wird, bis das Wasser klar bleibt. Hierauf werden die Eicheln im Ofen getrocknet und gemahlen; das gewonnene Mehl wird mit ebensoviel Roggenmehl vermischt und wie Roggen- oder Gerstenmehl beim Brotbacken behandelt. Man verknetet z. B. 1 kg des getrockneten, entschälten und gemahlenen Eichelmateriales mit 1,5 kg Weizen- oder Roggenmehl, 200 g Sauerteig und 100 g Salz und bäckt das Brot in ziemlich scharfem Feuer. Der Gerbstoff der Eicheln soll bei der Sauerteiggärung derart verändert werden, daß das Brot genießbar wird. (P. Soltsien, Pharmaz. Ztg. 1891, 652.)

Über Notbrote aus Moos, Klee, Kohlrüben, Gerste, Hafer, Rüben, Eicheln, Kartoffeln, Kastanien, Rinde usw. siehe die Arbeit von E. Taunide in Hartmanns Werk, S. 370.

Während des Krieges empfahl R. Kobert die Bereitung des bei den Esten der baltischen Provinzen seit Jahrhunderten gebräuchlichen Blutbrotes, das auch unter der Landbevölkerung Westfalens und Hannovers unter dem Namen Wöppchenbrot bekannt und beliebt ist und dort nicht wie bei den Esten durch Backen eines Roggenmehl-Schweineblutteiges, sondern durch einstündiges Kochen eines ähnlichen, mit Roggenschrot bereiteten, gewürzten Teiges in Wasser bereitet wird. Es wird empfohlen, dem Kartoffel- oder Getreidemehl 10% seines Gewichtes an Blut zuzusetzen. (Chem.-Ztg. 39, 69.)

Dieses Blutbrot, auch Blockbrot (Globulinbrot) genannt, sollte nach J. Block auch zu normalen Zeiten bereitet werden, da es dieselben Nährwerte wie die Blutwurst enthält und dabei kaum $\frac{1}{10}$ – $\frac{1}{20}$ kostet, wie das Wurstmaterial. In Brotfabr. 1915, Nr. 27 gibt Verfasser ausführliche Vorschriften zur Bereitung des Brotes nebst einer Rentabilitätsberechnung für Bäckereien.

Auch R. Droste empfiehlt, bei Herstellung von Kraftgebäck statt des Wassers zur Teigbereitung Tierblut bzw. dessen eiweißhaltiges Serum unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden, das die rote Blutsubstanz bleicht und in dem abgespaltenen Sauerstoff zugleich ein Treibmittel für den Teig liefert. Das so gewonnene, wohlschmeckende, nahrhafte Brot hat sich seit 6 Jahren glänzend bewährt. (Chem.-Ztg. 89, 684.)

Näheres über das westfälische Blutbrot (Wöppchenbrot) veröffentlicht **O. Rammstedt** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, I, 236.

Aber auch dieses Erzeugnis bleibt, wenn man von gewissen Gegenden absieht, in denen der Genuß des Blutbrotes Gewohnheit geworden ist, nur ein Notbehelf, da es, hergestellt z. B. aus 60 kg Roggenschrot und Stärkemehl mit 20 l frischem Blut, auf die Dauer fade schmeckt, schwer schneidbar ist und überdies im Körper sehr mittelmäßig verwertet wird. (**R. O. Neumann, Pharmaz. Zentralh.** 1917, 502.)

Zucker, Zuckerarten (Honig), Zuckerwaren.

479. Rübenzuckerfabrikation, -handelsmarken.

Deutshl. Zucker $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 8960; A.: 5 093 885 dz.

Alle technisch wichtigen Zuckerarten sind Hexosen mit 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, die sich von sechswertigen Alkoholen (Mannit und Dulcitol) ableiten. Von den ebenfalls in der Natur vorkommenden Pentosen leiten sich durch Kondensation die Gummiarten ab, ferner die beim Aufschließen des Holzes entstehende Xylose und indirekt der Aldehyd Furfural (siehe die Register).

„Unter Zucker ohne weitere Bezeichnung versteht man ausschließlich die Zuckerart Saccharose, die als natürlicher Bestandteil in fast allen Pflanzen vorkommt.“ Gewonnen wird der Zucker aus der Zuckerrübe, dem Zuckerrohr, in seltenen Fällen aus Zuckerahorn- und -palme. Zucker (Saccharose, Saccharobiose, Rohrzucker) hat die chemische Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Durch Säuren wird er — „invertiert“ — d. h. in ein Gemenge (den „Invertzucker“) von Glukose (Dextrose, Traubenzucker, optisch rechtsdrehend) und die optisch linksdrehende Fruktose (Lävulose, Fruchtzucker) gespalten. Saccharose und Fruktose sind gleich süß, Glukose weniger süß als erstere. Es sei erwähnt, daß die Süßkraft des Zuckers um 18% erhöht werden kann, wenn man ihm pro Kilogramm 15,5 g Kochsalz zusetzt. (**J. H. Kremer, Apoth.-Ztg.** 1917, 564.)

Die Rübenzuckerfabrikation geht von der Zuckerrübe, *Beta vulgaris*, aus, die bisweilen über 20% Zucker enthält. Nach Entfernung der Blätter und Blattansätze werden die im September bis Oktober geernteten Rüben im Schwemmkanal gewaschen und gelangen durch ein Becherwerk zur Schnitzelmaschine. Von dort gehen die dünnen Rübenschnitzel in die Diffusoren, wo sie bei geeigneter Temperatur durch Wasser und verdünnte Zuckerlösung nach dem Gegenstromprinzip ausgelaugt werden. Die ausgelaugten, noch 0,3–0,4% Zucker enthaltenden Schnitzel werden abgepreßt als ausgezeichnetes Viehfutter verkauft. Der 12–15% Zucker führende Rohzuckersaft wird zur Koagulation seiner Eiweißstoffe auf 80–85° erwärmt, mit 1–3% Kalk zersetzt (zur Neutralisation freier Säuren und Fällung anderer Nichtzuckerstoffe) und darauf durch Einleiten von Kohlensäure „saturiert“, wodurch überschüssiger Kalk als $CaCO_3$ ausfällt. Der vom Schlamm abgepreßte klare sog. Dünnsaft ergibt im luftverdünnten Raum eingedickt den trüben, dunkel gefärbten Dicksaft, der im Vakuum auskristallisiert wird (I. Produkt). Diese fertige „Füllmasse“ wird durch Abschleudern von anhaftender Mutterlauge (Ablaufsirup) befreit. Durch mehrmaliges Wiederholen des Einkochens und Zentrifugierens gewinnt man sog. „Nachprodukte“; dabei fällt eine zähflüssige dunkelbraune Melasse mit 48–50% Zucker an. Letzterer wird durch Osmose oder Fällung mit Kalk oder Strontium (Saccharatbildung) der Zucker entzogen. Entzuckerte Melasse findet als Viehfutter und in der Spiritusbrennerei Verwendung. (S. die Reg.)

Der Rohzucker wird über Sand- und Knochenschwammfiltern gereinigt und verläßt sie als Raffinadesaft von 90% Zuckergehalt. Zweckmäßig eingedampft erhält man daraus die Handelsmarken Krystall-, Würfel-, Hutzucker usw. Für Verbrauchszwecke sind folgende Bezeichnungen die handelsüblichsten: Harte Zucker, deren einzelne Krystalle zu größeren Aggregaten zusammengewachsen sind. Zu ihnen gehören der nach Korngröße und Aussehen zu bewertende Brot-(Hut-)zucker, der nach seiner Form benannte Plattenzucker, der in annähernd kubischer Form gehandelte Würfelzucker und Zucker in unregelmäßigen Stücken (Knoppeln, Crushed, Pilé).

Der nach Farbe und Körnung zu beurteilende Krystallzucker besteht aus losen, deutlich ausgebildeten Krystallen. Mittlere Korngröße sind mit Granula, besonders gleichmäßige, feine Körnung als Kastorzucker bezeichnet.

Gemahlene Zucker teilt man nach Art des Mahlstoßes und Feinheit der Siebung ein. Zuckerraffinade sind gelblich-braune Einzelkrystalle, gemahlen oder ungemahlen; Kandis ist raffinierter Zucker in sehr großen weißen, gelben und braunen Krystallen.

Unter die flüssigen Zucker fallen der durch Säuren vollständig invertierte Invertzucker und die flüssige Raffinade — eine etwa zur Hälfte invertierte Zuckerlösung.

Zu den Speisesirupen zählen der sehr reine Kandissirup der Kandisfabriken; der nach Klarheit, Farbe und Geschmack bewertete Melassesirup und der direkt aus den Rüben gewonnene Rübensaft (Rübenkrautsirup). Ein aus frischen Zuckerrüben, durch Eindicken ihres reinen unveränderten Safts gewonnenes Produkt ist der garantiert reine Rübensaft, raffinierte Ware wird durch nochmaliges Filtrieren gereinigt.

Zuckercouleur (siehe auch [433]) wird durch Erhitzen von Zucker auf 150–200°, mit oder ohne Zusatz von Alkalien, hergestellt. Dextrinfreie Rumcouleur dient zum Färben von Branntweinen. Der gebrannte Zucker, Caramel, ist durch Saccharan $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$ braun gefärbt.

480. Stärkezucker.

Deutschl. Stärkezucker $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 2669; A.: 13 748 dz.

Stärkezucker kommt fest als Kartoffelzucker (auch als nicht reiner Traubenzucker), flüssig als Stärkesirup, Kapillärsirup in den Verkehr. In Deutschland wird er vorwiegend aus Kartoffeln, in anderen Ländern auch aus Mais, Reis, als neben geschmacklosem Dextrin und Wasser, hauptsächlich Glukose führender Körper hergestellt. Die Stärkeglukose ist mit der Invertglukose identisch; ihre Dextrine sind zum Teil alkohollöslich, zum Teil ein Gemisch alkoholunlöslichen Erythro- und Achroodextrins. Stärkezucker enthalten 12,8–21,2% Wasser, 82,4–66,9% Glukose, 21,0–8,8% Dextrin; Stärkesirupe sind zusammengesetzt aus 14,5–25,9% Wasser, 42,5–31,3% Glukose und 40,1–39,3% Dextrin.

Die Zwischenstufe auf dem Abbauege der unlöslichen über die lösliche Stärke zum Endprodukt, dem Traubenzucker, bilden die Dextrine, deren Anwesenheit bei unvollständiger Verzuckerung der Stärke die Krystallisation des Traubenzuckers verhindert, so daß man den verzuckerten Saft recht weit eindampfen kann (Stärkesirup), ohne befürchten zu müssen, daß der Zucker auskrystallisiert. Der Abbau der Stärke mit Diastase oder Säure bis zum gewünschten Verzuckerungsgrade wird mittels der Jodreaktion verfolgt, der Sirup soll noch 30–40% der Trockensubstanz Dextrin enthalten. Besonders bei der Fabrikation des Sirups ist es wichtig, reinste Stärke zu verwenden.

Dextrinhaltige Zuckercouleur [433] erhält man durch Erhitzen von Stärkezucker auf 120–200° unter Umrühren in Eisen- oder Kupferkesseln. Er dient zum Färben obergäriger Biere, von Essig, Saucen usw.

Das Verfahren der Stärkezuckerbereitung erlangte nicht die erwartete Bedeutung, da die Süßkraft der Produkte sich zu jener des Rohzuckers nur wie 1 : 153 verhält und die Erzeugung der Stärkezuckerarten in reiner Form Schwierigkeiten bereitet. (S. u.)

Zur Erhöhung der Süßkraft des Stärkezuckers setzt man ihm 0,5–1% Saccharin zu und erhält so ein Produkt von der Süßkraft des Rübenzuckers, das zugleich nahrhaft ist, in der Hitze jedoch nicht süßer wirkt als Stärkezucker, da das Saccharin bei Backtemperatur zersetzt wird. Für Handelsprodukte ist der Saccharinzusatz verboten. Die bescheidene Stärkezuckerindustrie erhält sich nur, weil diese Zuckerart neben der Dextrose auch Dextrine enthält, die den Nährwert des Zuckers und technisch wichtige Eigenschaften haben, so die Nichtvergärbarkeit durch Hefe, mangelnde Süßkraft usw.

Stärkezucker und -sirup dienen bei der Porterbierherzeugung als Malzersatz; der Sirup wirkt dann als Dextrin, das nicht vergärbbar ist und die Extraktmenge erhöht. Ein wichtiges Verwendungsgebiet ist auch die Bonbonindustrie (Fondants, Pralinéefüllung), ferner die Marmeladen- und Confitüreherzeugung, schließlich die Gewinnung von Kunsthonig, Konditoreiwaren usw. Über die Verwendung des Stärkezuckers und Stärkesirups siehe ferner W. Donselt, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 42, 267.

Die Stärkezuckerherzeugung beruht auf der hydrolytischen Spaltung des Stärkemoleküles, die am besten mit starken Säuren erfolgt, bis zu einem Zwischenstadium, in dem das mögliche Endprodukt, die Dextrose, erst zum Teil gebildet ist und die primär entstandenen Dextrine zum größeren Teil in Maltose verwandelt sind. Man arbeitet mit Salz- oder Schwefelsäure, deren Spaltungskraft bei Anwendung gleicher Äquivalente sich wie 1 : 0,7 verhält; andere Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, die sich der Schwefelsäure gleich verhält, kommen wegen ihrer geringen Wirkung nicht in Betracht. Die Säuren werden sehr verdünnt, so z. B. bei Herstellung des Sirups 0,3proz., während etwa 1 Stunde unter 1 Atm. Druck zur Einwirkung gebracht, worauf man neutralisiert (H_2SO_4 mit $CaCO_3$, HCl mit Na_2CO_3), ohne Entfernung der Salze, die nur in sehr geringen Mengen entstehen, filtriert, die Laugen im Vakuum eindampft und nach Entfernung des Gipses mittels Knochenkohlefilter auf möglichste Dickflüssigkeit (43° B \acute{e}) bringt.

Zur Gewinnung des festen Stärkezuckers, der jedoch stets nicht entfernbarer Sirup enthält, in den die Kryställchen des Dextrosehydrates $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ eingebettet sind, verfährt man wie bei der Herstellung des Sirups mit dem Unterschied, daß man länger unter Druck erhitzt, um die Dextrosemenge zu vergrößern.

481. Stärkezuckerfabrikation, -raffination, -körnung. — Gerstenextraktzucker.

Rehwald, F., Die Fabrikation des Traubenzuckers. Wien und Leipzig 1902. — Wichelhaus, H., Der Stärkezucker. Leipzig 1913.

Über die Herstellung des Stärkezuckers siehe ferner Loß, *Chem.-Ztg.* 1911, 1387.

Über die Fabrikation von Stärkesirup und Stärkezucker aus der von den kleineren landwirtschaftlichen Stärkefabriken bezogenen feuchten Grünstärke mit Schwefelsäure als Mineralsäure berichtet M. Oskauer in *Seffens.-Ztg.* 43, 30.

Die frühere und jetzige Herstellungsweise des Stärkezuckers aus Maisstärke in Amerika beschreibt E. Parow in *Zeitschr. f. Spiritusind.* 36, 551. Das grundlegende Verfahren der Maisstärkezuckererzeugung war durch D. R. P. 23 104 geschützt.

Kirchhoff, der Erfinder des Stärkeverzuckerungsverfahrens (1811), arbeitete in der Weise, daß er in die kochende Lösung von 1 Tl. Schwefelsäure und 200 Tl. Wasser die mit 200 Tl. Wasser verrührte Stärke (100 Tl.) eintrug, 36 Stunden kochte, dann 10 Tl. Kohlepulver zusetzte und die Säure mit Kalk neutralisierte. Aus dem zum Sirup eingedampften Produkt kristallisierte dann nach einigen Tagen der Stärkezucker aus. Die weitere Ausbildung dieser so bedeutungsvollen Erfindung schildert Parow in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 25, 412 und beschreibt weiter, wie es später gelang, durch Einführung von Druckapparaten bei höherer Temperatur die Stärke viel vollständiger und in viel kürzerer Zeit zu verzuckern, so daß der Prozeß nur noch 30–45 Minuten dauert und überdies ein Saft gewonnen wird, der die Säfte früherer Methoden an Reinheit weit übertrifft, umsomehr, als man heute ausschließlich in Kupfergefäßen arbeitet.

Die Anwendung von Druck bei der Stärkezuckerbildung wurde von Maubré empfohlen, der nach einem von ihm ausgearbeiteten Verfahren auch im Großbetriebe arbeitete. Vgl. *Journ. f. prakt. Chem.* 107, 46 und *Polyt. Zentr.-Bl.* 1865, 544.

Nach C. Kroetke, *Polyt. Zentr.-Bl.* 1870, 1689 verzuckert man Stärke mit der 2–2½-fachen Menge Wasser, das 1–2% konzentrierte Schwefelsäure und etwas Salpetersäure gelöst enthält, in der Weise, daß man die Stärkemilch in die kochende Säure einfließen läßt, ohne daß eine Unterbrechung des Siedens stattfindet, so daß auch keine Verkleisterung der Stärke eintreten kann. Man kocht 5 Stunden und neutralisiert, nachdem man mit Jodkalium die Abwesenheit von Stärke, mit Alkohol die Bildung von Dextrin festgestellt hat, mit Kalkmilch, Kreide oder reinem Kalkstein. Nach 24 Stunden hebert man die Zuckerklösung von dem gebildeten Gips ab, drückt den Rest mit dem Niederschlag durch eine Filterpresse und dampft die Filtrate zur Gewinnung des Stärkezuckers ein. In Amerika verzuckert man 100 Tl. Stärke mit 200 Tl. Wasser und 0,75 Tl. konzentrierter Salzsäure zweckmäßig unter einem Überdruck von 2–3 Atmosphären und neutralisiert mit Sodalösung. Vgl. *Techn. Rundsch.* 1912, 76 u. 183.

Zur Herstellung von Stärkezucker verrührt man nach D. R. P. 103 592 100 kg in Wasser aufgeschlämmter Stärke mit 0,5–1 kg Fluorwasserstoffsäure, gelöst in 10 kg Wasser. Die Hälfte der Säure gießt man zu der Stärkemilch, die andere Hälfte bringt man in das Gefäß, in dem die Stärke in Zucker verwandelt werden soll. Wenn die Flüssigkeit siedet, läßt man die Stärke einfließen, kocht evtl. unter Erhöhung des Druckes auf 1 Atmosphäre, je nach dem Reinheitsgrad der Stärke, 1–2 Stunden, neutralisiert sodann zur Entfernung der Fluorwasserstoffsäure mit kohlen-saurem Kalk, filtriert und dampft den Sirup ein.

Es wurde auch vorgeschlagen, die Stärke mit 5% Phosphorsäure unter Druck bei etwa 140° zu verzuckern, weil sich die Phosphorsäure besser abscheiden läßt als die sonst verwendete Schwefelsäure. (D. R. P. 24 041.)

Zur Überführung von Stärke in Zucker verfährt man wie bei der Holzverzuckerung (siehe die Classenschen Patente Bd. II [110]) in der Weise, daß man die Stärke im Druckgefäß mit wässriger schwefeliger Säure bei 80° aufschließt, dann Luft oder sauerstoffabgebende Stoffe zuführt und 1 Stunde auf 110–120° erhitzt. Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man der auf 80° erwärmten Mischung Schwefelsäure oder eine andere Mineralsäure zu. (D. R. P. 118 541.) — Vgl. [483].

Nach A. P. 916 688 wird 17grädiger Stärkesirup durch Behandlung mit sehr wenig Gerbsäure oder Tannin (1 : 4800) bei 80–90° raffiniert. Man kocht auf, filtriert bei etwa 90°, behandelt das Filtrat zur Entfernung der Gerbsäure mit Knochenkohle, setzt evtl. Tonerdebrei zur Klärung zu, filtriert und dampft ein.

Zur Überführung des Stärkezuckers in harte, körnige Form preßt man die rohe Zuckermasse und digeriert den Preßrückstand offen bei 90–100° im Wasserbade, bis (heiß gewogen) die Konzentration von 43–45° B_e erreicht ist. Man läßt dann unter öfterem Umrühren auf etwa 55° abkühlen, füllt die Masse in Formen und trocknet die Stücke. (Dingl. Journ. 168, 456.)

Zur Herstellung von sog. Gersteneextraktzucker neben Phytoloukomin, das ist ein lösliches Pflanzeneiweiß und einem als Material für die Papierfabrikation dienenden Rückstand quillt man Gerste mit Kalkwasser, worauf die erhaltene schleimige Flüssigkeit nach Abschleudern der abgesetzten zu verzuckernden Stärke mit Kohlensäure gefällt wird. (D. R. P. 4611.) Dazu das Zusatzpatent D. R. P. 7056: Besondere Zubereitung der stickstoffhaltigen und Extraktprodukte.

482. Maltose, Raffinose, Mannose.

Während die hydrolytische Spaltung der Stärke mit Säuren, wie oben beschrieben wurde, zum Stärkezucker (C₆H₁₂O₆)_n führt, liefert die enzymatische und zwar vor allem die diastatische Hydrolyse, angewandt am besten auf Stärkekleister bei 50–60° zur Maltose, das ist Biscaccharid der Formel C₁₂H₂₂O₁₁ + H₂O. Diese Zuckerart von schwacher Süßkraft, guter Vergärbarkeit und Wasserlöslichkeit wird für sich kaum hergestellt, wohl aber bildet Maltoselösung einen wichtigen Bestandteil der Brauerei- und Brenneraiausgangsprodukte. So werden z. B. bei Bereitung der Bierwürze bis zu 80% der in ihr vorhandenen Stärke durch die Diastase in Maltose verwandelt, von der etwa 8–9% im Biere verbleiben. Diese in der Bierbrauerei dominierende Methode der diastatischen Stärkespaltung dient auch zur Gewinnung des aromatisch schmeckenden Stärkespiritus. [651.]

Da die Maltose das Endprodukt der diastatischen Stärkespaltung darstellt, kann man zu ihrer Herstellung in der Weise verfahren, daß man die Stärke stärkemehlhaltiger Stoffe mit portionsweise zuzusetzendem Malz bei 50–70° verflüssigt und das maltoseähnliche und wie Maltose verwendbare Produkt abscheidet. (D. R. P. 87 923.)

Ein Verfahren der Stärkeverzuckerung mittels einer Lösung bereits verzuckerter Stärke, folgendem Zusatz von Malzauszug und Verwendung der durch Kochen erhaltenen Verzuckerungslösung von Maltose und Maltodextrin zur Verzuckerung neuer Stärkemengen, wodurch hellere wohlschmeckendere Produkte erzielt werden, ist in D. R. P. 46 110 beschrieben. Vgl. A. P. 916 685.

Zur Züchtung von Pilzen, die Stärkeverzuckernde Enzyme erzeugen, säet man den bekannten Kojipilz in Trommeln, in die man, während man sie in Umdrehung versetzt, einen Luftstrom leitet, wobei das Wachstum der Pilze unter seinem und dem Einfluß der drehenden Bewegung befördert wird. (D. R. P. 292 586.)

In einer Arbeit über technische Maltose befürwortet C. B. Duryea, da die Glucoseindustrie sich überlebt hat, die Wiederaufnahme der Maltoseerzeugung unter der Voraussetzung, daß die bekannten Darstellungsmethoden wesentlich verbessert würden. Die Arbeit bietet auch insofern Anregungen, als sie wertvolle Angaben über die Maltoseindustrie und ein genaues Verzeichnis der wichtigsten einschlägigen Literatur bringt. (J. Ind. Eng. Chem. 6, 419.)

Raffinose, ein Trisaccharid von der Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$, eine schwach süßende krystallisierende Zuckerart, findet sich als normaler Bestandteil zu 0,02–0,1% (in nassen Jahren) in der Rübe und reichert sich in der Melasse an. Sie findet sich ferner in den Preßrückständen der Baumwollsamensamen und im Getreide und bildet in reiner Form weiße Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 118°. Bei ihrer Säurespaltung erhält man Fruktose, durch untergärrige Hefen wird die Raffinose völlig fermentiert.

Zur Gewinnung von Raffinose, die sich in Gerste, Weizen, Baumwollsamensamen, Rübenzucker-melasse usw. vorfindet, extrahiert man Baumwollsamensamenmehl nach Ritthausen bzw. v. Zitzkowski mit Alkohol und Äther und erhält so allerdings nur in 1–2% Ausbeute bezogen auf den Rohstoff bzw. nach dem letzteren Verfahren ohne diese Lösungsmittel, aber in noch geringerer Ausbeute reine Raffinose. In J. Am. Chem. Soc. 36, 2110 beschreiben C. S. Hudson und T. S. Harding ihre eigene Methode, nach der sie bis zu 99% des theoretischen Raffinosegehaltes gewinnen.

Über die Gewinnung von Mannose aus Steinnußspänen siehe das Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1922, 146.

483. Traubenzucker.

Der Stärkezucker besteht zu etwa 66% aus Dextrose (Glucose, Glykose, auch Traubenzucker genannt $C_6H_{12}O_6$) zu 33% aus Dextrinen, im Stärkesirup herrschen letztere vor; sie sind amorph und verhindern daher auch die Krystallisation. Die reine Dextrose bildet zu gleichen Teilen mit Lävulose gemischt den bei der Inversion des Rohrzuckers mit verdünnten Säuren entstehenden Invertzucker, beide der genannten Zuckerarten geben ferner auch den Trauben- oder Fruchtzucker, einen wesentlichen Bestandteil aller süßen Pflanzensäfte. Siehe auch den Abschnitt Holz in Bd. II [108 ff.]. So wie die Maltose das Endprodukt der fermentativen Stärkespaltung darstellt, ist demnach der Traubenzucker das letzte Produkt der Säurespaltung und als solches von allen Zuckerarten künstlich am leichtesten erhaltbar.

Der Fruchtzucker (Lävulose) weist gegenüber dem Rübenzucker erhebliche Vorteile auf, unter denen der wichtigste seine leichte Resorbierbarkeit im Organismus ist. Rübenzucker wird nicht direkt aufgenommen, sondern erst nach vorheriger Spaltung in Dextrose und Lävulose, überdies wird er nur in geringen Mengen restlos assimiliert, größere Rübenzuckerquantitäten, etwa von 100 g aufwärts, gelangen in relativ hohem Prozentsatz im Harn zur Abscheidung. Die Lävulose wirkt ferner im Körper mehr als andere Kohlenhydrate eiweißsparend und kohlen-säureproduzierend, sie eignet sich daher besonders als Nahrungsmittel für Schwindsuchtskranke, die in neuerer Zeit mit Kohlensäure behandelt werden. (A. Daniel, Chem.-Ztg. 1921, 4.)

Der Traubenzucker des Handels besteht im wesentlichen aus einem krystallisierten Hydrat, das etwa 10% Krystallwasser enthält, und unterscheidet sich von dem wesentlich höher schmelzenden wasserfreien Traubenzucker durch die Krystallform. Zur Herstellung dieses wasserfreien Präparates krystallisiert man das Hydrat aus starkem Alkohol um oder arbeitet nach der in D. R. P. 21 401 beschriebenen Weise zur Vermeidung des Alkohols mit einer wässrigen, jedoch nur 13% Wasser enthaltenden Traubenzuckerlösung, die man in bestimmter Weise durch Impfung mit Spuren wasserfreier Krystalle krystallisieren läßt. Die Herstellung eines reinen weißen Stärkezuckermonohydrates ist in D. R. P. 21 749 beschrieben.

Über ein Verfahren der Darstellung von chemisch reinem Traubenzucker, beruhend auf der Beobachtung, daß mit wenig Salzsäure versetzter 80proz. Alkohol schon in der Kälte ganz erhebliche Mengen von reinem Rohzucker auflöst, nach längerem Stehen aber chemisch-reinen Traubenzucker in undeutlichen Warzen massenhaft ausscheidet, siehe Scharz, Pharmaz. Zentrbl. 1876, 219.

Über Herstellung von reinem wasserfreiem Stärkezucker-Dextroseanhydrid unter Verwendung von Methylalkohol siehe D. R. P. 17 465 und 17 520, vgl. A. Behr, Ber. 1882, 1104 und W. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 26, 78.

Zur Herstellung von krystallisiertem Traubenzuckerhydrat versetzt man die 41–42-grädige wässrige Lösung während des Abkühlens auf 18° mit 1–1,5% krystallisiertem Trauben-

zucker, erhitzt bis zu dessen Schmelzen nochmals auf 65°, zieht die Masse dann heiß in Siebbodenpfannen, die jedoch nach unten verschließbar sind, ab, öffnet nach einigen Tagen ruhigen Stehens zwecks Abfließens des Sirups die Bodenöffnungen und sammelt die zurückgebliebenen Krystalle. Die abfließende Flüssigkeit enthält neben unkrystallisierbarem Traubenzucker noch Dextrin und alle bitteren Bestandteile der ursprünglichen Lösung. (D. R. P. 29 124.)

Nach D. R. P. 37 236 und 39 573 verzuckert man die Stärke zur Gewinnung von krystallisiertem, wasserfreiem Traubenzucker mit 0,5 Tl. Salpetersäure, fügt zur Zerstörung der letzteren eine gesättigte wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzu, bringt durch Einblasen von Dampf möglichst rasch auf Siedetemperatur, neutralisiert die schwefelsaure Zuckerlösung und arbeitet wie üblich zur Krystallisation auf.

Zur Herstellung von gepreßtem Stärkezucker mit mindestens 98% Glukosehydratgehalt preßt man kleine Stücke harten, krystallinischen, nicht teigigen, rohen Stärkezuckers zuerst in Blockform und setzt die Masse dann allmählich ansteigendem, sehr hohem Drucke aus. (D. R. P. 141 589.)

Zur Gewinnung von gärungsfähigem Zucker (Dextrose) aus stärkehaltigem Material elektrolysiert man dieses mit Wasser unter mindestens 2 Atm. Druck bei Temperaturen über 100°, einer Spannung von 30–36 Volt und je nach der Reinheit des Rohmaterials, dem Grade der Verdünnung und dem Stande der Verzuckerung 50–225 Amp. und erhält so in etwa 2 Stunden die Stärke zu 75–95% umgewandelt. Das Verfahren hat den Vorzug, daß zu seiner Ausführung keine Chemikalien nötig sind. (D. R. P. 214 997.)

Nach D. R. P. 24 335 kann man Traubenzucker in der Weise leicht zerkleinern, daß man ihn im Gemisch mit 5–15% Stärkemehl durch Walzen gehen läßt, siebt und die Stärke durch Windsichtung entfernt.

Zum Entfärben von Traubenzucker versetzt man die durch Kreide neutralisierte auf 45° abgekühlte Stärkezuckerlösung mit 0,2% Permanganat (bezogen auf Stärke) und filtriert. (D. R. P. 24 181.)

Zur Überführung von Glykose und anderen zuckerhaltigen Flüssigkeiten in geruchlose, nicht unangenehm schmeckende Produkte bindet man die im Traubenzucker enthaltenen Sulfite mit der berechneten Menge Formaldehyd, setzt also der Glykose entsprechend ihrem Schwefeldioxydgehalt für je 68,09 Tl. bei 54° 31,91 Tl. Formaldehyd zu. (A. P. 916 558.)

484. Inulin und Lävulose.

Das Inulin $C_6H_{10}O_5$, eine der Stärke isomere Zuckerart findet sich in der Wurzel vom Alant, der Klette, Zichorie, Georgine in Mengen bis zu 45% als in reiner Form weißes, geschmackloses Pulver, das mit Wasser gekocht oder mit verdünnten Säuren gespalten Fruktose (Lävulose, Fruchtzucker) liefert. Sie findet sich im Honig und ist auch aus dem Invertzucker erhaltbar. Fruktose wird vom Organismus ebenso verwertet wie Glukose, sie steigert den Blutdruck und mäßigt den Pulsschlag.

In der gedörrten Wurzel steigt die Inulinmenge von 15% in der grünen bis auf 50%, doch darf das Dörren nicht bei hoher Temperatur erfolgen, da das Inulin durch den Röstprozeß zerstört wird. Auch die Knollen von *Asphodelus ramosus* mit einem Gehalt von 9,6–14,5% Inulin sind auf diese Zuckerart aufarbeitbar, für die Spiritusgewinnung kommen sie nicht in Betracht.

Über die Verarbeitung der Zichorie auf Inulin und Fruchtzucker und über die Verwertung beider Stoffe im Lebensmittelgewerbe siehe A. Schöne, *Zentralbl. f. Zuckerind.* 28, 396.

Zur billigen Gewinnung von Inulin preßt man die geraspelten Dahlienwurzeln und gewinnt so eine leicht opaleszierende Flüssigkeit, die gelatinös erstarrt und abgeschleudert rohes Inulin ergibt. Dieses kann durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt werden. Aus der abgeschleuderten Flüssigkeit schlägt man das Inulin mit Baryt nieder und gewinnt es als weißen, geruch- und geschmacklosen Staub, der in Wasser leicht löslich ist. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1905, 348.)

Zur Fabrikation von Inulin und Lävulose wird das Rohmaterial, und zwar ausschließlich die Dahliaknolle oder Zichorienwurzel geschnitten, unter Zusatz von Kalkmilch gedämpft und in hydraulischen Pressen gepreßt, worauf man den Saft klärt, im Rotationskühler zu einem Schnee erstarren läßt, diesen im Tauapparat auftaut, dann zentrifugiert, das gewonnene Inulin wäscht und reinigt und zur Überführung in Lävulose mit verdünnter Säure kocht. Die Lävuloselösung wird dann in Vakuumpfannen zur Sirupdicke eingedampft. Sie ersetzt nicht nur in jeder Hinsicht den Rohrzucker, sondern eignet sich vor allem als Nahrungsmittel für Diabetiker und Säuglinge, ferner aber auch in der Industrie der Canditen, Bonbons, zur Herstellung von künstlichem Honig, Champagner und Limonaden. Das Inulin kann statt des Weizens und Roggens zum Brotbacken verwendet werden und eignet sich dann in erster Linie als Diabetikerbrot. Über den Anbau der Ausgangsmaterialien und weitere Einzelheiten siehe S. Stein, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 1064.

Zur Herstellung von Fruchtzucker (Lävulose) extrahiert man nach D. R. P. 143 540 50 kg zerkleinerte Zichorienwurzel mit 50 l Wasser bei etwa 60–70°. Der wässrige Auszug wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, zur Abscheidung der Eiweiß- und Schleimstoffe auf 80° erwärmt, filtriert und solange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als sich noch Inulin in der Lösung nachweisen läßt (solange eine stark abgekühlte Probe sich noch trübt). Man versetzt nun

unter Eiskühlung mit Ätzkalkpulver, filtriert den Niederschlag von Kalklävulosat, wäscht, reinigt und verarbeitet wie üblich auf reine Lävulose.

Zur Gewinnung von Inulin aus Dahlienknollen bzw. zur Herstellung reiner Lävulose oder auch von Caramel und Dextrinen aus reinem Inulin beseitigt man die schädlichen Nichtinulinstoffe der Pflanzensäfte durch Ausfällung mit Ätzalkalien, Soda oder Ätzkalk in der Wärme. (D. R. P. 313 986.)

485. Bienenhonig, Literatur und Allgemeines.

Hasterlik, A., Der Bienenhonig und seine Ersatzmittel. Gemeinfaßliche Darstellung der Entstehung, Gewinnung, Verwertung, Untersuchung und Beurteilung des Honigs und seiner Ersatzstoffe. Wien und Leipzig 1909.

Über Zucker, Honig und Kunsthonig siehe F. G. Sauer und W. Dederichs, *Pharmaz. Ztg.* 60, 271, 373 u. 798 bzw. 321.

Chemisch ist der Bienenhonig ein Gemisch von Dextrose und Lävulose neben wenig Rohrzucker und Dextrin. Die vorherrschende Dextrose krystallisiert im sog. Kornhonig aus. Der der Menge nach kleinste, dem Wert nach jedoch wichtigste Bestandteil des natürlichen Bienenhonigs sind jedoch gewisse Aromastoffe, die dem Produkt einen bestimmten Charakter verleihen. Man fand im Bienenhonig neben gummiähnlichen Stoffen, Eiweißkörpern und Fermenten, mineralische, vorwiegend Phosphate enthaltende Körper, ferner an organischen Säuren Ameisensäure und Apfelsäure, an mechanischen Beimengungen Wachsteilchen und Pollenkörner. Die mittlere Zusammensetzung der Honigsorten ist: 22–44% Glukose, 32–49% Fruktose, 0–10% Saccharose, 5–16% zuckerfreie Trockensubstanz. Letztere enthält 0,1–0,2% Ameisensäure, 0,8–2,7% Stickstoffsubstanz, 0,1–0,8% Phosphate, 0–10% Dextrin und 15–24% Wasser. Honig soll mindestens zu 75% aus Trockensubstanz bestehen. Im Mittel enthält ein normales Produkt (nach König) in abgerundeten Prozentzahlen: 19% Wasser, 1% N-Substanz, 36% Glukose, 37% Fruktose, 73% Invert- und 3% Rohrzucker, 3% Dextrine, 0,1% Ameisensäure, 0,6% organische Stoffe, 0,2% Asche.

Der Honig wird von der Biene aus den Blütennektarien oder anderen Pflanzenteilen in die Honigblase (Honigmagen) eingebracht, fermentiert und verdichtet in den sechsseitigen Wabenzellen aufgespeichert. Frischer Honig ist klar, dickflüssig und von vorzüglichem Aroma. Mit der Zeit erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. Farbe, Geruch und Geschmack des Bienenhonigs wechseln je nach den Pflanzenarten, aus denen der Saft gesammelt wurde. Die Honigfarbe wechselt zwischen hellgelb-braun-grünlich. Unreif geernteter Honig aus Waben, die von der Biene noch nicht gedeckelt waren, ist zu wasserreich, dünnflüssig, geht leicht in Gärung über und wird sauer.

Der aus gedeckelten Zellen entleerte Honig besitzt dem aus offenen Zellen gewonnenen gegenüber eine viel größere Haltbarkeit, da die Bienen, wie K. Müllenhoff beobachtete, den Honig vor dem Deckeln der Zelle mit einem Tropfen ihres ameisensäurehaltigen Giftes impfen. In der Tat kann man die Haltbarkeit des Honigs durch Zusatz von Ameisensäure wesentlich erhöhen. (*Jahrber. d. chem. Techn.* 1884, 1042.)

Nach Art der Gewinnung unterscheidet man folgende Honigarten: Schleuderhonig (aus den Waben abgeschleudert); Scheiben-, Waben- oder Jungfernhonig; Leckhonig, der aus den zerkleinerten Waben ohne Druck freiwillig abfließt; aus den Waben gequetschter Preßhonig; durch Erhitzen der Waben gewonnener Seimhonig (Schmelz-Landhonig) und zur Bienenfütterung dienender minderwertiger Stampfhonig, der stark mit Blütenstaub, zerquetschter Brut und Bienen verunreinigt ist und durch die Erhitzung wertvolle Stoffe verloren hat.

Eine andere Klassifizierung begreift die Honigarten nach der Stammpflanze, so Lindenblüten-, Ahorn-, Wiesenblumen-, Buchweizen-, Tannen-, Löwenzahnhonig usw. oder nach dem Herkunftsland: deutscher Honig, Havanna-, Chile-, Jamaikahonig usw.

Als bester Honig gilt Lindenblüten-, Buchweizen-, Heidekraut-, am wenigsten geschätzt ist der terpeninartig schneckenke und riechende Coniferenhonig.

Es sei hervorgehoben, daß der Honig von *Rhododendron ponticum*, eine Pflanze die ein giftiges Alkaloid enthält, in der Tat, wie schon Xenophon erwähnt, außerordentlich giftig ist. (*Plugge, Arch. f. Pharmaz.* 229, 554.)

Der ohne weitere Bezeichnung unter verschiedenen Handelsnamen in den Verkehr gebrachte reine Honig (Natur-, Land-, Tafelhonig) darf keinerlei Zusätze enthalten; Verfälschungen durch Wasser, Melassesirup, Saccharose, Stärkesirup, Stärkezucker, Farb- und Aromastoffen sind strafbar. Auch durch künstliche Zuckerfütterung von Bienen, z. B. in Nähe der Zuckerfabriken erzeugter Honig, gilt als „Honig mit Zusatz“.

486. Hummelhonig, Honigtau, Bienenfütterung; Honigreinigung, -unterscheidung.

Wesentlich verschieden von Bienenhonig ist der Hummelhonig als das Produkt einer in der Nähe des kalten, feuchten Bodens lebenden Bienenart. Die Unterschiede sind um so größer, als die Hummeln den Honig auch nicht allein aus den Blüten sammeln, sondern auch auf Laubbäumen das zur Honig- und Wachsbereitung erforderliche Material suchen. Am ehesten vergleichbar ist der Hummelhonig mit dem Honigtau und dem Honig zuckergefütterter Bienen. (*E. Sundwjk, Zeitschr. f. Physiolog. Chem.* 1907, 365.)

Dieser durch Verfüttern von Rohrzuckerlösung (wohl die am häufigsten geübte Art der Honigverfälschung) gewonnene Zuckerhonig ist äußerlich vom Naturhonig nicht zu unterscheiden, besitzt jedoch keine Spur von Aroma und schmeckt ausschließlich süß. (A. Korndorfer, Apoth.-Ztg. 1911, 659.) Vgl. die ältere ausführliche Arbeit von M. Barth in Pharmaz. Zentrh. 1886, 89.

Zur Denaturierung des an Bienen zu verfütternden Zuckers setzt man den filtrierten Lösungen von 1 kg Zucker und 0,75 l Wasser auf Grund der vergleichenden Untersuchungen von F. W. Dafert und F. Freyer am besten 0,5% Paprika und 0,005% Methylviolett zu. Diese Stoffe erzeugen gleichzeitig eine bleibende Geschmacks- und Farbenveränderung und erhöhen den Schwarmtrieb der Bienen; sie verfärben allerdings den Honig, doch läßt sich dieser Nachteil durch eine rationelle Verwendung der Zuckerfütterungswaben vermeiden. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 453.)

Über die Herkunft und evtl. Verwertung des Honigtaus, das ist ein Abscheidungsprodukt der Blattlaus, die Steigerung der Honigtauausbeute durch Aufstellung zahlreicher Bienenstöcke in der Nähe von Linden und die Gewinnung durch Abspritzen der mit Honigtau bedeckten Baumblätter siehe P. Lindner, Wochenschr. f. Brauer. 83, 185.

Um Honig zu klären, kocht man ihn im Verhältnis 2 : 3 mit Wasser verdünnt mit 6% Bolus als Teig während 2–3 Minuten, schäumt ab, filtriert durch Papier und dampft das Filtrat im Wasserbade zur Honigkonsistenz ein. (Dingl. Journ. 190, 844.)

In Pharm. Zentr.-Bl. 1850, 15 beschreibt André eine sehr gute Reinigungsmethode des Honigs, die heute noch anwendbar sein dürfte. Man verdünnt 25 Tl. Honig mit 12 Tl. Wasser und kocht die Lösung unter Zugabe von Cellulosebrei, wie man ihn durch Zerkleinern von 3 Bogen weißem Filtrierpapier in Wasser erhält, bis die ganze Papiermasse sich in feine Fasern aufgelöst hat, läßt dann erkalten, filtriert und dampft die dunkel-weingelbe, jedoch völlig klare Flüssigkeit auf die nötige Konsistenz ein.

Zur Reinigung von Honig, besonders für pharmazeutische Zwecke, löst man ihn nach Techn. Rundsch. 1907, 517 und 1911, 559 in reinem Wasser, kocht die Lösung in einem Kessel über gelindem Feuer, schäumt ab und setzt zur Bindung der Säuren Schlammkreide, Gerbsäure und Gelatine oder Hühnereiweiß, kurz, Stoffe zu, die geeignet sind, die Verunreinigungen niederzuschlagen, falls der Säuregehalt des Honigs nicht zu hoch ist. Dann filtriert man nach einiger Zeit und dampft bei gelinder Wärme auf das ursprüngliche Volumen ein. Saure Honigsorten lassen sich schlecht oder gar nicht klären.

Über Reinigung des Honigs durch Kochen mit Hausenblase und Galläpfelpulver in wässriger Lösung siehe ferner A. Hoffmann, Dingl. Journ. 138, 157.

So wurde z. B. empfohlen, den Honig mit Galläpfeln aufzukochen, nach dem Erkalten zu filtrieren und das Filtrat im Wasserbade einzudampfen. Am Kaukasus pflegt man den Honig vor dem Gebrauch mit Rosenblättern zu kochen und schließlich abzuschäumen. (Polyt. Notizbl. 1866, 243.)

Zur Unterscheidung von Honig und Kunsthonig verreibt man eine Probe des Materials mit etwas Äther, filtriert, verdampft den Äther und befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure 1,19. Kunsthonig wird, da sich Zersetzungsprodukte der Lävulose bilden, orangerot, dann kirschrot und schließlich braun, während Honig sich kaum färbt. (J. Fiehe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1488.)

487. Allgemeines über Invertzucker und Kunsthonig. Mischkunsthonig.

Über Honigersatz und Herstellung des künstlichen Honigs siehe das Referat über den Vortrag von Herzfeld in Ber. d. d. Zuckerind. 1906, 1987. Vgl. A. Beythien, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrung. Genußm. 1905, 15.

Über Gewinnung des Kunsthonigs unter Berücksichtigung der im Kriege entstandenen Verhältnisse siehe die kritische Besprechung von B. Block in Zentralbl. f. Zuckerind. 28, Beiheft zu Nr. 36.

Der künstliche Invertzucker aus etwa 75proz. Rohrzuckerlösung mit wenig Säure in der Wärme erhalten ist bis auf die Aromastoffe mit dem Naturhonig identisch, auch was den Gehalt an Nebenbestandteilen (Rohrzucker, Dextrin, Kochsalzspuren) betrifft. Man kann ihm zur Gewinnung von Kunsthonig besondere Aromastoffe zusetzen oder, besser noch, man vermischt Invertzuckersirup mit etwa 25% eines hocharomatischen Naturhonigs.

Die Schnelligkeit, mit der die Inversion erfolgt, hängt von der Konzentration der Zuckerlösung, der Zeit (2–3 Stunden) und Temperatur und dem Prozentgehalt der Säure, bezogen auf den Zucker, ab. Man erhält einen um so feineren Kunsthonig, je niedriger die Temperatur (100 bis 105°) gehalten wird, da überhitzter Invertzucker malzartig bitter schmeckt und erst nach Monaten in harten Warzen kristallisiert. Es muß daher stets untersucht werden, wie weit der vorhandene Rohrzucker invertiert wurde. Je weiter die Inversion durchgeführt ist, um so sicherer kristallisiert der Honig, wogegen die Kristallisation durch hohen Säure-, Wasser- und oder Rohrzuckergehalt und zu hohe Temperatur verhindert wird. Bleiben bei der Inversion des Rohr-

zuckers z. B. mit 0,1% Ameisensäure oder 0,05% HCl bei 85° 5% des Zuckers unverändert, und beträgt der Wassergehalt nicht mehr als 20–22%, so erhält man feste Ware. Bei der Ausführung der Inversion mit Salzsäure stumpft man diese nachträglich am besten mit Soda, bei Verwendung mit Schwefelsäure mit Calciumcarbonat ab. (P. Biegler, *Zeltschr. f. öffentl. Chem.* 1918, 241.) Vgl. F. Konther, *Konserv. Ztg.* 1914, 338.

Zur Bereitung von Invertzuckersirup erhitzt man wässrige Rohrzuckerlösung bei Gegenwart einer organischen Säure allmählich auf 112° und kühlt die Flüssigkeit sodann plötzlich stark ab. (Norw. P. 33 777.)

Der Invertzucker eignet sich wegen seiner großen Süßkraft wesentlich besser zum Konservieren von Früchten als der Rübenzucker. Er dient ferner zur Erzeugung „gegorener“ Backwaren, zum Gallisieren und Petiotisieren der Weine wie auch in der Schaumweinfabrikation; auch in der Honigkuchenbäckerei wird schon seit Jahrzehnten kaum mehr Honig, sondern ausschließlich Invertzucker verwendet. (H. Herzfeld, *D. Zuckerind.* 1885, 1120 und 1887, 894.)

Auch aus der sog. flüssigen Raffinade, einem nicht kristallisierenden sirupösen Gemisch gleicher Teile Rohr- und Invertzucker, das 20% Wasser enthält, wird Kunsthonig bereitet, oder man mischt zu seiner Herstellung gleiche Teile Dextrose und Lävulose mit Rohrzuckersirup, Fruchtäther u. dgl. (E. P. 8863/1885.)

Nach D. R. P. 216 408 gewinnt man Kunsthonig neben Weißzucker durch Vermischen von Rohrzucker oder seinem Nachprodukt mit 70–85% evtl. auf 50° erwärmtem Invertzucker, worauf man das Gemisch schleudert. Man erhält so als Ablauf einen wohlschmeckenden Invertzucker, den man ohne weiteres als Kunsthonig benützen kann, während der Weißzucker seinerseits zur Herstellung von Invertzucker und somit auch von Kunsthonig verwendbar ist. Es ist notwendig, von möglichst konzentriertem Invertzuckersirup auszugehen. Die Benutzung von Rohrzucker war bisher nicht möglich, da zu seiner Invertierung infolge seines hohen Aschegehaltes große Mengen von Säuren nötig waren, die das Produkt schlecht schmeckend und sogar gesundheitsschädlich machten.

Zur Herstellung von Kunsthonig oder Speisesirup aus unreinen Zuckerlösungen invertiert man diese, evtl. nach entsprechendem Eindampfen, in diesem Zustande der hohen Dichte wie üblich in saurer Lösung, verdünnt, neutralisiert, filtriert und dampft ein. Man kann z. B. auch aus Melasse durch Vermischen mit einer stark invertierten reineren Zuckerlösung einen brauchbaren Speisesirup erzeugen. (D. R. P. 319 841.)

488. Inversionsvorschriften. Eisenkunsthonig. Honigpulver.

Nach D. R. P. 57 368 erhält man einen Kunsthonig durch Invertieren von Rohrzucker mit verdünnter Säure, worauf man das Produkt mit Stoffen vermischt, die den Geruch und Geschmack des frischen Bienenhonigs besitzen.

Zum Invertieren des Zuckers (für die Darstellung von Kunsthonig kommt nur Rohrzucker in Betracht), also zur Umwandlung der etwa 30% Wasser enthaltenden Zuckerlösung in ein Gemisch von Traubenzucker und Lävulose genügt nach *Techn. Rundsch.* 1906, 21 auch 2stündiges Stehenlassen mit 1% Salzsäure bei 100° und nachfolgende Neutralisation der Flüssigkeit mit 1% Soda.

Die Herstellung von Invertzucker durch Einspritzen siedender Rohrzuckerlösung als feinen Nebel in ein geschlossenes mit gespannter Kohlensäure gefülltes Gefäß ist in D. R. P. 35 487 beschrieben.

Zur Invertierung von Raffinade kann man nach *Techn. Rundsch.* 1911, 7 Ameisensäure in der Weise verwenden, daß man einen Zentner 75proz. Raffinadelösung mit 250 g reiner Ameisensäure verrührt, die Flüssigkeit langsam auf 80° erwärmt, 2–3 Stunden auf dieser Temperatur, die nicht wesentlich überschritten werden darf, erhält und schließlich nach Schluß der Operation die Ameisensäure durch portionenweise Zugabe von 400 g Natriumcarbonat neutralisiert.

Nach *Drogenhändler* 1911, 246 wird Kunsthonig aus Raffinadezucker hergestellt, den man (2 kg) mit $\frac{1}{2}$ l Wasser schnell aufkocht, worauf man abschäumt, 4 kg Stärkesirup hinzufügt, abermals aufkocht und abschäumt. Die Masse wird noch heiß mit einer Mischung von 25–30 g Ameisensäure und 50 g Heliotropessenz verrührt und sofort in Büchsen gegossen, die nach dem Erkalten verschlossen werden. Vgl. auch *Neu. Erf. u. Erf.* 46, 40.

Zur Bereitung von Kunsthonig im Haushalt kocht man eine Lösung von 1 kg Zucker und $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{3}$ l Wasser in einem irdenen oder emaillierten Topf nach Zusatz eines Kaffeelöffels verdünnter Salzsäure oder besser noch von 15–20 Tropfen reiner 25proz. Ameisensäure 10–15 Minuten, färbt die halberkaltete Masse mit Caramel und parfümiert mit 1 Tropfen Honigaroma. (G. Roch, *Pharm. Ztg.* 1917, 671 u. 690; vgl. H. Schelenz und H. Fischer, *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 1917, 280 bzw. 293.) Diese Methode ist nach Bodinus abzulehnen, da das Ausgangsmaterial kaum invertiert wird und überdies etwa 60% der zugesetzten Ameisensäure in dem Zucker verbleiben. (*Pharm. Ztg.* 1918, 86.)

Durch Verzuckerung von Maisstärke mit Oxalsäure erhält man einen Sirup, der nach 2–3 Wochen das Aussehen und den Geschmack von echtem Honig annimmt. Nach H. Hager ist dieser Kunsthonig dem echten so ähnlich, daß das Produkt jahrelang aus Amerika nach Europa als echter Honig eingeführt werden konnte. (*Pharm. Zentrh.* 1885, 303 u. 327.)

In *Seffens.-Ztg.* 1912, 1098 u. 1117 berichtet F. Daum über den Kunstthonig und seine Zubereitung. Man löst nach einer dieser Vorschriften in einem kupfernen Gefäß 30 kg Krystallzucker, 40 kg Traubenzucker und 20 kg Capillarsirup in 20 kg Wasser, fügt 50 g Weinsteinssäure hinzu und erhält so 100 kg einer Honigmasse, die mit Likörfarben gefärbt und am besten mit stark riechendem, echtem Honig aromatisiert wird. Dieses flüssige Produkt kann nach besonderen, geheim gehaltenen Verfahren, bei denen die Erwärmung der Masse während der Bereitung eine große Rolle spielt, auch in 3–4 Tagen in ein krystallisiertes Produkt verwandelt werden.

Über die Herstellung von Kunstthonig mit Citronensaft als Inversionsmittel siehe *Chem.-Ztg.* 1916, 561.

Nach anderen Angaben invertiert man die Zuckerlösung mit Milchsäure und benutzt, um Kohlen zu sparen, die Kochkiste, bzw. man gießt unter stetem Umrühren allmählich 2 l Buttermilch in die siedende Lösung von 1 kg Zucker in 0,5 kg Wasser, kocht zunächst auf freiem Feuer und dann im Wasserbade auf 1300–1400 ccm ein und erhält so Kunstthonig, der, da keine fremden Säuren Verwendung finden, nicht des Deklarationszwanges bedarf. (F. G. Sauer, bzw. Bodinus, *Pharm. Ztg.* 1918, 85 u. 63.)

Zur Herstellung von eisenhaltigem Kunstthonig setzt man dem Zucker während der Inversion mittels Säuren Eisenhydroxyd oder andere lösliche oder unlösliche Eigenverbindungen zu, die zum Teil die entsprechenden Eisensalze, zum Teil Eisensaccharat geben. (D. R. P. 303 754.)

Über Kunstthonig und Honigpulver siehe schließlich auch M. Oskauer, *Seffens.-Ztg.* 42 957. Ein Kunstthonigpulver bestand z. B. aus 95% Rübenzucker und 3,3% Weinsäure neben geringen Mengen Stärke, Farb- und Aromastoffen, ein anderes Produkt aus gefärbtem Zucker, Wein- oder Citronensäure und Fenchelöl als Aromastoff.

489. Speise- (Melasse-, Kohlrüben-, Kartoffelfruchtwasser-) Sirup. — Ahornzucker.

Über die betriebstechnische Herstellung des Speisesirups siehe E. Reichert, *Chem.-Ztg.* 1922, 5.

Zur Herstellung eines rein schmeckenden Speisesirups aus Restmelasse der Strontianentzuckerung entfernt man die unangenehm riechenden und schmeckenden Nichtzuckerstoffe bzw. Farbstoffe mittels Bleiverbindungen (Saccharat, Hydroxyd oder basisches Nitrat). Man kann auch ein Gemenge solcher Verbindungen mit oder ohne Zusatz von Salpetersäure verwenden. (D. R. P. 156 986 und 156 987.)

Zur Herstellung von Klärmitteln z. B. für Zucker melasse, die zur Fruchtsaftfabrikation wegen ihrer Trübe häufig nicht geeignet ist, versetzt man sie nach Verdünnung mit der gleichen Wassermenge pro 100 Tl. mit 3 Vol.-Tl. einer 10proz. Lösung, die man erhält, wenn man 10 Tl. nitriertes Harz oder Balsamprodukt in 90 Vol.-Tl. einer 10proz. Sodalösung löst und das Nitroharz mit der der Sodamenge äquivalenten Menge Essigsäure ausfällt. Um die Nitroprodukte vorher zu entbittern, verseift man sie durch längeres Erhitzen in alkalischer Lösung. Das flockig ausfallende Nitroharz umschießt alle Trübungen, und man erhält nach dem Filtrieren und Eindampfen der Melasse auf das ursprüngliche Volum ein blankbleibendes Produkt. Ähnlich wie Nitroharz wirken auch seine Verbindungen mit Tonerde, die man erhält, wenn man statt mit Essigsäure mit Aluminiumacetat fällt. (D. R. P. 292 542.)

Der während des Krieges aus Kohlrüben hergestellte Speisesirup konnte sich sogar in jenen Zeiten nicht einführen, da der Geschmack seine Verwendung als Brotaufstrich ausschloß. Etwas besser war das Produkt aus geschälten Kohlrüben, da die unangenehmen Geruchs- und Geschmacksstoffe ihren Sitz vornehmlich in der Schale der Rübe haben. (B. Block, *Zentralbl. f. Zuckerind.* 1917, 345.)

Zur Herstellung nicht krystallisierender Speisesirupe dickt man Kartoffelfruchtwasser bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur bis zu einem Stärkegehalt von 5–10% ein und erhöht den Trockengehalt der erhaltenen Masse durch Zusatz von Zucker, eingedicktem Rübensaft oder Melasse auf etwa 66%. Statt des Kartoffelfruchtwassers kann man der Flüssigkeit auch Kartoffelflocken oder Kartoffelwalzmehl zusetzen und die Stärke des zunächst unverkleisterten Gemisches unterhalb seines Siedepunktes zweckmäßig bei 65–70° verkleistern. Dieses gequollene Stärkemehl und die gelierenden Pektinkörper führen dann die Streichbarkeit des Produktes herbei. (D. R. P. 317 165 und 317 530.) Zur Gewinnung des Kartoffelfruchtwassers dämpft man die Kartoffeln, preßt sie so stark ab, daß der aus der Dichte der Flüssigkeit bestimmbare Stärkegehalt des Fruchtwassers 5–10% beträgt und versetzt das unter 100° eingedampfte Material, wenn erforderlich, noch mit so viel zuckerhaltiger Flüssigkeit, daß der Gehalt des Speisesirups 66% an löslicher Trockensubstanz nicht übersteigen. (D. R. P. 318 795.)

Über die Bereitung von Tafelsirup von bernsteinheller Farbe und 30% Wassergehalt siehe *Zentralbl. f. Zuckerind.* 22, 830.

Über die primitive Gewinnung des Ahornsirups und Ahornzuckers berichtet H. Prinsen-Geerlign in *D. Zuckerind.* 1910, 49.

Zur Zeit der Zuckernot während des Krieges gewann man lokal nicht unerhebliche Mengen von Rohrzucker durch 2–3 cm tiefes Anbohren des gemeinen Spitzahorns in halber Mannshöhe und Auffangen des Blutungssaftes der Bäume, der mit 1,15–3,4% Zuckergehalt ausfloß. (Neger, *D. Zuckerind.* 1917, 99.)

Alte ertragreiche Bäume geben während 4–6 Wochen des Jahres täglich bis zu 20 l Saft mit einem Zuckergehalt von 5%. Bei richtiger Behandlung liefern solche Bäume, die über 30 Jahre

lang hintereinander angestochen wurden, noch gesundes Holz. Es empfiehlt sich, diesen Ahornsafte nicht oder nicht wesentlich einzudicken und ihn direkt zur Versüßung von Speisen oder zur Marmeladebereitung zu benutzen, wobei er, zu späterem Gebrauch aufbewahrt, am besten in Glasflaschen sterilisiert wird. Einen ebenso wohlschmeckenden, jedoch nicht krystallisierenden Saft liefert die Birke, die jedoch gegen das Anbohren viel empfindlicher ist, so daß der Eingriff nur an bald zu schlagenden Bäumen vorgenommen werden darf. (A. Herzfeld, D. Zuckerind. 1917, 100.)

Über die Herstellung von Zuckerrohr-, Ahorn-, Sorghumzucker, Palm- und Glucose-Speisirsip siehe ferner D. Zuckerind. 45, 361.

Die Herstellung von Zuckersirup aus Datteln ist in E. P. 163 924 beschrieben.

490. Zucker-, Konditoreiwaren, Bonbons usw.

Eine große Zahl von Vorschriften zur Herstellung der verschiedenen Bonbonarten, Konservenbonbons, Morsellen, Plätzchen, Pralinées, Essenzpasten usw., die Bereitung der zur Parfümierung von Zuckerwaren dienenden ätherischen Öle, aromatisierten Wässer und Tinkturen findet sich beschrieben in dem Buche von A. Hausner, Fabr. d. Kons. u. Kand. Wien und Leipzig 1921. Siehe auch das im selben Verlag erschienene Buch von A. Gaber, „Die Fruchtessenzen oder Fruchtäther“.

Nach Sommer, „Die Fabrikation der Bonbons“, Bernburg 1895, verwendet man zur Herstellung bester Waren nur weißen Zucker, während zur Bereitung billigerer Produkte ein größerer Zusatz von Stärkezucker erfolgt. Der Stärkesirup wird auf die übliche Weise aus Kartoffelstärke und verdünnter Schwefelsäure hergestellt [480] [487] und durch Eindampfen unter Zusatz von Knochenkohle und Filtrieren der Lösung völlig entfärbt und gereinigt. Die mit diesem Kapillarsirup fabrizierten Zuckerwaren sind hell, durchscheinend und werden nicht klebrig. Für die Herstellung der eigentlichen Zuckerbackwaren kommt der Stärkesirup gar nicht in Betracht, weil die Rübenzuckersirupe den Backprozeß günstiger beeinflussen. Über Verwendung des Traubenzuckers in der Fabrikation von Pralinées, russischen Geleefrüchten, Rocks-Drops usw. siehe die Mitteilungen von Mayerhofer in Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899, 38.

Torten, Kuchen, Makronengebäck, Creme enthalten erhebliche Mengen anderer Nahrungstoffe, während eigentliche Zuckerwaren aus fast reinem Zucker bestehen. Zusatznährstoffe sind: Mehl, Stärke, Sirup, Milch, Eier, Honig, Fett, Kakao, Schokolade, Früchte, Malzextrakt, Samen, Mandeln, Nüsse, Citronat, Orangeat, spiritushaltige Getränke, Fruchtäther und -essenzen, Essig, Weinsäure, Gelatine, Tragant usw.; die Anzahl der verwendbaren Zusatzstoffe ist eine unbegrenzte.

Eine Beschreibung der Fabrikation des Glaszuckers, der verschiedenen Bonbonarten, der Dragées findet sich in dem Buche von N. Besseliç, Trier 1914. Unter Dragées versteht man Zuckerwaren aus trockenen oder kandierten Samen oder Früchten (Mandeln, Anis, Coriander, bzw. verzuckerte Erdbeeren usw.), die einen Überzug von Zucker, Gummilösung und Stärkemehl erhalten. Mit dieser Dragiermasse werden außerdem auch gefüllte Bonbons u. dgl. überzogen.

Geléefrüchte nennt man künstliche formale Nachahmungen von Früchten, die mit reinem Gelée und echter Frucht nichts gemein haben.

Zum Färben von Zuckerwaren kommen außer den üblichen Pflanzenfarbstoffen (Extrakte von Gelbbeeren, Kurkuma, Quercitronrinde, Safran, Rotholz, Blauholz, Alkermes) auch einige wenige Teerfarbstoffe in Betracht, die, wie z. B. Indigocarmin, von den Teerfarbstoffabriken in den Handel gebracht werden [436]. Man setzt sie in Form ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösungen in sehr geringen Quantitäten der Zuckermasse zu. Der Verbrauch an Farbstoffen ist durch gesetzliche Verordnungen in strengste Grenzen gehalten, alle Mineralfarbstoffe und Färbemittel, die Pikrinsäure und ähnliche Stoffe enthalten, sind strengstens verboten.

Die zur Verzierung von Konditoreiwaren dienenden Tragantmassen stellt man nach A. Hausner (s. o.) her aus Tragant, den man 2 Tage mit Wasser befeuchtet stehen läßt, durch ein dichtes Leinensieb durchpreßt und mit der 8–10fachen Menge fein gepulverten Zuckers mit Zusatz von etwas Stärkemehl vermahlt. Die Masse, die auch gefärbt werden kann, ist nach dem Verkneten sehr plastisch und bildsam, so daß man alle Verzierungen aus ihr formen kann.

Zur Herstellung von Bonbons aus Zwiebelsaft verkocht man nach Techn. Rundsch. 1912, 305 1500 g Krystallzucker, 25 g Honig und 250 g Zwiebelsaft in einem halb gefüllten kupfernen Kessel, bis eine in Wasser gekühlte Probe nicht mehr klebt, kocht dann weiter bis zur Bonbonkonsistenz, bis also die gekühlte Probe glashart von einem eingetauchten Tonpfeifenrohre abspringt, fügt je 0,5 g Anis-, Fenchel-, Pfefferminz- und Eucalyptusöl zu, stößt den Kochkessel wiederholt hart auf, damit die Masse zusammenfällt, gießt sie auf eine Marmorplatte, schneidet noch warm quadratische Formen ein und zerbricht das Produkt nach völligem Erstarren in einzelne Stücke. In dieser Art werden alle Bonbons mit den verschiedensten Zusätzen zur Zuckermasse hergestellt.

Die Herstellung von Gummibonbons aus Gummi arabicum, Zucker und Fruchtäthern ist in einer Notiz in Chem.-Ztg. 1922, 547 beschrieben.

Über Herstellung von Bonbons siehe auch D. R. P. 200 144.

Zur Herstellung einer Bonbongrundlage für medizinisch-pharmazeutische Präparate vereinigt man Algen- oder Flechtenpulver unter Zusatz der Arzneistoffe durch Kochen mit einer Zuckerlösung. (D. R. P. 286 557.)

Eine medizinische Bonbonmasse erhält, um das Auskrystallisieren der krystallinischen Zusatzstoffe (Salze, Benzoesäure usw.) zu verhindern, einen Zusatz von Glycerin. (D. R. P. 238 390.)

Zur Herstellung gepreßter Fruchtzuckerstangen erhitzt man $\frac{2}{3}$ der zu verarbeitenden Zuckermasse nach D. R. P. 244 247 bis zum durchsichtigen Sirup, vermischt nach dem Erkalten mit dem Rest des Zuckers, fügt dem knetbaren Teige Farben, aromatische Stoffe usw. zu und preßt die Masse in Formen.

Zur Bereitung trockenbleibender, nicht klebrig werdender Zuckerwaren setzt man der heißen Zuckermasse ein Gemisch von 0,5% Calciumlactat und 1% 90proz. Milchsäure zu. Der milchsäure Kalk kann auch durch phosphorsauren Kalk ersetzt werden. (D. R. P. 321 562.)

Die Herstellung von Pfefferminzfondants ist in D. R. P. 335 340 beschrieben.

Türkischer Honig ist nach A. Fajans, Chem.-Ztg. 1893, 1826 ein Gemenge von teilweise invertiertem Rohrzucker mit Naturhonig, einer Abkochung von Saponariawurzeln, Mandeln, Nüssen und anderen eßbaren Früchten; das Sultansbrot ist ein Gemisch von invertiertem Rohrzucker und Himbeer- oder Orangenauszug.

Nach J. Alexander, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 1909, 101 ist ein gewisser Zusatz von Gelatine zum Speiseeis als Schutzkolloid insofern von Vorteil, als er die Bildung scharf ausgebildeter Krystalle verhindert und zugleich dadurch, daß er die Koagulation des Caseins im Magen verhütet, das Sahneneis leichter verdaulich macht.

Zur Speiseeisbereitung bereitet man das Wasser nach D. R. P. 323 299 in der Weise vor, daß man es mit Kalkwasser behandelt, die leicht alkalische Reaktion durch Zusatz einer Säure beseitigt und das Wasser sodann im Vakuum entlüftet.

491. Marzipan. Pudding-, Konfitürenpulver.

Unter Marzipan begreift man ein inniges, feucht angeriebenes Gemenge von Mandeln mit Zucker nebst Ölen, insbesondere Rosenöl, dessen Feuchtigkeitsgrad nicht über 17% und dessen Zuckergehalt nicht über 35% betragen soll. Dabei ist der ungefähr 6% Glucose betragende Zuckergehalt der süßen Mandeln zu berücksichtigen. Bittere Mandeln führen noch 3–4% Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$, das durch das in beiden Mandelarten vorhandene Ferment Emulsin bei Gegenwart von Wasser zu etwa 79% in Glucose, Bittermandelöl C_6H_5CHO und Blausäure HCN gespalten wird. Je nach dem Verwendungszweck können den aus 1 Tl. obgenannter Marzipanmasse und 2 Tl. Zucker hergestellten Marzipanwaren zur Frischerhaltung 3,5% Stärkesirup, außerdem nach örtlichem Gebrauch Rosenöl, eingekochte Zuckerfrüchte und unschädliche Farb- und Riechstoffe beigemischt werden.

Über die Gefahren, die die Verwendung des Nitrobenzols (künstliches Bittermandelöl, Mirbanöl, Kirschwasseressenz usw.) zum Parfümieren von Zuckerwaren, Marzipan usw. mit sich bringt, siehe Pharm. Zentrh. 1912, 381. Ferner Bd. III [413].

Zum Lackieren von Marzipan und Schokolade kann man nach Farbe und Lack 1912, 450 die vollkommen unschädliche Lösung von 1 kg Sumatra-Benzoeharz in 5 kg Spiritus mit oder ohne Zusatz von 100 g Perubalsam verwenden.

Als Verfälschungen von Rohmarzipanmasse gelten Zusätze von Mehl, Stärkemehl, Glycerin und Stärkesirupen, hinsichtlich der Berechtigung des Mandelersatzes sind die Ansichten geteilt. Nach K. B. Lehmann eignen sich zu allen Produkten der Bäckerei und Feinbäckerei, zu denen süße Mandelkerne verwendet werden, namentlich zur Herstellung der Marzipanmasse als vollwertiger Ersatz Aprikosen- und Pfirsichkerne, die wenn sie süß sind, direkt, sonst nach vorheriger Entbitterung Anwendung finden können. (Chem.-Ztg. 39, 573.)

Um aus bitteren Mandeln Marzipan herstellen zu können, läßt man das Mahlprodukt der gebrühten und entschälten Mandeln nach D. R. P. 98 544 so lange liegen, bis das Amygdalin zerfällt ist, worauf man die Mandeln röstet, um die flüchtigen Zersetzungsprodukte des Amygdalins zu entfernen.

Zum Entbittern von Mandeln, d. h. zur Zersetzung des Amygdalins mittels Fermente (Emulsin), behandelt man das Material bei 40–50° im Vakuum mit 25–75% (je nach dem Amygdalin-gehalt) Wasser und entfernt die Zersetzungsprodukte, bzw. verarbeitet die Mandeln dann gleich mit Zucker weiter auf Marzipan, ebenfalls unter Aufrechterhaltung des Vakuums. (D. R. P. 154 733.)

In D. R. P. 162 454 wird empfohlen, den Mandeln bei der Marzipanherstellung je nach ihrem Ölgehalte eine entsprechende Quantität eines pflanzlichen Öles zuzusetzen.

Zur Herstellung von Marzipanmasse oder eines ähnliches Produktes benetzt man die entschälten Mandeln oder die sie ersetzenden Samen während der Zerkleinerung statt mit Wasser mit Tragantschleim und erhält so nicht nur bessere Bindung des Öles in der Masse, sondern auch ein gleichmäßigeres Produkt von erhöhter Backfähigkeit. (D. R. P. 302 252.) Nach dem Zusatzpatent mischt man die entschälten Mandeln oder ölfreien Samen nach der Vorzerkleinerung mit Wasser und Schleimstoff in der Wärme, bis die Masse genügend feucht ist, so daß unter dem Einfluß der Wärme und Erweichung die Entbitterung dadurch eingeleitet wird, daß aus dem Emulsin und dem Amygdalin zunächst Benzaldehydehydrin entsteht, das bei dem folgenden Verwalzen und Rösten der Masse zur Zersetzung gelangt. (D. R. P. 319 371.)

Zur Herstellung von Puddingpulver verwendet man nach **Techn. Rundsch. 1907, 519** verschiedene Gemenge von Maisstärke, Vanillezucker und je nach dem Verwendungszweck Eierkonserven oder Kakaopulver oder Citronenölzucker usw.

Ein in der Konfitürenindustrie Verwendung findendes Pulver erhält man nach **E. P. 11 789/1911** durch Trocknen und Pulvern geschälter, gekochter und zerstoßener Sojabohnen, mit Zucker und getrockneten Früchten.

492. Süßholz und Glycyrrhizin.

Das Süßholz (*Glycyrrhiza glabra*) kommt in zwei Sorten als ungeschälte spanische und geschälte russische Ware in den Handel. Die Pflanze gedeiht nur in wärmeren Gegenden auf Sandboden nahe von Flüssen und wird namentlich in Südfrankreich, Italien und Spanien, aber auch in der Krim, in den Niederungen der Wolgamündungen kultiviert. Die aus Wurzel, Nebenwurzel und Ausläufern bestehende Droge enthält als wichtigsten Bestandteil 6–8% Glycyrrhizin, das ist das saure Kalium- oder Calciumsalz der Glycyrrhizinsäure neben Zuckerarten. Zur Verarbeitung wird das Wurzelmaterial meist an Art und Stelle extrahiert und der Extrakt eingedickt.

Zur Herstellung von Lakritzensaft kocht man die gewaschenen und zerquetschten Wurzeln des Süßholzes mit Wasser aus, dickt die vereinigten Auszüge ein und reinigt den erhaltenen Extrakt evtl. durch nochmaliges Auflösen in Wasser, Filtrieren und abermaliges Eindicken. In Mischung mit Salmiak und anderen Zusätzen (Zucker und Anisöl) gelangt der Lakritzensaft in gepreßter Stangenform oder auch als Faßblock von etwa 50 kg Gewicht in den Handel. Das Produkt ist braunschwarz gefärbt, zeigt glasigen, nicht klebenden Bruch und schmeckt infolge seines Gehaltes von 16–18% glycyrrhizinsaurer Salze stark und eigenartig süß. Häufig setzt man der Masse Zucker, auch Anisol (*Cachou*) [698] zu. Für den medizinischen Gebrauch wird sie durch Umlösen mit Wasser gereinigt. (**Techn. Rundsch. 1908, 330.**)

Zur Herstellung von nicht krautig schmeckendem und riechendem Süßholzextrakt erhitzt man die Wurzel oder die Extraktlösung mit Wasser und setzt Eisen oder Mangan in metallischer Form oder in Form unschädlicher Salze oder organischer Verbindungen zu. Diese verbinden sich leicht mit den freien Pflanzensäuren, geben mit ihnen schwerlösliche Metallverbindungen und wirken überdies nach Zusatz von Alkali so weit oxydierend auf gewisse Extraktbestandteile, daß die gewünschte Veränderung im Geschmack, Geruch und Aussehen erzielt wird. (**D. R. P. 153 711.**)

Über die vielseitige Verwendbarkeit des glycyrrhizinsäuren Kalis (gewonnen aus der Süßholzwurzel), das schon von den klassischen Völkern als Geschmackskorrigenz und wertvolles Heilmittel verwendet wurde, berichtet namentlich hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seiner Zugehörigkeit zur Körperklasse der Saponine in ausführlicher Weise **R. Kobert** in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 289**. Das Glycyrrhizin wird wegen seines nachhaltigen reinen süßen Geschmackes den russischen Marmeladen zugesetzt, deren Ruf auf diesem Zusatze beruht. Es bildet auch einen Bestandteil des englischen Porterbieres und ferner des in Südfrankreich unter dem Namen *Coco* in jedem kleinen Dorf käuflichen Lakritzpräparates, das mit kohlensaurem Wasser ein wohlchmeckendes durstlöschendes Getränk liefert. Vor allem aber eignet sich das wirksame Prinzip der Süßholzwurzel an Stelle des in heißen Speisen nicht verwendbaren Saccharins als Zuckerersatz für Fettsüchtige und Zuckerkrankte. Das im Handel schon erhaltbare Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure ist viel zu unrein und schlecht schmeckend, als daß es Süßspeisen zugesetzt werden könnte. **Kobert** empfiehlt daher, aus dem türkischen Süßholz das reine Kalisalz der Säure herzustellen und dieses in den Handel zu bringen. Wie sehr man in anderen Ländern den Wert der Droge erkannt hat, geht daraus hervor, daß die Einfuhr an Süßholz in den Vereinigten Staaten, woselbst es vor allem zu Kautabak verarbeitet wird, im Jahre 1913 den Wert von etwa 1,8 Mill. Dollars hatte. Gesundheitliche Bedenken bestehen für die Verwendung dieser Saponinart zum Unterschied von anderen Saponinen keineswegs.

493. Künstliche Süßstoffe.

Hess, L., Über den Süßstoff Dulcin, seine Darstellung und Eigenschaften. Berlin 1921.

Über die künstlichen Süßstoffe und das Verhalten des Saccharins in physiologischer Hinsicht und als Konservierungsmittel siehe die Abhandlung von **H. Serger** in **Chem.-Ztg. 36, 829** u. 851.

Verschiedene Vorschriften über Zuckerersatz durch Saccharin in Arzneizubereitungen finden sich in **Apoth.-Ztg. 1916, Bd. 31, 447**.

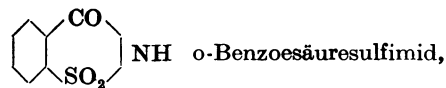
Über Dulcin und die sanitären Bedenken gegen die Verwendung dieses Süßstoffes siehe **P. Siedler** in **Chem.-Ztg. 40, 853** bzw. **Pharm. Ztg. 61, 658**.

Nach **M. Sido** eignen sich auch die cyclischen Imidäther der Diglykolsäure als Süßstoffe (**Ber. d. pharm. Ges. 1921, 118.**)

Über die deutsche Süßstoffgesetzgebung siehe den zusammenfassenden Artikel in **Chem.-Ztg. 1922, 861.**)

In **Zeitschr. f. angew. Chem. 1922, 133** berichtet **W. Herzog** über die Fortschritte der Chemie der synthetischen Süßstoffe in den Jahren 1918—1921.

Das den Zucker 500 mal an Süßkraft übertreffende Saccharin hat chemisch mit den Zuckerarten nichts zu tun, sondern ist ein Ringkörper der Formel

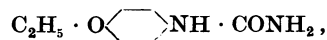


das Anhydrid einer geschmacklosen Säure, dessen sonstige Verwandte bis auf das Na-Salz und die N-Methylverbindung ebenfalls nicht süß, zum Teil sogar wie manche Kernsubstitutionsprodukte bitter schmecken oder bitteren Nachgeschmack zeigen. Da das Saccharin keinen Nährwert besitzt, sondern den Organismus unverändert verläßt, wurde seine Verwendung vor dem Kriege gesetzlich völlig eingeschränkt dadurch, daß der Süßstoff unter staatlicher Aufsicht erzeugt, nur von Apotheken als Medikament verkauft werden durfte.

Über die Süßkraft künstlicher Süßstoffe siehe auch J. Grossfeld in *Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1921, 252.

Zur Gewinnung des Saccharins wird Toluol sulfuriert, das Gemisch der 3 Sulfosäuren sulfochloriert, das schwer krystallisierende o-Toluolsulfochlorid abgeschleudert und mit Ammoniumcarbonat in das Säureamid verwandelt, worauf man dieses mit Permanganat zum Kalisalz des Saccharins oxydiert. Verwendung fand, namentlich im Kriege, das zum Unterschied vom Saccharin selbst leicht wasserlösliche Na-Salz (Krystalllose), das jedoch in stark kalkhaltigem Wasser schwerlösliches ausfallendes Calciumsalz liefert.

Eine vereinfachte Methode der Saccharindarstellung ist in F. P. 523 440 beschrieben. Geringere Bedeutung erlangten das Dulcin, das p-Phenetolcarbamid



das zwar nicht so stark süßt wie Saccharin, dieses jedoch an Hitzebeständigkeit übertrifft und physiologisch ebenfalls unbedenklich ist, und das Glucin, das Sulfosäure-Na-Salz der Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$.

Bei der Süßung von Marmeladen, künstlichen Sirupen usw. mit Saccharin ist zu beachten, daß aus 0,5–5 proz. Lösungen des Süßstoffes auf Zusatz von Säure (jedoch mit Ausnahme der Benzoe- und Ameisensäure) Saccharinsäure in schwerlöslicher Form ausfällt, so daß ein säurereicher Grundstoff die Zugabe des Süßstoffes illusorisch machen kann. Anders verhält sich Dulcin, das von Natur aus schwerlöslicher, durch Zusatz organischer, besonders der Fruchtsäuren, leichter löslich wird. Bei Verwendung des Saccharins muß man demnach die Lösung des Süßstoffes in dem säurefreien Grundstoff bewirken und die zugehörige Menge Säuregemisch gesondert halten, während andererseits bei Anwendung von Dulcin nur Grundstoffe mit höchstens 120 g des Süßstoffes auf 100 kg der Masse herstellbar sind, so daß mit Saccharin nachgesüßt werden muß. Letzteres ist übrigens in saurerer und in neutraler Lösung Nährboden für Bakterien, Dulcin nur in saurerer Lösung, reinwässrig jedoch dauernd haltbar. Nach dieser Tatsache muß sich der Zusatz der Konservierungsmittel richten. (W. Scholvien, *Zeitschr. f. Kohlens.-Ind.*)

Nach Th. Paul (*Chem.-Ztg.* 1921, 38) läßt sich der Süßungsgrad einer Lösung von z. B. 280 mg Saccharin in 1 l Wasser auf das Doppelte (= einer Lösung von 535 mg in 1 l Wasser) steigern, wenn man in jener Flüssigkeit weiter noch 120 mg Dulcin löst. Dieses sog. „ausgezeichnete“ Gemisch schmeckt überdies viel angenehmer süß als eine gleich süße Saccharinlösung.

Die üblichen Tabletten aus Saccharin und Natriumbicarbonat verlieren allmählich die Süßkraft, da sich nach Koehler unter dem Einfluß des Alkalis durch Aufnahme zweier Moleküle Wasser das fast geschmacklose Ammoniumsulfobenzolat bildet. Es empfiehlt sich daher, das Natriumsalz des Saccharins für sich oder nur mit seinem halben Gewicht Natriumbicarbonat zu tabletieren und die Süßkrafttherabsetzung durch Zusatz indifferenten Salze zu bewirken. (*Pharm. Ztg.* 1905, 225.)

Vgl. hingegen die völlig gegenteilige Ansicht betreffs der Zersetzlichkeit von Saccharin-tabletten, die Fahlberg in *Pharm. Ztg.* 1905, 315 entwickelt.

Hülsenfrüchte und Gemüse.

494. Hülsenfrüchte allgemein, Kochzusätze.

Den Übergang von den stärkemehlreichen Getreidekörnern zu den 70–90% Wasser enthaltenden Gemüsen bilden die Hülsenfrüchte (Leguminosen), die durch ihren hohen, die Getreidearten um das Doppelte übertreffenden Eiweiß-(Stickstoff-)gehalt ausgezeichnet sind. Auch die Art des Eiweißes ist eine andere: beim Getreide Kleberproteine, bei den Hülsenfrüchten Legumine (Pflanzencaseine). Der durchschnittliche Gehalt der verschiedenen Bohnen-, Erbsen- und Linsenarten beträgt: 12–14% Wasser, 23–25% Stickstoffsubstanz, 1–2% Fett, 47–52% stickstofffreie Extraktstoffe, 4–8% Rohfaser, 3% Asche. Eine Ausnahmestellung nimmt nur die wertvolle, leider trotz aller Bemühungen wegen schneller Degeneration in unseren Gegenden nicht züchtbare Sojabohne ein, die neben 10% Wasser, 33% Protein, 27% stickstofffreier Extraktsubstanz, 5% Rohfaser und 5% Asche, 19–20% Fett enthält.

Charakteristisch für die Hülsenfrüchte ist auch ihr hoher Gehalt an Kali und Kalk, in dem sie die Getreidearten übertreffen und vor allem ihr hoher Nährwert. Die Menge des Linseneiweißes beträgt beispielsweise das dreifache Gewicht Weizenbrot, Linsen und Erbsen, auch Bohnen lassen das Fleisch hinsichtlich des Nährstoffgehaltes weit hinter sich: sie sind das konzentrierteste Nahrungsmittel, das uns zur Verfügung steht, besonders deshalb, weil der Eiweißgehalt der Leguminosenmehle bis zu 82% resorbiert wird und auch von den Kohlenhydraten (z. B. des Erbsenbreies) nur 3% verlorengehen. Trotzdem bleiben die Hülsenfrüchte in Deutschland ein unbeliebtes Nahrungsmittel und werden vorwiegend von der Nährpräparat- und Würzeindustrie verbraucht, große Mengen dienen in unreifem Zustande als Gemüse. Die Ursache des geringen Genusses von Erbsen, Linsen und Bohnen dürfte vielleicht in Krankheitserscheinungen zu suchen sein (Lupinose, Lathyrismus), die bei übermäßiger und langandauernder Hülsenfruchtnahrung auftreten. Ferner auch in der Schwerbekömmlichkeit nicht entschälter und nicht durchgreifend gekochter Leguminosen. Die Hülsenfrüchte sind, wie die Getreidekörner, von einer unverdaulichen Schale umgeben, so daß sie als ganzes Korn nicht genossen werden können.

Es ist darum in Haushaltungen seit jeher üblich, dem Kochwasser ein Stückchen Soda oder Bicarbonat zuzusetzen, wodurch die Auflockerung und Zermürbung der Hülsen beschleunigt wird. Besser noch als der Zusatz von Soda wirkt das vorherige 72stündige Einquellen der Hülsenfrüchte in kaltem Wasser auf die Beschleunigung des Kochprozesses und auf die Erhöhung der Verdaulichkeit, z. B. von Bohnen, ein. (Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 45.)

Um getrocknete Erbsen schnell weich zu kochen und leichtverdaulich zu machen quillt man sie etwa 12—15 Stunden in kaltem Wasser, gießt das Wasser ab und läßt sie, noch feucht, in einem Gefäß bedeckt an einem mäßig warmen Orte zweimal 24 Stunden stehen. Durch die beginnende Keimung werden die Erbsen weich und es bildet sich etwas Zucker, so daß sie schnell gar werden und den Geschmack grüner Erbsen annehmen. (D. Gewerbeztg. 1864, 224.)

Um Hülsenfrüchte zwecks Herstellung marktfähiger Ware leichter kochbar zu machen und so den Zusatz von Bicarbonat oder anderen Chemikalien im Haushalt zu vermeiden, behandelt man die Bohnen mit einer Lösung von Ätzalkali oder Ammoniak bei gewöhnlicher, jedenfalls weit unterhalb der Kochtemperatur liegender Temperatur und trocknet die Ware dann auf den normalen Wassergehalt ein. (D. R. P. 318 568.)

Die Ursachen des schwierigen Weichkochens von Erbsen sind in einem Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1922, 82 erörtert.

Hülsenfrüchte werden nach D. R. P. 60 431 gegen die Einwirkung feuchter Luft oder anderer schädlicher Einflüsse geschützt, wenn man sie mit einer dünnen Schicht von Mehl derselben Hülsenfrucht überzieht.

495. Soja- und Rangoonbohnen.

Deutschl. Sojabohnen (u. a.) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 865 321; A.: — dz.

Fürstenberg, M., Die Soja, eine Kulturpflanze der Zukunft und ihre Verwertungsmöglichkeiten. Berlin 1917.

Über die botanischen Merkmale der Sojabohne, ihre Zusammensetzung und ihre Verwendungsart berichtet R. Muschler in Pharm. Ztg. 1911, 415, über ihre volkswirtschaftliche Bedeutung als Nahrungsmittel W. Schieber in Österr. Chem.-Ztg. 18, 85.

Die in ihrer Heimat so wichtige Sojabohne, die in ihrer Vielseitigkeit Milch, Käse, Brot, kaffeeartige und gewürzartige Produkte liefert und deren Rückstände noch als Viehfutter dienen können, läßt sich nur dann in weniger günstigem Klima ziehen, wenn es gelingt geeignete, diesem Klima angepaßte Sorten zu züchten, ihnen geeignete Ernährungsverhältnisse zu schaffen und ihnen vor allem die heimischen Knöllchenbakterien zuzuführen, die nach H. Wüstenfeld in unserem Boden anscheinend fehlen und aus Ostasien beschafft werden müßten. (Zeitschr. f. Spiritusind. 37, 466; vgl. Roßmann, ebd.)

Nach eigenen Anbauversuchen, über die O. Sommer berichtet, bilden die Sojapflanzen, besonders eine niedrige frühreife und eine mittelhohe, später reifende, gelbe Art im reichsten Maße Knöllchen an den Wurzeln und werden ab Mitte September reif, zum Unterschied von den schwarzen Sorten, die bei uns nicht ausreifen. (Zeitschr. f. Spiritusind. 39, 14.)

Nach einem Vorschlag Winklers empfiehlt es sich, den Anbau in Deutschland lediglich zur Erzielung des Gemüses zu pflegen, dabei nur die zur Aussaat gebrauchten Mengen reifer Samen zu gewinnen und das vollwertige Samengut für Zwecke der Öl- und Proteingewinnung einzuführen.

Der dem Europäer ungewohnte eigenartige Geschmack und Geruch der Sojaprodukte, namentlich des Öles und des Sojamehles, läßt sich nach E. P. 179 776 dadurch beseitigen, daß man die genannten Produkte mit verdünnter Essigsäure behandelt.

Nach dem Kriege wurden den Mittelmächten vom Sieger Bohnen zugewiesen, die wegen ihres Gehaltes an Blausäure abspaltenden Glucosiden in besonderer Weise zubereitet werden mußten. M. Rothéa empfahl, diese Rangoonbohnen 12—24 Stunden in Wasser zu weichen und dadurch den größten Teil der vorhandenen Glykoside zu spalten. Dadurch wurde erreicht, daß je nach der Weichdauer ein größerer oder geringerer Teil der abgespaltenen Blausäure mit dem

Weichwasser abgossen werden konnte. Die dann ausgewaschenen und gekochten Bohnen waren nach Entfernung auch des Kochwassers praktisch blausäurefrei.

Nach A. Vürthelm genügt es die frisch zu verwendenden Bohnen gut zu kochen und das Kochwasser zu beseitigen, um jeder Gefahr der Blausäurevergiftung vorzubeugen. (*Chem.-Ztg.* 44, 685.) Vgl. dagegen die Angaben von E. Rost in *Zeitschr. f. angew. Bot.* 1, 27, denen zufolge der bis 0,3% betragende Blausäuregehalt der Rangoonbohne (*Phaseolus lunatus*) nicht völlig entfernbar ist, so daß sich diese Hülsenfrucht als Nahrungsmittel, besonders für Kinder, keinesfalls eignet. (*E. Rost, Angew. Bot.* I, 27.)

Die Frage der Giftwirkung von *Phaseolus lunatus* war übrigens nach Untersuchungen von G. Rosenfeld bzw. Cl. Grimme insofern bald erledigt, als die später importierten Bohnen so blausäurearm waren, daß bei der üblichen Zubereitung (zweimaliges Einweichen und Abgießen des ersten Kochwassers), im letzten Kochwasser keine Blausäure mehr nachgewiesen werden konnte. Der sonst bei Bohnen übliche Zusatz von Soda oder Natron ist jedoch wegen der Bildung von Cyannatrium zu vermeiden. (*Berl. klin. Wochenschr.* 57, 269 bzw. *Pharm. Zentrh.* 61, 159.)

Ausführliche Angaben über Art und Prüfung der Mond-(Rangoon)bohnen bringt W. König in *Chem.-Ztg.* 44, 405, 414 u. 433.

Siehe auch die späteren Veröffentlichungen über den Gehalt der Rangoonbohnen an Blausäure z. B. in *Zeitschr. z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1920, 340, 346 usw.

Schließlich sei auch auf die Arbeit von R. Cohn über Rangoonbohnen als menschliches Nahrungsmittel in *Chem.-Ztg.* 1921, 86 verwiesen.

496. Gemüse und ihre Konservierung allgemein.

Ott, J., Die Fabrikation der Gemüsekonserven. Wien 1908. — Hausner, A., Die Fabrikation der Konserven und Kanditen. Wien und Leipzig 1912. — Kochs, J., und A. Knauth, Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung. Berlin 1919.

Das wichtigste Wurzelgewächs, die Kartoffel, hat mit den Gemüsen nur den hohen Wassergehalt gemein (rund 75%), sonst ist sie die stärkereichste Frucht, die uns zur Verfügung steht und wurde daher im Abschnitte „Stärke“ abgehandelt.

Die, wie erwähnt, durch ihren hohen Wassergehalt ausgezeichneten eigentlichen Gemüsepflanzen verdanken ihren Wert als Nahrungsmittel den jeder Art eigenen Riech- und Schmeckstoffen, die die Drüsensekretion anregen, zum Teil aber auch empfindsamen Personen den Genuß verleiden, so das charakteristische Kohlaroma. Diese Tatsache führte in der Technik der Konservenindustrie zum sog. Blanchieren der Gemüse, das ist deren Abkochen unter Entfernung der ersten Brühe. Der Geschmack der Gemüse wird tatsächlich durch diesen Prozeß gemildert, doch werden, wie namentlich R. Berg in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 1, 148 an Hand zahlreicher Analysenergebnisse erweist, auch die Nährstoffe und vor allem die anorganischen Salze zum größten Teil entfernt, so daß in den Produkten kaum mehr übrigbleibt als ein Skelett von Fasern ohne jeden Nährwert.

Die rohen Gemüse (Kohlarten, Schoten, Salate, Spinat, Tomaten, Spargel, Gurkenarten usw.) enthalten außer dem Wasser (auf 100%): zwischen 1–6% Stickstoffsubstanz, 0,1–0,9% Fett, 0,1–13% Zucker, 1–21% stickstofffreie Extraktstoffe, 0,1–2% Rohfaser und 0,5–2% Asche oder in den Extremen: 6,59% Stickstoffsubstanz die grüne Gartenerbse, 0,9% Fett der Grünkohl, 13,0% Zucker die Zuckerrübe, 21,0% stickstofffreie Extraktstoffe die Kartoffel, 2,78% Rohfaser der Meerrettich, 2,0% Asche der Spinat.

Eine Ausnahmestellung nehmen die durch ihren hohen Stickstoffgehalt ausgezeichneten Pilze ein, die als Trockenprodukt im Nährwerte dem Fleisch gleichgestellt wurden. In Wirklichkeit ist dieses Eiweiß jedoch schwer verdaulich und lang andauernde Pilznahrung führt zu ernstlichen Verdauungsstörungen. So wurde z. B. bei einer mehrere Tage auf vorwiegende Pilznahrung angewiesenen Abteilung im Felde beobachtet, daß nach der 3. oder 4. Mahlzeit die geschnittenen Pilzscheiben völlig unverändert mit dem Stuhle abgingen.

Die Konservierung pflanzlicher Nahrungsmittel ist im allgemeinen leichter durchführbar als jene des Fleisches, da die Stoffe, die den Pflanzkörper aufbauen (Cellulose, Zucker, Kleber, Casein und geringe Mengen von Harzen, Gummiarten und Säuren), von vornherein der Zersetzung weniger ausgesetzt sind als das tierische Eiweiß, um so mehr, als der Wassergehalt der Pflanzen, von wenigen Ausnahmen (Gurken, Melonen, Obst) abgesehen, wesentlich geringer ist als jener der tierischen Nahrungsmittel.

Die hauptsächlich im Gebrauch befindlichen Verfahren der Gemüsekonservierung sind jene der Trocknung (Komprimierung), des Einkochens in verschließbaren Gefäßen (Apperts Methode), des Einsäuerns und des Einkochens in Essig- und Gewürzbrühen. Neuerdings wurde festgestellt, daß man gewisse Gemüsearten, so geschälte und geschnittene Rhabarberstengel und Schnittbohnen, durch bloßes Einlegen in in enghalsigen Flaschen befindliches Wasser während des ganzen Winters frisch erhalten kann, wenn man zur Vermeidung der Rahmpilz- und Schimmelbildung für sorgfältigsten Luftabschluß sorgt. Die konservierende Wirkung scheint nach K. Krömer durch den natürlichen Säuregehalt des Rhabarbers bedingt bzw. auf die Milchsäure zurückzuführen sein, die speziell bei den Schnittbohnen im Verlaufe eines Gärungsvorganges entsteht. (*Landw. Jahrb.* 52, *Ergänzungsbd.* 1, 104.)

Für Gemüsekonservenfabriken ist im Gegensatz zur Fleischkonservierung nach dem Appert'schen Verfahren das Gebrauchswasser von großer Bedeutung. Nach Versuchen von **H. L. Huenink** und **E. Bartow** üben Magnesium- und Calciumsalze einen härtenden Einfluß auf Bohnen aus, wobei bei äquivalenten Mengen der Salze kein Unterschied der Wirkung festgestellt werden konnte. Andererseits bewirken Soda und Natriumbicarbonat den gleichen weichmachenden Einfluß. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 29, 65.)

Die Ozonlüftung von Arbeits- und Lagerräumen in Gemüsekonservenfabriken erweist sich deshalb besonders nützlich, weil sie der Spargelsäuerung entgegenwirkt, doch müssen sich die Anlagen zur Sterilisierung der Luft mit Ozon auch auf die Lagerräume des frischen Obstes und Gemüses erstrecken. (**H. Serger**, *Konservenind.* 1914, 125 u. 136.)

497. Blanchierverluste (Kohlrübenkonserve), Gemüseentgiftung, -entbitterung.

Kohl Gemüse werden, um ihnen den scharfen unangenehmen Geschmack zu nehmen, zweckmäßig vor der Weiterbehandlung mit Fett, Gewürzen usw. in Kupfer-, oder in neuerer Zeit auch in Aluminiumkesseln mit Salzwasser abgekocht. Reines Wasser entzieht ihnen zu viel lösliche Bestandteile, die mit der Flüssigkeit weggegossen werden, und das ohne Salzzusatz mit reinem Wasser abgekochte Gemüse wird durch nachträgliches Salzen nicht mehr schmackhaft. Vgl. **Ott**, S. 75 ff. Am besten kocht man Gemüse mit 0,1% Natriumbicarbonat und ebensoviel Kochsalz. Das erstere kürzt die Kochdauer ab, das Kochsalz vermindert den entstandenen Substanzverlust und verbessert den Geschmack.

In welchem hohem Maße der Wert der Gemüse durch das vorherige Abkochen herabgemindert wird, geht aus Versuchen hervor, die **H. Claassen** mit Kohlrüben anstellte. Durch das Wässern der Rüben allein gehen 25% der Gesamttrockensubstanz und 33% der Safttrockensubstanz, also besonders die wertvollen Bestandteile, wie Zucker, Salze und amidartige Stickstoffverbindungen verloren. Dieser Verlust stellt sich durch das Brühen der Rüben demnach auf mehr als die Hälfte der Gesamttrockensubstanz. Überdies bleibt beim Abbrühen der Rüben das schwerverdauliche Mark unangegriffen, so daß das abgesottene Produkt unverdaulicher ist als das im Saft gedünstete Ausgangsmaterial. Vgl. *Chem.-Ztg.* 1917, 339.

Die Analysen ergaben die Höhe der Nährstoffverluste bei der Zubereitung von Bohnen und Reis nur etwa 10%, bei Wirsingkohl und Sellerie nahezu 50%, während andere Gemüse zwischen diesen Zahlen liegende Werte ergeben. Nach **K. I. Williams** wäre es wünschenswert, wenn auf Grund der in der Originalarbeit angegebenen Zahlen Zubereitungsweisen vorgeschlagen würden, bei denen wenigstens ein Teil der hohen Nährstoffverluste vermieden werden könnte. (*Konservenind.* 1914, 324.)

Spätere Untersuchungen, namentlich von **E. Spreckels**, ergaben jedoch, daß die Nährstoffverluste der in küchenmäßiger Zerkleinerung vorliegenden Kohlrüben nicht so bedeutend sind als man sonst annahm. Sie betragen bei 4- bzw. 15stündigem Wässern bei Zimmertemperatur, allmählichem Erhitzen bis zum Sieden und beim Abbrühen 0,4, 5, 8, 9 bzw. 9,1%, was auf Trockensubstanz berechnet 0,6; 7,7; 13,6 bzw. 13,9% ergibt. Dabei ist Bedingung, daß die Kohlrüben oder auch Weißkraut, grob, und zwar Wurzelgemüse stets in nicht zu dünne Scheiben geschnitten werden müssen, um beim Überbrühen hohe Nährstoffverluste zu vermeiden. Auch Brechbohnen geben im ganzen bei 10 Minuten langem Abkochen nur wenig wertvolle Stoffe ab, Schnittbohnen, Spinat und Mangold verlieren wesentlich mehr. Stets muß man mit möglichst geringen Wassermengen abkochen, Kochsalzzusatz zum Wasser hat wenig Einfluß. (**E. Spreckels**, *Unters. d. Nahr.-u. Genußm.* 1917, 241 u. 400.)

Um Kohlrüben, deren Nährwert hauptsächlich auf ihrem Zuckergehalt beruht, in großen Mengen in kurzer Zeit in haltbare Form überzuführen, verarbeitet man sie wie Zuckerrüben nach dem **Steffenschen** Brühverfahren, preßt jedoch die Scheiben nur so weit ab, als zur glatten Trocknung nötig ist. Der Saft wird direkt oder nach der Scheidung mit 0,15% Kalk unter gleichzeitiger Schwefelung und Filtration im hohen Vakuum zum Sirup eingedampft. Den so oder durch Diffusion abgeschiedenen Saft bringt man dann für Genußzwecke mit den Schnitzeln im ursprünglichen Verhältnis wieder zusammen. Die getrockneten Kohlrüben verderben leicht wegen ihrer Hygroskopizität, doch könnte nach **A. Herzfeld** die aus den Feuergasen aufgenommene schweflige Säure genügend Schutz gegen das Verderben der Dauerware bieten. (**D. Zuckerind.** 1917, 41 u. 138); vgl. die Arbeit von **H. Claassen** über Trocknung von Kohlrüben im Großbetrieb ebd., S. 11, ferner über dasselbe Thema *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1917, 62 und **A. Herzfeld**, *Zeitschr. d. Ver. d. Zuckerind.* 1917, 188.

Zur Konservierung von Rhabarber (aber auch von **Sauerampfer**) dürfen keine verzinnten Blechdosen verwendet werden, da die in den Stengeln in reicher Menge vorhandenen Oxalate (67,5 mg in 100 g) das Zinn, aber auch Lackschichten angreifen. Es bleibt daher nur die Gläserkonservierung übrig. (**H. Serger**, **A. Butz** und **F. Eder**, *Konservenind.* 1914, 185.)

Zur Entfernung der in den Rhabarberstengeln vorhandenen, an Alkalien gebundene Oxalsäure, die giftig bzw. abführend wirkt, brüht oder kocht man die Stengel mit Wasser allein oder zur völligen Beseitigung der Säure unter Zusatz von Calciumcarbonat. (**J. Angerhausen**, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 39, 81.)

Der bittere Geschmack mancher Gurken soll sich durch Einweichen des Gemüses in Wasser vor dem Abschälen beseitigen lassen. (**Frauendorffer Blätter** 1872, Nr. 41.)

Gurken sind häufig nur an der Spitze bitter, die man dann wegschneiden kann. Zur allgemeinen Entbitterung empfiehlt es sich, die Gurken einige Minuten in Kaliumpermanganatlösung zu legen und sie dann mit Wasser abzuspülen. (Konservenind. 1914, 159.)

498. Verschiedene Gemüse(-konserven), -konservierungsverfahren. — Kriegsgemüse.

Zur Konservierung von Spargelspitzen verkohlt man die frischen Schnittflächen nach **D. R. P. 25 286** durch kurzes Anhalten an eine heiße Metallplatte, umwickelt die Kopfenden mit Seidenpapier und bettet die so vorbereiteten Spargel in luftdicht verschließbaren Kisten in Holzkohle ein.

Zur Erhöhung der Haltbarkeit des frischgestochenen, dem Verderben leicht ausgesetzten Spargels wurde empfohlen, ihn einige Tage an dunklem Ort in Wasser einzulegen. Der Spargel nimmt jedoch schon nach zweitägigem Liegen 10% Wasser auf und gibt merkliche Mengen an Nährstoffen ab, so daß er als minderwertig zu bezeichnen ist. Bei längerem Lagern im Wasser leidet überdies die Güte des Gemüses. (K. Windisch und Ph. Schmidt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 8, 352.)

Die Versuche, den natürlichen Eisengehalt mancher Gemüsepflanzen zu erhöhen und so das erstrebte Ziel zu erreichen, in einem Gemüse möglichst viel organisch gebundenes Eisen aufzuhäufen, um so ein natürliches Eisenpräparat zu erhalten, verliefen beim Spinaat nicht ungünstig, doch ist es nötig, die dem Boden zuzusetzenden Eisengaben so zu bemessen, daß das Pflanzenwachstum an sich nicht Schaden leidet. (O. v. Czadek, Österr. Landw. Versuchswes. VII, 65.)

Zur Herstellung einer trockenen Tomatenkonserve wird der durch Kochen und Eindicken zerschnittener Tomaten bei niedriger Temperatur im Vakuum erhaltene Brei nach **D. R. P. 203 980** in feine Fäden oder Bänder ausgezogen, die im Vakuum getrocknet werden. Gegen Ende des Trocknungsprozesses leitet man Kohlensäure in das Vakuum und trocknet weiter bis das Produkt mahlfähig ist, dann mahlt man in Mühlen, die keine Eisenbestandteile enthalten dürfen.

Zur Herstellung von Tomatenkonserven trennt man den entkernten Brei zerkochter Tomaten nach dem Sieden in die festen und flüssigen Bestandteile, versetzt den Saft mit Hefe, entfernt diese nach beendeter Gärung durch Filtrieren und Schleudern und vereinigt den vergorenen Saft mit den festen Bestandteilen des Muses. Die zuckerfreie Konserve kann nun beliebig eingedampft werden. (**D. R. P. 269 276.**)

Über Herstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Extraktes aus Tomaten mittels Hefe siehe **D. R. P. 269 813.**

Über Tomatenkonserven siehe auch **Konserv.-Ztg. 1914, 17.**

Nach **Seffens.-Ztg. 1911, 542** besteht das Gurkenkonservierungsmittel „Konserfix“ aus 75% benzoesaurem Natron, 15% phosphorsaurem Natron und 10% Rohrzucker. Ein anderes Konservierungsmittel enthält 62% Ameisensäure, 10% benzoesaures Natron und 28% Kochsalz.

Beim Konservieren von Gemüse mit Salicylsäure empfiehlt es sich, nach **F. P. 460 467** zur Verdeckung des Geschmackes der Säure für 15 g Konservierungsmittel 45 g Alaun und 30 g Senfkörner beizugeben.

Das Konservesalz von **Jannasch [573]**, das aus borsaurem Kalinatron, salpetersaurem Kali und Chlornatrium besteht, eignet sich nach **D. Ind.-Ztg. 1879, 387** auch zur Konservierung eingeleger Gurken, die man zuerst mehrere Stunden in Wasser einweicht, dem pro Liter 10 g des Salzgemenges beigegeben werden, worauf man sie mit einer Bürste reinigt, und in eine Tonne einlegt, die auf 1 kg des verwendeten Kochsalzes 25 g Konservesalz enthält. Die Tonne soll vorher mehrere Tage mit einer 2proz. Lösung dieses Salzes gewässert werden.

Nach **Konserv.-Ztg. 1910, 575** werden Senfgurken aus den sorgfältig gereinigten, geschälten und halbierten, vom Kerngehäuse befreiten Gurken hergestellt, indem man sie zunächst 24 bis 36 Stunden in eine konzentrierte Salzlake (10 kg Salz auf 100 kg Gurken) einlegt. Dann werden die abgetropften Stücke in den Lagergefäßen mit abgekochtem und wieder ausgekühltem 3 $\frac{1}{2}$ bis 4proz. Essig bedeckt. Nach 3–4 Tagen wird der stark salzige Essig entfernt, die Gurken werden umgepackt und abermals, jedoch mit warmer Essiglösung, übergossen. Man schließt die Gefäße luftdicht ab und lagert sie in einem kühlen Keller. Als Zusatz erhält der Inhalt jedes 200 l-Fasses 10 Hände voll Senfkörner, $\frac{1}{2}$ Stange Meerrettich, 3 l Zwiebeln, 5 l Schotenpaprika 5 Hände Piment, 3 Hände voll Lorbeerlaub, etwas Estragon, grünes Dillkraut, Thymian, Nelken und Ingwer. Beim Umpacken in die Versandgefäße (nach 3–4 Wochen) wird der Essig leicht aufgekocht, durchgeseiht und evtl. etwas verstärkt.

Die Herstellung von Mixed-Pickles durch Einkochen verschiedener Kleingemüse in nicht zu starker Essigsäure nach dem **Appertschen** Verfahren beschreibt **J. Ott** (l. c.). Eine Vorschrift zur Herstellung der Mixed-Pickles findet sich ferner in **Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 204.**

Im allgemeinen hatten die während des Krieges neu aufgenommenen Pflanzen und Naturprodukte, die Ernährungszwecken dienen sollten, wenig Erfolg. Dies ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß schon unsere Voreltern alle in ihrer Umgebung wachsenden Pflanzen auf ihre Eignung zur Ernährung erprobt hatten. Das gilt z. B. für die Typha, die stärkehaltigen Wurzelstöcke der Schilfröhrcolben, die schon im Mittelalter zu Zeiten der Not als Nahrungsmittel dienten.

Über die Verwendung der Zuckerrübe, deren Nährwert jenem der Kartoffel nahekommen dürfte, als Nahrungsmittel, bei Bereitung nach bestimmten in der Originalarbeit angeführten Vorschriften siehe **Cl. v. Pirquet, D. Zuckerind. 41, 67.**

Die frischen Keime der Sojabohnen eignen sich, was Nährwert, sonstige Zusammensetzung und Geschmack anbetrifft, als Ersatz für Spargel und Endivien. (**P. Molllex, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 700.**)

Die bei der Fasergewinnung der Nesselpflanze abfallenden Blätter eignen sich ihres hohen Stickstoffgehaltes wegen als Nahrungsmittel und billiges Gemüse. Die Chlorophyllgewinnung kommt nur als Nebenproduktion in Frage, die Alkoholgewinnung aus den in den Blättern enthaltenen Zuckern ist aussichtslos, da die Kosten für die Aufschließung, Neutralisation und Destillation durch den Zuckergewinn keinesfalls gedeckt werden. (**J. Zellner, Techn. Versuchsamt 1917, 76.**)

Über die Verwendung der außerordentlich eiweißreichen jungen Leguminosenblätter, besonders jene der Luzerne, als Nahrungsmittel, namentlich an Stelle von Spinat, den sie um das Doppelte an Stickstoffsubstanzzgehalt übertreffen (4,56–6,25%) und an Stelle der eiweißreichen Kohlarten siehe **G. Haberlandt, Gesundheitsing. 1917, 37.**

O. Loew empfiehlt die Einführung der Algen als Gemüse nicht nur wegen ihres Nährwertes, sondern auch deshalb, weil ihr Jodgehalt das Auftreten der Kropfkrankheit und des Kretinismus verhindert. Er weist im **Prometheus 1918, 1** darauf hin, daß in Japan, wo viele jodhaltige Algen gewonnen werden, die genannten Krankheiten unbekannt sind.

Nicht nur aus Algen, sondern auch aus heimischen Gräsern aller Art kann man wie **O. Reinke** in **Chem.-Ztg. 1918, 612** näher ausführt, die zur menschlichen Ernährung sehr geeigneten Eiweißstoffe mit Salzsäure oder Schwefelsäure extrahieren und aus den Rückständen noch durch Behandlung mit Natronlauge Kraffuttermittel herstellen. Besonders das Laub der Nesselpflanze soll sich zu dieser Art der Aufarbeitung eignen.

499. Färben und Farberhaltung (-wiederherstellung) der Gemüsekonserven.

Die Verfärbung der grünen Gemüse beim Kochen beruht auf der Bildung des schmutzgrünen Chlorophyllans. Um sie zu vermeiden setzt man, wie in vielen Haushaltungen bekannt ist, den Bohnen oder dem Spinat Natriumbicarbonat zu, doch muß dieser Zusatz vor dem Kochen erfolgen und gleichmäßig durch die ganze Masse geschehen, da die einmal eingetretene Bildung des braungrünen Chlorophyllans nicht mehr rückgängig zu machen ist. (**A. Tschirch, Arch. d. Pharm. 222, 129.**)

Nach **D. R. P. 247 031** behandelt man Gemüse und Früchte, um ihre Farbe auch nach dem Einkochen zu erhalten, in blanchiertem, nicht sterilisiertem Zustande 15–20 Minuten mit einer Lösung von 1 kg gelöschtem, geschlammtem Ätzkalk (aus 1 Tl. ungelöschtem Kalk und 3 Tl. Wasser) in 80 l Wasser. Die Menge genügt für 50 kg Spinat, nach der Behandlung kocht man ihn weich, treibt den Brei durch die Passiermaschine, füllt in Dosen und sterilisiert 1 Stunde bei 128°. Ebenso bringt man 50 kg frische, gewaschene Erdbeeren in eine Lösung von 1 kg Kalkbrei in 25 l Wasser. Nach ½ Stunde nimmt man die Beeren heraus, wäscht sie und sterilisiert sie wie üblich mit Zuckersaft in Dosen.

Um zu vermeiden, daß sich die Gemüse beim Dämpfen oder beim Kochen mit sehr wenig Wasser (zur Verhütung von Nährstoffverlusten) verfärben, setzt man dem Dampf oder der unzureichenden Wassermenge etwas Ammoniumcarbonat zu. Die Wirkung des Salzes entspricht jener der kleinen Alkalimengen, die man seit jeher den Gemüsen bei der normalen Zubereitung zur Verbesserung der Farbe und zur Verringerung der Kochzeit beigibt. (**H. Masters u. Ph. Garbutt, Zentr.-Bl. 1920, IV, 90.**)

Um eingemachten Gemüsen eine grüne unschädliche Farbe zu erteilen, übergießt man die Gurken, Schoten, Schneidebohnen usw. mit kochendheißem Salzwasser, läßt kurze Zeit damit stehen, gießt das Salzwasser ab und behandelt sie in einem irdenen Geschirr mit kochendem Essig. Jeden dritten Tag wird der Essig abgegossen, zum Kochen erhitzt und wieder auf das Gemüse gegossen. Man wiederholt dies so lange, bis die Farbe des Gemüses schön grün ist; dann gießt man den Essig ab und ersetzt ihn durch neuen, gewürzten Essig, worauf man das Gefäß schließt. Die Färbung ist unschädlich, obgleich sie die Farbe des Grünspans besitzt. (**D. Gewerbeztg. 1868, Nr. 26.**)

Über ein eigentümliches Verfahren, grünen Gemüsen bei der Konservierung ohne Kupferzusatz die grüne Farbe zu erhalten, siehe **Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1002**. Man zerquetscht nach dem Verfahren grüne Blätter von Spinat, Wirsing usw., kocht die Masse mit dem gleichen Gewicht 12,5grädiger Natronlauge, fällt aus der Lösung mit Alaun den Chlorophyllack aus, wäscht ihn, vereinigt etwa 15 kg des Lackes mit 7,5 kg eines löslichen Alkaliphosphates, -citrates oder -tartrates und verdünnt mit Wasser auf eine 2–5grädige Flüssigkeit, in die die Gemüsekonserven 2 bis 15 Minuten lang eingetaucht werden. — Über die Gewinnung des Chlorophylls s. **Bd. III [157]**.

Nach **Chem. Ind. 1878, 160** bedient man sich zum Färben der Gemüse des Farbstoffes, den man durch Extraktion von rotem Kohl mit kochendem Wasser erhält. Der intensiv blauen Flüssigkeit setzt man nach entsprechender Verdünnung für je 10 g dieses „Caulinextraktes“ 2 g Natriumbicarbonat oder calcinierte Magnesia oder Weinstein zu, erhitzt sie zum Kochen und taucht die Gemüse, um sie dauernd (auch nach dem Kochen) grün zu erhalten, einige Sekunden in diese siedende Flüssigkeit.

Zur Kupferung der Gemüsekonserven verfährt man in folgender Weise. Man übergießt die grünen Bohnen oder Gurken mit einer dünnen Kupfersulfatlösung und wäscht die Gemüse dann so lange aus, bis im Waschwasser kein Kupfersalz mehr nachweisbar ist. Es bildet sich das Kupfersalz der Phyllocyaninsäure, das in Wasser, Salzsäure und verdünnter Essigsäure völlig unlöslich und überdies lichtbeständig grün ist, so daß man tatsächlich das Braunwerden der mit Säuren behandelten Pflanzenstoffe auf diese Weise verhindern kann. Die Kupfermenge, die von den Pflanzen aufgenommen wird, ist außerordentlich gering, und beträgt kaum mehr als 0,3 g der Kupferverbindung auf 1 qm Blattfläche. Überdies schaden Kupfersalze, die auf Kleintebewesen auch in außerordentlicher Verdünnung absolut vernichtend wirken, auch in unverhältnismäßig konzentrierter Form dem Menschen und den Tieren nicht. Dieses Kupfer, wie es auch in zahlreichen der Ernährung dienenden Stoffen vorkommt, wird zwar im Organismus aufgespeichert, doch wirkt es im Gegensatz zu Blei nicht schädlich. (H. Kraemer.) Vgl. A. Tschirch, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, S. 98.

Die verschiedenen Färbungen gekupferter Gemüsekonserven können folgende Ursachen haben: Ungenügende Mischung der Gemüsemasse, Art des Rohmaterials, des Chlorophylls und des häufig zu carbonatreichen Wassers, Verwendung unreiner Chemikalien, Benutzung eines eisernen Blanchierkessels und schließlich die Beschaffenheit des zur Verrierung dienenden Dosenlackes. (H. Serger, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1917, 380.)

In Frankreich ist der Zusatz von Kupfersulfat zwecks Grünfärbung der Gemüse ohne irgendwelche Einschränkung gesetzlich erlaubt, und in der Tat würden sich die Fabrikanten selbst schädigen, wenn sie die für den genannten Zweck notwendigen, äußerst geringen Kupfermengen überschreiten würden, da die Gemüse dann leicht ein giftiggrünes Aussehen und einen unangenehmen Beigeschmack erhielten. (J. Cahen, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 839.)

H. Bassermann veröffentlicht in seiner Dissertation, Straßburg 1912, Daten über Herstellung der gekupferter Gemüsekonserven und ihre Analyse.

Zum Färben von Gemüsekonserven bzw. zur Wiederherstellung ihrer grünen Farbe verwendet man nach D. R. P. 70 698 neben anderen Schwermetall-, besonders Kupfersalzen auch kristallisiertes Nickelsulfat, von dem man 0,25 g in wenig Wasser löst, die Lösung mit 10 ccm einer 2proz. Ammoniaklösung versetzt und so viel Wasser hinzufügt, daß die Erbsen (1 kg) von der Flüssigkeit eben bedeckt sind. Dann kocht man auf, läßt 5–10 Minuten stehen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht das Material mit heißem Wasser und sterilisiert es in luftdicht geschlossenen Gefäßen. Nach Zusatz D. R. P. 70 699 eignen sich zum Färben der Gemüsekonserven vor allem die blauen Teerfarbstoffe, insbesondere das Methylenblau: Man überdeckt 1 kg Erbsen mit Wasser, fügt 10 ccm einer 2proz. Ammoniaklösung und 2 ccm einer 3proz. Methylenblaulösung zu, vermischt, kocht 1 Minute im Wall, läßt 4 Minuten stehen und arbeitet weiter auf wie oben. Die nach Hinzugabe des Methylenblaus entstandene unnatürliche blaugrüne Färbung macht nach dem Kochen einer rein grünen Platz, da das in den Pflanzen vorhandene Grün bei 100° in Gelb verwandelt wird.

500. Dörrgemüse.

Über die Herstellung von Gemüsetrockentabletten als Schiffsproviand finden sich schon Angaben in *Dingl. Journ.* 120, 225.

Die Trocknung von Obst und Gemüse auf Malzdarren beschreibt H. Lüers in *Tagesztg. f. Brauerei* 14, 543; Apparate, die mit Gas beheizt werden, sind in *Journ. f. Gasbel.* 1916, 463 empfohlen; über die Herstellung von Dörrgemüsen allgemein siehe *Chem.-Ztg.* 1916, 549.

Die volkswirtschaftlich günstigste Konservierungsart der zu gewissen Jahreszeiten in Massen zur Verfügung stehenden und darum nicht genügend ausnutzbaren Gemüse ist ohne Zweifel das Dörren. Diese Methode gestattet mit einfachsten Mitteln den Reichtum gewisser Jahreszeiten gleichmäßig zu verteilen, sie führt bei richtiger Anwendung und beim weiteren Ausbau der Verfahren zu einem haltbaren, in seinem Nährwert unveränderten Produkt, das geringen Raum einnimmt, wenig wiegt und in dieser Form allen Bevölkerungskreisen zugänglich ist.

Auf Grund eingehender Untersuchungen über die Gemüsetrocknung in Kanal-, Schrank- und Feldertrockenapparaten — eine Vorrichtung zum Dörren von Gemüse, Obst und ähnlichen Stoffen ist z. B. in D. R. P. 295 848 beschrieben — kommen H. Serger und G. Striter zu folgenden Resultaten: Zu trocknendes Frischgemüse darf zur Vermeidung größerer Verluste an Nährsalzen und löslichen Kohlenhydraten höchstens 1–2 Minuten kochend gebrüht werden. Während des Dörrrens selbst darf man nur so weit erhitzen, daß die Farbe der Gemüse nicht wesentlich verändert wird, da sonst der Geschmack auch bei nur kurzem Aufkochen karamelartig wird. Richtig bereitetes Dörrgemüse soll nach 24stündigem Einweichen in Wasser unter Aufnahme des 5fachen Wassergewichtes völlig aufgequellt sein und bei der nunmehr küchenmäßigen Zubereitung in diesem Zustande das Verhalten frischen Gemüses zeigen. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, 12.)

Beim Dörren des Gemüses ist es wichtig, das gereinigte, zerschnittene, in dünner Schicht ausgebreitete Material vor der eigentlichen Trocknung in einem 50° heißen Luftstrom, zur Sterilisierung und Lockerung des Gefüges 5 Minuten im heißen Dampfstrom zu behandeln. Nach erfolgter Dörrung läßt man dann das sehr zerbrechliche Produkt einige Zeit liegen, um ihm die nötige Biegsamkeit zu verleihen, da es sonst beim Verpacken zu Staub zerfiele. (E. Massute, *Journ. f. Landw.* 39, 172.)

Nach einem Vorläufer dieses Verfahrens (**Ch. Dollfus** und **A. Morel-Fatio**) wurden Gemüse zu ihrer Konservierung nicht gleich getrocknet, sondern in geschlossenen Gefäßen der Einwirkung von Dampf unter einem Druck von 4–5 Atm. ausgesetzt, worauf man die Rahmen, auf denen die Gemüse in zerschnittenem Zustande aufgelegt waren, aus den Kammern herausnahm und unter starker Ventilation bei 35–40° trocknete. Die so konservierten Gemüse sollen, da die Gärungserreger zerstört sind und das oberflächlich koagulierte Eiweiß die Poren verschlossen hält, unbegrenzt haltbar sein. (*Dingl. Journ.* 187, 300.)

In *Pharm. Ztg.* 1916, 543 wird zu demselben Zweck der Sterilisierung des frischen Gemüses vorgeschlagen, es vor der Trocknung, nach dem Waschen etwa 15 Minuten mit salzsäurehaltigem Wasser zu behandeln.

Das Verfahren der Gemüsetrocknung nach **Masson** ist in *Dingl. Journ.* 1851, II, 225 beschrieben. Vgl. *Dingl. Journ.* 185, 85.

Nach **H. Friedenthal** vermag man getrocknete Gemüsepflanzen in der Weise in eine Form überzuführen, die eine volle Ausnutzung der wertvollen Bestandteile auch bei Säuglingen, Kindern und Kranken gewährleistet, daß man das trockene Material äußerst fein zerkleinert, dadurch den größten Teil der Zellwände zerreißt und den gesamten Zellinhalt den Verdauungssäften auch ohne weitere Zubereitung durch Kochen oder Backen zugänglich macht. Für Säuglinge nimmt man Spinat, Schoten und Karotten, für Kranke, auch Darmleidende und Rekonvaleszente kann überdies auch Wirsing, Bohnengemüse und Weißkohl verarbeitet werden. (**E. Roth**, *Prometheus* 27, 199.)

Zum Konservieren wasserhaltiger Nahrungsmittel, besonders Gemüse, bringt man sie bei möglichst niedriger Temperatur auf einen so geringen Wassergehalt (20–25%), daß zur völligen Konservierung nicht mehr Zucker (3–9%) bzw. Salz (1,5%) nötig ist, als man sonst zur Zubereitung des Nahrungsmittels verwendet. (**D. R. P.** 305 840.)

Die Trocknung von Kohlrüben im Großbetrieb mittels des Universalrockners System **Schilda** beschreibt **E. Parow** in *Zeitschr. f. Spiritusind.* 39, 509 und 40, 13, ferner in **D. Zuckerind.** 41, 943. Die Kohlrübenflocken geben mit Kartoffelflocken oder Kartoffeln zusammen ein wohl-schmeckendes bekömmliches Nahrungsmittel.

501. Gemüseeinsäuerung.

Henneberg, W., Das Sauerkraut. Berlin 1916.

Das Einsäuern vegetabilischer Stoffe wurde schon im Abschnitt „Futtermittel“ eingehend erörtert. Es wurde hervorgehoben, daß Rübenschnitzel, Rübenblätter, Schotenhülsen, Futtermais, Zuckerrüben, Futterrüben, Mohrrüben, gekochte Kartoffel auf diesem Wege haltbar gemacht werden und daß die Milchsäuregärung, als Grundlage des Einsäuerungsprozesses, für die Futtermittelkonservierung von großer Bedeutung ist. Milchsäure entsteht aus Zucker, z. B. aus Milchzucker in der Milch oder aus Malzzucker in der Getreidemaische [529]. Die diese Spaltung hervorruhenden Pilze finden sich überall in der Luft. Verhältnismäßig eiweißreiche Stoffe bieten den Milchsäurebakterien besonders gute Ernährung. Sie können diese schon nach 24 Stunden oder in noch kürzerer Zeit sehr kräftig säuern. Die Milchsäurebakterien sind anaerob, d. h. sie haben zu ihrer Entwicklung und zur Säurebildung Luft nicht nötig; sie lieben Temperaturen von 40–50° C. Je nach der Pilzart entsteht reine, nichtriechende Milchsäure bzw. sauer riechende Essigsäure stets neben Kohlensäure. Da nur wenige andere Pilze in milchsäuren Flüssigkeiten leben können, ist die Milchsäure als ein sehr energisches Antisepticum zu betrachten. Andere Hefepilze sind jedoch gegen Milchsäure widerstandsfähig, es kann also z. B. alkoholische Gärung eintreten, die dann unter Umständen sogar erwünscht ist. Die Fäulnis beginnt in milchsäuren Stoffen von oben her, also luftliebende Pilze (z. B. *Oidium*) und *Kahmhefen* verzehren die fäulniswidrige Säure und in der Folge kommen dann echte Fäulnispilze auf. Gegen die Fäulnispilze wird ausreichende Säuerung, gegen die *Kahmhefen* und das *Oidium* Luftabschluß angewandt.

Das Gesagte gilt auch für Nahrungs- und Genußmittel, da auch diese der Fäulnis unterliegen. Nun verhütet zwar jede Säure die Bildung von Fäulnisorganismen, doch ist die Milchsäure unschädlich und zugleich aus Bestandteilen der einzusäuernden Stoffe leicht erhaltbar, denn sie entsteht, wie bereits gesagt, fast ausschließlich aus Zucker, und es ist daher nur nötig, den zuckerhaltigen Zellsaft der Pflanzen mit den Bakterien in Berührung zu bringen. Zu diesem Zwecke muß der Zellsaft aus den Pflanzen ausgezogen werden; dies wird befördert durch Zerkleinern, Erhitzen (was übrigens häufig durch Selbsterwärmung erreicht wird), sowie durch Einstreuen wasseranziehender Stoffe, wie Salz oder Zucker bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Salz in der Menge von 6% z. B. Gurken zugesetzt, verhindert auch das Weichwerden des eingesäuerten Gemüses. An Stelle des Kochsalzes werden bei der Herstellung von Sauerkraut nach **D. R. P.** 184 690 die stärker wasserentziehenden Alkali- oder Erdalkalisalze benützt.

Folgende Nahrungsmittel werden eingesäuert: Weißkohl (Sauer-, Komstkraut), Gurken, grüne Bohnen, grüne Erbsen, rote Rüben, Tomaten, Äpfel, Perlzwiebel. Die Konserven sind „reif“, wenn das Maximum an Säure erreicht ist und die pflanzlichen Stoffe durch und durch von der schützenden Säure durchdrungen sind. Die Reife ist an der Veränderung der pflanzlichen Teile, die glasig und durchsichtig werden, zu erkennen. Die Milchsäurebakterien stellen ihre Entwicklung ein wenn der Zucker aufgebraucht ist. Fehlerhafte Vergärungen können zum Teil durch Reinlichkeit vermieden werden. Eine gewisse Sicherheit der Gärung gewinnt man durch Zusatz

von Sauermilch, Sauerteig oder „gesunder“ Sauerkrautbrühe. Seit neuerer Zeit verwendet man auch Einsaaten von Reinkulturen der verschiedenen Milchsäurebakterien, die je nach Art des einzusäuernden Materiales auszuwählen sind. Durch Mischkulturen, z. B. durch Zusatz von Edelweihenhefe, lassen sich bedeutende Geschmacksverbesserungen erzielen. (W. Henneberg, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 86, 311, 317, 325, 331.) Vgl. Kornauth und Zanluchi, *Konservenind.* 1914, 297.

Über den Verlauf der Sauerkrautgärung, den Einfluß des Kochsalzes und bestimmter Bakterien und Hefen, die einesteils die Säuerung, andererseits Alkoholgärung unter gleichzeitiger Gasentbindung bewirken, siehe C. Wehmer, *Zentralbl. f. Bakteriologie* 1905, 682 u. 781.

Nach D. R. P. 265 871 setzt man den einzusäuernden Nahrungs- oder Genußmitteln, z. B. Gurken oder Sauerkraut, eine gewisse Menge Milchzucker zu, der von den Milchsäurebakterien glatt in Milchsäure umgewandelt wird, ohne daß die Alkoholhefen ihn irgendwie beeinflussen. Früher setzte man, um die Gärung weiter normal zu leiten und so Geschmack und Haltbarkeit des Produktes zu erhalten, Traubenzucker zu, der jedoch von den die alkoholische Gärung hervorstufenden Pilzen, ebenso wie in anderer Weise von den Milchsäurebakterien in Alkohol bzw. Milchsäure, in nicht bestimmbarer Menge gespalten wurde. Der Milchzuckerzusatz soll diesem Mißstand vorbeugen.

Zur Beseitigung der manchen Gemüse- und Futterpflanzen, z. B. den Kohlrüben, anhaften Geruchs- und Geschmacksstoffe preßt man diese Pflanzen nach Durchfeuchtung mit Bakterienkulturen der Sauerkrautgärung leicht zusammen, läßt die Masse dann bei mäßiger Wärme stehen, lockert sie und trocknet. In dieser Form eignen sich die Kohlrüben dann als Streckungszusatz und Füllmittel, z. B. für Brotmehl, Kuchenmehl, Mischgemüse und Kaffeersatz. (D. R. P. 319 687.)

Die Herstellung von Kohlrübensauerkraut beschreibt W. Henneberg in *Essigind.* 1917, 29, 33 u. 38.

Über Konservierung von Gemüse und Pilzen durch 24stündiges Einlegen in konzentrierte Natriumacetatlösung, siehe Sacc, *Dingl. Journ.* 206, 53.

502. Pilze und Pilzpräparate.

Schnegg, H., *Unsere Speisepilze*. München 1918. — Derselbe, *Die eßbaren Pilze und deren Bedeutung für unsere Volkswirtschaft und als Nahrungsmittel*. München 1916. — Derselbe, *Die Edelpilz-(Champignon-)zucht*. München 1918.

Über das Trocknen, die Aufbewahrung und Verwendung der Speiseschwämme siehe E. Herrmann, *Pharm. Zentrbl.* 60, 5 u. 21.

Die Pilze mit Seifen- und Pilze mit Gewürzduft (letzteres sind meist eßbare) beschreibt E. Herrmann in *D. Parfüm.-Ztg.* 1919, 552.

Über Entstehung und Gewinnung der Trüffel und ihren Ersatz durch den Kartoffelbovist siehe Gruner, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, III, 48.

Zur Champignonzucht legt man die Pilzbrut in eine auf Gestellen ausgebreitete Mischung von 300 Tl. Torfmull, 50 Tl. Strohpulver, 1000 Tl. Wasser, 1 Tl. phosphorsaurem Kali, 0,8 Tl. Chilesalpeter und 0,4 Tl. schwefelsaurem Ammon. Man bedeckt dann die geimpfte Nährmasse mit Moos oder Strohmatten bis die Pilze eben sichtbar werden, entfernt dann die Decke, schüttet 2–3 cm hoch feine sandige Erde auf und leitet durch Glasröhren alle 2–3 Tage 20–22° warme Nährflüssigkeit der obigen Zusammensetzung zu. Die Beete sollen so 6 Monate produzieren können ehe eine Erneuerung des Torfmulles nötig ist. (D. R. P. 60 883.)

Das bisher als Zwischensubstrat für die Kultur eßbarer Pilze verwendete Agar wird vorteilhaft durch eine Nährsubstanz ersetzt, die man durch Behandlung von Stroh mit Ammoniak gewinnt. Über die Vorzüge des Verfahrens, zu denen besonders die Tatsache gehört, daß Schimmelpilze, Bakterien und Hefen in der Entwicklung gehemmt werden, während die meisten Basidiomycetenmycelien kräftig gedeihen siehe die ausführlichen Angaben in der Schrift. (D. R. P. 300 571.)

Eine interessante Reaktion auf Champignons gibt M. Löwy in *Chem.-Ztg.* 1909, 1251 an. Ein wässriger Champignonsauszug färbt sich nach dieser Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure tief violett, während der mit dem eßbaren Pilz häufig so verhängnisvoll verwechselte, sehr giftige Knollenblätterschwamm diese Reaktion nicht gibt.

Der hohe Nährwert der Pilze, die in getrocknetem Zustande 26,77% verdauliche Stickstoffsubstanz und 58% Kohlenhydrate enthalten, wird nur dann völlig ausgenutzt, wenn das Material staubfein gemahlen verwendet wird, übertrifft jedoch in diesem Falle den Nährwert des Fleisches wesentlich. (P. Schmidt und Mitarbeiter, *D. med. Wochenschr.* 1917, 1221.) Nach älteren Angaben stehen jedoch die Pilze dem Nährwert nach, wenn man sie in frischem Zustande mit frischen und im getrockneten mit trockenen Nahrungsmitteln vergleicht, hinsichtlich des Eiweißgehaltes nicht höher als die Kohlarten.

Da die getrockneten Pilze bei unsachgemäßer Behandlung im Laufe der Lagerung leicht durch Larvenfraß zerstört werden, empfiehlt es sich, aus gepulverten Pilzen durch einfaches viertelstündiges Kochen (nach 12stündigem vorhergehendem Wässern) mit der 10fachen Wassermenge Pilzextrakte oder -würzen herzustellen, die man durch Zusatz von 20% Kochsalz konserviert. Solche Pilzextrakte (Ketchup) erhält man z. B. durch Einsalzen der Pilze und Kochen der erhaltenen Flüssigkeit mit Gewürzen. (Bodinus, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1917, 481.)

Zur Herstellung von Champignonsaft werden aus 250 g Champignons durch trockenes, langsames Erhitzen auf 60–80°, ohne Pressen oder Drücken durch Abtropfen 90 g Saft gewonnen. Nun werden die Champignons mit $\frac{1}{2}$ l siedendem Wasser übergossen und nach 2 stündigem Kochen ausgedrückt. Man erhält hierbei ca. 220 g Flüssigkeit, die 2 Tage stehengelassen und dann mit dem zuerst gewonnenen Saft vermischt wird. Das Ganze wird mit Salz oder Fruchtsäure und Zucker eingedickt und nach dem Erkalten filtriert. (D. R. P. 182 911.)

Um Pilze haltbar zu machen, kocht man sie nach schwacher Benetzung und Zusatz von 7–10% Kochsalz 30 Minuten, preßt sie dann auf 40% des ursprünglichen Volumens zusammen und räuchert sie. Das Produkt ist direkt genießbar und hat einen wurstähnlichen Geschmack. (D. R. P. 325 520.)

Gewürze und Würzen.

503. Definition, Wirkung. Gewürzextrakte und -ersatz.

Hanausek, T. F., Die Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreich. Kassel 1884.

Über heimische, angebaute und wildwachsende Gewürzpflanzen, ihre botanische Beschreibung, Verwendung und ihren Anbau siehe H. Roß und K. Boshart, Heil- u. Gewürzpfl. 1919, 183 ff.

Gewürze und Würzstoffe sind gewisse Stoffe, vorwiegend Pflanzenteile oder Produkte pflanzlichen Lebens, die den Speisen besonders Geruch oder charakteristischen Geschmack, auch wohl ein spezielles Aussehen (Paprikafarbe) verleihen und so anregend auf die Drüsensekretion (Appetit) wirken. Nicht nur zur Geschmacksverbesserung und zur Anregung der Drüsenarbeit sind die Gewürze als Speisenzusätze unentbehrlich, sondern es kommt ihnen nach F. M. Bachmann auch eine bedeutende keimentwicklungshemmende Wirkung zu. Näheres in Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 620.

Die Beschaffenheit der Gewürze hängt ab von ihrer Abstammung, dem Produktionsgebiet und der Behandlung im letzteren, von Jahrgang und Ernte. Die Dauer und Art der Aufbewahrung, ihre Verpackung, die Menge der entfernbaren und festhaftenden Verunreinigungen, wie Sand, Erdklümpchen, beeinflussen den Marktwert der Gewürze. Sie sind zum Teil unentbehrliche Bestandteile der Nahrung und unterscheiden sich von den Genußmitteln dadurch, daß sie nicht allein konsumiert werden, sondern stets Zusätze sind.

Zu den Würzstoffen zählt man Kochsalz, Essig und Senf, zu den Speisewürzen die verschiedenen Saucen, Suppenwürfel u. dgl., zu den Gewürzen Pflanzenstoffe, die nach den Pflanzenteile benannt werden, aus denen sie gewonnen wurden. Man unterscheidet demnach Samen (Senf, Muskat), Früchte (Vanille, Pfeffer usw.), Blüten (Safran, Nelken), Blätter und Kräuter (Lorbeer, Estragon), Rinden (Zimt) und Wurzeln (Ingwer, Süßholz). Letzteres wurde bereits in [492] behandelt.

Das im Handel erhältliche Kochsalz besteht aus 95–98% NaCl, das geringe Mengen wasseranziehender Verunreinigungen wie KCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄ und NaSO₄, in seltenen Fällen auch Borate enthält. Außer der alltäglichen Verwendung zur Speisewürze hat Kochsalz sein hauptsächlichstes Anwendungsgebiet für die Konservierung verderblicher Lebensmittel (vgl. [426], [571]).

Um Kochsalz oder Gewürze trocken und streufähig zu machen, mischt man ihnen die völlig indifferente geruch- und geschmacklose amorphe Kieselsäure zu. (D. R. P. 303 449.) Vgl. auch Abschnitt Kochsalz, Kap. [34], [35].

In E. P. 26 365/1912 wird empfohlen, Suppenwürzen aus Pflanzenextrakt und Fleischextrakt statt des Kochsalzes Bromnatrium zuzusetzen.

Unter den Gewürzen sind Zimt, Nelken und Senf wertvolle Konservierungsmittel, während Muskatnuß und Nelkenpfeffer das Wachstum der Keime nur etwas hemmen und Pfeffer und Ingwer fast unwirksam sind. Da überdies Zimtaldehyd und Eugenol, die beide im Zimt bzw. in den Nelken enthalten sind, besonders hohe konservierende Wirkung äußern, wäre durch diese Arbeiten von C. Hoffmann und Alice Evans der Weg zum Ersatz des vielbekämpften benzoesauren Natrons gewiesen. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 1183.)

Die fehlenden ausländischen Gewürze wurden während des Krieges allmählich durch künstliche Erzeugnisse von befriedigender Beschaffenheit dadurch ersetzt, daß man ein Füllmaterial mit Extrakten der wirksamen Stoffe in dauerhafter Verdünnung imprägnierte. Klar bleibende Tinkturen aus alkoholischen Auszügen von Vegetabilien erhält man, wenn man die mit Wasser verdünnten weingeistigen Auszüge mit der heißen wässrigen Lösung von Natriumtetraborat behandelt. (D. R. P. 179 611.)

Nach Bonnière und Lemettais, Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 1039 stellt man sog. lösliche Gewürze her durch Eindampfen der mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Extrakte mit Kochsalz oder Milchsüßholz je nach der Natur des Gewürzes. Die Präparate sollen sich in keiner Weise von den natürlichen Produkten unterscheiden. Vgl. Dingl. Journ. 156, 443.

Über künstliche Gewürznelken aus einem aromatisierten gepreßten Brei von Weizenmehl und gemahlener Eichenrinde berichtet T. F. Hanausek in Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1889, 121.

Das bei der Herstellung von Parfümerien, Seifen und Riechkissen verwendbare Verfahren des D. R. P. 314 829 dient auch zur Herstellung künstlicher Gewürze. Um z. B. künstlichen Zimt herzustellen, mischt man ätherisches Zimtöl mit Gerbsäure und Zucker und weiter mit Kartoffelwalmehl und Steckrübenmehl.

504. Essig. Literatur und Allgemeines. Pasteurisieren, Vergällen des Essigs.

Deutschl. Essig $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 2708; A.: 1892 dz.

Deutschl. Essigsäure $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 92; A.: 9557 dz.

Die Bücher von Bersch (Wien und Leipzig); P. Bronner (Braunschweig 1876); P. Hassack (Wien 1904); Leuchs, Pasteur u. a. — Hoffmann, W., Die Herstellung von Gärungseßig. Die Gewinnung von Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure und Citronensäure durch Gärung. Halle 1915. — Witte, H., Essig und Essigersatz. Leitfaden und Ratgeber über Geschichte, Fabrikation, Bestandteile, Untersuchung usw. Leipzig 1920. — Heinzelmann, R., Die Erfindungen auf dem Gebiete der Essigfabrikation. Berlin 1914. — Kessler, V., Die Essigsäure, ihre Gewinnung und wirtschaftliche Bedeutung. Berlin 1922.

Das Pasteursche Verfahren der Essigfabrikation ist in *Dingl. Journ.* 165, 303 ausführlich beschrieben.

Essig ist das durch die sog. Essiggärung unter dem Einflusse von Schnellseßig-, Bier-, Maische- und Würzelbakterien aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten gewonnene Würz- und Konservierungsmittel. Man unterscheidet je nach den zu seiner Herstellung verwendeten Rohstoffen Branntwein- (Sprit-), Wein-, Obstwein-, Bier-, Malz-, Honigseßig, ferner auch Gewürz- und Kräuterseßige, z. B. Estragonseßig, die durch Extraktion der entsprechenden Gewürze und Kräuter mit Essig gewonnen werden. Je nach dem Essigsäuregehalt unterscheidet man Speise- oder Tafelseßig, ferner Einmacheseßig, Doppeleseßig und Essigsprit, die in derselben Reihenfolge in je 100 ccm mindestens 3,5—5,0—7,0 und 10,0 g Essigsäure enthalten müssen.

Weinseßig entsteht aus Wein durch Einwirkung von Acetase, einem Enzym von Bakterium *aceti* in Gegenwart oder Abwesenheit von Nährstoffen für die Mikroorganismen. Da er naturgemäß nur in weinreichen Ländern erzeugt werden kann, ist in Deutschland eine Flüssigkeit schon als Weinseßig zu bezeichnen, zu deren Herstellung mindestens 20 Vol.-% Wein benutzt werden. Näheres über die Herstellung und den Gehalt der verschiedenen Produkte, besonders vom Standpunkt der Lebensmittelkontrolle aus, veröffentlicht C. Kippenberger in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 2006.

Essigessenz ist eine mindestens 60 proz. Essigsäure, die durch Zerlegung essigsaurer Salze bereitet und entsprechend verdünnt als Essigersatz Anwendung findet. Die Essigprodukte mit höherem Gehalt können mit Wasser verdünnt werden, nicht aber Weinseßig und Obstweinseßig, die auch in verschnittener Form mindestens 5% Essigsäure enthalten müssen. Zusätze von Oxalsäure und Mineralsäuren, auch von organischen Säuren sowie von künstlichen Bukettstoffen und Farbstoffen, außer gebranntem Zucker, sind unzulässig. Die krankhaften Veränderungen des Essigs, Trübungen durch Essigälchen, Pilzbildungen, die das Kahmigwerden hervorrufen, das Schalwerden und Umschlagen, machen den Essig für Genußzwecke unverwendbar. (Schuhmacher, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 1482.)

Die Essigälchen (*Anguillula aceti*) sind 1—2 mm lange Kleinlebewesen, die sich im Essig entwickeln können, so lange der Säuregehalt unter 6% beträgt. Sie werden durch zweistündige Belichtung im direkten Sonnenlicht oder durch Erwärmen des Essigs auf 45° in wenigen Minuten sicher abgetötet, während Kohlensäure nur durch Entfernen der Luft nicht aber direkt giftig wirkt. Luftabschluß tötet die Älchen beim Überdecken des Essigs mit flüssigem Paraffin jedoch erst nach 6—8 Wochen. Ein Alkoholgehalt des Essigs von 8% bewirkt nur teilweises Absterben der Nematoden, bei 14% gehen sämtliche Älchen zugrunde. (J. F. Sacher, *Chem.-Ztg.* 38, 1021.)

Zur Vertilgung der Essigälchen in den Bildnern oder im fertigen Gärungseßig führt man ihnen, und zwar entweder der Essigmaische oder dem fertigen Essig, Kochsalz oder Kohlensäure oder beide gleichzeitig zu, wobei allerdings der Zusatz allmählich erfolgen muß, damit sich die Gärungserreger an die Stoffe gewöhnen. (D. R. P. 245 661.)

Die völlige Beseitigung der Essigälchen ist aus technischen Gründen nicht erreichbar, kleine Mengen derselben beeinflussen Güte und Verwendbarkeit des Essigs nicht wahrnehmbar.

Zur Pasteurisierung von Essig bzw. der Essigmaische genügt kurzes Erhitzen auf 48—50°, wodurch die schleimbildenden Pilze zerstört werden. Im allgemeinen hält sich ein Essig um so länger, je größer sein Gehalt an Essigsäure ist. (W. Henneberg, *Essigind.* 1905, 46.)

Zum Vergällen von Essigsäure setzt man ihr die höheren Homologen (Butter-, Valerian- oder Capronsäure) zu, die den Essig ungenießbar machen, seine chemische Wirkung jedoch nicht beeinflussen. (D. R. P. 253 923.)

505. Orleans- und Schnellseßigfabrikation.

Beim alten Orleansverfahren der Essiggewinnung arbeitete man in Eichenholzfüßern, die man mit heißem Essig, Alkohol und Pilzreinkulturen beschickte. Unter dem Einflusse der auf der Flüssigkeitsoberfläche entstehenden „Essigmutter“ bildete sich der schwere Essig, der zu

Boden sank und von unten abgezogen wurde, während man in dem Maße der Flüssigkeitsentnahme von oben wieder Wein zugeß usw.

Die Anlage einer modernen mit Reinzucht eingesäuerten Essigfabrik (vgl. **D. R. P. 254 703**) ist in **D. Essigind. 1918, 29** beschrieben.

Im Großen fabriziert man den Essig nach dem Schnelllessigverfahren, wobei man die 8–10proz. alkoholische Maische mit 1–2% Essigsäuregehalt, das Essiggut, um ihm eine größere Oberfläche zu geben, durch mehrere Etagen über Holzspäne rieseln läßt, oder indem man es in großer Oberfläche durch einen kontinuierlichen Lüftungsprozeß der Einwirkung von Sauerstoff oder neuerdings auch Ozon aussetzt.

Als Sauerstoffüberträger dient der Essigpilz (Essigmutter, *Mycoderma aceti*), der jedoch, wenn er längere Zeit mit dem fertig gebildeten Essig in Berührung bleibt, weiter wirkt und die gebildete Essigsäure in Kohlensäure und Wasser zerlegt. Man begnügt sich daher im allgemeinen mit einem Produkt, das 4–6% Essigsäure enthält. Essig über 12% Gehalt kann nicht mehr direkt aus Alkohol gewonnen werden, da ebensowohl die in diesem Falle notwendige Alkohollösung von 10% Alkoholgehalt als auch die gebildete starke Essigsäure den Essigpilz töten würde.

Beim Herunterrieseln der leichten, aus verdünntem 30–40proz. denaturiertem Sprit unter Zusatz von etwas Essigsäure und Bakteriennährstoffen (Sirup, Melasse, Bier, Fruchtextrakt) erzeugten Maische erfolgt dann die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure.

Ein bei der Essigsäurefabrikation verwendbares Nährsalz besteht nach **B. Fischer** aus 15% Calciumphosphat, 45% Dinatriumphosphat und 40% Ammoniumphosphat. (**Pharm. Ztg. 1892, 429.**)

Auch Malzextrakte, die wegen eines leichten Fabrikationsfehlers für menschliche Ernährung nicht geeignet sind, können zur Essigbildnerernährung an Stelle des sonst üblichen Sirups dienen. (**H. Wüstenfeld, D. Essigind. 1919, 318.**)

Die Essigsäurebildung wird bei Gegenwart von Mangansalzen wesentlich beschleunigt. Man erhält die beste Wirkung bei Gegenwart von 1 Tl. Mangansulfat in 40 000 Tl. Flüssigkeit. (**G. Bertrand und R. Sazerac, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 716.**)

Auch aus Versuchen von **F. Rothenbach** und **W. Hoffmann** geht hervor, daß Ferro- und Manganosalze die Essiggärung jedoch nur dann günstig beeinflussen, wenn man den Essigbakterienstamm allmählich an das Zusatzmaterial gewöhnt. (**Essigind. 1907, 125.**)

Die Apparate (sog. Essigbildner) sind konische, 2,5 m hohe Holzböttiche von 2,25–2,5 m Durchmesser, auf deren inneren Sieb- oder Lattenboden gerollte Buchenholzspäne mäßig festgestampft werden, bis sie den ganzen Bottichraum erfüllen.

Über eine Vorrichtung zum selbsttätigen und individuellen Beschicken von Essigbildnern mit Essiggut siehe **D. R. P. 278 942**.

Eine Vorrichtung zur selbsttätigen Essigbereitung in einem Drehessigbildner, in dem die Späne zeitweise mit der Maische durch Eintauchen berieselt werden, ist in **D. R. P. 320 221** beschrieben.

Über den Ersatz der Buchenholzspäne in Essigbildnern durch Holzkohlengrus siehe die ersten Angaben von **Spitaler** in **Dingl. Journ. 123, 240**.

Auch platinierete Holzkohle wurde als Sauerstoffüberträger in der Schnelllessigfabrikation verwandt. (**Dingl. Journ. 186, 153.**)

H. Wüstenfeld empfiehlt zur Füllung von Essigbildnern Weidengeflechte, Schilfruten, die Hüllen der Bucheckern, entharzte Kiefernzapfen oder sonstige Körper mit großer Oberfläche zu verwenden. Besonders eignen würde sich der Badeschwamm, doch dürften auch abwechselnde Lagen von Sägemehl und Essigspänen erhöhte Oxydationsleistung hervorbringen. (**Essigind. 1917, 69.**)

In Ermangelung von Spänen füllt man Essigbildner mit vorher durch Dampf desinfizierten entkernten Maiskolben, die nicht nur die notwendige große Oberfläche besitzen, sondern auch Zucker enthalten, so daß man dem Essiggut längere Zeit keinen Nährstoff zuzusetzen braucht. (**A. Steinmetz, D. Essigind. 24, 60.**)

Für Rohrleitungen und als Gefäßmaterial in Essigfabriken sind nur Nickel, Aluminium und Zinn verwendbar. (**A. Gawalowski, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1899, 769.**)

Der fertige Essig enthält je nach dem verwendeten Rohstoff Extraktstoffe, die ihm den charakteristischen Geschmack verleihen [507], ferner aber auch geringe Mengen nichtoxydierten Alkohols, Stoffwechselprodukte der Bakterien und Mineralbestandteile. Ein völlig reines Produkt gewinnt man nur aus der bei der Destillation cellulosehaltiger Stoffe, namentlich des Holzes, gewonnener Essigsäure über ihr Calciumsalz oder auf synthetischem Wege.

506. Technische und synthetische Essigsäure.

Über die Gewinnung des Holzessigs bei der trockenen Destillation des Holzes wurde im II. Bande berichtet. Der rohe Holzessig, das ist das vom Holztee getrennte wässrige Destillat, ist ein Gemisch von rund 10% Essigsäure, 2% Holzgeist und 0,4% Aceton mit geringen Mengen anderer Säuren, Alkohole, Aldehyde und Ketone. Die Essigsäure wird in besonderen sog. Dreiblasenapparaten, die die gleichzeitige Gewinnung des Methylalkoholes und Acetons gestatten, an Kalk gebunden, und man erhält den Graukalk, das ist 80–82proz. Calciumacetat, den man mit Schwefelsäure, und zwar im Vakuum mit Dampfheizung zersetzt, um die Bildung von Schwefeldioxyd zu vermeiden.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure durch Destillation des aus essigsäurem Kalk und Schwefelsäure erhaltenen wässrigen, evtl. auch salzhaltigen Produktes bei Gegenwart von Xylol oder anderen zwischen 130 und 170° siedenden Körpern ist in **D. R. P. 172 931** beschrieben. Zur Gewinnung von Essigsäure aus Calciumacetat bringt man das letztere warm, im mäßigen Vakuum mit mit konzentrierter Essigsäure verdünnter Schwefelsäure zur Wechselwirkung. (**D. R. P. 220 705.**)

Der gewonnene Rohessig mit 75–80% Essigsäuregehalt gibt bei der Destillation aus gekachelten Kupferapparaten den Eisessig, den man zur weiteren Reinigung noch ein- oder zweimal über Permanganat destilliert. Außer für chemisch-technische Zwecke der verschiedensten Art dient der Eisessig nach weitgehender Verdünnung mit Wasser auch zur Bereitung der Speiseessigessenz des Handels.

Ebenso wie Spirit wird auch Essigsäure auf synthetischem Wege aus Calciumcarbid gewonnen in der Weise, daß man den aus dem Acetylen gewonnenen Aldehyd nicht wie zur Spiritbereitung reduziert, sondern auf elektrolytischem Wege oxydiert.

Ursprünglich (1915) leitete man das Acetylen bei Anwesenheit von Quecksilbersulfat als Katalysator in konzentrierter Schwefelsäure ein, wobei man Ferrisalz zusetzte, um die Reduktion und Ausfällung des Quecksilbersalzes zu verhindern, und erhielt so Acetaldehyd: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ (aus $\text{CH} : \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$). Dieser wurde dann elektrolytisch in derselben Lösung oder chemisch durch Einleiten von Sauerstoff in flüssigen Aldehyd bei Gegenwart von Manganacetat als Katalysator nahezu quantitativ zu Essigsäure von 95% oxydiert.

Um Acetylen in einer Operation quantitativ in Essigsäure überzuführen, leitet man 10,8 Tl. des Gases unter Rühren in ein höchstens 30–40° warmes Gemenge von 250 Tl. 20–30proz. Schwefelsäure, 100 Tl. Ammoniumpersulfat (von 95%) und 5–10 Tl. Quecksilberoxyd. Man erhält so 24–25 Tl. sehr reiner Essigsäure. Durch Zugabe neuer Persulfatmengen und durch weiteres Einleiten des Acetylen kann man den Betrieb ohne vorherige Entfernung der gebildeten Essigsäure kontinuierlich gestalten. (**D. R. P. 297 442.**)

Schließlich kann man auch durch katalytische Oxydation von Alkohol mit Luft zuerst Acetaldehyd darstellen und diesen elektrolytisch weiteroxydieren (**D. R. P. 223 208**), bzw. man stellt nach dem Zusatzpatent aus dem Alkohol durch Einwirkung von Zinkoxyd Aldehyd her und oxydiert diesen nach seiner Isolierung mit molekularem Sauerstoff. (**D. R. P. 229 854.**)

Vgl. das Verfahren zur Herstellung von essigsäuren Salzen aus Alkohol durch Vor- und Nachoxydation eines Alkohol-Luftgemenges nach **D. R. P. 218 863** und die einschlägige Literatur.

Andere technisch wichtige organische Säuren wurden in [664]–[669] aufgenommen.

507. Spezialessigsorten aus verschiedenen Rohstoffen. Essigpulver und -aroma.

Um Weinessig in kleineren Mengen selbst zu bereiten, bohrt man in ein Fäßchen von Buchen- oder Eichenholz 6 cm über dem Ablaufhahn ein Loch von etwa 2 cm Durchmesser, das als Luftloch dient. Bis zu diesem füllt man das Fäßchen mit gutem Essig, den man 14 Tage darin läßt, damit er das Holz gut durchziehe; dann zieht man 3 l Essig ab und setzt 3 l kochendes Wasser zu, das mit $\frac{3}{4}$ l reinem Branntwein gemischt ist, und wiederholt diese Operation des Abziehens und Zusetzens aller 3 Wochen, jedoch im Keller, der im Winter warm gehalten werden muß. Der gewonnene Essig muß ebenfalls in einem Vorratsfäßchen im Keller aufbewahrt werden. Ein kleiner Zusatz von rohem Weinstein und Zuckercouleur gibt dem Produkt den Charakter des Weinessigs. (**D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 20.**)

Über ein Verfahren der Fabrikation von Essig aus Runkelrüben siehe **Leply, Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1167.**

Zur Herstellung von Essig aus verdorbenem Rot- oder Weißwein läßt man diesen nach **Techn. Rundsch. 1905, 521** mit einem Zusatz von starkem Essig in lose mit Leinwand bedeckten Fässern bei höherer Temperatur stehen, bis durch den Geschmack genügende Säuerung des Produktes festgestellt wird. Bei täglich zweimaligem Umrühren nimmt das Verfahren in gut geheiztem Raume 4 Wochen, im kalten Zimmer mehrere Monate Zeit in Anspruch. Der Weinessig, den man durch Essiggärung aus dem Weine erhält, zeichnet sich durch den Gehalt gewisser Weinbestandteile (Weinsäure, Bernsteinsäure, Bukettstoffe) aus, die ihm den eigentümlichen angenehmen Geruch und würzigen Geschmack verleihen. Er wird nach dem älteren, sog. Orleansverfahren [505] hergestellt. Näheres findet sich in dem oben zitierten Buche von **P. Hassack** „Gärungseßig“. **S. 237.**

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 517** werden die Rückstände der Butter- und Käseindustrie, die pro Liter etwa 35–50 g Lactose enthalten, zur Herstellung von sog. Milchessig, einem an Stelle des gewöhnlichen Essigsprits gut verwendbaren Produktes, in konzentriertem, also zuckerreichem Zustande zuerst der alkoholischen und dann nach dem Orleansverfahren der Essiggärung unterworfen.

Zur Herstellung von milchzuckerhaltigem Milchessig ohne Kochgeschmack unterwirft man entrahmte, caseinfreie, von den Molkeneiweißstoffen befreite Milch nach Zusatz der dem gewünschten Säuregrad entsprechenden Alkoholmenge der Essigsäuregärung, während deren Verlauf der Milchzucker praktisch unangegriffen bleibt. (**D. R. P. 320 417.**)

Zur Herstellung von Essig von besonderem Geschmack extrahiert man vergorene Treber und deren als Ferment in Betracht kommende Bestandteile mit Normaleßig. (**Kullisch, Essigind. 1905, Nr. 9.**)

Über die Ausnutzung der Äpfel zur Essigbereitung siehe P. Hassack, *Essigind.* 1921, 98.

Nach W. V. Cruess u. a. empfiehlt sich bei Herstellung von Apfelweinessig vor der alkoholischen Gärung zur Fernhaltung wilder Hefen ein kleiner Zusatz von schwefliger Säure und die Verwendung einer ausgesuchten Burgunder Weinhefe, da unter diesen Voraussetzungen die Äpfel einen erhöhten Ertrag an Alkohol ergaben und zugleich vollständigere Vergärung des Zuckers, besserer Geschmack und schnellere Klärung des Apfelweines erzielt wurden. Der Wein war frei von Milchsäurebakterien und *Mycoderma vini* und konnte schneller in essigsauere Gärung übergeführt werden. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 409.)

Zur Herstellung von Essig wird empfohlen, Tomaten zusammen mit Fallobst auszupressen, den Saft nach 2–4 tägigem Stehen, pro Liter mit 250 g Zucker versetzt und auf Flaschen gefüllt, bei 25–30° der Gärung zu überlassen und den gebildeten Essig nach 3–4 Wochen (die Gärung selbst dauert 1–6 Wochen) durch Mullbeutel zu filtrieren. (*D. Essigind.* 1918, 237.)

Die gärungstechnische Darstellung von Essig- und Milchsäure aus Maiskolben ist in *Wochenschrift f. Brauerei* 1921, 166, jene von Zuckeressig durch Vergärung einer Lösung von 750 g Zucker in 5 l Wasser mit Hilfe von Brot und Hefe in *D. Essigind.* 23, 180 beschrieben.

Bei der Vergärung einer 12,5% Farinzucker enthaltenden Lösung mit *Bacterium xylinum* erhielt Wüstenfeld vorzüglichem, allerdings zum Einmischen nicht geeigneten Essig von 7,2% Säuregehalt unter völliger Vermeidung der Bildung von Alkohol. Sogar der 1,2% betragende Gehalt der Lösung an Alkohol sank, da er sofort zu Essigsäure umgesetzt wurde, auf 0,8%. (*D. Essigind.* 24, 77.) Über das vor etwa 35–40 Jahren aus Brasilien eingeführte und seitdem ununterbrochen weiter gezüchtete *Bacterium xylinum* berichtet Wilke in *Zeitschr. f. techn. Biologie* 7, 220.

Rezepte zur Herstellung von französischem Kräuternessig durch Extraktion einer Anzahl Gewürze mit Essig, Abgießen und Filtrieren finden sich in *D. Essigind.* 23, 93.

Als Surrogat für Kräuternessig eignet sich nach A. Ott, *Chem. Zentr.-Bl.* 1862, 896 eine mit Caramel gefärbte Lösung von je 1,5 g Pfefferöl, Ingweröl, Petersilienöl und Sellerieöl, 0,4 g Muskatöl, 0,06 g *Asa foetida* und 0,06 g Senföl in 500 g Eisessig.

Vorschriften zur Herstellung von Ravigote, französischem Veilchenessig, Gewürz-, Estragon-, Zwiebel-, Dill-, Meerrettich-, Schalotten-, Sardellen-, Anchovis-, Obstessig, Cayenner Weingeist und Paprikaessig finden sich in *D. Essigind.* 1918 (23), S. 93 ff.

Zur Herstellung von gelöstem Calciumphosphat enthaltendem Essig verührt man ihn mit 1–2% Bicalciumphosphat, setzt dann 2–3% Tricalciumphosphat hinzu, und erhält so ein Produkt, das im Geschmack nicht verändert 3–5% gallertartige Phosphathydrate enthält. (*D. R. P.* 169 030.)

Zur Herstellung von Essigpulver dunstet man eine Mischung von Weinstein mit Weinessig bei mäßiger Temperatur vorsichtig ein. — Zur Bereitung von saurem Limonadenpulver pulvert man ein erhitztes in Papierkapseln ausgegossenes Gemisch aus Zucker, Zitronenschalen und Zitronensaft nach dem Erkalten und verarbeitet dieses Pulver zusammen mit Obstweinessig. (*Zentr.-Bl.* 1919, IV, 420.)

Essigaroma wird nach Hager, S. 11 hergestellt aus 3 Tl. Weinbeeröl, 50 Tl. Essigäther, 50 Tl. Birnenäther und 397 Tl. 90proz. Spirit.

508. Senf und Mostrich.

Hasterlick, A., *Der Tafelsenf und die technische Verwertung der Senfpflanze.* Wien und Leipzig 1909. — Lehmann, K., *Die Fabrikation des Surrogatkaffees und des Tafelsenfs.* Wien und Leipzig 1910.

Der Senfsame wird aus 3 Senfarten, *Sinapis alba*, *Sinapis nigra* und *Sinapis juncea* (Mayer), geerntet. Der letztere russische oder Sareptasenf und der schwarze Senf führen als wichtigste Verbindung das Glukosid Sinigrin (Kaliummyronat) und das Ferment Myrosin. Das ätherische, den scharfen Geruch und Geschmack des Senfes hervorrufende Senföl bildet sich erst beim Zerreiben des Samens in warmem Wasser, d. h. Sinigrin spaltet sich durch Einwirkung des Ferments Myrosin in Senföl, Glukose und Kaliumbisulfat; nebenher entstehen Cyanallyl und Schwefelkohlenstoff. Der weiße Senfsamen führt das Glukosid Sinalbin, das beim Zerreiben mit Wasser durch das ebenfalls vorhandene Myrosin zu Senföl, Sinapinbisulfat und Glukose gewandelt wird. Alle drei Senfsamen besitzen erheblichen Gehalt an fettem Öl.

Es sei erwähnt, daß der Same des schwarzen Senfs erheblich schärfer ist als weißer Senf, so daß man es in der Hand hat, die Schärfe des Produktes durch Zugabe einer dieser beiden Sorten zu regeln. Nach manchen Angaben wirkt weißes Senfmehl, dem echten schwarzen Senfmehl zugesetzt, wegen seiner Wertlosigkeit überhaupt nur als verdünnendes Agens. Stets ist darauf zu achten, daß nur völlig frischer Senf verarbeitet wird, da sich das Senföl, das wirksame Prinzip, bei längerem Lagern der Körner verflüchtigt.

Der reine Senf ist ein lediglich aus Senfsamen gewonnenes Fabrikat, das entölt oder nicht entölt unter Zusätzen von Essig, Salz und geschmackverfeinernden Ingredienzen, wie Sardellen, Gewürzen usw., hergestellt wird. Der Zusatz von 5% Kochsalz zu Senfpräparaten, wie Tafelsenf, ist nötig, um die Einwirkung des Senföles auf die Magenschleimhaut herabzumindern. Füllmittel, die quantitative Vermehrung der Ausbeute und Verbilligung der Ware anstreben (Beigaben von Mais-, Erbsen-, Kartoffelmehl), dürfen nur unter ausdrücklicher Kennzeichnung der Minderwertigkeit solcher Mischware verkauft werden.

Man muß unterscheiden zwischen jenen Tafelsensorten, die nur mit Wasser, und solchen, die unter Zusatz von Essig oder Wein hergestellt werden. Über die Verwendung der Molken zum Anmachen des Senfs siehe Wegner, *Dingl. Journ.* 233, 175.

Die Herstellung von Tafelsenf ist im allgemeinen mit geringen maschinellen Hilfsmitteln leicht ausführbar, da man nur helle oder dunkle Senfsamen unter Zusatz von Essigsprit und verschiedenen Gewürzen zwischen Steinen zu mahlen braucht. Statt des Essigs wird zur Gewinnung des süßen Senfs oder Mostrichs auch Weinmost verwendet, den man mit dem Senfmehl verkocht (z. B. 10 kg schwarzes Senfmehl, 5 kg weißes Senfmehl und 3 kg Weinmost). Zur schnellen Bereitung von Tafelsenf mischt man 1 Tl. braunes Senfmehl, 1 Tl. Essig und $\frac{1}{2}$ Tl. Zucker und läßt die Mischung 24–48 Stunden lang ruhig an einem kühlen Orte stehen, worauf sie zum Gebrauch fertig ist. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1859, 1620.)

Vorschriften zur Herstellung von indischem, französischem, gewöhnlichem Senf, Gewürz-, Frankfurter und Estragonmostrich finden sich in *D. Essigind.* 23, 251, 263 u. 270.

Der sog. französische Senf wird unter Verwendung von Estragonessig hergestellt, z. B. in der Menge von 1,5 kg auf 20 kg schwarzes, 10 kg weißes Senfmehl und 3 kg gewöhnlichen Essig. Er erhält häufig einen Zusatz von Zimt, Gewürznelken, Thymian, Majoran, Ingwer, Estragon, Zwiebeln und Knoblauch zu der aus Senfmehl und Essig bestehenden Grundmasse. (*Techn. Rundsch.* 1908, 194.)

Die aromatischen Sensorten erhalten verschiedene Zusätze von Gewürzen, so ist z. B. der Düsseldorfer Senf ein Gemisch von Senfmehl mit Weinessig, Nelken, Zucker, etwas Rheinwein und Senf, während Frankfurter Senf Zucker, Gewürznelken und Piment und Englischer Senf neben Senfmehl und Essig noch 16–18% Weizenmehl, Kochsalz und Cayennepfeffer enthält. Nach *Polyt. Notizbl.* 1870, Nr. 12 erhält man jedoch den englischen Senf aus gleichen Teilen weißer und schwarzer Senfsamen, Zucker, Wein und Weinessig.

Englisches Senfpulver besteht nach *Techn. Rundsch.* 1908, 634 aus einer gemahlener Mischung von Senfkörnern und Weizenmehl, von dem man je nach dem Preise des Produktes 15–50% zusetzt. In dieser Form bildet das Senfpulver ohne weiteren Zusatz ein Tafelgewürz.

Nach *D. R. P.* 108 340 wird ein Senfgelee hergestellt durch Vermahlen von Senfsaat mit schwachem Essig und Gewürzen zu einem Brei und Vermischen mit in Essig aufgekochter Gelatine.

Die Herstellung von Mostrich aus süßem Weintrauben- oder Birnenmost (Krimmostrich) bzw. von süßem Mostrich aus Weinessig und Zucker, in beiden Fällen unter Zusatz von gelbem und schwarzem Senfmehl, ist in *D. Essigind.* 23, 251, 298 u. 325 beschrieben.

509. Anis (Fenchel), Ingwer, Kümmel, Majoran, Muskat.

Der Anis, bestehend aus unbeschädigten, ihres ätherischen Öls nicht beraubten Früchten von *Pimpinella anisum* führt als bestimmenden Geruch- und Schmeckstoff das Anisöl. Dieses enthält Terpen $C_{10}H_{16}$ und festes wie flüssiges Anethol $C_{10}H_{12}O$. Der durch seinen charakteristischen Geruch und Geschmack ausgezeichnete Fenchel wird aus den unverletzten Früchten von *Foeniculum vulgare* Miller gewonnen; sein wertbestimmendes Öl enthält Terpen und Alkohol.

Der gewürzhaft riechende und brennend schmeckende Ingwer ist der gewaschene und getrocknete Wurzelstock von *Zingiber officinale* Roscoe. Die hauptsächlichsten gemahlener, geschälten oder ganzen Handelssorten stammen aus Bengalien, Jamaika, Cochinchina; außerdem wächst Ingwer in China, Japan, Afrika usw. Neben 3% ätherischem Öl enthält der Ingwer ein charakteristisches Harz Gingerol (Zingeribin). Zur Verhütung von Pilzwucherungen wird das Gewürz im Erzeugungsland mit Kalkmilch gewaschen. Die scharf aromatisch riechenden und schmeckenden Kardamomen sind reife Kapsel Früchte mehrerer *Amomum*arten. Sie kommen in den Handel als ostindische runde Kardamomen, als kleine Malabar- und als lange Ceylon-Kardamomen. Der in den Kapseln liegende, bis 8% ätherisches Öl führende Same verleiht dem Gewürz den Wert. Kümmel besteht aus den Früchten von *Carum Carvi* L., dessen ätherisches Öl u. a. die Terpene Carven $C_{10}H_{16}$ und Carvol $C_{10}H_{14}O$ enthält. Der Majoran stammt aus zerschnittenen, getrockneten, oberirdischen Teilen (Blätter, Stengel, Blüten) der blühenden Labiate *Origanum Majorana* L. Seltener kommt er als Pulver oder ganze Pflanze in den Verkehr; sein wertbestimmendes ätherisches Öl enthält besonders Terpeneol.

Über die Majoransorten des Handels siehe die Arbeit von G. Rupp in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1892, 681.

Über Majoranverfälschung durch *Thymus serpyllum* L. siehe C. Griebel und A. Schäfer, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 38, 141.

Auf Grund der zahlreichen Verfälschungen, denen das Majorangewürz ausländischer Abstammung unterliegt, empfiehlt R. Seeger den Anbau des Majorans im Inlande. (*Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 29, 156.)

Die Muskatblüte, Macis, von kräftig gewürzigem Geruch und scharf bitterem Geschmack ist der getrocknete Fruchtsamenmantel des Muskatnußbaumes *Myristica fragrans* Honttuyu. Er wächst in Südasien, auf den Molukken, Bandainseln, Réunion, Mauritius, Zanzibar und im tropischen Amerika. Dem geschätztesten, 15% ätherisches Öl führenden Banda-Macis kommt der Papua-Macis und Makassar-Macis an Geschmack und Geruch gleich, während der indische Bombay- oder wilde Macis ohne aromatische Pflanzenstoffe keinen Würzwert besitzt. Zusätze des letzteren zu den beiden erstgenannten Macisarten gelten als betrügerische Täuschung; dagegen

sind gepulverte Mischungen von Macis mit Muskatnüssen, die beide hohen Würzwert besitzen, für bestimmte Verbrauchszwecke und bei genügender Kennzeichnung erlaubt.

Die von der braunen Samenschale und dem Samenmantel, Macis, befreiten Samenkerne des Muskatnußbaumes sind die Muskatnüsse. Sie kommen vorwiegend von den Bandainseln; geringeren Würzwert besitzen Kerne aus Brasilien, Guyana, Kalifornien. Nach der Entfernung der Macis werden die Muskatnüsse möglichst schnell getrocknet, gekalkt und wieder getrocknet. Das Behandeln mit Kalkmilch, am weißen Anflug der Ware kenntlich, hebt die Keimkraft der Nüsse auf und dient zum Schutze gegen Schimmelbildung und Insektenfraß. Muskatnüsse für Würzzwecke, im Verkehr in Stücken oder gemahlen, enthalten bis 15% ätherisches, würzgehaltgebendes Öl und im Mittel 35% Muskatbutter.

510. Pfeffersorten (Paprika), Piment, Safran, Curry.

Unter den Pfeffersorten unterscheidet man zwei Hauptarten: schwarzen und weißen Pfeffer. Schwarzer Pfeffer wird aus unreifen getrockneten Früchten des Pfefferstrauchs *Piper nigrum* L. hergestellt. Weißer Pfeffer ursprünglich aus reifen Früchten derselben Pflanze gewonnen, wird neuerdings auch durch Schälen schwarzen Pfeffers bester Qualität erhalten. Das bei dieser Fabrikation des Schälens anfallende Nebenprodukt aus Pfefferschalen mit anhaftenden Fruchtkernteilen von noch erheblichem Würzwert kommt als Pfefferbruch in den Verkehr; zum Teil dient Pfefferbruch als Beimischung zu Mahlprodukten von schwarzem Pfeffer. Die durch Absieben aus bezogenem ganzen Pfeffer erhaltenen Abfälle an Schalen, Stielen und Staub sind minderwertig.

Die besten Pfeffersorten stammen aus Vorderindien (Malabar); gewöhnlichere Sorten von Sumatra, Lampong, Penang. Letzterer wird zur Vermeidung von Pilzwucherungen mit Kalkmilch behandelt.

Pfeffer enthält etwa 1% geschmackloses, seinen Geruch hervorrufendes ätherisches Öl, zwischen 5 und 9% Piperazin, das den scharfen Pfeffergeschmack verursacht, und harzartige Substanzen.

Über die reinen Pfeffersorten des Handels und ihren Gehalt an Cellulose, Stärke, Alkalien und Phosphorsäure siehe E. v. Raumer, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1893, 453.

Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und dem Geschmack natürlicher und künstlicher Pfefferstoffe erörtern P. Ott und K. Zimmermann in *Liebigs Annalen* 1921, 814.

Über die Verfälschungen des Pfeffers durch künstliche Körner, die aus Pfefferstückchen, Mehl, Hanf, Olivenkernen, gemahlener Pyrethrumwurzel bestehen und neben dem zur Aromatisierung zugesetzten Senfmehl auch Schmutz und Kehrriecht, Marmorpulver, Talkum usw. enthalten, mit Beinschwarz gefärbt und mittels Stärkekleister oder Dextrin gebunden sind, siehe A. B. Proccoll und G. Verona-Rinati, *Zeitschr. f. Unterr. d. Nahr.- u. Genußm.* 24, 737.

Nach D. R. P. 264 995 kocht man zur Herstellung eines besonders für Magenranke bestimmten Pfefferersatzes 60 Tl. vor der Blüte geerntete, getrocknete Brennesseln 2 Stunden mit 20 Tl. Alkohol, 3 Tl. Essig, 10 Tl. Wasser, 5 Tl. Öl und 2 Tl. Salz, trocknet die eingedunstete Masse und pulveri ert sie.

Ganzer oder gemahlener Paprika (spanischer Pfeffer) von brennendem Geschmack, -stammt aus den getrockneten Früchten mehrerer *Capsicum*-Arten (Familie der Solaneen). Der beißend schmeckende Körper des Paprika (*Capsaicin* $C_{18}H_{23}NO_2$) ist vornehmlich in den Plazenten der Früchte enthalten.

Piment (Nelken-Jamaikapfeffer, Englisch-Neugewürz, Gewürzkörner, Amomen, Allspice) sind die gestielten, unreifen, getrockneten Früchte des Nelkenpfefferbaumes *Pimenta officinalis* P. Seine Heimat ist Zentralamerika und Westindien (Jamaika). Als qualitativ und quantitativ minderwertig erweisen sich Sorten aus Mexiko, von *Eugenia Tabasco* Schlecht und *Pimenta acris* Kost. und der brasilianische von *Caliphrantus aromatica* St. Hil. sammende Piment. Piment enthält bis 4,5% ätherischen Öls.

Über den Safran und seine Kultur siehe die Arbeit von R. Kuráň in *Südd. Apoth.-Ztg.* 1918, 378.

Die Stammpflanze des Safrans ist der *Crocus sativus* L., aus dessen mehr oder weniger begriffelten Narben er gewonnen wird. Safran wird im Orient angebaut. Der sog. natürliche Safran (Safran Ia), wie er in den Produktionsgebieten gewonnen wird, enthält bis zu 30% Griffelsubstanz und Narbenstücke. Durch Auslesen („Elegieren“) der Narben von den Griffeln- und Griffelteilen erhält man nur Narben enthaltenden Safran, den handelsüblichen elegierten Safran oder *Crocus elektus* (D. A. D. IV). Das bei der Elegierung des Safran anfallende Nebenprodukt (Déchets, Safranspitzen) besteht aus Griffelteilen mit anhaftenden Narbenstückchen, Griffeln und ganzen Narben; er wird wegen seines weniger erheblichen Farbe- und Würzwertes auf billigere Safransorten verarbeitet und kommt je nach dem Grade seiner Vermischung mit natürlichem Safran als Safran IIa, IIIa in den Verkehr. In Deutschland werden hauptsächlich gehandelt der französische gelb bis braune Safran von *Crocus gallicus* und der spanische Safran von *Crocus hispanicus*.

Der Gebrauchswert des Safrans wird durch das geruchlose, als Farb- und Würzstoff dienende Crocin, durch den Bitterstoff Pikrocrocin und durch geringe Mengen ätherischen Öls bedingt. Der Gehalt des Safrans an diesen Stoffen wechselt je nach Abstammung, Ernte und Zeit der Lage-

rung. Säuren und Alkalien (auch längere Aufbewahrungsdauer) wandeln das wasserlösliche Crocin unter Zuckerabspaltung in das wasserunlösliche Crocetin. Entsprechend dem Fortschritt dieser Umwandlung verliert ein derart behandelter Safran Färbungs- und Würzvermögen.

Über das indische Currypulver, das Wurzelmehl der Pflanze, die auch den Farbstoff *Curcuma* liefert, siehe A. Diefrichs und B. Schmidtman in *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1920, 361.

511. Vanille, Gewürznelken, Zimt, Basilikum.

Die vor völliger Reife gesammelten und getrockneten Kapsel Früchte von *Vanilla planifolia* Andrews (Orchidaceenfamilie) liefern die Vanille. Ihre Heimat ist die mexikanische Küste, die Inseln Réunion, Madagaskar, Ceylon, ferner Mauritius, Java, Tahiti u. a. m.; die Vanille verdankt den aromatischen Geruch und feinen Geschmack ihrem bis 3% betragenden Vanillingehalt $C_6H_3 \cdot (OCH_3) \cdot OH \cdot CHO$ und anderen Riech- und Schmeckstoffen, die in den Schoten in wechselnden Mengen vorhanden sind. In der Tahitivanille beispielsweise ist der Vanillingehalt wesentlich vermindert und an seiner Stelle Piperonal $C_6H_3 \cdot (O_2CH_2) \cdot CHO$, ein Stoff mit intensivem Heliotropgeruch, vorherrschend. Das Piperonal kann durch geeignete Verfahren entfernt und durch künstliches Vanillin ersetzt werden.

Zur Herstellung von Vanilleextrakt darf man die Schoten nicht zerreiben, sondern muß sie zerschneiden und sodann im langsamen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur völlig trocknen, da sie dann einerseits kein Aroma verlieren, bzw. nur in getrocknetem Zustand den gesamten Aromagehalt abgeben. Wenn man von feuchten Schoten ausgeht, muß man diesen Feuchtigkeitsgehalt bei der Alkoholkonzentration in Anrechnung bringen. Die besten Extrakte erhält man mit 60 proz. Spirit, ohne jeden weiteren Zusatz, bei langandauerndem Behandeln, bei gewöhnlicher Temperatur. Alkali schadet dem Geschmack, Glycerin verursacht dunklere Farbe und Zucker, entzieht dem Alkohol Wasser, so daß es erst dem fertigen Extrakt und nicht dem Extraktionsspirit zugesetzt werden soll. Die erhaltenen Auszüge dürfen mit keinem anderen Metall als Zinn in Berührung kommen, sie werden durch Lagern in unbedeckten porösen Holzgefäßen besser und sollten vor der Verwendung wenigstens ein Jahr dieser Lagerungsreife überlassen werden. (J. R. Dean und J. O. Schlotterbeck, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 30, 74.)

Nach A. P. 931 805 extrahiert man Vanilleschoten besser als mit Alkohol mit Tetrachlorkohlenstoff, dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, der 10% Vanillin und etwa 72% aromatisch riechende Harze enthält, zur Aromatisierung von Zucker oder dgl. verwendet.

An Stelle des Alkohols kann man zur Herstellung von Extrakten für Nahrungsmittel, z. B. Vanilleschotenextrakt, auch Glycerin verwenden. (S. o.) (M. de Groote, *Zentr.-Bl.* 1920, IV, 507.)

Den Vanillezucker des Handels stellt man nach *Techn. Rundsch.* 1908, 181 her, indem man Vanilleschoten mit hochprozentigem Weingeist extrahiert und diesen Auszug mit fein gestoßenem Zucker zu einer schwach bräunlichen, etwas klumpigen Masse verreibt oder man mahlt die Schoten selbst fein und verreibt sie mit Zucker oder man verwendet schließlich das künstliche Vanillin und erhält so ein rein weißes Produkt, das den intensiven Geruch der natürlichen Vanille besitzt.

Das Vanillin kommt auch in Tablettenform in den Handel. Die Tabletten werden, um ihre Wasserlöslichkeit zu erhöhen, mit Stärke oder anderen quellbaren Stoffen bereitet. (E. P. 175 589.)

Gewürznelken (Nelken, Nägelein, Carysphylli) sind die getrockneten, nicht entölten Blüten des Gewürznelkenbaums, *Eugenia carysphyllata* Tannb. Ein Zusatz von nur bis 6% Nelkenöl führenden Nelkenstielen und entölten Nelken zum gemahlene Gewürz ist unzulässig. Die geschätztesten Gewürznelken liefern das holländische Amboina, die Molukken, Singapur und Penang; die größte Handelsmenge kommt aus Ostafrika (Sansibar, Pemba), seltener aus Mauritius, Bourbon und den Seychelleninseln; geringwertige Marken wachsen in Amerika und den Cayenneinseln. Die Gewürznelken enthalten bis zu 18% ätherisches Öl, dessen 70–80% betagende Hauptmenge Eugenol ist und das 3% krystallinische Stoffe, Engenin und Caryophyllin, führt.

Unter Zimt versteht man das aus dem Bastteil der Rinde durch Trocknung und erste Mahlung gewonnene braune Produkt verschiedener *Cinnamomum*-Arten (Familie Laurineen). Der gewöhnliche Kassiazimt kommt aus Südchina, Südamerika und von der Malabarküste, wo er in eigens kultivierten Zimtplantagen angebaut wird. Echter Kanehl oder Ceylonzimt stammt von der Insel Ceylon, aber auch aus Südamerika. Die Zimtrinden enthalten im wesentlichen etwa 1% ätherisches Öl, dessen Zusammensetzung den charakteristischen Zimtgeruch und -geschmack bedingt.

Über die Seychellen-Zimtrinde und die Unmöglichkeit, sie auf analytisch-chemischen Wege von den anderen Zimtsorten unterscheiden zu können, siehe J. Meyer, *Gesundheitsamt* 1911, 372.

Zur Herstellung von Kuchengewürz vermischt man nach *Techn. Rundsch.* 1907, 209 35 Tl. Zimt, 8 Tl. Gewürznelken, 8 Tl. Galgantwurzeln, 15 Tl. Ingwer und 15 Tl. Kardamomen oder man verwendet ein Gemenge von 8 Tl. Gewürznelken, 15 Tl. Ingwer, 21 Tl. Zimt und je 4 Tl. Galgantwurzel, Muskatnuß und Muskatblüten.

Über die Verwendung der verschiedenen Basilikumarten als Gewürze berichtet E. Jahandiez in *Parf. mod.* 13, 167.

512. Suppenwürfel, Gemüseextrakte, Speisewürzen.

Die Herstellung der Bouillonwürfel und der echten und unechten Suppentafeln beschreibt **A. Hausner** in seinem in [490] cit. *Büch.*: Fab. d. Kons. u. Kand. Wien 1912, 129. — Vgl. *Mayer, Seifens.-Ztg.* 1921, 823.

Ein Apparat zur Herstellung von Extrakten oder Würzen aus frischem Gemüse oder Gemüseabfällen ist in **D. R. P. 326 178** beschrieben.

Bouillonwürfel sind ein Gemenge von Fett, Würze, Gemüseauszügen, Kochsalz und enthalten als charakteristischen und wichtigsten Bestandteil Fleischextrakt. Diese zur schnellen Herstellung einer Fleischbrühe dienenden Präparate sollen höchstens 8% Wasser, 9% Fett, 65% Kochsalz und mindestens 15% Fleischextrakt von 8–21% Wassergehalt enthalten. (**H. Sergel, Zeitschr. f. öffentl. Chem.** 20, 81 u. 101.) In Wirklichkeit enthalten die Bouillonwürfel des Handels der Hauptsache nach bis zu 77,2% Kochsalz, zu dessen Gehalt die vorhandene Stickstoffsubstanz (8,31–21,87%) im umgekehrten Verhältnisse steht. Nach **T. Sudendorf** sollte der Kochsalzgehalt auf 65% normiert werden, und es müßte verlangt werden, daß die kochsalzfreie Substanz lediglich aus Fleischextrakt besteht. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 23, 577.)

Bei der Darstellung von Suppenwürfeln zu der für Epileptiker vorgeschriebenen kochsalzarmen Diät ersetzt man das Kochsalz zum größten Teil durch Bromnatrium. (**Feldhoff, Pharm. Ztg.** 1916, 285.)

Nach einem Verfahren, das als Vorläufer der Methoden zur Herstellung von Suppenwürfeln betrachtet werden kann, wird zerkleinertes Fleisch zu 66% bei einer unter dem Gerinnungspunkte des Eiweißes liegenden, der Rest auf 100 aber bei etwa 71° getrocknet, worauf beide Portionen miteinander gemengt werden. Ferner trocknet, mahlt und siebt man Möhren, rote Rüben, Sellerie, Zwiebeln, Suppenkräuter usw. und mischt das Gemüsemehl zur Suppenbereitung mit dem Fleischmehl, das auch für sich zur Darstellung von Fleischkakao, Fleischschokolade und Fleischzwieback benutzt werden kann. (*Dingl. Journ.* 184, 448.)

Bouillonwürfel werden nach einem Referat in *Seifens.-Ztg.* 1911, 86 wie folgt erhalten: 100 Tl. Fleischextrakt, 50 Tl. gepreßte Tomaten, 5 Tl. Selleriepulver, 70 Tl. Kochsalz werden zum Extrakt eingedampft, man füllt 2,5 g dieses Extraktes in den unteren Teil einer Gelatine-kapsel in den oberen Teil 0,5 g Bouillonwürzfett und schließt die Kapsel. Bouillonwürzfett wird erhalten durch einstündiges Erwärmen von 700 Tl. frischem Rinderfett, 500 Tl. Schweinefett und 50 Tl. Bouillongewürz im Wasserbad.

Zur Herstellung von Suppentafeln für die Soldaten im Felde und für die Hauswirtschaft bräunt man ausgelassenes Rindsfett mit Roggenmehl, fügt dann getrocknetes Kochsalz und gepulverten Kümmel bei und gießt die Masse in eine Blechform aus. Die Tafeln, die im Äußeren der Schokolade ähnlich sind und einen angenehmen Geschmack und Geruch besitzen, geben, mit dem nötigen Wasser und Brotschnitten zum Kochen erhitzt, eine nahrhafte Suppe. (*Polyt. Notizbl.* 1871, Nr. 3.)

Zur Herstellung von Suppentafeln werden nach *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1909, 314 die Bestandteile unter Zugabe der nötigen Menge Kochsalz eingetrocknet. Es wird im allgemeinen verfahren wie in der Privatküche, nur verwendet man natürlich im Großbetriebe Spezialmaschinen zum Waschen, Putzen und Zerkleinern der Gemüse, ebenso zum Brühen, Dämpfen, Rösten und Trocknen. Die Art des Fettzusatzes und der einzelnen zugesetzten Geschmacks-mittel wie auch die ganze Fabrikation ist bei jeder der diese Suppentafeln herstellenden Firmen verschieden und wird geheim gehalten.

Zur Herstellung einer vegetabilischen Bouillon kocht man nach *Techn. Rundsch.* 1912, 29 je 30 g Weizenkörner, Gerstengraupen, gequetschten Mais, Bohnen, Erbsen und Linsen 3 Stunden mit 3 l Wasser, setzt 5 g Kochsalz zu, siebt evtl. durch und ergänzt nötigenfalls auf 1 l. Kocht man jedoch weiter ein, ohne zu filtrieren, so erhält man eine Fleischersatzmasse, die beliebig gewürzt und zubereitet werden kann. Ein derartiges Fleischersatzprodukt kann auch erhalten werden durch Verkochen von je 500 g Linsen, Bohnen oder Erbsenschrot mit Wasser zu einem dicken Extrakt, den man durchsieht, mit feingehackten gedämpften Zwiebeln, Steinpilzen u. dgl., ferner mit mehreren Eigelb, Salz, Pfeffer, Citronenschale, Kümmel u. dgl. versetzt, worauf die gut durchgearbeitete Masse wie Fleisch 1½–2 Stunden gebraten wird.

J. Berjot stellte schon 1870 Gemüse(Hülsenfrucht-)extrakte (als Zusatz zur Fleischbrühe) durch Auspressen frischer junger Früchte, Filtration und Eindampfen im luftleeren Raume bis zur teigartigen Konsistenz fabrikmäßig dar. (*D. Ind.-Ztg.* 1870, Nr. 1.)

Nach *Pharm. Ztg.* 1908, 313 wird die Maggiwürze durch wässrige Extraktion der verschiedenen gebräuchlichen Küchengemüse, vor allem der gelben Rüben, Karotten, Wirsing, Spinat, Bohnen, Kohlrabi, Zwiebeln usw. hergestellt. Dem wässrigen Extrakt setzt man außer Kochsalz noch andere aromatisierende Bestandteile zu, deren Natur von der Herstellerin natürlich geheim gehalten wird. Besonders bemerkenswert ist die seit Jahren konstant bleibende Zusammensetzung der Würze, die etwa 57% Wasser und 43% Trockensubstanz (darin 21½% organische und ebensoviel mineralische Stoffe, vor allem 19% Kochsalz) enthält.

Die Suppenwürze „Cibus“ wird nach **Graff**, Referat in *Seifens.-Ztg.* 1912, 142 folgendermaßen hergestellt: Man zerschneidet Mohrrüben und Schalotten in Würfel, brät sie in Butter an,

vermischt mit feingeschnittenen Gemüsen (Sellerie, Petersilie, Blumenkohl, Spargel, Spinat), kocht $3\frac{1}{2}$ kg dieser Gemüsemischung mit 1 l Wasser 8 Stunden auf dem Wasserbade, versetzt je 1 kg dieser Abkochung mit 150 g Kochsalz und etwas Zuckercouleur, läßt erkalten, fügt nach dem Klären pro Kilogramm 60 g Gewürzessenz (aus weißem Pfeffer, Zimt, Gewürznelken, Muskatnuß- und -blüte und Lorbeerblättern) hinzu und vereinigt schließlich 10 kg dieser Mischung mit $1\frac{1}{2}$ l einer Abkochung von 5 kg Rindermarkknochen, einem Rinderherz, 3 kg Ochsenfleisch und einem Huhn.

Zur Herstellung eines Pilzextraktes als Suppenwürfel- oder Bouillonwürfelzusatz läßt man 100 kg durcheinander gemischte, zerkleinerte Eßpilze mit 100 kg Wasser und 3 kg Salzsäure von 19° Bé 8–10 Stunden bei mittlerer Temperatur stehen, kocht dann langsam ca. 2 Stunden unter Rühren, bis sich eine gelatinöse Masse bildet, verdünnt diese mit 50 l Wasser, neutralisiert mit Soda, filtriert heiß und dampft im Wasserbade oder Vakuum ein, bis eine genomene Probe sofort zu Gelatine erstarrt. Der fertige Extrakt wird in gelöteten und im Wasserbade sterilisierten Blechdosen aufbewahrt. Ketchup ist eine Art pikante Sauce aus Champignon, Tomaten oder Walnüssen mit Ameisensäure als Konservierungsmittel. (Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 408; Feldhoff, Pharm. Ztg. 1916, 285.) — Vgl. [502].

Zur Bereitung eines Küchenkräuterausguges als Zusatz zu Bouillonwürfeln zerstampft man 50 kg Blumenkohl, 50 kg Sellerie, 50 kg Suppenspargel, 100 kg reife Tomaten, 3 kg Zwiebeln, etwas Karotten, Knoblauch, Rosmarin, Lorbeerblätter, Petersilie und Muskatnuß im Holzbottich und erhitzt dann das Gemenge, dem man ca. 30 kg Salzsäure von 20° Bé zusetzt, im emaillierten Doppelwandkessel langsam, bis es sich bräunt. Nun hält man ca. 2 Stunden auf gleicher Temperatur, fügt 100 l Wasser hinzu, kocht noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf, neutralisiert mit Soda, preßt das Gemenge durch ein Druckfilter und dampft im Wasserbade unter stetem Rühren bis zur Konsistenz eines weichen Extraktes ein. (Feldhoff, Pharm. Ztg. 1916, 285.)

Die grünen Schotenhülsen werden in den Haushaltungen gewöhnlich als nutzlos nicht weiter beachtet; sie geben jedoch mit Wasser, dem etwas reines, kohlensaures Natron hinzugesetzt worden ist, ausgekocht, einen Extrakt, der, teelöffelweise einem Teller Fleischbrühe hinzugesetzt, letzterer den Geschmack frischer Schoten mitteilt. Der Extrakt ist filtriert und zum Sirup eingedampft unverändert haltbar. (Bresl. Gew.-Bl. 1864, Nr. 12.)

Auch Tang wurde als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Suppenwürze vorgeschlagen. Nach O. Reinke ist es sogar vorteilhafter, die Meerespflanzen zu dem genannten Zweck zu verwenden, als sie auf Faserstoffe oder Papiercellulose (Bd. II [251]) zu verarbeiten. (Chem.-Ztg. 1918, 280.)

513. Sojasauce und ähnliche Präparate.

Eine erschöpfende Arbeit von E. Bontoux über die Sojabohne und ihre Verwertung, ferner über die aus ihr im Orient bereiteten Nahrungs- und Genußmittel, so in Japan die Sojasauce Shoyu, der dicke Mehlbrei Miso, der Pflanzenkäse Natto, in China der Würzstoff Tao - Yu, der Brei Tao - Tjung, die süße Sauce Tuong und das wichtigste und interessante Präparat Teau - Fou, findet sich in Mat. grasses 4, 2195 ff.

Weitere Angaben über die Sojabohne (auch Literaturnachweise) und über ihre Verwendung zur Herstellung von Nahrungsmitteln aller Art (Speiseöl, Butter, Soja- und Worcestersauce, Mehl und Backwaren, Bohnenkäse und schließlich als Ersatzmittel für Kaffee) finden sich in Chem.-Ztg. 1912, 890.

Die Soja - Sauce wird nach Li Yu Ying, Hyg. u. Ind. 1911, Nr. 4 aus Sojamilch oder Sojasaft nach einem eigentümlichen Räucherverfahren gewonnen. Sie bildet eine braune, sehr angenehm riechende Flüssigkeit von salzigem Geschmack. Die bekannte englische Worcestershiresauce ist nach japanischen Rezepten aus Sojabohnen hergestellt.

Es gibt in Japan je nach der Örtlichkeit und damit nach der Beschaffenheit der Soja 2 Arten ihrer Zubereitung, und zwar die häufigere aus Bohnen und Weizen und jene aus Bohnen allein, als Rohmaterial. In beiden Fällen vergärt man das Ausgangsmaterial zuerst mit Koji und dann längere Zeit in 20proz. Salzwasser, wobei man zur Bereitung der verschiedenen Sojarten Zucker oder andere Süßstoffe, Farbstoffe, Zuckercouleur, aber auch stärke- und proteinhaltige Rohstoffe, darunter das Fleisch vom Tintenfisch, zusetzt. Koji oder Takakoji sind Kulturen von Aspergillus oryzae auf Weizenkleie. Die Beschreibung der Herstellung des Koji aus geschältem Reis, durch Ansiedlung bestimmter Pilzarten auf dem bis zur Verkleisterung der Stärke gedämpften Material findet sich in Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 297. Die Umwandlung der Materialien geht sehr langsam vor sich, so daß es gewöhnlich 1 Jahr dauert, bis die Maische abgepreßt werden kann. Dies geschieht, wenn die ausgepreßte Lösung klar dunkelbraunrot ist und ein charakteristisches Aroma sowie ein besonderer Geschmack das Ende der Gärung anzeigen. Die dann einfach im Eisenkessel pasteurisierte Flüssigkeit ist die käufliche Sojasauce. Nach G. Kita ist der Vorgang des Maischens heute schon so weit aufgeklärt, daß man nach einigen Jahren bereits rationeller arbeiten wird, als es bisher geschieht. (Wochenschr. f. Brauerei 30, 549 u. 559.)

Man arbeitet z. B. mit gleichen Teilen weißer Sojabohnen und Weizen, oder Gerste und Weizen, Wasser und Salz als Rohstoffen in folgender Weise: Ein Viertel des grobgeriebenen Weizens wird mit Koji (gegorenem Reis) gemischt und an einem warmen Platz der Ruhe überlassen. Der Rest des Weizens wird braun geröstet, zerrieben und mit den Sojabohnen zu einem Brei zer-
kocht. Dieser Brei wird 3 Tage in Schalen bei 25° Wärme zur Gärung aufgestellt, so daß sich das

Myzelium entwickeln und in die Masse eindringen kann, worauf so viel Wasser von 11° beigefügt wird, daß aus der Masse eine halb feste Paste entsteht. Diese wird zur Weitergärung in Bottiche gebracht, wo man sie täglich umrührt. Nach 1—5 Jahren, je nach ihrer Qualität, wird die Masse in Baumwollsäcke gefüllt und ausgepreßt. (Neueste Erf. u. Erf. 1917, 49.)

Nach anderen Angaben kocht man die Samen der braunen oder schwarzen Art einige Stunden, gießt das Wasser ab, trocknet in der Sonne, läßt im Schatten abkühlen, bedeckt die Bohnen mit den Blättern einer Malvenart, auf deren Unterseite ein Aspergillus-Schimmelpilz gedeiht, und überläßt nun die Bohnenmasse dieser durch den Schimmel bewirkten Aufschließung, der zufolge die unverdaulichen dicken Zellwände durch Hydrolyse aufgelöst werden. Die mit braun-grünem Filz überzogenen Bohnen werden dann an der Sonne getrocknet, in eine gesättigte Kochsalzlösung gelegt, in ihr mehrere Tage der Sonne ausgesetzt und gekocht. Die abgeessene Pöckellauge wird dann mit den abermaligen Bohnenabkochungen vereinigt und filtriert, worauf man die Flüssigkeit mit Palmzucker, Anis und einem Kräuterauszug bis zum Beginn der Salzkristallabscheidung kocht. Man erhält so die fertige Sojasauce (Tao-Yu), eine dunkelbraune dicke, sehr salzig schmeckende Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt, sich trübt, nach Salzzusatz jedoch wieder klar wird und dem Fleischextrakt in jeder Hinsicht so ähnlich ist, daß sie an Ort und Stelle das Fleisch völlig ersetzt. (H. C. Geernigs, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, III, 256.)

Über die Herstellung von Würzen aus Granatapfelfleisch, die der Sojasauce gleichen und relativ hohen Nährwert besitzen, siehe E. Rosé und H. Brémond, Referat in Zentr.-Bl. 1919, IV, 226.

Tuong, eine anamitische Würze, wird folgendermaßen hergestellt: Gekochter Reis wird eine Nacht stehengelassen, dann im Schatten unter Bananenblättern ausgebreitet, wo er sich schnell mit Schimmel bedeckt. Nach 2—3 Tagen wird die Masse zerrieben und wieder ausgebreitet, bis die Schimmelbildung beendet ist. Inzwischen hat man tiefbraun geröstete Sojabohnen zerrieben, mit Wasser zu einem Brei gerührt und zum Kochen gebracht. Der hieraus gewonnene Saft wird in einem irdenen Krug der Gärung überlassen, und wenn er nach ca. einer Woche süß geworden ist, wird der vorher präparierte verschimmelte Reis zugegeben (6 Tl. Reis auf 6 Tl. Sojabohnen). Man läßt die Mischung 2—4 Wochen stehen, worauf das Tuong zum Gebrauch fertig ist. (K. Asden, Neueste Erf. u. Erf. 1917, 49.)

In ähnlicher Weise bereitet man das japanische Gericht Miso und die chinesische Speise Tao-Tjing aus weißen Sojabohnen.

Über Cho-You, ein wenig bekanntes japanisches Gewürz, das, als schmackhafte Sauce, Speisen tropfenweise zugesetzt wird, und seine Bereitung aus Getreidemalz, Kichererbsen, Bohnen und Kochsalz durch 6—8 monatliche Gärung siehe M. A. Hutin, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 443.

Zur Herstellung von Speisewürze unterwirft man mit Säure behandelte, entfettete und entbitterte Getreidekeime, kombiniert der Einwirkung proteolytischer Fermente und Hefe, wodurch die Eiweißstoffe gelöst, die Stärke fermentiert, der Zucker vergoren und Geschmacksstoffe und gut resorbierbare Nährstoffe gebildet werden. Der durch Wärmezufuhr bzw. Abkühlung geregelte Vorgang wird nach Erreichung des Zieles durch Erhitzung (Abtötung der Fermente und der Hefe) unterbrochen, worauf man das Produkt filtriert und eindampft. (D. R. P. 303 994.)

Siehe auch die Würz- und Nährpräparate in den Abschnitten Fleisch und Fische.

Milch und Molkereiprodukte.

Milchgewinnung, -konservierung, -sterilisierung.

514. Literatur, Zusammensetzung, Milcharten.

Fleischmann, W., Das Molkereiwesen. Braunschweig 1879. — Kirchner, W., Handbuch der Milchwirtschaft. Berlin 1881. — Stohmann, F., Die Milch- und Molkereiprodukte. Braunschweig 1898. — Utz, F., Die Milch, ihre Untersuchung und Verwertung. Wien und Leipzig 1911. — Teichert, K., Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten. 1909. — Baumeister, F., Milch und Molkereiprodukte. Ebd. 1895. — Werner, Eisbein, Schmöger und Stutzer, Die Kuhmilch, ihre Erzeugung und Verwertung. Neudamm bei J. Neumann. — Scholl, H., Die Milch, ihre häufigeren Zersetzungen und Verfälschungen mit spezieller Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Hygiene. Wiesbaden 1891. — Reitz, A., Die Milch und ihre Produkte. Leipzig 1911. — Handbuch der Milchkunde. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von P. Sommerfeld. Wiesbaden 1909. — Pritzker, J., Hygienische Milch. Zürich 1916. — Schweizerisches Lebensmittelbuch, Untersuchungsmethoden und Normen über Milchprodukte, Honig und Kunsthonig, Weine und Spirituosen. Bern 1914. — Soxhlet, F., Die chemischen Unterschiede zwischen Kuh- und Frauenmilch und die Mittel ihrer Ausgleichung. München 1893.

Die Entwicklung des Molkereiwesens im Jahre 1921 und 1922 schildert **Weidemann** in **Chem.-Ztg.** 1923, 193.

Die Zusammensetzung und den Geldwert verschiedener Milchdauerwaren bespricht **G. Benz** in **Zeitschr. f. öffentl. Chem.** 22, 70.

Über die Art der in Molkereibetrieben verwendbaren Kautschukwaren schreibt **F. Ahrens** in **Molkereiztg.** 1922, 1167. — Vgl. **Bd. III** [30].

Die neuzeitliche Anlage eines Molkereigebäudes mit den zugehörigen Einrichtungen für Milch-, Butter- und Käsebereitung nebst Motorantrieb, Erhitzer und Kühlapparaten beschreibt **Kropf** in **Milchwirtschaftl. Zentralbl.** 1921.

Die Molkereiprodukte umfassen Milch, Butter und Käse.

Milch ist eine wässrige Emulsion, deren Bestandteile gelöst (Mineralsalze, Milchzucker usw.), in gequollenem Zustand (Casein) und in feinsten Verteilung (Fett) vorliegen; sie enthält Stickstoff, Sauerstoff, nicht unerhebliche Mengen Kohlensäure und gebundene Citronensäure.

Die Milch dient als solche in frischem oder konserviertem bzw. verändertem Zustande als Nahrungsmittel, ihre Bestandteile werden teils zu Nahrungszwecken, teils behufs industrieller Verwertung abgeschieden. Nach **König** wurden in normalen Zeiten in Deutschland pro Kopf der Bevölkerung täglich verbraucht: 0,25—0,3 l Milch, 20—30 g Butter und 8—15 g Käse.

Über die Behandlung der Trinkmilch schreibt **J. Harms** in **Molkereiztg.** 1922, 575.

Vollmilch ist Kuhmilch mit unverändertem Fettgehalt von gesunden, gut gefütterten Kühen. Die Milch, eine Absonderung der Milchdrüsen, ist je nach Art der Fütterung weiß-gelblich, schmeckt mild-süßlich, gerinnt nicht beim Kochen, wohl aber beim Versetzen mit Lab, Chlorcalcium, Milchsäure. Die Zusammensetzung der Milch schwankt je nach Rasse, Alter, Futter, Verwendung der Kühe, Gesundheitszustand und anderen lokalen Verhältnissen. Im Mittel enthält sie 87,8% Wasser, 3,4% Fett, 3,6% N-haltige Stoffe (davon 92,7% Casein, 7,3% Albumin), 4,5% Milchzucker, 0,7% Mineralstoffe; im Ganzen 12,2% Trockensubstanz. Durchschnittlich enthält 1 l Milch an mineralischen Stoffen 1,775 g K_2O , 0,589 g Na_2O , 1,641 g CaO, 0,186 g MgO, 0,021 g Fe_2O_3 , 1,892 g P_2O_5 , 0,181 g SO_3 und 1,004 g Chlor; ihr spezifisches Gewicht ist 1,0317.

Die tägliche, naturgemäß durch Menge und Beschaffenheit des gereichten Futters bedingte Durchschnittsproduktion einer Milchkuh ist 6—8 l, bei starker Milchergiebigkeit 10—14 l. Niederrindvieh liefert fettärmere Milch als Höhenvieh. Auch innerhalb derselben Rasse können die Milchertreue einzelner Tiere in Menge und Beschaffenheit sehr differieren. Nichtfrische Milch erkennt man daran, daß sie auf Zusatz des doppelten Volumens 50 proz. Alkohols koaguliert, d. h. gerinnt. Gekochte Milch gibt, mit festem p-Phenylendiamin und einigen Tropfen 3 proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt, eine blauschwarze Färbung der Lösung.

Die aus dem Kuheuter bakterienfrei abgemolkene Milch wird mit dem beim Melken hinein-kommenden Schmutz durch Bakterien (Milchsäure-, Kuhkotbakterien) rasch verseucht; erstere bewirken durch Milchsäurebildung die Säuerung der Milch, letztere verändern deren Eiweißkörper. Kindermilch zur Ernährung von Säuglingen bedarf aus sanitären Gründen sehr sorgfältiger Behandlung. Besondere Rücksicht ist dabei auf die Gewinnung, Beschaffenheit und Aufbewahrung der Milch zu nehmen; bester Gesundheitszustand der Kühe, größte Reinlichkeit der Stallungen, der Melkgefäße und der melkenden Personen, bakterienfreie Räume sind Grundbedingungen für Herstellung und Vertrieb von Kindermilch.

Unter Magermilch versteht man mehr oder weniger von Fett befreite, entrahmte Milch. Der Rahm (Obers, Sahne, Schmant) scheidet sich aus der Milch beim Stehenlassen oder Zentrifugieren als fettreichster Teil aus; als Mindestfettgehalt für Rahm sind 10% festgesetzt; meist enthält er mehr Milchfett.

Beiträge zur Kenntnis der Chemie des Rahmes bringen **A. Burr** und **Cl. Lindemann** in **Molkereiztg.** 1921, 1229 ff.

Buttermilch fällt bei der Gewinnung von Butter aus Rahm als fettarme, schwach saure 0,1—0,6% Milchsäure enthaltende Flüssigkeit ab.

Kondensierte Milch und Trockenmilch sind getrocknete oder von Wasser teilweise befreite und durch Zuckerzusatz eingedickte Voll- oder Magermilch bzw. fast vollständig entwässerte Dauerware von durchschnittlich 6,08% Wasser, 23,09% N-haltige Stoffe, 23,14% Fett, 42,39% Milchzucker, 5,30% Mineralstoffe.

Yoghurt, Kefir sind verbreitete Formen mehrerer aus abgekochter Milch durch besondere Fermente vergorener Sauermilcharten. [538 ff.]

In der Frauenmilch stellt sich das Verhältnis von Albumin zu Casein wie 1 : 1 (in der Kuhmilch wie 6 : 1), letzteres gerinnt in der Frauenmilch feinflockig, während das Kuhmilchcasein klumpig ausfällt, schließlich ist der Milchzuckergehalt der letzteren geringer als jener der ascheärmeren Frauenmilch. Ihre Zusammensetzung beträgt nach **König** (als Mittel aus 173 Analysen) 87,58% Wasser, 0,80% Casein, 1,21% Albumin, 2,01% Gesamtstickstoff, 3,74% Fett, 6,37% Milchzucker, 0,3% Asche.

Ziegen-, Schafs-, Kamel-, Eselsmilch sind örtlich von Bedeutung, teils für den direkten Konsum, teils weil sie Ausgangsstoffe für Käse, Milchpräparate und gegorene Getränke bilden. Sie sind im allgemeinen ähnlich zusammengesetzt wie die Kuhmilch, nur die Eselsmilch bildet eine Ausnahme, sie kann, da sie der Frauenmilch gleicht, direkt zur Säuglingsernährung dienen.

515. Milch gewinnen, homogenisieren, entrahmen. Kälte-, Schüttel-, Drucksterilisierung.

Nach **A. Zoffmann, Chem. Rev. 1911, 129** wird die Milch folgendermaßen auf rationellste Weise weiter verarbeitet: Die abgekühlte, an die Molkerei gelangende Vollmilch wird durch Zentrifugieren bei 35° in Rahm und Magermilch geschieden, worauf man beide für sich durch Erwärmen auf 85° pasteurisiert. Der Rahm wird sodann rasch auf 2–3° abgekühlt und dadurch von schädlichen Keimen befreit; um jedoch die nützlichen Milchsäurebakterien zur Wirksamkeit gelangen zu lassen, setzt man diesem Rahm bei 15° kräftige Kulturen von Milchsäurebakterien zu und buttert ihn nach ca. 20 Stunden. In der Rahmtonne verbleibt die als Nahrungsmittel hervorragend wichtige Buttermilch.

Die Beförderung von Milch vom Erzeugungsort durch enge Rohrleitungen nach der Verbrauchsstelle ist in **D. R. P. 315 189** beschrieben. Die Röhren dürfen jedoch ebensowenig wie Milchkanen aus bloßem Eisen sein, da Milch, besonders Rahm, in Berührung mit rostigen Gefäßwänden Eisenoxyd aufnehmen und mit ihm Eisenlactat bilden, das sehr bitter schmeckt und in alle Molkereierzeugnisse, also auch in die Butter, übergeht. (**Milchwirtsch. Zentralbl. 1905, 275.**)

Ein Verfahren zur möglichst vollkommenen Homogenisierung von Milch (aber auch von Eipräparaten, Öl, Fett- oder Tranemulsionen) ist durch das Zentrifugieren eines zunächst mit mäßigem Kraftaufwand erhaltenen unvollkommenen homogenisierten Produktes aus jenen Stoffen gekennzeichnet. Zweckmäßig wird die Milch zunächst in Magermilch und Rahm zerlegt, worauf man diesen homogenisiert, um ihn schließlich mit der Magermilch wieder zu vereinigen. (**D. R. P. 166 935.**)

Ein Verfahren, um Milch mit Fettstoffen anzureichern, ist in **D. R. P. 28 061** beschrieben.

Zur Entrahmung von Milch verwandelt man sie durch Einleiten von Gasen in Schaum, bringt die gebildeten Schaumblasen über einem Siebe zum Platzen und trennt so den Rahm mit niedriger Oberflächenspannung von der Magermilch hoher Oberflächenspannung. Aus der Magermilch können durch intensivere Behandlung mit Gasen in der Reihenfolge ihrer Oberflächenspannungen die Caseine und Albumine nacheinander infolge Schaumbildung und Platzen der gebildeten Schaumblasen ebenfalls über einem Siebe ausgeschieden und so getrennt werden. (**D. R. P. 314 090.**)

Eine Vorrichtung zum Entrahmen und Filtrieren der Milch ist z. B. in **D. R. P. 262 696** beschrieben.

Sich selbst überlassene Milch verfällt bald der sauren Gärung, und man muß sie daher, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen und um die evtl. in ihr vorhandenen oder später sich ansiedelnden Keime zu vernichten, entweder durch Erhitzen oder Abkühlung oder durch Zusatz chemischer Substanzen sterilisieren bzw. konservieren.

Über Wandanstriche in Molkereien berichtet **K. Micksch** in **Molkereiztg. 1921, 927**.

Über die Behandlung möglichst rein gemolkener Milch mittels Kälte siehe **W. Hempel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 1633**.

Zur Aufbewahrung von Milch bringt man sie zum Teil zum Gefrieren, setzt die gefrorenen Milchstücke der übrigen Milch zu, kühlt sie so und verhindert zugleich durch den Auftauprozess der gefrorenen Stücke die Ausscheidung des Rahmes. (**D. R. P. 77 258.**)

Ein Eindickungs- und Konservierungsverfahren von Milch durch Frierenlassen, Abtrennung der Milch von den Eisteilen durch Zentrifugieren und Trocknen der Milchteilchen im Kohlendioxidstrom ist in **D. R. P. 89 630** beschrieben.

Nach **D. R. P. 160 664** kann man Milch und andere Flüssigkeiten schon bei 60–70° und nicht erst, wie es bisher nötig war, bei 100° sterilisieren, wenn man die Flüssigkeiten während der Sterilisierung in flaschenartigen Schaukelgefäßen stark schüttelt. Wenn dieses Verfahren vielleicht auch für Milch nicht anwendbar ist, so dürften sich doch bei der Sterilisierung von Fruchtsäften gewisse Vorteile erzielen lassen. **Kullmann, Zentralbl. f. Bakt. 1902, 658** stellte auch für Milch fest, daß sie sich während 3 Tagen im Eisschrank unverändert hält, wenn man sie unter ständigem Schütteln 1 Stunde auf 65–70° erhitzt.

Die Reinigung und Desinfektion von Milchtransportgefäßen beschreibt **K. Micksch** in **Molkereiztg. 1921, 1349** u. **1366**.

Vorrichtungen zum Sterilisieren und Desinfizieren von Milchgefäßen sind ferner z. B. in **D. R. P. 264 302** und **266 954** beschrieben. Vgl. auch:

Vorrichtung zum Sterilisieren von Milch in besonderen Trommeln, die langsam gehoben werden und durch ihr folgendes plötzliches Herabfallen eine Art Schüttelprozeß bewirken, bei dem die Milch eine möglichst gleichmäßige Temperatur erhält, was für die Sterilisierung von Vorteil ist. Entrahmung tritt nicht ein. (**D. R. P. Anm. Sch. 35 854, Kl. 53 e.**)

Ferner: Sterilisiervorrichtung insbesondere für Milch mittels auf das Sterilisiergut ausgeübter Druckwirkungen und folgende plötzliche Druckaufhebung, wodurch die während des Drückens nicht getöteten Keime dann vernichtet werden. (**D. R. P. 286 539.**)

Man soll Milch auch dadurch 2–3 Tage konservieren können, daß man sie unter 2–4 Atm. Druck gepreßt zum Versand bringt. (**D. R. P. 2940.**)

516. Milchsterilisierung durch Erhitzen.

Beim Erhitzen der Milch auf 60° ist ein Teil des Albumins in 5 Stunden geronnen, größere Mengen gerinnen erst bei 70–75°. Um das Casein gerinnen zu lassen, muß man die Milch eine halbe Stunde auf 130° und 5 Minuten auf 140° erhitzen und erhält dann stets schon gebräunte Milch, da das Casein sich bei dieser Temperatur zu zersetzen beginnt. Erst solche gebräunte Milch ist aber völlig keim- und sporenfrei, bei niedrigerer Temperatur sterilisierte Milch enthält Keimsporen und zeigt überdies den sog. Kochgeschmack, der allerdings durch Behandlung des Kochproduktes in dünnen Schichten mit Luft verschwindet, da jedenfalls flüchtige, beim Erhitzen gebildete Körper diesen Geschmack bedingen.

Die beträchtliche Wertminderung, die Milch durch Erhitzen erfährt, geht aus Versuchen hervor, die **Y. Kida** durch Feststellung der Verwertbarkeit der Eiweißstoffe durch künstliche Verdauung mit Pepsinsalzsäure und andererseits durch Bestimmung des Lecithingehaltes ausführte. Setzt man nach diesen Resultaten die verdauten Eiweißstoffe der Rohmilch gleich 100, so ergeben sich nach halbständigem Erhitzen auf 80° nur noch 85,5, auf 85° noch 79,2 und auf 100° noch 71,2 und beim Erhitzen unter einem Druck von 3 Atm. nur noch 64,6. Zugleich mindert sich der Lecithingehalt um 6,33 bis zu 25,27%, letzteres bei der Druckerhitzung. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1910, 141.)

Wenn nun auch durch künstliche Verdauungsversuche der Wert der Milch nach **O. Jensen** nie festgestellt werden kann, ist es doch erwiesen, daß gekochte Milch stets schwerer verdaulich ist als frische, so daß es verwerflich erscheint, sterilisierte Milch zur Kinderernährung zu verwenden. (*Zentrabl. f. Agrik.-Chem.* 1907, 264.) Nach **W. Hesse** ist hingegen die saubere, frisch gemolkene Milch als Kindernährmittel während 1 $\frac{3}{4}$ Stunden nahe der Kochtemperatur zu halten, um sie vollständig zu sterilisieren. Sie muß dann in grünen oder braunen Glasflaschen aufbewahrt werden und hält sich so sehr lange Zeit unverändert. (*Zeitschr. f. Hyg.* 9, 360.)

Über die Wirkung des Erhitzens auf die Milch siehe ferner ein Referat in *Pharm. Zentrh.* 1911, 194.

O. Jensen unterscheidet die Hochpasteurisierung (einige Minuten auf 80–95°) von der Biorisierung (Erhitzen der verstäubten Milch auf 75°) und der Niederpasteurisierung (30 Minuten auf 60–70°). Alle 3 Verfahren vernichten 99% der Milchbakterien, doch empfiehlt sich wegen der schonenderen Einwirkung auf die Eiweißstoffe und Milchenzyme die Methode der Niederpasteurisation vor allem, da die Biorisation wegen der Unvollkommenheit der Apparate noch nicht genügend sicher zum Ziele führt und das Verfahren der Hochpasteurisation sehr schnelle Abkühlung der hochehitzten Milch erfordert, weil sie sonst nach wenigen Stunden in Zersetzung übergeht.

Die Schnelligkeit der Abkühlung ist ebenso wichtig wie die vorhergehende Erhitzung. In der Praxis begnügt man sich jedenfalls mit Sterilisationsverfahren, durch deren Anwendung die vegetativen und pathogenen Keime getötet, die Sporen aber in ihrer Entwicklungsfähigkeit gehemmt werden.

Rahm für Butterbereitung soll jedoch bei folgender schneller Abkühlung, bis auf 95° und die zur Züchtung der Rahmsäurebakterien bestimmte Säuremilch durch einstündiges Erhitzen auf 85° pasteurisiert werden. (*Milchwirtsch. Zentralbl.* 49, 45.)

Ungekochte Milch färbt sich, wenn man ihr 20% einer 4proz. alkoholischen Benzidinlösung, dieselbe Menge 3proz. Wasserstoffsuperoxyd und 2–3 Tropfen Essigsäure zufügt, sofort blau, während Milch, die bis 78° oder höher erhitzt worden war, unverändert bleibt. Mischungen mit 15% roher Milch lassen sich so noch deutlich erkennen. (**W. P. Wilkinson** und **C. Peters**, *Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1908, 172.)

Richtig sterilisierte Milch ist übrigens nach neueren Angaben in der milchtechnischen Literatur praktisch unbegrenzt haltbar. So war z. B. eine richtig sterilisierte Milch noch nach 12jährigem Lagern vollkommen genüßfähig und wohlgeschmeckend.

Unter den zahlreichen Einzelverfahren und -vorrichtungen zur Milchsterilisation durch Erhitzen seien nur erwähnt:

Verfahren und Vorrichtung zur Sterilisation von Milch, die ihre Verlabungsfähigkeit beibehalten soll. (**D. R. P.** 282 027.)

Verfahren zur Herstellung entkeimter Milch in einem besonders konstruierten, doppelwandigen Gefäß, in dessen Zwischenraum Dampf entwickelt wird, der die Milch auf höhere Temperatur erhitzt. (**D. R. P.** 286 931.)

Nach einem anderen Verfahren erhitzt man die Milch auf beheizten Rieselflächen annähernd auf die Sterilisierungstemperatur und erreicht die zur raschen Keimabtötung nötige höhere Temperatur durch Bestrahlung der Oberfläche der rieselnden Flüssigkeit. (**D. R. P.** 301 966.) Weitere Verfahren und Vorrichtungen zur Milchsterilisation finden sich in **D. R. P.** 266 374, 267 323, 237 042, 267 955, 260 034, 277 687, 270 597, 280 666, 254 010, 277 882, 278 167.

517. Biorisier-, Pasteurisier-, Sterilisier-einzelverfahren.

Unter Biorisierung der Milch versteht man im Gegensatz zur Pasteurisierung die kurze Behandlung der Milch bei 70–80° unter 2–3 Atm. Druck. Bei diesem von **Lobeck** erfundenen Verfahren wird eine genügende Verminderung der Bakterien erzielt, ohne daß die Haupteigenschaften der rohen Milch erheblich leiden. Vor allem haben die in biorisierter Milch erhalten ge-

bliebenen Milchsäurebildner ihre Fähigkeit, sich bei gewöhnlicher Temperatur zu entwickeln, zum größten Teil eingebüßt, so daß diese Milch auch bei längerer Aufbewahrung nicht säuert. (W. Wedemann, Gesundheitsamt 1919, 397.)

Unter dem Druck von 5–20 t kann man 60–77° warme Milch haltbar machen, wobei die Milch jedoch zuweilen wie beim normalen Sterilisieren Kochgeruch annimmt. (H. B. Hite, Milchztg. 1900, 39.) Zur Beseitigung des Kochgeschmackes von Milch wird in D. R. P. 123 585 empfohlen, die Milch während oder nach dem Erhitzen mit feingekörnter, staubfreier Kohle zu verrühren, die man sodann mechanisch wieder entfernt.

Nach Norw. P. 34 413 erhält man völlig sterile, im Geschmack und Geruch nicht veränderte Milch, deren aktive Vitamine ungestört bleiben, durch Einleiten von Dampf in die Milch, der unter einem Druck einwirken soll, entsprechend einer Temperatur von mindestens 116°.

Nach R. Borri und A. C. Thaysen kann man allerdings die Vorteile der Biorisierung auch durch rationelle mäßige Pasteurisierung der Milch erzielen. (Schweiz. Milchztg. 1915, Nr. 55–59.)

Zur wirksamen Pasteurisierung von Milch rührt man sie in einem geeigneten mit Rührer versehenen kupfernen verzinnnten Thermostaten $\frac{1}{2}$ Stunde bei genau 60–63° und erhält nach der sofortigen Abkühlung ein Produkt, das natürlichen Geschmack und Rahmbildungsvermögen besitzt, dessen günstig wirkenden Stoffe nicht beeinträchtigt erscheinen, während Typhus-, Dysenterie-, Diphtherie-, Cholera bacillen sowie die Erreger der Maul- und Klauenseuche schon nach 10–20 Minuten abgetötet werden. (L. Wolff, Schweiz. Apoth.-Ztg. 1917, 21.)

Dieses Verfahren erscheint vorgebildet in jenem des D. R. P. 11 634 nach dem man die frische Milch zur Abtötung der Keime 2–2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 55–65° erhitzt, dann auf 15° abkühlt und das Produkt zur völligen Aufrahmung 24–36 Stunden im geschlossenen Gefäß stehen läßt.

Um frische Milch während des Transportes vor dem Gerinnen zu schützen, erhält man sie während der ganzen Transportzeit in verschlossenen Behältern bei der die Bildung von Milchsäure verhindernden Temperatur von etwa 65°. (D. R. P. 68 458 und 72 596.)

Nach einem anderen älteren Verfahren wird die Milch zuerst teilweise sterilisiert, worauf man gereinigte und sterilisierte Luft einpreßt, die gelüftete Milch auf Flaschen abzieht und in ihnen völlig sterilisiert. (D. R. P. 105 022.)

Nach D. R. P. 244 666 ist es vorteilhaft, beim Sterilisieren von Milch nicht auf 100, sondern entsprechend längere Zeit auf 60–85° zu erwärmen und dann langsam abkühlen zu lassen. Im Patent ist die Einrichtung des Apparates beschrieben, mittels dessen die Einhaltung der Temperatur selbständig reguliert wird, die heiße Milch eine bestimmte Zeit in einem besonderen Behälter heiß stehen bleibt und dann zu einem besonderen Kühlapparat fließt.

Zum Pasteurisieren feinerstäubter Milch setzt man einen Teil der Milch unter Druck und benützt sie dann zur Zerstäubung des anderen Teiles, worauf die Milch im zerstäubten Zustande indirekt auf die zur Sterilisierung nötige Temperatur erwärmt wird. (D. R. P. 237 042.) Nach dem Zusatzpatent bewirkt man das Pasteurisieren der fein zerstäubten Milch mittels eines gas- oder dampfförmigen Heizmediums in besonderer Apparatur, in der die Zerstörung der biologischen Eigenschaften der Rohmilch vermieden wird. (D. R. P. 280 666.) Dieses Verfahren der Versprühung der Milch in einen sterilen, dauernd auf etwa 75° erwärmten Raum ermöglicht die Milchentkeimung ohne schädigende Zersetzung, da die Milch in einem einzigen Moment um etwa 50–60° erwärmt, dann aber sofort in einem sterilen Kühler wieder abgekühlt wird. (F. Hering, Pharm. Ztg. 58, 317.)

Ein Sterilisierverfahren für Milch, bei dem diese allmählich fortschreitend auf die Sterilisationstemperatur erhitzt wird, ist im D. R. P. 323 239 beschrieben.

Ein Verfahren zur Ausnutzung der Wärme von pasteurisierter Milch ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wärme der pasteurisierten Milch zuerst zum Pasteurisieren des Rahms, der etwa den 8. bis 10. Tl. der Milch ausmacht, und dann erst zum Vorwärmen von Milch benutzt wird. (D. R. P. 273 388.)

Ein Milch-Pasteurisierapparat ist z. B. in D. R. P. 323 625 beschrieben.

Milch und andere durch Wärme leicht zersetzbare Flüssigkeiten sterilisiert man nach D. R. P. 294 081 wie folgt: Die zu sterilisierende Flüssigkeit wird zunächst unter starken Druck gesetzt und dann unter plötzlicher Druckentlastung ebenso schnell auf die Sterilisationstemperatur erhitzt, worauf nach sehr kurzer Zeit wiederum plötzlich abgekühlt wird. Der plötzliche Druckwechsel soll auf die in den Flüssigkeiten enthaltenen Mikroorganismen stark schwächend einwirken, so daß die nur kurze Dauer der Erhitzung zur Abtötung genügt. Bei Milch sollen die biologischen Eigenschaften erhalten bleiben, bei anderen Flüssigkeiten der Zersetzung des Eiweißes vorgebeugt werden. Man setzt die Flüssigkeit zweckmäßig in einem Gefäß einem Drucke von 2–5 Atm. aus und bringt sie darauf in einen evakuierten Raum, in dem sie in dünner Schicht auf hoch erhitzte Rieselflächen geleitet wird. Die Einwirkung der heißen Flächen soll nicht mehr als 30 Sekunden betragen. Die Abkühlung kann stufenweise, z. B. zunächst auf 50°, bewirkt werden, worauf die tiefere Abkühlung erfolgt. Vgl. D. R. P. 286 539. [515.]

Um in pasteurisierter oder sterilisierter Milch Geschmack, Farbe und Geruch der Rohmilch wieder hervorzurufen bzw. zu erhalten, behandelt man die Milch mit sehr heißen oder, wenn die Milch erhitzt ist, sehr kalten indifferenten Gasen und ruft so plötzliche innere Erhitzung bzw. Abkühlung und damit Temperaturschwankungen hervor, die zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes dienen. So leitet man z. B. nach D. R. P. 329 214 in 40–60° warme Milch 250–350° heiße Luft ein.

Zur Herstellung einer längere Zeit haltbaren Buttermilch erhitzt man sie in frisch gewonnenem Zustande unter starkem Rühren einige Zeit auf mindestens 85°, homogenisiert sie in diesem Zustande dadurch, daß man sie unter einem Druck von 250 Atm. durch sehr enge Röhren gegen eine harte Fläche schleudert, kühlt dann stark ab und verschließt sie in luftfreien Gefäßen luftdicht. (D. R. P. 273 628.)

518. Kondensmilch; Rahmkonzentrierung. Allgemeines über Trockenmilch.

Deutshl. Kondensmilch $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 95; A.: 41 894 dz.

Die Herstellung der Milchkonserven nach dem Verfahren von **Delignac** beschreibt schon **Payen** in **Dingl. Journ.** 1850, I, 71. Das Produkt wurde in der Weise gewonnen, daß man die Milch in dünner Schicht bei einer 80° R nie übersteigenden Temperatur nach Zusatz von 7—8% Zucker mittels Dampfes zu teigartiger Konsistenz eindickte. Man kann übrigens auch im Haushalt oder in kleinen Betrieben Milch unter Zusatz von Rohrzucker in offenen Schalen auf direktem Feuer auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ des Volums eindampfen und das Produkt wie üblich in Flaschen sterilisieren. Der Zucker sollte nach E. P. 1315/1882 durch einen Flechtensauszug ersetzt werden.

Nach **L. v. Lesser**, **Milchztg.** 1892, 495 wärmt man zur Herstellung kondensierter Milch das frische Rohprodukt auf etwa 80° an und versprüht es in große Vakuumapparate, in der die Milch sich infolge der schnellen Wasserverdunstung auf etwa 50° abkühlt und nach Eindickung auf die Hälfte bis auf $\frac{1}{5}$ ihres ursprünglichen Volumens entweder direkt oder nach Zusatz von 10proz. Milch-Rohrzuckerlösung in Blechbüchsen eingelötet wird. Die Zuckerlösung läßt man zweckmäßig zugleich mit der zu kondensierenden Milch in den Vakuumapparat eintreten. Vgl. **Hitteher**, **Milchztg.** 1900, 131.

Siehe auch das Verfahren zum Abkühlen von kondensierter Milch nach **D. R. P.** 322 666.

Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung kondensierter Milch, wie sie besonders für die Armee im deutsch-französischen Kriege verwendet wurde, bringt **G. Trommer** in **Dingl. Journ.** 196, 168.

Nach **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl.** 1912, 408 läßt sich kondensierte Milch sehr einfach herstellen, wenn man sie in Gefrierzellen auf genau 2° unter 0 abkühlt (bei tieferer Temperatur entsteht Eis, das von der Milchmasse nicht zu trennen ist). Das Wasser scheidet sich bei dieser Art des Abkühlens in schneeeartigen Flocken aus, die auf der Schleudermaschine von der Milchmasse getrennt werden. Letztere bildet dann einen weichen Teig, der durch geringe Wärme völlig eingetrocknet werden kann.

Um Milch zu kondensieren, vermischt man frische Vollmilch mit 0,17% ihres Volumens Gelatineperlen von Graupengröße und läßt diese unter Umrühren 6 Stunden quellen, so daß sie, zum ersten Mal verwendet, zugleich mit dem Wasser auch Milchzucker und Milchsäure aufnehmen, worauf man die auf diese Weise eingedickte Milch durch einfaches Abgießen oder durch Zentrifugieren abscheidet. Das Gelatinematerial wird dann mit Wasser, evtl. auch mit organischen Lösungsmitteln nachgewaschen und läßt sich nach dem Eintrocknen praktisch beliebig oft wieder verwenden, ohne daß die einzelnen Leimperlen sich in ihrer Masse merklich verändern oder zum Zusammenkleben neigen würden. (D. R. P. 303 671.)

Um Rahm lange Zeit frisch und unverändert zu erhalten, vermischt man ihn in sterilisiertem Zustande mit reinem Milchzucker, spritzt aus der Masse mittels einer Teigspritze Gebilde von großer Oberfläche, trocknet diese äußerlich im Luftstrom und umgibt sie mit einem harten krustenartigen Mantel. (D. R. P. 102 967.)

Das unter dem Namen **Grossin** vertriebene Mittel zur Verdickung des Rahmes, Verhinderung des Absetzens und Erhöhung seiner Schlagfähigkeit besteht aus einer wässrigen Lösung bzw. Suspension von 10,5% Rohrzucker und 5,6% Kalk. (F. Reiß, **Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.** 1904, 605.)

Zur Herstellung von kolloidalem Rahm setzt man ihm 25% reines, unverändertes kolloidales Casein zu, das man durch Zentrifugieren oder Filtration an der Luft oder im luftleeren Raum durch poröse Wände gewinnt. Man vermeidet so die Einführung fremder Bestandteile, wie Lactose und Salze, und erhält nach Homogenisierung des Gemisches bei 60—70° unter Druck ein stabiles und gut emulsionierbares Rahmpräparat. (D. R. P. 225 080.)

Nach **A. W. Stewart**, **Chem.-Ztg.** 1912, 1311 teilt man die Trockenmilchpräparate ein in solche, die stärkefrei sind und aus eingedampfter und getrockneter Milch mit oder ohne Zusatz von Lactose und Fett bestehen, ferner in Mehl und Malzpräparate, die Malz oder Stärke oder beide Stoffe enthalten, und schließlich in verschiedene Kindernährpräparate. Verfasser findet, daß allen diesen Produkten der Mangel an Fett und an günstig wirkenden Enzymen eigen ist, da diese durch den Trockenprozeß zerstört werden, er kommt zu dem Resultat, daß frische und kondensierte Milch das beste Kindernährmittel ist.

Die verschiedenen Milchpulver und Milchpräparate, die zum Teil tatsächlich reine Vollmilch mit hohem Rahmgehalt ersetzen können, kommen unter den verschiedensten Namen, als Alpenvollmilchpulver, „Kuh in der Tüte“, Gallak usw. in den Handel. Die Produkte sind sehr verschieden zu bewerten, je nachdem, ob reine Vollmilch oder Magermilch ohne oder mit Zusatz von anderen Stoffen — Milfix enthält z. B. 60% Milchzucker — eingedampft werden.

Auch bei völlig sachgemäßer Aufbewahrung wird die aus Vollmilch oder teilweise entrahmter Milch hergestellte Trockenmilch bald ranzig und verliert ihren angenehmen Geschmack, während trockene Magermilchpräparate sich in luftdicht schließenden Gläsern ein Jahr lang aufbewahren lassen, ohne sich im Geschmack zu verändern. Allerdings wurde das Casein dabei völlig unlöslich. Zur Erhöhung der Haltbarkeit der fetthaltigen Präparate empfiehlt es sich, die vorhandenen oder entstehenden Säuren durch Sodazusatz abzustumpfen. (H. Strunk, *Militärsanitätswes.* 1909, 13.)

Zur Beseitigung fremder Gerüche aus zu trocknender Milch wurde ihre Zerstäubung in einem Raum empfohlen, in dem sich Moostorf befindet, der den fremden Geruch aufnimmt. (D. R. P. 290 616.)

Zur Trocknung flüssiger Nahrungsmittel (Milch, Eier, Blut, Fruchtsäfte) ohne Zusatz von Chemikalien nach dem sog. Truefoodverfahren konzentriert man die Flüssigkeiten im Vakuum bei 80° und bläst sie dann mittels komprimierter Luft als Nebel einem Strom 75–80° heißer Luft entgegen, die das augenblicklich getrocknete Produkt in Sammelkammern führt, wo es gepackt wird. Man erhält so z. B. Milchpulver, das vollkommen löslich ist; das Verfahren arbeitet so billig, daß man es benützen könnte, um aus Magermilch Kraftfuttermittel herzustellen. (M. Popp, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1979.)

519. Trockenmilchverfahren.

Über Gewinnung der Trockenmilch (Milchpulver, Milchtabletten) siehe C. Knoch, *Milchztg.* 1904, 694, 707, 721, ferner O. Jensen, *Milchztg.* 1903, 97. Vgl. *Chem.-Ztg. Rep.* 1909, 641, das Verfahren von Hatmaker in F. P. 366 751, A. P. 939 139, 939 495 u. a.

Über das nach dem Verfahren von Hatmaker hergestellte Milchpulver durch Trocknung der Milch in möglichst kurzer Zeit bei etwa 110°, den dazu nötigen Apparat, die Eigenschaften und die Verwendbarkeit des Produktes siehe die Angaben von F. Krüll in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1906, 467. Vgl. *Stutzer*, ebd. 26, III, 244. Dieses Hatmakersche Milchtrocknungsverfahren war in Deutschland unter D. R. P. 150 473 geschützt.

Zur Herstellung von Milchtafeln dampft man ein Gemisch von 112 Tl. Milch, 28 Tl. weißem Zucker und 1 Teelöffel voll doppeltkohlensaurem Natron in emaillierten Pfannen im Wasserbade zum Pulver ein, das man, abgekühlt, tablettiert. (*Pharm. Zentrh.* 1873, Nr. 19.)

Zur Herstellung eines wasserlöslichen Milchpulvers wird Magermilch nach D. R. P. 123 622 unter Zusatz von Trinatriumcitrat im Vakuum zur Trockene gedampft.

Zur Herstellung von Trockenmilch setzt man ihr vor oder während des Eindampfens Calciumsaccharat zu, das ebenso wie freier Kalk die Milch neutralisiert, wodurch eine Ausscheidung des Caseins durch Milchsäure verhindert wird und doch nicht, wie bei freiem Kalk, geschmackliche Veränderungen der Milch hervorgerufen werden. (D. R. P. 193 264.)

Nach D. R. P. 132 434 wird die Milch zur Herstellung von Trockenmilch, um den Austritt des Fettes zu verhindern, im Vakuum bei einer 38° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft.

Zur Herstellung eines Milchpräparates dampft man kurze Zeit auf 90° erhitzte Milch und ebenso frische süße Molke nach dem Kochen im Vakuum bei etwa 70° ein, vermischt die beiden dickflüssigen Massen und trocknet auf Platten im luftverdünnten Raum bei etwa 50°, bis ein mahlbares Produkt entsteht. (D. R. P. 179 657.) Vgl. E. P. 21 617/1902.

Ein Verfahren zur Herstellung von Trockenmilchpräparaten ist dadurch gekennzeichnet, daß Rahm, Milch oder Magermilch, jedes in homogenisierter Form, also in einem Zustande feinsten Verteilung der Fettkügelchen, gesondert eingedampft werden, so daß sich beim Wiederauflösen der gesonderten oder gemischten Produkte das Fett nicht auszuschcheiden vermag und man überfettete Milchpräparate gewinnt. (D. R. P. 183 319.)

Oder: Die geschleuderte oder entrahmte Milch wird in einer Vakuumpfanne auf 16° Bé kondensiert, mit einem Öl (Baumwollsaamenöl, Maisöl, Cocosöl u. dgl.) versetzt und mit diesem 15 bis 20 Minuten im Vakuum erhitzt, schließlich darin getrocknet. (E. P. 1409/1914.)

Eine haltbare fetthaltige Trockenmilch erhält man durch warmes Mischen und Formen von fettarmem, weitgehend entwässertem Magermilchpulver mit wasserfreiem Butterfett. (D. R. P. 304 445.)

Nach E. P. 172 522 setzt man der auf Milchpulver zu verarbeitenden Milch vor dem Trockenprozeß zur Herabsetzung der Milchacidität die titrimetrisch mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator bestimmt wird, die entsprechende Menge Natriumbicarbonat zu.

Zur Herstellung emulgierbarer Trockenmilch, die auf Zusatz von Wasser eine milchartige Flüssigkeit gibt, setzt man die Acidität der flüssigen Milch auf einen bestimmten Grad herab, so daß sich bei Zusatz von Wasser zu den Milchpulvern nicht wie sonst ein Bodensatz von Milchbestandteilen bildet. Die Bestimmung des Aciditätsgrades ist in der Schrift beschrieben. (D. R. P. 183 974.)

Zum Konzentrieren und Trocknen von Milch, Blut, Serum oder anderen Eiweißlösungen sättigt man die zu konzentrierende Flüssigkeit mit Preßluft und spritzt sie in eine heizbare Vakuumkammer, so daß die die Zersetzung begünstigende Berührung mit Heizkörpern vermieden wird. (D. R. 199 993.)

Nach D. R. P. 236 378 stellt man Milchpulver folgendermaßen her: Man verdampft Milch bei Temperaturen unter 60° im Vakuum und entfernt so den größten Teil des Wassers. Die erhaltene Masse zerstäubt man in einer Trockenkammer unter gleichzeitiger Einwirkung eines

130° heißen, trockenen Luftstromes. Da die Verdampfung so schnell erfolgt, daß weder ein Gerinnen des Eiweißes noch eine Karamelisierung des Milchzuckers eintreten kann, läßt sich aus dem Pulver durch Auflösen in Wasser eine, der natürlichen Milch sehr ähnliche Flüssigkeit erhalten.

Nach **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 285** erhält man nach einem Verfahren von **Andrews** ein haltbares, mit Wasser eine normale Vollmilch gebendes Milchpulver in der Weise, daß man die Milch zuerst entrahmt, dann mit Ozon behandelt, Rahm und Milch auf heißen Walzen trocknet und die Pulver vereinigt mahlt.

Zur Gewinnung eines lufthaltigen trockenen Milchproduktes dickt man die Milch auf 25% ihres ursprünglichen Volumens ein, bläst die Masse durch Einleiten von Luft schaumig auf und trocknet die streifenförmig zerschnittene Masse unter Erhaltung der Form auf einem luftdurchlässigen Metallnetzband. (**D. R. P. 327 438.**)

Rasche und vollkommene Eintrocknung von Milch wird ferner durch ihr Einstäuben in einen luftdurchströmten geschlossenen Raum besonderer, in der Schrift beschriebener Konstruktion erhalten. (**D. R. P. 302 731.**)

Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Milch und anderen Flüssigkeiten in poröser Form sind in **D. R. P. 329 215** beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Milch bei getrennter Verarbeitung des Rahms und der Magermilch auf heißen Walzen im sauerstofffreien Luftstrom sind in **D. R. P. 223 427** und **223 428** beschrieben. Vgl. auch:

Verdampfer für Milch und andere Flüssigkeiten und teigige Stoffe. (**D. R. P. 277 883.**)

Verfahren zur Herstellung von Trockenmilch in in freier Luft laufenden Trockentrommeln. (**D. R. P. 295 801.**)

Vorrichtung zum Trocknen von Milch und anderen flüssigen Stoffen durch Verstäuben mittels Rieselflächenzerstäubers unter gleichzeitiger Zuführung des Trockenmittels. (**D. R. P. 295 499** und **295 303**); ferner die Milchtrockenapparate der **D. R. P. 255 756, 248 412, 264 993, 260 603, 260 034, 264 992, 266 000, 267 860, 268 321.**

Ein Verfahren zum Trocknen von Buttermilch ist in **A. P. 1 356 340** beschrieben.

Eine Anlage zur Trocknung von Buttermilch beschreibt das Verfahren des **A. P. 1 430 312.**

520. Milchsterilisierung mit chemischen Mitteln: Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd, Säuren.

Kein Geringerer als **Behring** befürwortete die Sterilisierung der Milch mit Formaldehyd und verlangte den obligatorischen Formalinzusatz zur Säuglingsmilch, da die Verdünnungen, in denen der Aldehyd zur Anwendung gelangt, dem Organismus keinesfalls schaden kann. (**G. Wendt, Apoth.-Ztg. 1904, 86.**)

Zur Sterilisierung und Konservierung leicht zersetzlicher Flüssigkeiten, wie Milch schüttelt man sie bei 35–38° 15 Stunden bei Gegenwart von wenig Formaldehyd, mit dem man einen Wattebausch tränkt, der in den Hals des Schüttelgefäßes eingeschoben wird. Man soll so Milch erhalten, die sich in keiner Hinsicht von frischer Milch unterscheidet und doch steril und haltbar ist. (**D. R. P. 161 184.**)

Die konserierende Wirkung des Formaldehyds auf Milch ist etwa viermal so groß als jene von Borax, Borsäure und Salicylsäure. Allerdings verändern auch sehr geringe Mengen Formaldehyd die Milch durchgreifend, so daß sie mit Lab nicht mehr gerinnt. (**E. Löwenstein, Zeitschr. f. Hyg. 48, 239.**)

Ein derartiges Konservierungspräparat, **N. P. Gotthards Milcherfrischer**, der im wesentlichen aus einer 3proz. Formaldehydlösung besteht, beschreibt **H. Heiduschka** in **Apoth.-Ztg. 27, 418.**

Zur Konservierung von Milch und Sahne kocht man nach **D. R. P. 198 849** 75 Tl. Formaldehyd, 10 Tl. einer 2proz. Lösung von salicylsaurem Natron und 1 Tl. Theobromin etwa 8 Minuten in 100 Tl. destilliertem Wasser, verdünnt die abgekühlte Lösung nach Verflüchtigung eines großen Teiles des Formaldehyds noch mit 30 Tl. Wasser und setzt von dieser Lösung ungefähr 4 g (ein Teelöffel voll) 20 l der zu konservierenden Milch zu. Das Theobromin soll die ungünstige Wirkung des Formaldehyds, was den Geschmack und die Verdaulichkeit anbetrifft, aufheben.

O. v. Sobbe warnt in **Chem.-Ztg. 35, 1344** vor der Anwendung des Milchkonservierungsmittels **Soldona**, das aus einem wässrigen Gemisch von Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd besteht.

Von **Busse** wurde schon in **Biedermanns Zentr.-Bl. 1882, 789** empfohlen, die Milch, um sie zu konservieren, mit Wasserstoffsuperoxyd zu versetzen. Die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Milchsterilisierung hat den Vorteil, daß es die Milchenzyme nicht angreift, wenn auch seine eiweißlösende Wirkung es vermuten ließe.

Nach **H. Chick, Zentralbl. f. Bakt. 1901, 705** wird Milch durch Zusatz von 0,2% Wasserstoffsuperoxyd völlig sterilisiert. 0,1% genügen, um sie eine Woche süß zu erhalten und ihr

Gerinnen zu verhindern, doch kann diese Art der Sterilisierung für Milch nicht empfohlen werden, da nach der Behandlung ein unentfernbarer, eigentümlicher Beigeschmack auftritt.

Dagegen soll man nach **D. R. P. 170 164** das Wasserstoffsperoxyd nach beendeter Sterilisierung mittels eines in der Flüssigkeit unlöslichen, katalysierend wirkenden Stoffes (Kohlenpulver, feinverteiltes Edelmetall), der alsdann wieder zersetzt wird, unschädlich machen können. Das Verfahren ist auch auf Bier anwendbar.

Nach **E. Bonjean**, Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1909, 582** kann man das Sauerwerden der Milch durch Zusatz von 0,05 g Wasserstoffsperoxyd pro Liter um mehrere Stunden verzögern. Der Zusatz ist gesundheitsunschädlich, doch macht er die Pasteurisation der Milch nicht entbehrlich, da das Wasserstoffsperoxyd in kurzer Zeit zersetzt ist und dann wirkungslos wird.

Um Magermilch für 24 Stunden haltbar zu machen, werden ihr unmittelbar nach ihrer Gewinnung auf je 10 l 333 ccm (= $\frac{1}{3}$ l) einer 3proz. Wasserstoffsperoxydlösung unter sorgfältigem Rühren zugesetzt. Vor dem Gebrauch wird die Milch abgekocht. (**Apoth.-Ztg. 32, 39**).

Das zur Konservierung von Milch, Butter und Rahm angepriesene Lacto-Cordin ist eine 10,78proz. wässrige Lösung von Wasserstoffsperoxyd.

Eine Vorrichtung zur Sterilisierung von Milch und Rahm, z. B. mit Wasserstoffsperoxyd durch Mischen der Flüssigkeit mit dem Keimgift in einer Zentrifuge, ist in **D. R. P. 178 951** beschrieben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich Wasserstoffsperoxyd zur Milchkonservierung nicht bewährt hat, da es in geringen Mengen unwirksam ist und in wirksamen Mengen den Geschmack stark verändert.

Nach einem Referat in **Chem.-Ztg. Rep. 1908, 319** besteht ein Milchkonservierungsmittel aus einem Gemisch von Ameisensäure und Traubenzucker, mit einem geringen Zusatz eines Esters, um den Säuregeruch zu verdecken.

Zur Entkeimung von Milch ohne Geschmacksveränderung behandelt man sie nach der Methode von **de Lavallée** während 4—5 Stunden in einem abgekühlten, vernickelten oder verzinnnten Behälter unter dem Druck von 5—6 Atm. mit Kohlensäure, dann nach Ablassen des Gases ebensolang mit Sauerstoff vom demselben Druck, bläst diesen bis auf 2 Atm. ab, verschließt die Gefäße und bringt sie zum Transport. So behandelte Milch erträgt Temperaturen von 80—100°, ohne zu koagulieren und hält sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne zu gerinnen, 14 Tage. (Referat in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 978**.)

Zur Verhütung des Sauerwerdens setzt man der Milch 5—10% Kieselsäure, Ton oder Tonerdehydrat als Pulver oder andere indifferente, sterilisierte, pulverförmige Stoffe zu. (**D. R. P. 317 874**.)

521. Andere chemische Mittel. — Elektrizität, Ozon, Ultralicht.

Über die antiseptischen Eigenschaften des Kupfers, besonders über die Sterilisation der Milch mit Hilfe von Kupfersalzen, siehe **A. Springer, Chem.-Ztg. 1910, 585 u. 595**.

Zur Konservierung der Milch und um ihr Umschlagen zu verhüten, setzt man ihr nach **D. R. P. 201 225** pro Liter 0,02 g, nach **D. R. P. 178 878** bereitetes frisch gefälltes kohlen-saures Eisenoxydul zu, wodurch der Milch sämtlicher Sauerstoff und dadurch die Hauptursache ihrer Zersetzung genommen wird; außerdem werden ihr mittels dieser Eisenverbindung auch Schwefelverbindungen entzogen, ohne daß die Verwendbarkeit der Milch durch den Zusatz irgend eine Einbuße erleiden würde.

Die sonst gebräuchlichen konservierenden Mittel, wie Borpräparate, Bicarbonat oder Salicylsäure, sind in zulässigen Mengen zur Milchkonservierung völlig ungeeignet, besonders die sonst wirksame Borsäure läßt die Bakterien fast völlig ungestört. Das sog. **Oppermannsche** Milcherhaltungspulver ist ein Gemisch von 61% Borsäure, 6% Borax und 33% Kochsalz.

In **A. P. 327 023** wird zur Milchkonservierung ein Gemenge von Kaliumnitrat, Natriumcarbonat, Natriumhyposulfit, Calciumsulfit, Kochsalz und Zucker empfohlen.

Nach **D. R. P. 336 749** wird die frische, durch kurzes Erhitzen auf 75° bionisierte Milch sehr kurze Zeit bei 100° oder längere Zeit bei 56—85° pasteurisiert, worauf man sie rasch abkühlt, die Milch steril in einem Druckgefäß mit Stickoxydulgas unter 15 Atm. sättigt und sie unter diesem Druck bei 10—12°, z. B. im Keller, aufbewahrt. Auch nach Monaten kann man die so frisch erhaltene Milch unter dem eigenen Gasdruck ausfließen lassen, wobei das Stickoxydul entweicht. Seine letzten Reste werden durch schwaches Erwärmen und Schütteln der Milch beseitigt.

Nach **D. R. P. 285 726** soll sich auch Furfuracrylsäure in gelöstem oder ungelöstem Zustande als besonders gutes Konservierungsmittel bewähren und, z. B. in einer Menge von 1% feuchtem Quark zugesetzt, sein Verderben während einiger Tage verhindern.

Zum Konservieren von Magermilch kocht man 100 l der Flüssigkeit im Sommer mit 4—5, im Winter mit $2\frac{1}{2}$ —3 g Vanillin oder Vanille und kühlt möglichst schnell auf Lufttemperatur ab. Die Milch kann, ohne zu verderben, eine Woche aufbewahrt werden und verliert den Vanillegeschmack nach längerem Kochen. (**D. R. P. 309 012**.)

Hervorhebenswert ist, daß sich zu Untersuchungszwecken bestimmte Milch, die 1% einer Lösung von 50 g Phenol in 10 ccm Alkohol enthält, jahrelang aufbewahren läßt. Vor

der Untersuchung wird die Milch im Wasserbade auf etwa 40° erwärmt und kräftig durchgeschüttelt. (G. Denigès, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 106.)

Nach einer Notiz im *Polyt. Zentr.-Bl.* 1872, 1234 soll Kuhmilch bei Zusatz von 5 Tropfen Senföl pro 100 g Milch nicht gerinnen, und das Casein soll eigentümliche eiereiweißähnliche Eigenschaften erlangen.

Im südlichen Rußland verhindern die Landleute das Gerinnen und Sauerwerden der Milch dadurch, daß sie einige Tropfen frisch gepreßten Meerrettichsaft einrühren. (*Polyt. Notizbl.* 1871, Nr. 16.)

Über die Entkeimung der Kuhmilch durch elektrische Ströme, bei der Coli- und Tuberkelbakterien völlig abgetötet werden, ohne daß der Geschmack und die chemische Zusammensetzung der Milch leiden, siehe F. C. Lewis in *J. Soc. Chem. Ind.* 35, 484.

Nach *Norw. P.* 19 493/08 werden Milch, Rahm, Wein, Bier u. dgl., bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd chemisch wirksamen Strahlen ausgesetzt. Das Wasserstoffsperoxyd wird in Wasser und Sauerstoff zerlegt; aus letzterem bildet sich durch die fortgesetzte Behandlung mit Licht Ozon, das alle vorhandenen Mikroorganismen tötet.

Eine Vorrichtung zum Sterilisieren von Milch mit reinem Ozon ist in *D. R. P.* 269 225, ein Verfahren in *D. R. P.* 104 186 beschrieben. Vgl. *D. R. P.* 105 022: Milchsterilisierung mit gereinigter Luft.

Sämtliche Versuche, die Milch mit Ozon zu sterilisieren, schlugen fehl, da die Milch eine Geschmacksveränderung erleidet und unverkäuflich wird. Andererseits scheint die Ozonbehandlung des Rahmes eine Beschleunigung des Butterungsvorganges herbeizuführen, doch waren in dieser Hinsicht die Versuche noch nicht abgeschlossen. (W. Freund, *Chem.-Ztg.* 1911, 905.)

Bei der Sterilisation mittels ultravioletter Strahlen bedient man sich undurchsichtiger Quarzrohre, um die schädlich wirkenden, sichtbaren Lichtstrahlen zurückzuhalten und nur die bakterientötenden unsichtbaren, kalten Strahlen durchzulassen. (*D. R. P.* 272 772.)

Nach *D. R. P.* 284 091 und 299 496 erzeugt man die ultravioletten Strahlen zwischen Nickel-, Wolfram-, Seltenerd(legierungs)elektroden unter besonderen, in der Schrift beschriebenen Bedingungen und läßt die Elektroden zur vollen Ausnützung der erzeugten Strahlen in die zu sterilisierende Flüssigkeit eintauchen.

Nach einem eigenartigen Verfahren zum Sterilisieren läßt man die Milch in Form von Platten gefrieren und setzt sie während des Abschmelzens der Einwirkung ultravioletter Strahlen aus, so daß die fixierten Keime sich der Bestrahlungswirkung nicht entziehen können. Überdies kann man die nach dem Gefrieren abgesetzten verschiedenen Milchsichten, wenn man sie nicht durch Rühren homogenisiert, getrennt gewinnen. (*D. R. P.* 241 605.)

Bei der Sterilisierung von Milch u. dgl. durch ultraviolette Strahlen empfiehlt es sich, zugleich auf ca. 4° abzukühlen. (*D. R. P.* 195 012.)

Verfahren zur Sterilisation von Milch mittels ultravioletter Strahlen sind z. B. in *D. R. P.* 241 605, 254 010, 254 731, 267 287, 268 085 u. a. beschrieben. — Vgl. ferner den Abschnitt „Wassersterilisation“ in Bd. III [621], [622].

Milchpräparate.

522. Säuglingsnahrung. Frauenmilch, -konservierung, -vermehrung.

Soxhlet, F., Die chemischen Unterschiede zwischen Kuh- und Frauenmilch und die Mittel ihrer Ausgleichung. München 1893.

Die natürliche Säuglingsnahrung ist die Muttermilch, und erst wenn diese nicht gereicht werden kann soll Säugetiermilch an ihre Stelle treten.

Zur Herstellung eines die Milchabsonderung auslösenden oder vermehrenden Mittels digeriert man zerkleinerte evtl. mit Äther, Aceton oder Toluol vorbehandelte tierische oder menschliche Placenta nach evtl. vorheriger Trocknung mit Kochsalzlösung oder einer schwachen Alkalilösung, filtriert, dampft die Flüssigkeit im Vakuum ein oder fällt sie mit Alkohol oder mit Gerbstoff und trocknet bzw. tablettiert das Produkt. (*D. R. P.* 238 995.) Die der Mutter in der Nahrung zu verabreichende Dosis beträgt täglich 1 g. (F. S. Hammett, *Zentr.-Bl.* 1919, I, 751.)

Zur Konservierung der Frauenmilch bewährt sich nach der Praxis entstammenden Angaben von E. Mayrhofer und E. Přibram das Wasserstoffsperoxyd, mit dem man die Milch unter gleichzeitiger Erwärmung auf 80° versetzt. Wenn man steril arbeitet, und nach evtl. Neutralisation von Woche zu Woche die Sterilisierung in einem besonderen thermoregulierbaren Wasserbade erneuert, kann man Frauenmilch monatelang aufbewahren. Sauer gewordene Muttermilch kann nach vorangegangener bloß präparativer Neutralisation mit Natriumbicarbonat ebenfalls durch Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd trinkfertig gemacht werden. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1996.)

Das wichtigste Milchpräparat ist die Säuglingsmilch, die als Muttermilchersatz dienen soll. Die Kuhmilch ist in der Form wie sie gewonnen wird aus den in [514] angedeuteten Gründen auch dann zur Säuglingsernährung ungeeignet, wenn der Melk-, Sterilisier- und Aufbewahrungsprozeß der Säugetiermilch unter allen durch die Hygiene vorgeschriebenen Maßnahmen erfolgt.

Kuhmilch ist, wie kurz wiederholt sei, stets nur ein Ersatz für Muttermilch, da diese weniger Stickstoff und überdies als lösliches Albumin und in geringem Maße als Casein enthält, das in feinen Flocken koaguliert, während die 4% Casein der Kuhmilch als kompakte, schwer verdauliche Masse zur Abscheidung gelangen. Die Frauenmilch unterscheidet sich überdies von der Kuhmilch durch ihren wesentlich größeren Ölsäuregehalt und die Anwesenheit von sehr viel Capryl- neben Capronsäure, während die Kuhmilch vorwiegend Buttersäure enthält. Beide Milchfette, ebenso wohl jenes der Kuhmilch wie auch der Muttermilch zeigen nur bezüglich der Zusammensetzung, was den Gehalt an nichtflüchtigen Säuren betrifft, relativ gute Übereinstimmung. (W. Arnold, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 23, 433.)

Abgesehen von dieser qualitativen Verschiedenheit erfährt die Kuhmilch aber auch bei der zur Vernichtung der pathogenen Keime nötigen Sterilisation durchgreifende Änderungen [516]. Diese beschränken sich nicht nur auf die organischen Phosphorverbindungen und Eiweißkörper, die unlöslich und dadurch schwer assimilierbar werden, sondern es erfolgt auch Zerstörung der unschädlichen Keime und jener Enzyme, die auf die Verdauung der Milch Einfluß haben. Ferner wird die Lactose verzuckert, wodurch der Geschmack der Milch verlorengeht. Cornolba empfiehlt daher, dort wo die Ernährung von Säuglingen durch Muttermilch ausgeschlossen ist, normale rohe Kuhmilch mit allen in ihr enthaltenen Enzymen zu verwenden, vorausgesetzt, daß man die Herkunft der Milch kennt. Man müßte ihr, um sie als Säuglingsnahrung verwenden zu können, das Casein und die schädlichen Keime entziehen, ferner aber auch den Gehalt an Milchzucker und Fett erhöhen, also ein Milchpräparat herstellen, das die Zusammensetzung der Frauenmilch zeigt. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1264.)

Von diesen Präparaten sind streng die Kindernährmittel zu unterscheiden, die Malz und Stärkesubstanzen enthalten und die unter Zusatz von Hafer und Roggenmehl hergestellten Nährpräparate, die für Säuglinge nicht mehr in Betracht kommen. All diese Präparate stehen im Nährwert hinter der Kuhmilch und der kondensierten Milch zurück. (Referat in Chem.-Ztg. Rep. 1912, 74.)

523. Eiweiß-, Phosphatzusätze. Molkensäuglingsnahrung.

Der Gegensatz zwischen Kuhmilch und Frauenmilch, der darin besteht, daß bei ersterer das Casein, bei letzterer das Albumin vorwiegt, soll sich nach D. R. P. 60 239 dadurch ausgleichen lassen, daß man der Kuhmilch Eiweiß zusetzt, das durch Erhitzen auf etwa 150° in den nicht mehr koagulierbaren Zustand übergeführt wurde.

Zur Herstellung eines Ersatzes für Frauenmilch verreibt man nach D. R. P. 85 571 das aseptisch entnommene Eiweiß von rohen Hühnereiern mit Milchzuckerpulver zu einem dünnflüssigen Brei, setzt Fettmilch zu und verdünnt das Ganze mit Wasser. Nach dem Zusatzpatent kann man das mit Milchzucker zu verreibende Eiweiß auch zum Teil oder ganz durch Eidotter ersetzen. (D. R. P. 93 002.)

Wegen der langen Haltbarkeit des Eidotters in getrocknetem Zustande ist es vorteilhaft, besonders bei der Herstellung von Nährpräparaten, die für Kinder bestimmt sind, das Milchfett durch Eidotterfett zu ersetzen und dieses mit Magermilch, Eidotter, Mehl, Zucker u. dgl. einzutrocknen. (D. R. P. 121 907.)

Zur Gewinnung eines der Kinderernährung dienenden Dauerpräparates setzt man der Kuhmilch genügende Mengen von Phosphor, Eisen und Schwefel in leicht resorbierbarer Form und weiter Eidotter und Milchzucker zu. — Nach einer der Vorschriften von de Jager nachgebildeten Methode kann man eine Säuglingsnahrung auch aus Buttermilch, Mehl und Zucker in der Weise gewinnen, daß man das Gemenge wiederholt kocht, dann etwa 10 Minuten lang bei 100° in geschlossenen Gefäßen sterilisiert, in ihnen 6 Wochen lagert und das Produkt schließlich zur Trockne dampft. Vermutlich wird der Rohrzucker während der Lagerung zu labilen Saccharaten und das Eiweiß in saures Caseinsalz bzw. freies Casein verwandelt. (D. R. P. 184 182 und 182 276.)

Zur Herstellung einer Säuglingsmilch versetzt man Kuhmilch mit einer reinen, neutralen sterilen Lactalbuminlösung, in den durch die Natur der Frauenmilch gebotenen Mengenverhältnissen, wobei jedoch der Wasserzusatz entsprechend der Menge der angewendeten Lactalbuminlösungen verringert wird. Die sonst zu demselben Zweck der Lactalbumingehalterhöhung beigegebenen Zusätze von Molke schädigten den Gesundheitszustand der Säuglinge und ebenso eignet sich auch ein Zusatz von Eiweiß nicht für den gewünschten Zweck. (D. R. P. 205 065.)

Zur Herstellung eines löslichen Eiweißpräparates, das der für Säuglingsernährung bestimmten Milch zugesetzt werden kann, dampft man die nach D. R. P. 210 130, 215 690 und 219 581 erhaltenen salzartigen Lactalbuminverbindungen in neutraler Lösung mit Zucker gemischt (etwa 50% Milch-, Malz- oder Rohrzucker) bei niedriger Temperatur zur Trockne. Das Eiweißpräparat löst sich leicht und dauernd klar in Wasser. (D. R. P. 299 958.)

Um Kuhmilch zur Ernährung von Säuglingen geeignet zu machen wird die möglichst fettfreie Magermilch nach D. R. P. 190 838 bei 20–25° pro Liter mit 3–6 g trockenem Pyrophosphat versetzt. Den gallertigen Niederschlag vereinigt man mit der vorher abgenommenen Sahne. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält den größten Teil des Caseins in leichtverdaulicher Form, während in ähnlichen Präparaten schwerverdauliches Kuhcasein zurückbleibt. Man vereinigt daher dieses Filtrat mit der abgeschöpften Sahne und erhält eine vollwertige Säuglingsnahrung.

Zur Herstellung eines Säuglingsnährmittels mischt man das durch ein lösliches pyrophosphorsaures Salz aus Magermilch ausgefällte sehr zartflockige Casein mit homogenisiertem Rahm, Wasser und Maltose. (D. R. P. 298 696.)

Zur Herstellung einer Säuglingsnahrung verrührt man Magermilch unter schwacher Erwärmung mit pyrophosphorsaurem Natron bis sie dünnbreiig geworden ist, um so das Casein in leicht verdauliche Form überzuführen, unterwirft dann die Milch der Milchsäuregärung und verkocht sie nach Zusatz von diastasiertem Mehl und Zucker wie üblich. (D. R. P. 301 867.)

Auch durch Zusatz von etwa 3 g eines löslichen Alkalipyrophosphatgemisches kann man aus frischer mit Fett angereicherter Kuhmilch und nach Entfernung der durch Erhitzen erhaltenen Auffällung von schwerlöslichem Casein und Kalksalz durch Zentrifugieren ein Präparat erhalten, das alle verdaulichen Bestandteile der Milch enthält und mit einer 9% Milchzucker enthaltenen Lösung vermischt zur Säuglingsernährung geeignet ist. (D. R. P. 319 022.)

Sanokapseln enthalten in einer aus eingedickter Milch bestehenden Grundmasse je 0,243 g Calciumglycerophosphat. (C. Mannich und B. Kather, Apoth.-Ztg. 30, 366.)

Zur Erzeugung eines der Frauenmilch isodynamen Nährserums aus Molken engt man diese in entsäuertem Zustande auf etwa 33% des ursprünglichen Volumens ein und erhält so eine Nährflüssigkeit, die nahezu genau ebenso zusammengesetzt ist wie die Frauenmilch (Werte in Klammer) und außer 1,06 (1,03) Eiweißstoffen, 16,8 (15,7) Milchzucker und Lactate noch 0,94 (0,21) sonstige Nährsalze enthält. Während die Eiweißstoffe der Frauenmilch zu 50–80% aus Casein bestehen, enthalten jene der konzentrierten Molken nur leichtverdauliches wasserlösliches Albumin und Globulin. Durch weiteres Eindampfen der Molken erhält man ein pulverförmiges Konzentrat von dem 1 kg mit 3,87 l warmen Wassers 4,87 l Kindermilch der obigen Zusammensetzung gibt. (E. F. Rasch, Milchwirtsch. Zentr.-Bl. 49, 17.)

524. Kuhmilch-Caseinausfällung und -umwandlung.

Zur Verminderung des Caseingehaltes von Milch unter gleichzeitiger Regelung des Fettgehaltes verdünnt man die Milch, bis sich ihr Caseingehalt jenem der Frauenmilch nähert und zentrifugiert mit derartiger Regelung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Schleuder, daß das caseinarne Endprodukt nach dem Schleudern etwa den Fettgehalt der Frauenmilch besitzt. (D. R. P. 82 510.)

Auch durch teilweise Entrahmung nach der in D. R. P. 122 191 beschriebenen Weise soll man ein Frauenmilch-Ersatzpräparat gewinnen können.

Nach D. R. P. 119 364 wird Milch in eine auch vom Säuglingsmagen verdaubare Flüssigkeit übergeführt, wenn man durch Einleiten von Kohlensäure in die warme Milch einen Teil des Caseins ausfällt.

Zur Herstellung eines keimfreien, leicht verdaulichen Milchpräparates wird die möglichst unveränderte, natürliche Molke in der Wärme mit Kohlensäure unter Druck behandelt, worauf man aus der ausgefallenen zusammenhängenden Caseinmasse die Molke entfernt. (D. R. P. 179 185.)

Zur Herstellung eines keimfreien, leichtverdaulichen Säuglingsmilchpräparates mischt man sterile oder nahezu steril gewonnene, Enzyme noch enthaltende Molke, wie man sie beispielsweise durch Ausfällung des Milchcaseins durch Kohlensäure unter Druck gewinnt, nach dem jedoch nicht bis zur Gerinnungstemperatur der Eiweißstoffe erfolgten Erhitzen, mit der halben Gewichtsmenge Milch oder Rahm, die vorher sterilisiert oder pasteurisiert werden. (D. R. P. 170 637.) Nach einer Abänderung leitet man in die auf möglichst hohe, aber nicht bis zur Gerinnungstemperatur der Eiweißstoffe erwärmte Milch unter Druck Kohlensäure ein und bewirkt die Trennung der Molke von dem geballt ausgefallenen Casein dadurch, daß man sie durch ein Bodenventil fraktioniert ablaufen läßt und die mittlere Hauptfraktion für sich gewinnt. Das ausgefallene Casein hüllt sämtliche Fremdkörper der Milch ein, und man erhält ein keimfreies, leicht verdauliches Milchpräparat. (D. R. P. 179 185.)

Um Kuhmilch eine der Frauenmilch hinsichtlich des Eiweißgehaltes ähnliche Zusammensetzung zu geben, setzt man der 40° warmen Milch ein Gemisch von Labferment und Trypsin, Papayotin oder einem anderen eiweißlösenden Ferment mit der nötigen Menge eines Alkalis zu, das die Wirksamkeit des Trypsins erhöht und die Labwirkung höchstens verzögert. Das Casein wird so zum Teil in lösliche Form übergeführt, zum Teil durch das Lab ausgefällt. (D. R. P. 92 246.)

Zur Bereitung einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung peptonisiert man das Casein entrahmter Magermilch nach Zusatz der im Hinblick auf die Zusammensetzung der Frauenmilch nötigen Menge Wasser und Milchzucker mittels eiweißlösender Fermente (Papayotin) bei einer Temperatur von 40°, wobei die Stärke des Fermentes so groß gewählt wird, daß in etwa 50 Minuten genügend Albumin in der Milch vorhanden ist. Das so behandelte Magermilchprodukt wird dann mit dem Rahm wieder vereinigt. (D. R. P. 152 983.)

Zur Herstellung von Kindermilch aus Kuhmilch sondert man Rahm und Magermilch, behandelt einen Teil der letzteren bei alkalischer Reaktion mit einem Eiweiß lösenden Ferment (Trypsin), fügt den anderen Teil der Magermilch zu, labt die Mischung bei amphoterer oder schwachsaurer Reaktion, mischt die abgeschiedene Molke mit dem Rahm und sterilisiert das Ganze in Flaschen. Bei dieser Arbeitsweise wird jede Ausscheidung aus der Milch während der Sterilisierung vermieden. (D. R. P. 231 923.)

Um Milch leicht verdaulich zu machen, setzt man ihr nach **D. R. P. 116 882** Labferment zu und zerteilt die geronnene Masse mechanisch in feine Flocken, die im Magen keine groben Gerinnsel mehr geben können. Über Herstellung einer Säuglingsnahrung siehe auch **D. R. P. 119 864**.

Zur Erhöhung der Verdaulichkeit von Milch setzt man ihr nach dem Kochen nach **D. R. P. 181 918** Oxydase und Katalase evtl. Labferment, ferner ein proteolytisches Ferment und ein bakteriolytisches Enzym zu. Das proteolytische, d. h. das caseinlösende Ferment wird ebenso wie die Pyocyanase, das bakteriolytische Enzym, nach besonderen in der Patentschrift gegebenen Vorschriften hergestellt, doch können die nach den Verfahren für die Milch bestimmten Zusätze auch durch Auspressen von frisch gekeimtem Malz unter sehr hohem Druck erhalten werden.

Zur Gewinnung eines muttermilchähnlichen Säuglingspräparates scheidet man aus einer bestimmten Menge Vollmilch mit Lab die Käsemasse (Casein und Fett) aus, vermischt sie mit der gleichen Menge eines aus gleichen Teilen Butter- oder Magermilch und Wasser hergestellten Gemisches und erhält so nach inniger gleichmäßiger Verteilung ein an Nährsubstanzen reiches Produkt, dessen Milchzuckergehalt wesentlich herabgedrückt ist. (**D. R. P. 240 423.**)

Zur Herstellung von Eiweißmilch unterwirft man 1 l Milch nach **L. F. Meyer, D. med. Wochenschr. 1910, 1105** der Einwirkung von Lab. Das erhaltene Casein- und Fettgerinnsel wird in $\frac{1}{2}$ l Wasser verteilt und mit $\frac{1}{2}$ l Buttermilch vermischt. Diese für magenranke Säuglinge empfohlene Nährmasse ist im Haushalte herstellbar, doch setzt die Erzielung guter Resultate große Sorgfalt während der Bereitung voraus.

Eine umfassende Arbeit über den Abbau der Eiweißkörper einiger Milcharten in den gebräuchlichsten Genußformen durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin von **A. Gabathuler** findet sich in **Fermentforsch. 3, 81**.

Zur Herstellung künstlicher Muttermilch soll man die Milch nach **D. R. P. 19 777** mit der nötigen Menge Zucker, Rahm oder Wasser versetzen und dann mit Pankreasferment behandeln, wodurch der überschüssige Teil der durch Säuren fällbaren Eiweißstoffe peptonisiert wird.

525. Kindermehl, Malzsuppe, Buttermehlnahrung, Universitätsmahne.

Alle sog. Kindermehle enthalten das Stärkemehl in veränderter Form, und zwar als Dextrin wie man es aus Stärkemehl durch Erhitzen erhält. Die Eiweißstoffe werden dabei ebensowenig verändert als eine Peptonisierung eintritt, und man erzielt daher durch geeignete Leitung des Erhitzungsprozesses eine für den Kindermagen leicht verdauliche Nahrung, die im Prinzip aus Eiweiß, Dextrin und Zucker besteht. Im allgemeinen enthalten die Handelspräparate nach den Untersuchungen von **König (II, 750)**, **Blauberg** u. a. häufig noch unveränderte Stärke und dürfen dann Säuglingen, die jünger als 3 Monate sind, keinesfalls verabreicht werden, da dem Säuglingsmagen das stärkelösende Enzym fehlt. Der Preis der Kindermehle steht meistens in keinem Verhältnis zu ihrem Wert.

Die Vorschrift zur Herstellung des ehemals fast ausschließlich verwendeten **Liebig'schen** Kindernährpräparates aus Milch, Mehl, Malzmehl und Kaliumbicarbonat findet sich in **Liebig's Ann. 123, 374**.

Ein solches Kindermehl (**Kellers Malzsuppe**), das allerdings ebensowenig wie die Handelsprodukte die Muttermilch völlig zu ersetzen vermag, kann man nach **Techn. Rundsch. 1908, 137** auch selbst herstellen, indem man 16 g Weizenmehl in 160 g Kuhmilch aufkocht, den erhaltenen Brei auf 35° erkalten läßt und 16 g fein gestoßenes Gerstenmalz hinzufügt, das man vorher mit 16 g einer 18proz. wässrigen Natriumbicarbonatlösung befeuchtet hat. Man stellt das Gefäß dann noch 15–20 Minuten in warmes Wasser, kocht einige Zeit, treibt die Masse durch ein Sieb und trocknet sie ein. Stets ist wie erwähnt das Prinzip der Kindermehlfabrikation die Umwandlung der vorhandenen Stärke in Dextrin und Zucker, sie erfolgt im vorliegenden Falle durch den Malzzusatz. Man hat es andererseits auch versucht, zu demselben Zweck gewöhnliche Leguminosenmehle, mit verdünnten Säuren befeuchtet, bei 100–125° zu spalten. Die überschüssige Säure wird dann mit Kreide oder doppeltkohlensaurem Natron abgestumpft. Alle diese Produkte enthalten im Verhältnis zu Fett und Kohlenhydraten zu wenig Stickstoffsubstanz und meistens auch zu viel Cellulose, die in einer Menge von mehr als 1% keinesfalls in Kindernährmitteln vorhanden sein darf.

Zum Aufschließen von Hafermehl mengt man das gesiebte Material nach **Techn. Rundsch. 1908, 602** mit etwas Wasser, formt den Teig zu dünnen Scheiben, röstet diese in Backöfen mit überhitztem Wasserdampf bei etwa 200° und mahlt das Produkt zu feinstem Mehl; in dieser Form kann man es mit oder ohne weiteren Zusätzen, besonders in Mischung mit Milch, als einfaches Kindernährmittel verwenden.

Über Herstellung eines Ersatzes für Kuh- oder Muttermilch aus der Sojabohne oder ähnlichen Samen oder Samengemischen siehe **D. R. P. 268 536**. (Milchersatz [528].)

Die an sich kompakte Gerinnung einer Kuhmilch-Wassermischung läßt sich durch Zusatz eines Schleimes oder einer Mehlabkochung (Haferschleim, Hafermehl) bedeutend lockerer und feinflockiger gestalten, so daß das Produkt in physikalischer Hinsicht der Frauenmilch ähnlicher wird. In ähnlicher Weise, wenn auch nicht so stark, wirkt Milchzucker, kaum erkennbar Rohrzucker. (**E. Aschenhelm** und **G. Stern, Berl. klin. Wochenschr. 57, 156.**) Um daher sauer gewordene, nicht mehr kochfähige Milch für die Säuglingsernährung nutzbar zu machen, kocht man sie im

Gemenge mit einer Schleimabkochung von Mehl, Gerste oder Grieß unter Zuckerzusatz im Wasserbad oder auf dem Herd, so daß die Milch nicht mehr in groben Klumpen, sondern in feinsten Flocken vorhanden ist und demnach nicht mehr schädlich wirkt. (F. Hamburger, Münch. med. Wochenschr. 66, 557.)

Über Herstellung von Dauerpräparaten zur Säuglingsernährung aus Buttermilch, Mehl und Zucker bzw. Eidotter und Milchzucker bei Gegenwart von Essigsäure siehe D. R. P. 182 276 bzw. 184 182.

Über die erfolgreiche Verwendung der von Czerny und Kleinschmidt empfohlenen Buttermehlschmelze zur Säuglingsernährung berichtet M. Türk in D. med. Wochenschr. 45, 521.

Man verfährt zur Herstellung der Buttermehlnahrung in der Weise, daß man durch Erhitzen der Butter über gelindem Feuer zuerst die schädlich wirkenden niederen Fettsäuren entfernt, dann Mehl in derselben Menge einbrennt, diese Einbrenne aus 5 g Butter und 5 g Mehl in 70 g heißem Wasser löst, 4 g Zucker zusetzt und diese Lösung im Verhältnis 2 oder 1 : 1 oder 3 : 2 der abgekochten und wieder erkalteten Milch zusetzt. Von großer Bedeutung ist genügende Bräunung des Mehles bei der Herstellung der Einbrenne. In Summe kommen auf je 100 g Verdünnungsflüssigkeit 7 g Butter, 7 g Mehl und 5 g Kochzucker. Bei Abänderungen dieses Zahlenverhältnisses nach oben oder unten ist es nur nötig, das Verhältnis zwischen Butter und Mehl stets gleich zu halten. (K. Ochsenius, Münch. med. Wochenschr. 66, 962.)

Mit dieser Buttermehlnahrung ist eine Fetthanreicherung der Kuhmilch bis zu einem dem Frauenmilchfettgehalt entsprechenden Mengenverhältnis beabsichtigt. Diese gewöhnliche, auf Kuhmilchkonsistenz verdünnte Butter-Weizenmehleinbrenne führt zu günstiger Stickstoffausnützung, Fettresorption und Mineralstoffbilanz und eignet sich besonders als Dauernahrung für Säuglinge. (H. Kleinschmidt, Berl. klin. Wochenschr. 56, 673.)

Unter der Bezeichnung Universitätssahne wird zur Verbesserung der Kinderernährung und als Vorbeugungsmittel gegen Rachitis die Emulsion eines vitaminreichen Öles zusammengesetzt aus 1130 g Rindertalg, 1415 g Oliven- oder Erdnußöl, 707 g Sirup, 35 g Benzoesäure und 1981 g Carrageenmoosabsud hergestellt und in den Handel gebracht. (C. H. Hampshire und G. Hawker, Zentr.-Bl. 1919, III, 893.)

526. Verschiedene Milchnährpräparate. Fleischextraktersatz.

Eine haltbare Trinkmilch, die sich kochen läßt, wird nach D. R. P. 148 096 erhalten, wenn man 1 l Magermilch mit maximal 15–30 g Eigelb verrührt, worauf man die erhaltene Mischung pasteurisiert und sterilisiert. Diese Eigelbmenge bis zu höchstens 30 g bleibt in der Magermilch auch beim Erhitzen gelöst, wodurch die störende Flockenausscheidung hintangehalten wird. Vgl. das sehr ähnliche D. R. P. 91 727.

Ein für Backzwecke geeignetes Produkt wird nach D. R. P. 103 156 u. Zus. 166 849 dadurch hergestellt, daß man der Magermilch vor oder nach dem Labzusatz, jedoch nach erfolgter Gerinnung des Caseins flüssiges Eigelb zusetzt. Der Zusatz von Eigelb bewirkt ein besseres Aufgehen des Gebäcks, dessen Gelbfärbung und Mürbung. Da das Eigelb nicht in bloßer Mischung vorhanden ist, ist das Produkt auch haltbar.

Zur Herstellung einer Milchkonserve (Löflund) setzt man der nahezu siedenden Milch ungegoren, konzentrierten, durch Soda neutralisierten Malzextrakt zu, dampft die Mischung im Vakuum bei höchstens 50° bis zur Butterkonsistenz ein und schließt die Masse luftdicht in Blechdosen. (D. R. P. 27 978.)

Zur Bereitung eines Malzmilchpräparates vermaischt man ein Gemisch von gleichen Teilen Wasser und stark diastasehaltigem Malz mit Milch und Wasser, bei 35–70°, trennt dann bei dieser Temperatur (höchstens 75°) die Maische von den unlöslichen Bestandteilen und dampft die erhaltene Würze im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne. (D. R. P. 184 482.)

Zur Herstellung eines Nahrungsmittels aus Milch, stärkemehlhaltigen Stoffen und einem diastasereichen Malzauszug behandelt man 20 g zerquetschtes Malz etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser von 60°. Gesondert vermischt man $\frac{1}{4}$ l Milch mit $\frac{3}{4}$ l Wasser, verrührt in diese Flüssigkeit kalt 70 g Cerealienmehl, läßt $\frac{1}{4}$ Stunde kochen und vermischt die beiden so erhaltenen Lösungen bei 80°. Nun fügt man 50 g Zucker zu, kocht noch einmal auf und läßt erkalten. Um das nunmehr genießbare Produkt zu sterilisieren, wird es tropfenweise bis zur Neutralisation mit Soda-lösung versetzt. Das schwach alkalische Produkt kann dann nicht mehr gerinnen; teilweise eingedampft wird ein sirupartiges Nährmittel erhalten. (D. R. P. 202 467.)

Zur Herstellung eines haltbaren Milchsuppenpulvers darft man Grieß, Reismehl, Reismstärke oder Sago bis zur völligen Wasserfreiheit, erhitzt sie dann auf 60–70°, vermischt sie mit aus Magermilch erhaltener Trockenmilch hält noch etwa 15 Minuten auf 50° und kühlt langsam ab. Aus 100 Tl. Trockenmilch und 40 Tl. des Mühlenpräparates erhält man ein auch nach einjähriger Aufbewahrung unverändert gebliebenes Material, das mit Wasser aufgeköcht die Milchsuppe liefert. (D. R. P. 289 294.)

Der in den Niederlanden viel genossene Buttermilchbrei wird fabrikmäßig durch Aufquellen von Buchweizen- oder Weizenmehl in Buttermilch unter Dampfbehandlung hergestellt. 1 l Brei soll wenigstens 0,8 l Milch enthalten. (J. D. Filippo, Zentr.-Bl. 1919, II, 683.)

Zur Herstellung eines Milchpräparates von angenehmem Geschmack und langer Haltbarkeit erhitzt man die Magermilch mit glycerin phosphorsaurem Eisen, filtriert den entstehenden Niederschlag, neutralisiert das Filtrat mit glycerin phosphorsaurem Natron und vermischt es dann mit Voll- oder Magermilch. Die so erhaltene Milch gerinnt beim Erhitzen nicht. (D. R. P. 285 725.)

Zur Bereitung einer resorbierbaren Eisenverbindung versetzt man Molken mit Kalkmilch oder Barythydrat oder einem anderen mit Phosphaten einen Niederschlag gebendem Salz unter Neutralisation der freien Säure mit Alkali oder Carbonat, filtriert, entfernt den evtl. Überschuß von Erdalkalien durch Kohlensäure oder Phosphorsäure und fällt schließlich durch Eisenchlorid die gewünschte Eisenverbindung in der Wärme aus. Das gewaschene und getrocknete Produkt zeigt alle Eigenschaften des auf gleiche Weise aus dem Fleischextrakt gewonnenen Präparates. (D. R. P. 88 041.)

Zur Herstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Milchpräparates scheidet man nach D. R. P. 129 505 aus fettfreier Magermilch das Casein ab, stellt das Filtrat mit Alkali schwach sauer, dampft ein, versetzt mit Formaldehyd und läßt krystallisieren. Die durch Abschleudern von den Milchzuckerkrystallen gewonnene Flüssigkeit wird aufgeköcht und wieder zentrifugiert. Schließlich resultiert nach jedesmaligem Zusatz von Formaldehyd und folgendem Eindampfen eine Flüssigkeit, die schwach alkalisch gemacht und filtriert wird. Nach D. R. P. 129 506 und 135 243 werden zugleich mit der Molke Fleischteile ausgezogen.

Zur Herstellung fleischähnlicher Konserven erhitzt man nach D. R. P. 267 973 den bei der Verarbeitung von Molkenflüssigkeit nach Entfernung des Milchzuckers erhaltenen Molkenextrakt unter Zusatz von 10% Pflanzeneiweiß mit der doppelten Gewichtsmenge in Wasser suspendierter Weizenstärke auf etwa 80°, vermischt die abgekühlte Masse unter Rühren mit 25 Tl. Fett und 1 Tl. Kartoffelfasern, würzt, zerkleinert die Masse in Fleischhackmaschinen, stopft das Produkt in Därme und räuchert.

Nach D. R. P. 148 419 wird die entfettete Milch zu demselben Zweck peptonisiert (100 l Milch mit 15 g Trypsin und 400 g Soda), nach 12stündigem Stehen bei 37° behufs Spaltung des Milchzuckers mit 1% Salzsäure 2 Stunden auf 100° erhitzt, worauf man die Masse nach der Neutralisation mit Soda und Zusatz eines Eßlöffels voll Bierhefe während 48 Stunden bei etwa 30° der Gärung unterwirft. Dann kocht man auf, filtriert und dampft zur gewünschten Konsistenz ein.

Zur Herstellung einer Speisewürze aus Magermilch erhitzt man 1000 l der Magermilch mit 50 kg 25proz. Salzsäure, während 2 Stunden auf 100°, stellt dann die heiße Flüssigkeit schwach sodaalkalisch, kühlt auf 40° ab, gibt 150 g Trypsin und eine Portion Bierhefe hinzu, läßt dann nach etwa 15 Stunden auf 30° abkühlen, hält diese Temperatur bis zum Ende der Vergärung, tötet dann Trypsin und Hefe durch Erhitzen auf 100° ab, filtriert und dampft im Vakuum zum Sirup ein. Die Salzsäure baut die Eiweißstoffe schon zum Teil ab, so daß das Trypsin in geringer Menge die Spaltung zu vollenden vermag, wobei die bei der Vorgärung gebildete Kohlensäure seine Wirkung befördert und die Eiweißabbauprodukte den Nährboden für die Hefe verbessern. (D. R. P. 280 446.)

527. Zuckerfreie Milchpräparate. Milchzuckergewinnung.

Deutshl. Milchzucker $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 2; A.: 278 dz.

Nach D. R. P. 167 863 stellt man zuckerfreie Milch in folgender Weise her: Normal ausgefälltes Casein wird durch Zusatz von Alkali wasserlöslich gemacht, worauf man bis zur amphoteren Reaktion (also bis die Flüssigkeit auf empfindliches Lackmuspapier ebensowohl sauer als auch alkalisch reagiert) Dinatriumphosphat zusetzt. Die Flüssigkeit wird dann mit etwas Kochsalz und Krystallose versetzt, und schließlich fügt man den vorher abgeschöpften, durch Waschen mit Wasser vom Zucker befreiten Rahm zu. Nach dem Zusatzpatent D. R. P. 202 468 erreicht man dasselbe Ziel, wenn man einem Liter Magermilch (die man vorher durch Kohlensäure vom Casein befreit hat) 4 ccm einer gesättigten Mononatriumphosphatlösung und weiterhin wie oben Salz Krystallose und Fett zusetzt.

Neben Milchzucker und Eiweißstoffen erhält man ferner ein zuckerarmes Milchpräparat nach D. R. P. 166 847 und 166 848 aus pasteurisierter Milch durch Eindampfen (im Vakuum) auf 11–27° Bé und Abkühlen auf 0°. Nach einiger Zeit filtriert man vom Milchzucker und von den ausgeschiedenen Salzen, wäscht evtl. die Eiweißstoffe mit kaltem Wasser heraus, vereinigt gegebenenfalls mit der vorher abgeschöpften Sahne und konzentriert das Filtrat bis zu einem beliebigen Grade.

Zur Herstellung einer salz- und zuckerarmen Kuhmilch von normalem Fett- und Caseingehalt mischt man eine im Eiweißgehalt durch Caseinzusatz erhöhte Vollmilch entsprechend diesem Zusatz mit Wasser und scheidet aus dem Gemenge durch Zentrifugieren das gewünschte Produkt ab. Es eignet sich wegen seiner Salzarmut und höheren Verdaulichkeit besonders als Kindernahrung. (D. R. P. 226 058.) — [525].

Zur Herstellung eines von Kohlenhydraten und Salzen ganz oder teilweise befreiten Milchpräparates in hochkonzentrierter für den Versand geeigneter Form homogenisiert man die in bekannter Weise auf etwa 80° erhitzte Vollmilch, bringt sie dann durch Säuren, z. B. durch Milchsäuregärung, zum Gerinnen und befreit sie ganz oder teilweise von der Molke, die durch die

entsprechende Wassermenge ersetzt werden kann. Da das Milchalbumin bei 70–80° gerinnt und daher dem Enderzeugnis erhalten bleibt, erhält man ein im Salzgehalt weit herabgemindertes, leicht verdauliches Produkt, das sich zur Säuglingsnahrung eignet. (D. R. P. 275 366.)

Zur Herstellung zuckerfreier Milch dialysiert man die homogenisierte Milch in dünner Schicht bei etwa 60°, wobei die Entzuckerung schon in 4 Stunden beendet, dadurch die Zersetzung der Milch vermieden und ihr Aufrahmen auf ein Minimum zurückgedrängt wird. (D. R. P. 289 093.)

Der Milchzucker (Lactose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) findet sich in der Menge von 1,5–8% in der Milch aller Säugetiere. Zu seiner Gewinnung fällt man ihn ganz allgemein nach Entfernung des Caseins aus dessen Filtrat den „Süßmolken“ durch Eindampfen aus.

Die ursprüngliche Art der Herstellung des Milchzuckers in den Alpen beschreibt F. Merz in einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1884, 1060. Vgl. G. Zirn, *Milchztg.* 1895, 481.

Zur künstlichen Milchzuckergewinnung läßt man nach E. P. 3137/1881 ein Gemisch von Stärkezuckerlösung mit stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen und Milchsäureferment versetzt unter Zusatz von Kreide vergären.

Über die Herstellung von Milchzucker aus Molken durch Entfernung der Eiweißstoffe und Eindampfen zur Krystallisation siehe *Schwed. P.* 23 264/08.

Über die Isolierung des Milchzuckers aus Molke siehe auch das Referat über eine Arbeit von H. E. Woodman in *Zentr.-Bl.* 1920, IV, 184.

Zur Herstellung von Milchzucker aus Molken eignet sich am besten die vorgebrochene und geschottete Molke aus Käseereien (nach Emmenthaler Art), die außer dem Milchzucker und den Milchsäuren nur noch Spuren der übrigen Bestandteile enthält. Der Milchzuckergehalt dieser Molke beträgt 4,8–5,2%. Das Eindicken der Molke geschieht im Vakuumapparat bei 60–70° bis zu einem Trockensubstanzgehalt von ca. 60%, dann fließt die eingedampfte Molke in viereckige, ca. 700 l fassende, eiserne Krystallisationskästen, die in Kaltwassergefäßen stehen. Man läßt die Masse unter mehrfachem, leichtem Umrühren ca. 24 Stunden stehen, bis sie zu einem dicken grobkörnigen Brei geworden ist, und trennt die darin enthaltenen Zuckerkrystalle mittels besonderer Zentrifuge von der Mutterlauge ab, wobei man ca. 3,85% vom Molkengeichte an feuchtem Rohzucker gewinnt. Der abgelaufene Saft wird nochmals aufgekocht, eingedampft, krystallisiert, mit kaltem Wasser verdünnt und zentrifugiert, wobei noch weitere ca. 0,5% Zucker gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute ca. 4,35% vom Gewichte der verarbeiteten Molken beträgt. Der so gewonnene Rohzucker wird in so viel 50° warmem Wasser gelöst, daß das Beaumé-Aräometer 13–15° spindelt, mit pulverisierter Knochenkohle und 0,2% Essigsäure, und nach Erwärmen auf 90° mit etwas schwefelsaurem Natron versetzt und schließlich zum Sieden erhitzt. Die stark schäumende und blanke Flüssigkeit wird filtriert und im Vakuumapparat eingekocht, bis sie heiß gemessen 35° Bé zeigt. Nun läßt man sie in die Krystallisierkästen und trennt nach mehrtägigem Auskrystallisieren den Saft von den feinkörnigen Krystallen, die man das erste Produkt nennt. In gleicher Weise wird aus dem Saft ein zweites und drittes Produkt gewonnen. Die drei werden nochmals in gleicher Weise raffiniert, und das Endprodukt wird in rotierenden Blechtrommeln mit Heißluft getrocknet, gemahlen und gesiebt. (*Th. Aufsberg, Chem.-Ztg.* 1910, 885.)

Zur Reinigung des rohen Milchzuckers erwärmt man ihn nach E. P. 163 937 mit der Lösung eines Sulfites, Hydrosulfites oder schwefliger Säure auf 80°, filtriert und dampft ein.

Um bei der Herstellung von Milchzucker caseinfreie Molken zu erhalten, erhitzt man diese mit wenig Salzsäure zum Sieden und filtriert. Das Filtrat wird dann mit Schlämmeerde neutralisiert, zur Hälfte eingedampft, vom abgesetzten Eiweiß- und Calciumphosphatniederschlag befreit und zur Krystallisation weiter eingedampft. Aus der Restlösung kann man nach Entfernung der zweiten Krystallisation durch Dialyse noch weiter, in Summe etwa 4%, reinen Milchzucker, bezogen auf das Molkengeicht, gewinnen. Reineren Zucker als durch Eindampfen in ebenfalls befriedigender Ausbeute erhält man durch Ausfrieren der Molke, wenn von Zeit zu Zeit die Eiskrusten entfernt werden. (*A. P.* 258 841 und *W. Eugling* in *Österr. Landw. Wochenbl.* 22. Okt. 1881.)

528. Kunstmilch.

Über Pflanzenmilch siehe die Arbeit von Blunk in *Seifens.-Ztg.* 1921, 1026.

Unter dem Namen Pflanzenmilch kommen zwei ganz verschiedene Produkte in den Handel, einmal das aus Mandel- oder Paranaßkernen gewonnene milchähnliche Getränk, zum anderen der weißliche Saft pflanzlicher Milchsaftgefäße, zu denen die Sojamilch zu zählen ist. Die Präparate sind nach *Pharm. Ztg.* 61, 167 Nährstoffmischungen von besonderem Werte, wenn sie auch, wie die Produkte der fettbildenden Hefe (*Endomyces vernalis*), als Ergänzung oder Zusatz zu tierischer Milch oder daraus hergestellten Erzeugnissen nicht in Betracht kommen. (*A. R. Erlbeck, Milchwirtsch. Zentr.-Bl.* 49, 37.)

Zur Bereitung eines Ersatzes für Kuh- oder Muttermilch verrührt man 10 kg gemahlene Sojabohnen (Erdnüsse, Sesamsamen) mit 100 l reinem Wasser und 5 g Natrium- oder Kaliumphosphat, läßt höchstens eine Stunde stehen, kocht vorsichtig und langsam am besten mit niedrig gespanntem Dampf eben einmal auf, kühlt sofort auf 50° ab und filtriert. Im Filtrat löst man 2,4 kg Milchzucker, 6 g Kochsalz und 60 g Soda, emulgiert die Flüssigkeit mit etwa 2 kg Sesamol

oder einem andern geeigneten Öl oder Fettgemisch und füllt die erhaltene Flüssigkeit, die milchartig aussieht, auf 100 l auf. Man erhält so ein der Kuhmilch entsprechendes Nährpräparat mit einem Gehalt von 3,5% Fett, 4% Kohlenhydrate, 0,6% Salze und 3,5% Eiweiß. Für Säuglingsmilch berechnen sich die Zusätze aus der Zusammensetzung der Muttermilch. (D. R. P. 268 586.) Nach dem Zusatzpatent wird der aus den Sojabohnen erhaltene wässrige Auszug durch Zentrifugieren entfettet, um dem Endprodukt einen besseren Geschmack zu verleihen. (D. R. P. 289 929.)

Zur Herstellung von Sojamilch weicht man die Samen der weißen Art 3 Stunden im Wasser, mahlt die auf das dreifache Volumen gequollenen Körner zwischen harten Steinen, sammelt den dünnen Bohnenbrei und entnimmt ihm eine sehr geringe Menge, die man zur Säuerung beiseite stellt (ihr Milchsäuregehalt steigt in wenigen Stunden auf 1,5%) und kocht die Hauptmenge zur Entkeimung in einer großen Pfanne. Man filtriert nun durch ein großes Sieb und erhält eine alkalisch reagierende, wie Kuhmilch aussehende Flüssigkeit, die 6,9% Trockensubstanz, 3,13% Eiweiß und 1,89% Fett enthält, das in der Flüssigkeit emulgiert ist. Die Bohnenmilch schmeckt stark nach rohen Bohnen, ist jedoch eine sehr nahrhafte und besonders Säuglingen gut bekommende Nährflüssigkeit; sie ist vergärbbar, läßt sich in ein trockenes Pulver verwandeln und hat überhaupt viele Eigenschaften mit der tierischen Milch gemeinsam. (H. C. Prinsen-Geerligs, Zeitschr. f. angew. Chem. 303, III. 256.) Vgl. Li Yu Ying, Hyg. u. Ind. 1911, Nr. 4.

Die Herstellung eines aus Sojabohneieiß, Fettsäuren, Zucker und Salzen unter dem Einfluß von Bakterien bereiteten, von der Milch nur durch einen besonderen Geschmack unterschiedenen Milchpräparates ist in *Milchwirtsch. Zentr.-Bl.* 48, 94 beschrieben.

Zur Herstellung künstlicher Milch behandelt man das Mehl von Erd-, Zirbel-, Pinien- nüssen oder Palmkernen mit heißem Wasser, dem man Alkalisalze und Malzextrin zusetzt, filtriert, setzt dem Filtrat Salze und Fettsäuren (auch Buttersäure) zu, impft mit Milchsäurebakterien, sterilisiert und kühlt ab. Das völlig der Milch gleichende Produkt mit etwa 13% Trockensubstanz läßt sich wie üblich eindicken oder zum Pulver eintrocknen, liefert mit Fett emulgiert nach der Impfung mit Milchsäurebakterien und Sterilisation ein rahmähnliches Erzeugnis und kann nach Zusatz eines Butterbildners zur Margarineherstellung dienen. Die getrockneten gerösteten Rückstände geben ein Futtermittel. (E. P. 13 903/1915; vgl. E. P. 24 572/1913.)

Zur Bereitung von Kunstmilch für den Konsum oder für die Margarineerzeugung extrahiert man Sojabohnen, Erd- oder Palmnüsse, Mandeln, Pinien- oder Sesamsamen oder anderes fettreiches Pflanzenmaterial, vorzugsweise wenn es auch noch Lecithin enthält, zuerst mit einem Fettextraktionsmittel, dann mit Alkohol und schließlich zur Herauslösung der Eiweißstoffe mit einer alkalischen Flüssigkeit. Diese Eiweißlösung wird dann mit dem vom Alkohol gelösten entbitterten Anteil und evtl. auch mit dem extrahierten vorher raffinierten Fett, geeigneten Zuckerarten, Mineralsubstanzen und fremdem Fett vermischt. (D. R. P. 319 985.)

Auch der als Ersatz für Pontianak- und Chiclegummi aufarbeitbare Milchsaft des sog. Kuhbaumes der Cordilleren (*Galactodendron utile*) ähnelt der Kuhmilch außerordentlich und wird wegen seines hohen Nährwertes an Ort und Stelle genossen. (Zentr.-Bl. 1920, IV, 17.)

Zur Herstellung künstlicher Sahne emulgiert und pasteurisiert man Öl und Milch mit einem Zusatz von Casein und evtl. Stärke als Bindemittel und setzt das Erzeugnis der Einwirkung von Sauerstoff oder Ozon aus. (A. P. 1 190 369.)

Zur Herstellung der Marylebonesahne versetzt man verdünnte Milch mit einer Mischung ($\frac{1}{2}$ –1 Teelöffel) von 5 g Leinöl, je 0,002 g Benzoesäure und Saccharin, einer Spur Mandelöl und einer Abkochung von irischem Moos. Bei abgerahmter Milch ersetzt man das Leinöl durch Pflanzenfett und Talg. (Zentr.-Bl. 1919, II, 683.)

Ein anderes Kunstmilchpräparat wird durch Emulgierung von Invertzuckersirup und Sesamöl mit Eiweiß hergestellt. Zum Gebrauch wird dieses Präparat mit der 9fachen Menge Wasser verdünnt und dient dann den Bäckern bei Herstellung ihrer Erzeugnisse als Kuhmilchersatz. (R. Racine, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, 167.)

Günstige Erfahrungen wurden nach H. Hilger, *Molkereiztg.* 1921, 1535, mit einer in größerem Maßstabe erzeugten Emulsionsmilch aus Magermilchpulver und Butter erzielt.

Zur Herstellung von Kunstmilch löst man in frischem, teils gelöstem, teils gequollenem Kleber die anorganischen Salze der natürlichen Milch und Zucker oder einen anderen Süßstoff und emulgiert das Gemisch mit Fettstoffen. Man verfährt in der Weise, daß man den Kleber in sehr verdünnter wässriger Kalilauge, die etwas Alkohol enthält unter energischem Mischen vorbehandelt und nach Zusatz der Mineralsalze das Pflanzenfett oder Pflanzenöl einrührt, während man gleichzeitig die Temperatur von 70–100° steigen läßt. Das Produkt verhält sich wie natürliche Milch, läßt sich wie diese mit Kefir oder Joghurtpilzen impfen und gerinnt unter deren Einfluß oder auch ungeimpft in offenen Gefäßen an der Luft, jedoch zu einem Gerinnsel von feineren Flocken als das der Kuhmilch. Es eignet sich zur Herstellung von Mehl- und Milchgerichten jeder Art. (D. R. P. 291 130.)

Nach D. R. P. 295 351 stellt man eine an Stelle von Milch oder Rahm insbesondere in der Margarinefabrikation zu verwendende Emulsion von butterartigem Fruchtsteraroma wie folgt her: Frisches Hühnereiweiß wird mit gleichen Teilen frisch gepreßtem, filtriertem, fermenthaltigem Ananassaft verquirlt und 12 Stunden bei 40° stehen gelassen, während das Eigelb inzwischen in Kühlräumen aufbewahrt wird. Nun wird auf je 2 Tl. Eiweiß der Ananas-Eiweißmischung, 1 Teelöffel Zuckerpulver zugesetzt, unter Umrühren gelöst, etwas erwärmt und durch-

geseiht, worauf man die Mischung mit dem Eigelb emulgiert, unter Umrühren aufkocht und direkt zur Margarinefabrikation verwendet oder zwecks längerer Haltbarkeit wie Milch in Gläsern oder Dosen pasteurisiert.

529. Milchsäure, Herstellung und Verwendung.

Deutschl. Milchsäure (Salze) $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 127; A.: 9335 dz.

Die inaktive oder Gärungsmilchsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ findet sich im Magensaft, in der sauren Milch und im Sauerkraut [501] als Produkt der unter dem Einflusse des *Bac. acidi lactici* erfolgenden Zuckervergärung. Auch andere Kohlenhydrate wie Stärke und Gummiarten sind zu Milchsäure vergärbbar, doch ist in jedem Falle durch Zusatz eines Neutralisationsmittels dafür Sorge zu tragen, daß die entstandene Milchsäure sofort gebunden wird, da der Pilz sehr säureempfindlich ist. Längere Dauer der Gärzeit führt zur Bildung von Buttersäure.

Die freie Säure ist sehr hygroskopisch und bildet daher durch Wasseranziehung einen Sirup, der sich durch rasches Erhitzen im Vakuum, nicht aber durch Stehenlassen über konzentrierter Schwefelsäure (Anhydridbildung) entwässern läßt.

Die Milchsäure wird in stetig steigendem Maße in der Textilindustrie, und zwar an Stelle anderer organischer oder auch anorganischer Säuren verwendet, so vor allem zum Avivieren der Seide um ihr den bekannten krachenden Griff zu verleihen, ferner in der Baumwollfärberei, beim Ansatz der Anilinschwarzemulsion, zur Sicherung der Faser gegen das Morschwerden, aber auch beim Abchromieren und Überfärben von Anilinschwarz, weiter beim Baumwolldruck zur Herstellung saurer Stärkeverdickung und überhaupt überall dort, wo eine mildwirkende, billige, nicht flüchtige organische Säure gebraucht wird. Sie dient z. B. auch als Lösungsmittel für neutrale und basische Farbstoffe und zum Drucken mit in Wasser unlöslichen Farbstoffen. Zahlreiche Vorschriften für die Ausführung der genannten Vorrichtungen bringt C. H. Boehringer-Sohn in *Zeitschr. f. Farbenind.* 1910, 297 u. 253.

Zur Gewinnung von Milchsäure aus den Abwässern von Sauerkrautfabriken, die pro Jahr im mittleren Betrieb etwa 300 cbm Ablaufbrühe erhalten, neutralisiert man diese mit Kalk, kocht auf, filtriert von den Eiweißstoffen, dampft die Flüssigkeit auf $\frac{1}{20}$ ihres Volumens ein, läßt die Lauge krystallisieren und erhält so milchsauren Kalk, den man zur Entfernung beigemischten Kochsalzes auswäscht und nach Lösung in der 9fachen Menge kalten Wassers mit Schwefelsäure zersetzt. Aus 10 cbm Abwässern erhält man etwa 60 kg Milchsäure, die nach der üblichen Reinigung direkt handelsfähig ist. (D. R. P. 104 281.)

Zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern der Sauerkrautfabrikation kann man auch in der Weise verfahren, daß man die Abwässer nicht eindampft, sondern durch Zusatz von Zinnchlorür oder anderen Salzen rein chemisch behandelt, die Milchsäure also in unlöslicher Form abscheidet und die Abwässer dann erst neutralisiert. (D. R. P. 113 333.)

Die Herstellung von Milchsäure aus der durch Invertieren von Rohrzucker mit Schwefelsäure erhaltenen Invertzuckerlösung mit Natronlauge beschreibt H. Kiliani, *Ber.* 1882, 186 u. 699.

Zur Herstellung von Milchsäure erwärmt man stärkehaltige Stoffe mit Wasser auf 40–45°, setzt Milchsäureferment und Kreide zu und überläßt die Maische unter Vermeidung jeder Bewegung der Flüssigkeit (zwecks Hintanhaltung der Bildung von Buttersäure) der Gärung. (E. P. 5780/1883.)

Zur Gewinnung von Milchsäure impft man stärke- oder zuckerhaltige Substanzen mit den durch die Anwendung von Milchsäuregärung hervorgerufenen Schimmelpilzen (*Rumex acetosella*) allein oder mit den bekannten Milchsäurefermenten. (D. R. P. 118 083.)

Zur Gewinnung technischer Gärungsmilchsäure (Ledermilchsäure) vermischt man in Holz- oder Eisenbottichen von etwa 6000 l Inhalt Kartoffelstärke mit Malz bei 40–50° zu einer Maltosemaische von 10–11%, impft mit Reinzucht *Bacillus Delbrücki*, hält die Gärung der Dextrose bzw. Maltose während 6–8 Tagen nicht über 50° und nicht unter 47° Wärme und bestimmt nach Beendigung der Gärung die Menge noch vorhandener Maltose, jene der entstandenen flüchtigen Säuren, die nur in unbedeutender Menge entstehen sollen und schließlich jene der gebildeten Milchsäure, die man durch Zusatz von Calciumcarbonat (reinste Schlemmkreide) vor der Impfung bindet. Man stellt nunmehr zwecks Klärung mit gelöschtem Kalk schwach alkalisch, zersetzt die klare Calciumlactatlösung mit Schwefelsäure, filtriert die 8–10proz. Milchsäurelösung vom Gips, entfärbt mit Kohle, dampft im Vakuum aus Bronze- oder verbleitem Eisengefäß bis zu 50 oder 80% Konzentration ein und enteignet schließlich durch Zusatz von Ferrocyankalium. Die Bildung größerer Mengen Anhydrid wird vermieden, wenn man die vom Vakuum abgezogene Säure rasch abkühlt. In *Zeitschr. f. Spiritusind.* 36, 71 u. 95 macht W. Hoffmann weitere Angaben über die Verwertung der Milchsäure und die Herstellung chemisch reinen Produktes.

Zur Herstellung von Gärungsmilchsäure aus Traubenzucker, Kartoffelzucker oder anderen Dextrosearten verwendet man außer dem *Bacillus Delbrücki* noch den *Bacillus acidificans longissimus* oder den *Lactobacillus fermentum* oder andere Präparate der Reinzüchtung, die man zunächst in einer Maltoselösung zu kräftiger Entwicklung bringt und dann durch allmählichen Zusatz von Dextrose an diese gewöhnt, worauf schließlich zwecks vollkommener Vergärung der Dextroselösung Kulturen des *Bacillus acidi lactici* und des *Bacillus bulgaricus* der gärenden Masse zugefügt werden. Mit dem *Bacillus Delbrücki* allein geimpfte Traubenzuckerlösungen können sogar bei genügenden Mengen Stickstoffnahrung nicht länger als 3–4 Tage in

Gärung erhalten werden, wobei im günstigsten Falle Umsetzung von nur 50% des vorhandenen Zuckers zu Milchsäure erfolgt. (D. R. P. Anm. F. 31 721 und 31 839, Kl. 6 a.)

H. Kühli schlägt in *Ledertech. Rundsch.* 1911, 190 vor, zur Herstellung der für die Gerberei wichtigen Milchsäure, Milchsückermelasse mit Joghurtkulturen zu impfen, da diese imstande sind 2,5%, also die dreifache Menge der von den gewöhnlichen Milchsäurebakterien gebildeten Milchsäure zu erzeugen.

Ein Verfahren zur Milchsäuregewinnung aus dem stärkehaltigen Waschwasser fauliger Kartoffeln ist in D. R. P. 358 110 beschrieben. Vgl. [446].

530. Reinigung, Konzentration der Milchsäure. Abkömmlinge. Reinkulturen.

Nach A. P. 321 925 läßt sich Milchsäure durch Destillation im Wasserdampfstrom reinigen.

Zur Reinigung von Milchsäure extrahiert man ihre wässrige Rohlösung mit Amylalkohol und fällt diese amyalkoholische Lösung entweder mit Wasser oder unterwirft sie der Dampfdestillation oder extrahiert sie mit Wasser. Das Verfahren kann dadurch, daß man die wässrige Rohlösung im Gegenstrom dem Amylalkohol entgegenführt und die abgetrennte amyalkoholische Lösung ebenfalls im Gegenstrom mit Wasser extrahiert, zu einem kontinuierlichen gestaltet werden. (D. R. P. 140 319.)

Zur Bereitung reiner Milchsäure destilliert man aus dem Rohprodukt mit Hilfe eines unter mäßigem Druck eingeleiteten Gasstromes zunächst das Wasser ab, und destilliert dann ebenfalls im Gasstrom die reine Milchsäure, wobei die Verunreinigungen im Rückstand bleiben und weil kein weiteres Eindampfen erforderlich ist, lactidfreie Milchsäure resultiert, ohne daß im Vakuum gearbeitet zu werden braucht. (D. R. P. 221 786.) Nach dem Zusatzpatent arbeitet man mit vorgewärmter, getrockneter und gereinigter Luft und vermeidet so die Einführung von Unreinigkeiten und neuen Wassermengen in die gereinigte Milchsäure. (D. R. P. 224 664.)

Zur Gewinnung reiner Milchzuckerlösung oder reiner Milchsäure aus Molke, Magermilch oder unreinen Rohmilchzuckerlösungen des Handels vermischt man die Lösungen mit Kieselgur, Talk, Asbest oder Knochenkohle zu einer rahmartigen Paste, trocknet diese möglichst rasch, so daß die Bildung größerer Milchzuckerkrystalle vermieden wird und laugt aus dem Pulver den Milchzucker mit einem Lösungsmittel aus. Die reine Milchzuckerlösung wird dann durch Vergärung in Milchsäure übergeführt. (D. R. P. 203 306.)

Zur Darstellung reiner Milchsäure entfärbt man das technische Produkt durch Kochen mit Knochenkohle unter gleichzeitiger Durchleitung eines indifferenten Gasstromes, konzentriert, fällt die Zuckerart mit einem Alkohol aus, filtriert und destilliert den Alkohol ab. (D. R. P. 294 726.)

Zur Reinigung von Milchsäure stellt man aus dem Roherzeugnis zuerst teilweise gereinigtes Calciumlactat her, setzt dieses mit verdünnter Schwefelsäure zu einem Gemisch von Gips und Milchsäure um, erhitzt es nach dem Trocknen auf etwa 130°, um die Milchsäure zu anhydriifizieren und so unlöslich zu machen, wäscht dann die löslichen Verunreinigungen weg und behandelt den Rückstand zur Hydrolysisierung des Lactides und Anhydrides der Milchsäure mit Dampf. (A. P. 1 240 766.)

Zur Herstellung von konzentrierter Milchsäure setzt man den zu konzentrierten Lösungen von milchsaurem Kalk vor der Zersetzung mittels einer Mineralsäure konzentrierte Milchsäure zu und vermeidet so die mit Schwefelsäure allein vor sich gehende Bildung eines steifen, fast unbeweglichen Breies und außerdem Verluste an Milchsäure. (D. R. P. 221 112.) Nach dem Zusatzpatent dampft man die Lösungen zur Trockne und behandelt das erhaltene trockene Pulver in gemahlenem Zustande mit einem Gemenge von konzentrierte Milchsäure enthaltender, den milchsauren Kalk zersetzender Säure, bzw. man rührt den milchsauren Kalk in 60° warme Milchsäure ein und zersetzt mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Man erhält nach dieser Verbesserung leicht bewegbare Massen, die nur wenig anhydriifizierte Milchsäure enthalten. (D. R. P. 222 741.)

Zur Herstellung chemisch reiner Milchsäure und von Milchsäureestern erwärmt man milchsaure Salze mit Alkoholen unter Zusatz von soviel Mineralsäure, daß die Base des milchsauren Salzes eben neutralisiert wird, und zersetzt den auf diese Weise glatt herstellbaren Ester durch Erhitzen mit Wasser. Nach einem anderen Verfahren mischt man die rohe Milchsäure mit äquivalenten Mengen Anilin in der Wärme (molekulare Mengen) bis keine Schlieren mehr zu sehen sind, kühlt das Gemisch auf -5° ab, krystallisiert das ausgefallene Anilinlactat aus wenig Wasser um, behandelt das reine, bei 29° schmelzende Salz in fester Form mit Wasserdampf und konzentriert die Milchsäure nach Entfernung des Anilins im Vakuum auf 80%. (D. R. P. 171 885 und 169 992.)

Zur Herstellung des als Beizmittel dienenden Antimon-Natrium-Calciumlactates verrührt man das aus 500 Tl. Schwefelantimon hergestellte Antimonylsulfat mit 850 Tl. 50proz., mit Soda neutralisierter Milchsäure, fügt dann 740 Tl. in Wasser gelöstes, neutrales, milchsaures Calcium zu, filtriert vom Gips und dampft die Lösung zu dem krystallinischen, nur wenig hygroskopischen, leicht wasserlöslichen Salz ein. (D. R. P. 184 202.) — Vgl. Bd. I [314].

Feste Milchsäurepräparate erhält man aus 2 Mol. freier Milchsäure und 1 Mol. eines Erdalkali-Lithium-, Magnesium- oder Zinksalzes der Milchsäure. (D. R. P. 346 521.)

Zur Darstellung von Glycerinmono- und dilactat, die wegen ihrer Reizlosigkeit die Milchsäure in der Therapie ersetzen sollen, aber auch sonst für technische Zwecke verwendbar sein dürften, erhitzt man Glycerin und Milchsäure bzw. Dichlorhydrin mit milchsauren Salzen. (D. R. P. 216 917.)

Zur Herstellung einer lebende Milchsäurebakterien enthaltende Konserve säuert man sterilisierte Milch mit Reinkulturen der Milchsäurebakterien und dampft die Flüssigkeit unterhalb 60° ein. (D. R. P. 178 875.)

Zur Herstellung von Bakterienreinkulturen in trockenem Zustande, die eine milchsäure Gärung hervorzurufen vermögen, fällt man das Casein der die Bakterien enthaltenden Milch aus, wäscht den Niederschlag zur Entfernung noch vorhandener Milchserumreste, die die Haltbarkeit des Präparates ungünstig beeinflussen würden, mit bakterienfreiem Wasser aus, entfernt durch Pressen die Feuchtigkeit und vermischt die Masse in bekannter Weise mit Milchsucker, Eiweißkörpern oder anderen geeigneten Zusatzstoffen. (D. R. P. 210 988.)

Zur Herstellung haltbarer Fermentpräparate, insbesondere von Milchsäurebakterien, die dauernd feucht bleiben und dadurch die Fermente lebensfähig und wirksam erhalten, verwendet man als Grundmasse den hygroscopischen Fondantzucker, den man mit den Bakterienkulturen vermischt. (D. R. P. 282 296.) Nach dem Zusatzpatent verarbeitet man die Fondantmasse mit in Molke entwickelten Bakterienkulturen und vermeidet so die Bildung von verderblichen Milchbestandteilen, insbesondere des Käsestoffes, wodurch die Schmackhaftigkeit der Präparate auch bei langer Lagerung erhalten bleibt. (D. R. P. 308 962.)

Casein, Käse.

531. Caseingewinnung, -verwendung.

Deutschl. Casein (techn.) $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 44 112; A.: 8772 dz.

Saldau, E., Das Casein. Wien und Leipzig 1905. — Scherer, R., Das Casein, dessen Zusammensetzung, Eigenschaften, Herstellung und Verwertung. Wien 1919.

Das Casein kommt in der Milch entweder in Suspension oder in kolloidaler oder in gelöster Form vor und wird je nach dem Verwendungszweck auf verschiedene Weisen abgeschieden. Zur Herstellung des löslichen Caseins für Nähr- oder pharmazeutische Zwecke fällt man die entfettete Milch mit Essigsäure oder bringt sie durch Milchsäuregärung zur Gerinnung; das zur Bereitung des Galaliths dienende Casein wird mit einer Säure oder mit Lab abgeschieden. Die aus diesen Massen hergestellten Lactoform-, Lactit-, Galalith- oder Articles de Paris-Gegenstände haben zwar gegenüber dem Celluloid den Vorzug der Geruchlosigkeit und schweren Entflammbarkeit, doch sind sie weniger elastisch als Celluloid und nehmen in Wasser gelegt beträchtliche Wassermengen auf. Aus diesem Grunde ist auch die Verwendung des Caseins zum Appretieren von Spitzen, als Eiereiweißersatz, zum Bedrucken von Stoffen, zum Leimen von Luxuspapier, in verdünnter Kalkmilch gelöst als Kitt für Töpferwaren, Porzellan und Marmor, schließlich auch zum Klären von Wein (s. die Reg.) in gewissem Sinne eingeschränkt. Die Caseingewinnungsrückstände (Serum) dienen zur Gewinnung von Milchsucker oder Schweinefutter. (P. Razous, Genie civ. 1906, 72.)

Über die Beurteilung der technischen Caseine, je nach dem Verwendungszweck berichten W. Höpfner und H. Burmeister in Chem.-Ztg. 36, 1053.

Zur Gewinnung von reinem bzw. fettfreiem Casein aus Magermilch fällt man diese mittels Schwefelsäure, wäscht das ausgefallene Casein, löst es in Alkali und fällt es mit Essigsäure wieder aus bzw. mischt nach dem zweiten Verfahren die Magermilch mit Alkali, entfernt die Fettreste aus dem angewärmten Gemenge durch Zentrifugieren und fällt das Casein wie üblich mit Säuren aus. (D. R. P. 135 850 und 135 745.)

Zur Ausfällung des Caseins bedient man sich bei etwa 30° in verdünnter Lösung der Äthylschwefelsäure als Fällungsmittel und erhält so körniges, fast aschefreies Casein, das bedeutend keimärmer ist als jenes, das man durch Milchsäure- oder Essigsäurefällung erhält. (D. R. P. 117 979.)

Zur Gewinnung von Casein und Milchsucker aus Milch insbesondere aus Magermilch fällt man das Casein mit schwefliger Säure und scheidet aus den Molken den Milchsucker in gewöhnlicher Weise ab. Man erhält so, was besonders für die Nahrungsmittelindustrie in Betracht kommt, das Casein säurefrei, da sich die Spuren anhaftender schwefliger Säure bei gelinder Erwärmung im Vakuum leicht entfernen lassen. (D. R. P. 184 300.)

Zur Abscheidung von Casein aus Magermilch unter gleichzeitiger Gewinnung von haltbarer Molke behandelt man die Magermilch mit gasförmiger, flüssiger oder wässriger schwefliger Säure. (D. R. P. 201 250.)

Nach D. R. P. 141 809 und Zusatz 115 681 erhält man ein ungefärbtes, durchsichtiges Casein, wenn man 250 l Milch mit Ätzalkalien bzw. kohlenstoffsauren Alkalien ausfällt und die Masse zentrifugiert. Man braucht etwa 40% des Casein, das ist 3,5 kg Soda zur Ausfällung.

Zur Herstellung von natürlichem trockenem Milcheiweiß, das sich besonders bei Bereitung von Backwaren und zur Herstellung leichtlöslichen Milchpulvers eignet, fällt man aus der bei

mäßiger Temperatur eingedickten Milch z. B. mit Ammoniumsulfat das Casein aus, breitet es dann auf einer mit Leinwand überzogenen durchlochtem, mit gebranntem Kalk gefüllten Hohltrömmel aus, wäscht die Masse nach dem Antrocknen und bewirkt völlige Trocknung durch den Kalk der Trömmel. Am besten wird Vollmilch verwendet, um fettes Eiweiß zu erhalten. (D. R. P. 179 261.)

In *Seifens.-Ztg.* 1911, 420 ist ein einfaches Verfahren zur Herstellung des Caseins (z. B. auch für kosmetische Zwecke) angegeben: Man erwärmt gut entfettete Milch auf 49°, gibt auf je 500 ccm eine warmgesättigte Lösung von 50 g Bittersalz hinzu, läßt eine Stunde stehen, erwärmt auf annähernd 55° und fällt mit einer heißen wässerigen Lösung von 5 g Alaun bis das Casein vollständig abgeschieden ist. Die Temperatur von 62° darf keinesfalls überschritten werden, um ein weiches Casein zu erzielen. Die Fällung muß sehr vorsichtig erfolgen, da sonst ein klumpiges Produkt erhalten wird, das nachträglich nur auf umständliche Weise reinigbar ist. Der erhaltene Niederschlag wird schließlich filtriert, mit Wasser gewaschen und gepreßt.

Hornartig durchscheinende Massen lieferndes Casein erhält man durch wiederholtes Erhitzen von Magermilch auf etwa 62°, Ausfällen der so vollkommen vom Albumin befreiten Flüssigkeit mit essigsaurer Tonerde, Auswaschen mit Wasser, Entwässerung mit Alkohol und schließliches Entfetten des Caseins mit Benzol. (D. R. P. 331 440.)

Zur Abscheidung des Caseins auf elektrolytischem Wege schließt man den Strom, nachdem man in die auf 75° erwärmte Milch eine mit leitender Lösung gefüllte poröse Zelle gesetzt hat, in der sich die Kathode befindet (Platin, Kohle oder Eisen) und zersetzt so die gelösten Substanzen speziell die Phosphate. An der außerhalb der Zelle befindlichen Anode entsteht Phosphorsäure und es scheidet sich das Casein ab, das wie nach der üblichen Caseinabscheidung mittels Labs oder Säuren weiterverarbeitet wird. Bringt man in die Zelle Sodalösung, so erhält man als Nebenprodukt Alkali, und ebenso kann man Phosphorsäure und Phosphate als Nebenprodukte gewinnen, wenn man auch die Anode in einer eigenen Zelle unterbringt. Die billig arbeitende und zu guten Ausbeuten führende Methode eignet sich besonders zur Caseingewinnung für Genußzwecke. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1906, 678.)

532. Caseinlösungen, -präparate.

Zum Lösen von 100 Tl. Casein braucht man nach einer aus der Praxis stammenden Vorschrift: 15 Tl. Ammoniak oder 15–20 Tl. Natriumbicarbonat oder 10 Tl. Borax und 5 Tl. Salmiakgeist und die jeweils nötige Wassermenge. (*Farbe und Lack* 1912, 128.)

Weitere Lösungsmittel für Casein, besonders für das unter dem Namen „Hantelmarke“ im Handel befindliche Produkt, sind in *Farbe und Lack* 1912, 293 angegeben. — S. a. Bd. III [145].

Zur Herstellung von Caseinlösungen kann man außer den üblichen Mitteln (Borax, Ammoniak, Ätznatronlauge und Soda) nach *Seifens.-Ztg.* 1912, 84 auch Wasserglas in der Menge von 85 Tl. für 15 Tl. alkalilösliches Casein oder in der Menge von 14 Tl. für 18 Tl. dieses Caseins und 60 Tl. Wasser verwenden. Als Lösungsmittel kommen außerdem für 20 Tl. alkalilösliches Casein und 70 Tl. Wasser noch 10 Tl. einer 20proz. Ätzbaritlösung in Betracht. (Siehe auch die Tabelle in der Originalarbeit.)

Als Konservierungsmittel für Caseinlösungen, die längere Zeit aufbewahrt werden sollen, kann man nach *Seifens.-Ztg.* 1912, 84 das geruchschwache, synthetische Phenol verwenden, dessen schwachen Geruch man außerdem noch durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Heliotropin überdecken kann oder das Salol, seine Rückstände, salicylsaures Natrium oder Thymol.

Über das Casein und einige aus ihm hergestellte Präparate siehe *Seifens.-Ztg.* 1912, 9 ff.

Zur Gewinnung wasserlöslicher Caseinverbindungen zerreibt man die aus 1 l Milch gewonnene Menge Milchcasein mit 2,5 g neutralem Natriumcitrat und 0,25 g Natriumbicarbonat oder mit 1,5 g des citronensauren Salzes und 1 g Trinatriumphosphat. Nach dem Eintrocknen erhält man ein völlig geschmackloses Produkt. (D. R. P. 115 958.)

Wasserlösliche Caseinverbindungen erhält man ferner durch Auskochen eines Gemenges von Casein und Ätzalkali oder Sodapulver evtl. bei Gegenwart von Calciumchlorid mit Alkohol. (D. R. P. 89 142.) An Stelle von Alkalihydrat kann man nach dem Zusatzpatent auch Alkali-alkoholat zum Löslichmachen des Caseins verwenden. (D. R. P. 98 441.)

Durch Überleiten von Ammoniak bzw. Salzsäuregas über trockenes Caseinpulver oder durch Einleiten dieser Gase in eine Suspension des Caseins in Alkohol, Äther oder Benzol erhält man unter Eigenerwärmung weiße, luftbeständige Pulver, die sich im Wasser klar lösen und ihrer Geschmacklosigkeit wegen zur Herstellung von Nährpräparaten dienen können. (D. R. P. 84 682.)

Nach D. R. P. 115 681 erhält man durchsichtiges, völlig reines Casein, wenn man das technische Handelsprodukt in der 13fachen Menge verdünnter Natronlauge löst, die 2½% Natriumoxyd vom trocknen Caseingewicht als Ätznatron gelöst enthält. Versetzt man nun die Masse weiterhin mit 14% einer 5proz. Natronlauge, so resultiert eine völlig klare Lösung, die nach der Filtration durch Zusatz von Säuren das reine Casein ausscheidet.

Zur Bereitung eines beim Kochen emulsionierenden Caseinpräparates trocknet man es mit 1% Natriumbicarbonat gemischt und mit 30% Wasser befeuchtet bei niedriger Temperatur ein. (D. R. P. 118 666.)

Um Milchcasein in leichter, trockener, poröser Form zu gewinnen trocknet man eine verdünnte wässrige Caseinlösung auf etwa 95° warmen geheizten Flächen. Das verwendete Ausgangsmaterial muß möglichst frei von Milchzucker und Fett sein. (D. R. P. 122 458.)

Zur Herstellung von fein verteiltem trockenem Casein setzt man der evtl. mit Calciumchlorid (zur Beförderung der Gerinnung) versetzten Milch nach oder gleichzeitig mit dem die Fällung des Caseins bewirkenden Lab oder der Säure Alaun zu, das die Schrumpfung des gefällten Caseins herbeiführt, und rührt die Flüssigkeit vom Eintritt der Gerinnung an unter Erhitzung und Wiederabkühlung, so daß das feine Casein sich von der Molke trennt. Das getrocknete Produkt braucht nicht gemahlen zu werden. (D. R. P. 216 234.)

Zur Herstellung eines Caseinpräparates von poröser, flockiger, wasserlöslicher, alkalisch reagierender Form trocknet man eine Lösung von 95 Tl. Casein und 5 Tl. Calciumhydroxyd auf 100° heißen Walzen zu einer dünnen Haut ein. (A. P. 1 412 462.)

Zum Entfetten und Entwässern von Proteinstoffen extrahiert man z. B. das frisch gefällte Casein im Extraktionsapparat solange mit kaltem Aceton, bis eine Probe nahezu wasser- und völlig fettfrei ist. (D. R. P. 98 911.)

533. Caseinsalze, -albumosepräparate.

Zur Gewinnung von Caseinsalzen in trockenem Zustande löst man das Casein nach Feststellung seiner Acidität durch Titration in der berechneten Menge des Alkalis und dampft die Lösung im Vakuum zur Trockne. Das Präparat soll ähnlich wie die Somatose Nährzwecken dienen und eignet sich auch als Bindemittel für Malerfarben. (D. R. P. 85 057.)

Zur Herstellung einer reinen, wasserlöslichen, neutralen salzartigen Verbindung von Natriumhydroxyd und Lactalbumin löst man letzteres in getrocknetem und entfettetem Zustande in überschüssigem Alkali, fällt mit Säure, löst den feuchten Niederschlag in soviel Natronlauge, daß 1 kg des trockenen Lactalbumins etwa 28 g Natriumhydroxyd entspricht und trocknet die Lösung bei mäßiger Temperatur ein. Man erhält so eine im Stickstoffgehalt unveränderte Substanz, die ihre volle Quellbarkeit besitzt, und stark alkalische Lösungen liefert, aus denen man ein Lactalbumin fällen kann, das zur nochmaligen Lösung nur so geringer Alkalimengen bedarf, daß eine genau neutrale Lösung entsteht. (D. R. P. 210 130.)

Zur Abscheidung der Milchcasein-Calciumverbindung fällt man die Milch zur Vermeidung späterer Gerinnung der Fällung statt mit Äthylalkohol mit Methylalkohol und erhält so ein Produkt, das sich nach dem Zentrifugieren und Auswaschen mit absolutem Methylalkohol und folgend mit Äther in ein trockenes Pulver verwandeln läßt, das die nicht geronnene Casein-Calciumverbindung darstellt. (D. R. P. 305 953.)

Vgl. Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen und Trocknen von Calciumcaseinlösungen zur Gewinnung eines nichtelektrischen, trockenen, leicht löslichen Pulvers nach D. R. P. 281 235.

Zur Herstellung eines kieselsäurehaltigen Caseinpräparates verrührt man 100 Tl. Casein unter Erwärmung mit 650 Tl. Wasser und 35 Tl. Ammoniak (0,98), setzt nach dem Erkalten 35—45 Tl. Wasserglas und allmählich Essigsäure oder Phosphorsäure zu bis die zunächst erstarrende Flüssigkeit wieder dünnflüssig wird. Das Präparat besitzt die Eigenschaften des Eiereiweißes und gerinnt wie dieses zu einer gleichmäßigen Masse, in der jedoch das Serum ebenfalls mit eingeschlossen ist, während es sich bei der Milch abscheidet. Die Präparate finden in der Färberei Anwendung. (D. R. P. 161 842.)

Zur Herstellung von Verbindungen des Caseins mit Quecksilber, Silber, Eisen oder anderen Schwermetallen kocht man das freie, in Alkohol suspendierte Casein mit konzentrierten wässrigen oder alkoholischen Lösungen der betreffenden Metallsalze im Wasserbad. (D. R. P. 100 874.)

Zur Herstellung von Eiweißpräparaten aus Bruch (den durch Lab unlöslich niedergeschlagenen Eiweißstoffen, die im Gegensatz zum sauer gefällten Casein die physiologisch wertvollen Mischsalze enthalten), setzt man ihm soviel kalkentziehende Mittel, Säuren oder saure Salze z. B. Casein (Quark) evtl. in Verbindung mit einer anderen Säure zu, daß das Endprodukt annähernd neutral ist. Nach einer Ausführungsform des Verfahrens bewirkt man die Quellung dieser Eiweißpräparate durch Zusatz von Milchsäure, Milchzucker, Zucker, Glycerin für sich oder in beliebiger Mischung miteinander oder mit Casein. (D. R. P. 134 297.)

Nach E. P. 161 887/19 fällt man das Lactalbumin der auf 70—80° erhitzten Molken mit 0,25% Natriumthiosulfat aus, das mit der Molkensäure kolloidalen, das Eiweiß fällenden Schwefel ausscheidet. Nach Entfernung des Lactalbumins dampft man die Molken zur Gewinnung des Milchzuckers ein.

Zur Herstellung von reiner Albumose behandelt man die beim Aufspalten des Caseins mit Alkalien erhaltene Albumoselösung mit seifenbildender Fettsäure (Palmitin-, Stearin-, Öl- oder Linolsäure), trocknet ein und extrahiert das Produkt zwecks Entfernung der Seife mit Alkohol oder einem anderen passenden Lösungsmittel. Man vermeidet so die übliche Säurefällung und dadurch die Einführung von Salzen in die schwer auswaschbare Albumosenmasse und kann auch nicht vollständig entfettetes Casein als Ausgangsmaterial verwenden. (D. R. P. 214 209.)

Die Herstellung eines Eiersatzpräparates aus Casein ist in D. R. P. 332 456 und 332 877 [566] beschrieben.

534. Caseinnährpräparate.

Unter den Caseinnährmitteln (s. a. [608 ff.]) unterscheidet man mit J. König solche, die das Casein in unlöslichem Zustande enthalten (Plasmon und Kalkcasein) und solche, deren Casein wie in Nutrose, Sanatogen, Eucasin, Galaktogen, Eulaktol, Nikol an Alkali oder Ammoniak gebunden in löslicher Form vorliegt. Sanose ist eine Kombination von Casein und Albumose. Zur Herstellung von Nährpräparaten eignet sich das Labcasein wegen seines höheren Salzgehaltes besser als das mit Säure ausgefällte Casein. Die mit diesem Produkt hergestellten Handelspräparate enthalten sämtlich nucleinfreies Eiweiß, so daß sie auch als Diabetikernahrung Verwendung finden können. Stets sind diese Präparate erheblich teurer als die Stoffe, aus denen sie erzeugt werden und es bleibt demnach am vorteilhaftesten, Milch und Käse in unveränderter Form als Nahrungs- bzw. Nährmittel zu verwenden. (Zentralbl. f. Agrik. Chem. 1902, 747.)

Zur Gewinnung eines Gebäckähnlichen Nährpräparates setzt man ein inniges Gemenge von Casein, Paracasein oder auch Caseinsalzen mit tierischem oder pflanzlichem Fett Temperaturen von 150–200° aus. (D. R. P. 94 406.)

Über Herstellung caseinhaltiger Nährmittel aus Casein mit albumose- und peptonhaltigen Substanzen siehe D. R. P. 96 548 und 97 628.

Zur Herstellung eines Nahrungsmittels aus Magermilch koaguliert man nach D. R. P. 98 822 das Casein in einem Gemenge von Magermilch und Mehl, befreit das Casein-Mehlgemenge von der Molke und erhält so ein lockeres, leicht verdauliches Produkt.

Ein wasserlösliches Präparat aus Casein und glycerinphosphorsäuren Salzen erhält man durch 12stündiges Rühren einer verdünnten wässrigen Lösung von Natriumglycerinphosphat mit überschüssigem Casein bei 30–40°, Filtration und schließliches Eindampfen bei 40–50° im Vakuum. (D. R. P. 98 177.) Nach 3 Zusatzpatenten arbeitet man statt in wässriger in alkoholischer oder ätherischer Lösung bzw. ersetzt das tierische durch pflanzliches Casein oder durch Albumine. (D. R. P. 99 092–99 094.) Nach den weiteren Zusatzpatenten ersetzt man die Salze der Glycerinphosphorsäure durch deren Fettsäuresubstitutionsprodukte, bzw. durch Salze der Mannit-, Dulcitol- und Sorbitphosphorsäure und läßt diese auf animalisches oder vegetabilisches Casein oder Alkalialbuminate einwirken. (D. R. P. 152 880 und 152 450.) Diese Präparate sind als Sanatogen im Handel; vgl. W. Fischer, Allgem. med. Zeitschr. 68, 287.

Zur Herstellung des Plasmons wird der abgepreßte, etwa 50% Trockensubstanz enthaltende Quark in Knetmaschinen mit der seinem Säuregehalt entsprechenden Menge Bicarbonat 1½ Stunden bei 70° verknetet, worauf man die schneeweiße, lockere Masse im trockenen Luftstrom bei 30–40° trocknet und zu feinem Grießmehl vermahlt. Die Ausnutzung des Plasmons ist eine vorzügliche, doch geht aus der Herstellungsweise hervor, daß man mit Casein oder Magermilch auf wesentlich billigerem Wege dasselbe Ziel erreicht. (H. Poda und W. Prausnitz, Zeitschr. f. Biologie 89, 279.) Vgl. W. Prausnitz, Münch. med. Wochenschr. 46, 849 und M. Wintgen, Zeitschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 761.

Zur Herstellung eines leichtverdaulichen Caseinpräparates versetzt man gefälltes Casein nach Zusatz von Milchzucker oder konzentrierter Milchmolke mit Kefyrferment, neutralisiert mit Alkali, läßt die Masse von Zwiebackpulver oder dgl. aufsaugen und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. (D. R. P. 116 887.)

Zur Erzeugung eines käseartigen Nahrungsmittels verrührt und erhitzt man eine alkalische oder saure Caseinlösung, wobei Natriumbicarbonat oder Hirschhornsalz als Alkali und Essigsäure als Säure benützt werden können, mit Wasser, Milch und Rahm bis ein homogener Teig entsteht, aus dem man durch Weiterverarbeitung in üblicher Art die, auf das Ausgangsmaterial bezogen, 3–4fache Menge des Käseproduktes erhält. (D. R. P. 208 032.)

Ein nicht zerfließliches, Malzextrakt enthaltendes Präparat gewinnt man durch Vermischen von 2 Tl. Malzextrakt mit 1 Tl. Casein-Calcium in trockener Form oder durch Eindampfen ihrer Lösungen. (D. R. P. 285 427.)

Siehe auch die Speiseöl-Milchpräparate im Abschnitt Speisefette.

535. Literatur und Allgemeines über Käse. Kunstfettkäse.

Klenze, H. v., Handbuch der Käsereitechnik. Bremen 1886.

Einen geschichtlichen Überblick über die Käsebereitung in Deutschland brachte J. Křížkovsky in Milchztg. 1881, 721.

Käse ist ein aus Casein und Paracasein bestehendes Milchsäure- oder Labgerinnungsprodukt verschiedener Milcharten, das durch bestimmte Bakterien verändert einen spezifischen Geschmack und Geruch zeigt. Die „Labung“ der Milch scheint nicht die Wirkungsfolge eines besonderen Labfermentes zu sein, da auch andere proteolytische Fermente Caseinfällungsmittel sind, sondern die Gerinnung der Milch ist der Beginn der Caseinspaltung unter Abscheidung des unlöslichen Kalksalzes des Paracaseins, das bei stärkerer Einwirkung des Fermentes weiter zerfällt. Säuren, hier vor allem Milchsäure fallen aus der Milch Casein aus, d. h. die Säure zerstört die in der Milch vorhandene Casein-Calciumverbindung, mit Labferment entsteht jedoch nicht Casein, sondern die wie erwähnt ebenfalls unlösliche Paracasein-Calciumverbindung.

Die günstigste Temperatur für die Einwirkung des Labfermentes ist 39°. Es bewirken dann 0,05 Tl. Lab die Gerinnung in 146 Minuten, 0,30 Tl. in 22 Minuten; Labmenge und Gerinnungs

zeit stehen daher im umgekehrten Proportionsverhältnis. Näheres über die Wirksamkeit des Labfermentes brachte A. Mayer in *Milchztg.* 1881, 17 u. 82. — Vgl. [592].

Hervorhebenswert ist, daß eine Kuh, die regelmäßig nicht gerinnende, also für Käsezwecke ungeeignete Milch lieferte, bei täglicher Verabreichung von 50 g Calciumbiphosphat nach 3 Tagen eine fast normal gerinnende Milch gab. (W. van Dam, *Zeitschr. f. physiolog. Chem.* 1909, 295.)

Je nach der Fällungsart des Caseins, heiß oder kalt aus süßer oder saurer Milch und je nachdem ob die gekästen Massen unter gelindem oder höherem Druck gepreßt werden, erhält man verschiedene Erzeugnisse. Ihre Beschaffenheit, besonders der Geschmack, hängt jedoch in erster Linie von den durch Mikroorganismen bewirkten Veränderungen des Rohkäses während des „Reifens“ ab.

Die Käserreifung ist ein unter dem Einflusse von Bakterien, Hefen oder Pilzen vor sich gehender dem Fäulnisvorgang ähnlicher Abbauprozess des Caseins, bei dem die vorhandene Milchsäure von Wichtigkeit ist, da sie die Ausbreitung von Bakterien verhindert, die eine wirkliche Fäulnis des Produktes hervorrufen könnten. Die aus dem Milchzucker der Milch entstehende Milchsäure wird in dem Maße, als die sichtbare Reifung des Käses vorschreitet, durch Schimmelpilze und ammoniakbildende Bakterien zerstört bzw. neutralisiert und verschwindet allmählich, schneller bei den Weichkäsen, langsamer und gleichmäßiger bei den an und für sich milchzucker- und daher auch milchsäurearmen Hartkäsen.

Man unterscheidet: Hartkäse, Weichkäse, Rahm-, Fett- und Magerkäse. Nach König enthalten die Hauptkäsesorten (Rahm-, Fett-, Halbfett-, Magerkäse) in runden Prozentzahlen: 42—43% Wasser, 14—36% Eiweiß, 42—12% Fett, 0,2—4% Milchzucker und 1—5% Asche.

Rahm- und vollfette Käse bereitet man aus Vollmilch, die je nach Viehrasse und lokalen Umständen von verschiedenem Fettgehalt ist. Zu berücksichtigen ist auch die landesübliche Herstellungsweise. Fetter Käse (Edamer) wird aus halbentrahmter Milch oder aus einer Mischung von Vollmilch mit höchstens dem gleichen Teil entrahmter Milch hergestellt. Käse von niedrigerem Fettgehalt erhält man aus mehr als halbentrahmter Milch oder einem Gemisch von Voll- und Magermilch. Letztere liefert die Magerkäse. Manchen Käsesorten werden Gewürze wie Kümmel, Nelken, Pfeffer zugegeben; eigens gekennzeichnete Ware darf mit Farbstoffen (Safran, Orleans) gefärbt werden.

Je nach der Bereitungsweise und der Größe des Wassergehaltes im Weichkäse kann man aus der gleichen Menge Milch Halbfettkäse mit 43% Wasser und 28% Fett in der Trockenmasse, Fettkäse mit 60 bzw. 40% und Rahmkäse mit 68 bzw. 50% herstellen, so daß, vom Standpunkte des Verbrauchers aus, die Bezeichnung der Käse nach dem wirklichen Fettgehalt derjenigen nach dem Fettgehalt der Trockenmasse vorzuziehen ist. H. Fincke schlägt daher vor zu bezeichnen: Rahmkäse mit 30%, Fettkäse mit 20% und um je 5% abnehmend bis zum Magerkäse unter 5% Fett. (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 19, 430.)

Die lockeren Fettkäse werden rascher verdaut als die mageren, die reifen besser als die frischen. Aus diesem Grunde, in erster Linie wohl auch deshalb, weil die Fettkäse viel wertvoller sind und teurer verkauft werden können, versuchte man die Herstellung von Kunstfettkäsesorten, doch brachten die zahlreichen Versuche mit Verwendung von Schweinefett allein oder mit 50% Sesamöl (G. Heißbauer) oder mit Arachisöl keinen vollen Erfolg, wogegen ein Zusatz von 0,5—1% Margarine zur Magermilch immerhin die Bildung einer Art Fettkäses bewirkte, allerdings mit einem merkwürdigen Mangel an Aroma. (H. v. Klenze, *Milchztg.* 1885, 369 u. 611.)

Die Fabrikation von künstlichem Fettkäse aus Magermilch mit 10% Buttermilch und 50% geschmolzenem Fett, das man mit der Magermilch in einer besonders konstruierten Schleuder zu künstlichem Rahm emulgiert, beschreibt N. Gerber in *Milchztg.* 1882, 114. Vgl. auch 1883, 533 u. 778 und die Angaben von P. Vieth in *Milchztg.* 1882, 519.

536. Käserreifung.

Über die Reifungsvorgänge beim Käse, besonders die an den verschiedenen Gärungsprozessen beteiligten Spalt- und Sproßpilzarten siehe die Abhandlung von L. Adametz in *Milchztg.* 1893, 188.

Die den Käserreifungsprozeß hervorrufenden Casease- und Käsepilze, wie auch die aromatischen Stoffe, die eine wesentliche Rolle spielen, beschreibt H. Weigmann in *Zentralbl. f. Bakteriolog.* 1896.

Das Resultat biochemischer Studien über einige Schimmelpilze der Gattung *Penicillium*, die für die Käsefabrikation von Wichtigkeit sind, veröffentlicht J. Dvořák in *Zentr.-Bl.* 1920, I, 509.

Über den Einfluß der Luft im Käsekeller auf die Güte der Erzeugnisse siehe die Abhandlung von C. Thiel in *Milchztg.* 1891, 1155.

Zur Herstellung vorzüglicher reifer Käse soll man die koagulierte Milch mit Reinkulturen der anaeroben Bakterien impfen, die man vorher durch Zucht auf den höchsten Reifegrad gebracht hat. Diese Anaeroben sind wie *Rodella* auf dem 6. Internat. Kongr. in Rom 1907 ausführte, entweder solche, die dem Milchzucker anhaften oder solche, die dem Casein eigen sind und den Milchsaft unberührt lassen oder schließlich Bakterien, die auf dem Casein und auf dem Milchzucker fortkommen. Referent unterscheidet dementsprechend auf Grund seiner bakteriologischen Funde in festen Käsen die einzelnen Käsearten, die wie Parmesankäse, Schafskäse und andere italienische Käsesorten, in streng anaerobischer Gärung entstehen, von jenen, die wie Emmentaler und Edamer, ihre Entstehung der gemischten Gärung zu verdanken haben.

Die im Lab enthaltenen Bakterien haben übrigens für die Gärung und Reifung des Käses nicht so große Bedeutung wie man sonst annimmt. (F. Baumann l. c.)

Die schleimbildenden Bakterien, die in manchen Käseereien ganze Partien Milch unverwendbar machen, werden in Reinkultur zur Bereitung des Edamer Käses verwendet, der durch Verarbeitung künstlich schleimig gemachter Milch erzeugt wird. Ähnlich sind auch Schimmelpilze, die sonst in den Molkereien als Plage auftreten, geeignet, gewissen Käsen ihr charakteristisches Aroma zu verleihen, wenn man jene Bakterien in Reinkultur verwendet. So verleiht beispielsweise der blaugrüne Schimmelpilz im Roquefortkäse (*Penicilium Roqueforti* Thom) eine Abart des gewöhnlichen *Penicilium glaucum*, derselbe Pilz der auch im Gorgonzola- und Stiltonkäse künstlich gezogen wird, den Käsearten den charakteristischen scharfen Geschmack. Das feine Aroma der französischen Weichkäse dürfte ebenfalls Pilzarten zuzuschreiben sein, obwohl im Camembert auch noch der gewöhnliche Milchsimmel in geschmacklicher Hinsicht eine Rolle spielt. Jedenfalls ist bei diesen Käsearten der Bildungsprozeß so kompliziert, daß man über die ersten Versuche die Reifung durch Schimmelpilze künstlich zu beeinflussen, noch nicht hinausgekommen ist. Über die Bakterien, die bei der Reifung des Emmentaler Käses von Einfluß sind, berichtet weiter Eberlein in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 1283. Bei diesen Käsearten scheinen nach v. Freudenreich und O. Jensen die sog. Propionssäurebildner beteiligt zu sein, die Milchsäure und milchsaure Salze in Propionsäure, etwas Essigsäure und Kohlensäure umbilden. Reinkulturen dieser Pilze sind im technischen Maßstabe noch nicht hergestellt worden.

Die Bildung der Löcher in den Hartkäsen wird durch den *Bacillus diatrypticus casei* bewirkt, Hefezellen oder andere, Gärung hervorrufende Bakterien kommen auch für Fehllöcher nicht in Frage. Das in den Käselöchern befindliche Gas besteht zu 63% aus Kohlensäure neben Wasserstoff und kleinen Mengen anderer Gase, überdies entsteht Alkohol. (F. Baumann, *Landw. Versuchsstat.* 42, 181.)

Zur Beschleunigung der Käsereifung setzt man den jungen Käse unter gleichzeitigem Luftzutritt in einem zu Elektroden ausgebildeten Gefäß der Einwirkung eines elektrischen Wechselstromes von etwa 10 000 Volt und 0,2 Amp. aus und erhält so ein Material, daß schon nach 24 Stunden die Beschaffenheit gereiften alten Käses besitzt. (D. R. P. 239 930.) Vgl. *Milchwirtsch. Zentralbl.* 48, 95.

537. Verschiedene Käsesorten. Käsekonservierung.

In *Milchztg.* 1885, 369 u. 641 bringt H. v. Klenze eine tabellarische Zusammenstellung über die Zusammensetzung, den Reifezustand und die Verdaulichkeit zahlreicher bekannter Käsesorten. Der Fettgehalt schwankt zwischen 3–4% in den magersten Käsen und 35% beim Roquefort und Gorgonzola und dementsprechend stellt sich der Gehalt an Casein im ersten Fall auf 40–50, in manchen Fällen auf 60%, während er bei jenen Edelkäsen nur 17–20% beträgt.

Über die Herstellung französischer Weichkäse aus fetter Milch siehe Labesius, *Milchztg.* 1883, 561.

Die Beschreibung der Herstellung von Trafniker- oder Arnartenkäse, ferner von bosnischem Trappistenkäse bringt L. Adametz in *Milchztg.* 1892, 456 bzw. 310.

Zur Bereitung des „Fromage fort“ verfährt man wie folgt: Man bestreut eine dünne Lage Magerkäse (in einem Steinguttopf) mit Salz, Pfeffer und anderen Gewürzen, gießt ein wenig Rahm auf, bedeckt mit einer Schicht von Gruyèrekäse und fährt so fort, bis das Gefäß voll ist. Dann wird ein Glas Weißwein oder Brantwein über die ganze Masse gegossen und der Topf mit einem grünen Blatte oder einem starken Bogen Papier bedeckt, worauf man die Masse etwa 2–3 Wochen gären läßt. Der nunmehr genießbare Käse soll hart und bröckelig sein, muß einen strengen Geschmack und stark hervortretenden ammoniakalischen Geruch haben. (*Milchztg.* 1877, 20.)

Der dem Emmentaler Käse ähnliche Spalenkäse (Sbrinz) ist ein Hartkäse von großer Haltbarkeit mit spärlichen Löchern, von feinem Geschmack, der ursprünglich ganz fett bereitet wurde, heute jedoch einen Magerkäse darstellt, der in zwei bis drei Jahren seinen größten Wert erreicht. Die Beschreibung der Herstellung des Käses befindet sich in *Molkereiztg.* 29, 177 u. 183.

Über die Herstellung von Roquefortkäse in Mähren und die Entwicklung der einheimischen Gewinnung des blauen Schimmelpulvers (*Penicillium Roqueforti*) durch Züchtung auf sterilem Brot siehe O. Laxa, *Zentr.-Bl.* 1919, II, 433.

Über die Reifung des Neuchâtel Käses, der die gleiche Flora hat wie Camembert- und Briekäse siehe O. Laxa, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 28, 387.

Über Herstellung von halbfettem Greyerzer Käse und über die wichtigsten Regeln zur Herstellung eines guten Magerkäses mit 6–15% Fettgehalt in der Trockenmasse siehe J. Held, bzw. H. Arm, *Milchwirtsch. Zentralbl.* 48, 77 bzw. 83.

Anzaben über die Herstellung des Kräuterkäses bringt die *Molkerei-Ztg.* 1921, 1023.

Eine Herstellungsvorschrift für Steinbuscherkäse bringt Teichert in *Molkereiztg.* 1921, 696.

Über die Bereitung und Zusammensetzung der spezifisch bulgarischen Käsesorten aus Schaf-, seltener aus Büffelmilch und des Kaschkawalkäses, der als hellgelbes, sehr festes Produkt von Art des holländischen Käses nur aus Schafsmilch hergestellt wird siehe A. Zlataroff, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 31, 387.

Zur Bereitung von Dotterkäse verkäst man ein Gemisch von Eigelb und entrahmter Milch. (D. R. P. 91 727.) Vgl. D. R. P. 148 096.

Die Herstellung von Käse aus Quark mittels Bakterien, die nur wenig Milchsäure bilden, sich in der Luft von Christiania befinden und auf Quarknährböden gezogen werden ist in E. P. 101 641/1916 beschrieben.

Die Herstellung von Quarkkäse aus Molkeneiweiß beschreibt Scherer in *Molkereiztg.* 1921, 679.

Um Käse vor Fäulnis und Insektenfraß zu bewahren bestreicht man seine Oberfläche mit einer kompliziert zusammengesetzten Gewürzmixtur, bestehend aus Kochsalz, Essig, rektifiziertem 40grädigem Weingeist, weißem Wein, Pfefferarten, Paradieskörnern, Zimt, Ingwer, Pfefferminz- und Poleikraut. (*Pharm. Zentrh.* 1865, Nr. 19.)

Zum Konservieren von Weichkäse werden die in Stanniol eingeschlagenen Stücke nach D. R. P. 140 480 10 Minuten lang in luftdicht verschlossenen Gefäßen durch überhitzten Dampf auf eine Temperatur über 100° gebracht, dann sticht man die Büchsen an, läßt die Luft entweichen und verlötet die Öffnung wieder.

Zur Sterilisation des Käses setzt man ihm im zerriebenen Zustande 5% Natriumphosphat zu. (A. P. 1 368 624.)

Um Käse zu sterilisieren erhitzt man ihn mit 2% seines Gewichtes Natriumphosphat. (A. P. 1 374 141.)

538. Kefir. Literatur, Herstellung, Sorten.

Über die Geschichte, sprachliche Ableitung des Wortes, Biologie und Chemie der Kefirmilch, deren physiologische Bewertung und vor allem die Kefirtherapie finden sich Angaben in E. Mercks *Jahresbericht*, März 1911.

Über Kefir und seine Bereitung siehe auch W. Henneberg, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 35, 170; über Joghurt vgl. ebd. S. 405.

Alles Wissenswerte über Kefir und Joghurt enthält ferner die Arbeit von W. Freund in *Apothekerztg.* 27, 995.

Eine allgemeine Beschreibung der Herstellung von Kefir, Kumys und Joghurt und ihre Anwendung als Heil- und Kräftigungsmittel bringt C. Tüschchen, *Prometheus* 27, 361.

Über alkoholische Milchprodukte schreibt G. Wolff in *Milchwirtschaft. Zentralbl.* 1921, 231 ff.

Diese unter dem Einflusse besonderer Fermente und Pilze (Kumysferment bzw. Kefirpilz) aus Stuten- oder Kuhmilch gewonnenen Getränke sind leicht verdauliche, die Verdauungstätigkeit anregende Nahrungs- und Genußmittel. Die Kefirkörner sind fungusartige Gewächse, die auf verschiedenen in Rußland unterhalb der Schneegrenze wachsenden Büschen angetroffen werden und mehrere Mikroorganismen enthalten, vor allem ein hefeähnliches Ferment und eine dem Milchsäureferment ähnliche Bakterie. Kefir soll aus Stutenmilch bereitet werden, wo diese schwer erhaltbar ist, verwendet man Kuhmilch, der man den mangelnden Zucker als Lactose zuführt und einen Teil des Fettes entzieht.

Zur Herstellung von Kefir werden die Kefirkörner, das sind bohnen große, gelbe Klümpchen, die aus Bakterienmasse bestehen, zunächst einige Stunden in lauwarmes Wasser gelegt, gereinigt, aufgeweicht und täglich mit frischer Milch übergossen. Nach 6–7 Tagen sehen die Körner wie Blumenkohl aus, sind weiß und elastisch und werden am besten vor Verderben geschützt, wenn man sie täglich in etwas frische Milch legt. Dann nimmt man einen Eßlöffel voll der Masse, übergießt sie mit $\frac{1}{2}$ l sterilisierter oder mindest aufgekochter Milch und läßt bei mittlerer Wärme unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen, gießt schließlich die saure Milch von den Pilzen ab, vermischt sie mit 1 l frischer Milch, verteilt die ganze Menge in die entsprechenden Flaschen mit Patentverschluß und legt sie unter öfterem Umschütteln 1–3 Tage an einen lauwarmen Ort. Nur durch peinliche Sauberkeit können die vorbereiteten Kefirkörner längere Zeit gebrauchsfähig bleiben. Mit Hilfe der Trockenfermente, die in Tablettenform in den Handel kommen, wird Kefir am besten hergestellt, wenn man abgekochte, auf 25° abgekühlte Milch in gut schließenden Flaschen pro $\frac{1}{2}$ l mit $\frac{1}{2}$ g zerdrückter Kefirpastillen versetzt, dann umschüttelt und 24 Stunden lang bei 20–25° liegen läßt. Unter Tags muß etwa alle Stunden gut durchgeschüttelt werden. Bei der Bereitung ist auch hier Reinlichkeit die erste Bedingung. Die Flaschen sollen nicht zu voll sein, um kräftig schütteln zu können. Dies ist nötig, da sich die Bakterien sonst mit einem Hof ihrer Umsetzungsprodukte umgeben und dann nicht mehr auf die Milch einwirken. (M. Hohenadel, *Pharm. Zentrh.* 1911, 1337.)

Nach Ch. Haccius verfährt man zur Kefirherstellung in folgender Weise: Man legt 50 g Kefirpilze in 1 l 30–35° warmes Wasser, gießt dieses nach etwa 30 Minuten ab, ersetzt es durch frisches läßt die Pilze darin abermals 24 Stunden bei 20° weichen und legt sie dann in alle 24 Stunden zu wechselnde 20° warme Milch (1 l), die während des Tages wiederholt umgeschüttelt werden muß. Beim jedesmaligen Wechsel der Milch müssen die Pilze sorgfältig in reinem Wasser gewaschen werden. Nach 10–12 Tagen, wenn sie Neigung zeigen an die Oberfläche der Milch zu steigen, und allmähliche Kohlensäureentwicklung beginnt, ist das Material zur Kefirbereitung reif und wird in der Weise verwendet, daß man es in einem offenen Glasgefäß mit Milch begießt und das Gefäß leicht zugedeckt 20–24 Stunden bei 16–18° stehen läßt. Die Sakwaska, das rahmähnliche Getränk, ist dann fertig und kann von den Pilzen abgossen, genossen werden. Diese können gewaschen, sofort zu einem neuen Ansatz dienen. Der fertige Kefir kann auch direkt oder als Ansäuerungsmittel fungierend mit Milch verdünnt auf starkwandige Flaschen gezogen werden, die man verkorkt und bei 14–15° lagernd, zuweilen kräftig durchgeschüttelt. Nach 24 Stunden

erhält man einen schwachen, nach 48 Stunden mittleren und später starken Kefir, wobei man die Gärung jeweils durch Abkühlung unterbrechen kann. Das Zeichen der völligen Genußfähigkeit dieses Flaschenkefirs ist die Bildung eines festen Schaumes beim Schütteln. Es sei noch erwähnt, daß die gereinigten und an der Sonne getrockneten Pilze bei Luftabschluß trocken aufbewahrt ihre Wirkungsfähigkeit lange Zeit behalten. (Milchztg. 1885, 219.)

Sog. „alkalisierten“ Kefir erhält man nach J. Peiser, Referat in Pharm. Zentrh. 1912, 1405 durch Zusatz von 5 ccm einer 20 proz. Sodalösung zu $\frac{1}{2}$ l der verdünnten, wie üblich aus Milch mit Kefirferment erhaltenen Kefirmilch; man setzt der Nahrung nach Bedarf noch Soxhlets Nährzucker zu.

Fügt man der Milch zur Gärungsbeschleunigung etwas Milchzucker bei und schüttelt die wie oben bereitete mit Kefirpilz geimpfte Masse während 2–3 tägiger Lagerung bei 12,5–15° möglichst oft durch, so erhält man ein stark alkoholisches Produkt. (W. Dmidriew, D. med. Ztg. 1884, 50.)

539. Kefirpilzkonservierung, Kefirpräparate. — Molkengetränke.

Zur Konservierung lebender Kefirpilze legt man sie in trockene, weithalsige, braune, mit konzentrierter kalter Rohrzuckerlösung gefüllte Gläser, die mit Salicylpergamentpapier oder paraffinierten Korkstopfen verschlossen werden. Zum Gebrauch läßt man die tüchtig mit frischem Wasser abgespülten Pilze 2–3 Tage in einer Patentflasche mit abgekochter Milch bei Zimmertemperatur stehen und leitet dann die übliche Gärung ein. (W. Schermesser, Pharm. Ztg. 57, 977.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kefir bzw. Kefirtabletten sind dadurch gekennzeichnet, daß die Kefirpilze bei mäßiger Temperatur in einem rotierenden Behälter mit der Milch in Berührung gebracht werden, worauf man die Masse unter Luftabschluß in ein Vakuum einsaugt und in diesem bei einer die Lebensfähigkeit der Pilze nicht störenden Temperatur zur Trockne dampft. Eine Abänderung des Verfahrens bezogen auf die Extraktion anderer Stoffe ist in der Zusatzanmeldung R. 32 946, Kl. 30 h beschrieben. (D. R. P. 198 869.)

Zur Bereitung eines leichtverdaulichen Caseinpräparates verrührt man in der Kälte aus Milch ausgefälltes Casein nach Zusatz von 5–6% Milchzucker mit gesundem, sehr feinverteiltem Kefirferment und überläßt das Gemenge unter öfterem Rühren bei 15–17,5° der Kefirgärung. Es bildet sich Milchsäure, zu gleicher Zeit jedoch tritt alkoholische Gärung ein, in deren Verlauf das Casein die Fähigkeit verliert zusammenzuklumpen und in feinen Flocken zur Ausscheidung gelangt. Die Gärung wird unterbrochen, wenn eine Probe in 1 proz. Alkali gelöst, mit Essigsäure genau neutralisiert und nach Zusatz von Lab oder Säuren bei 40° keine Zeichen der Gerinnung mehr zeigt. Man neutralisiert die entstandene Milchsäure mit Alkali, mischt das Produkt mit Zwiebackpulver und trocknet es auf Fließpapier oder auf einer Tonplatte. (D. R. P. 116 387.)

Über „Taette“, die urnordische Bauernmilch und verwandte Milchsorten, sowie ihre Bedeutung für die Volksernährung siehe Olsen-Sopp, Zentralbl. f. Bakt. 33, 1.

In Pharm. Zentrh. 1912, 1261 findet sich eine Abhandlung von H. Kühl über Molkenkuren mit Lab-, Wein-, Citronen-, Milchsäure-, Kräuter- und Joghurtmolke. Eine Weinmolke wird z. B. hergestellt durch Vermischen von 1 l Milch mit 0,25 l Weißwein oder Madeira, worauf die Mischung langsam erwärmt und nach der Gerinnung durch ein Käsetuch filtriert wird. Verfasser zitiert auch die durchwegs günstigen Urteile namhafter Ärzte über die Anwendung besonders der tuberkelfreien Ziegen- und Schafmolken bei verschiedenen Störungen des Stoffwechsels. In ähnlicher Weise werden die Citronenmolken hergestellt durch langsames Erwärmen eines Gemenges von 1 l Milch, 5 g Zucker und $1\frac{1}{2}$ Eßlöffel voll Citronensaft. Die geronnene Mischung wird auch hier durch ein sauberes Sehtuch gegossen.

In einem Referat in Pharm. Zentrh. 1912, 1317 wird über die von W. Stierli aus Molke der Emmentaler Käseereien hergestellte Molkenlimonade berichtet. Diese ist frisch bereitet eine klare, gelblich grüne, eigenartig schmeckende Flüssigkeit, die beim Öffnen der Flasche moussiert und die nach Verbesserung des bisher noch recht eigenartigen Geschmacks wohl als erfrischendes und zugleich nahrhaftes Getränk Eingang finden könnte.

Über die Herstellung von Molkengetränken mit Zusatz organischer Säuren und aromatischer Stoffe wie auch über die Herstellung alkoholfreier Milchgetränke siehe J. Großfeld, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 26, 274 u. 289 und Abschnitt [633 ff.]

Zur Bereitung eines Heilgetränktes aus Molke sterilisiert man die Rückstände der Molkereibetriebe in der Kälte mit einer organischen oder Mineralsäure, entfärbt und desodoriert die Molke durch Filtration über Kohle und stumpft im klaren Filtrat die Säure mit Soda bis zur schwach-sauren Reaktion der Flüssigkeit ab. Für 1 hl Molke braucht man 1 Vol.-% Salzsäure und 500 g eines Gemenges von Holz- und Knochenkohle. (D. R. P. 265 209.) Die Molke leistet wegen ihres Gehaltes an Milch- und Citronensäure im Kurgebrauch und bei Stoffwechselerkrankungen (Gicht) hervorragende Dienste, doch stand ihrer Verwendung bisher der käseartige Geruch und ihre geringe Haltbarkeit im Wege. Auch die aus ihr bereitete sog. Champagnermilch hat diese Nachteile noch zum Teil, während das nach vorliegendem Verfahren gewonnene Produkt haltbar und geruchlos ist und die gleiche Zusammensetzung besitzt wie die Molke selbst.

Ein klares haltbares Getränk aus Molken erhält man ferner in der Weise, daß man zunächst die einen guten Bakteriennährboden bildenden Eiweißstoffe durch Ausfällung mit Säure in der Wärme entfernt und die Flüssigkeit wiederholt einer Milchsäuregärung unterwirft, wobei jedesmal erwärmt und filtriert wird. Das Produkt wird, wenn es nicht in dieser Form genossen werden soll, gesüßt, aromatisiert und mit Kohlensäure gefüllt in ein limonadenartiges Getränk übergeführt. (D. R. P. 306 101.)

Über alkoholische Milchprodukte siehe auch die Angaben von G. Wolf in Pharm. Ztg. 1921, 388.

540. Kumys und ähnliche Produkte. — Pflanzenkäse.

Zur Bereitung eines kumysartigen Milchweines füllt man eine gereinigte starke Champagnerflasche mit frischer unabgekochter Kuhmilch (ohne Zusatz von Wasser) so weit, daß zwischen Kork und Milch nach dem Verstopfen eine Luftschicht von reichlich 3 cm Höhe bleibt, setzt für je 1 l Milch 30 g Zuckerpulver und 2 g vorher durch Überstreuen mit etwas weißem Zucker aufgeweichte Preßhefe oder 5 g Bierhefe zu, verkorkt die Flasche und bindet den Kork durch einen doppelten Champagnerknoten mit starkem Bindfaden fest. Man schüttelt den Inhalt der Flasche öfter um, läßt sie 2 Tage im Zimmer stehen (in kalter Zeit in der Nähe des Ofens), und legt oder stellt sie nach 3 Tagen in den Keller. Vom fünften Tage der Bereitung an kann der Milchwein getrunken werden, und ist trinkbar bis etwa zum zwanzigsten Tage. Man bereitet deshalb am besten 6 Flaschen auf einmal und füllt jede Flasche sofort wieder frisch, nachdem sie leer getrunken und wieder gereinigt ist, damit die angefangene Kur keine Unterbrechung erleidet. (Pharm. Zentrh. 1874, Nr. 29.)

Gebr. H. und R. Schultze versetzten nicht abgesehnte Kuhmilch mit soviel Milchzucker, daß bei der folgenden Gärung in geschlossenen Gefäßen ungefähr 4 Atmosphären Kohlensäurespannung erzeugt wurden. Mittels sehr gut ausgewaschener Bierhefe leiteten sie die erste Gärung in einem offenen Gefäße ein, mischten zur besseren Verteilung der Caseinmasse häufig durch, entfernten die Hälfte des Caseins, füllten die gärende Flüssigkeit auf mit Draht verschließbare Champagnerflaschen, und ließen an einem kühlen Orte ausgären. (D. Ind.-Ztg. 1872, Nr. 44.)

Zur Bereitung des Kumys verarbeitet man 3 Tl. Milch mit 1 Tl. des in guter Gärung befindlichen Pilzes in einem Stoßbutterfaß, füllt nachdem bei etwa 20° innerhalb 12 Stunden die erste Kohlensäureentwicklung eingetreten ist, die Masse auf Champagnerflaschen, verkorkt und verdrachtet sie und erhält aus dem in der Gärung vorwärtsschreitenden Produkt nach wenigen Tagen den mittleren, in 2–3 Wochen den alten Kumys. (P. Vieth, Landw. Versuchsstat. 31, 353.)

Zur Herstellung von Kumys unterwirft man nach A. K. Allik, Inaug.-Diss. Dorpat 1895, 4 Tl. Stutenmilch mit 1 Tl. flüssige Bierhefe unter häufigem Rühren bei 20–22° während 2 Tagen der Gärung; 1 Tl. dieser Mischung (erste Säuerung) wird mit 5 Tl. frischer, kalter Milch 4 Stunden bei 22–25° stehen gelassen, dann füllt man in Flaschen, läßt noch einmal 3–4 Stunden bei derselben Temperatur stehen und bringt die Flaschen sodann in einen Keller von 8°. Vgl. Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 781.

Ein kumysartiges Getränk soll man nach C. Schwalbe, Chem. Zentr.-Bl. 1872, 568 erhalten durch Imprägnierung eines Gemenges von Milch, Milchsäure, Citronensäure und Rum mit Kohlensäure.

Künstlicher Kumys (Galazyme) wird nach A. Gibson, Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1884, 1058 hergestellt durch Vergären von 75 Tl. abgerahmter Kuhmilch und einer Lösung von 3 Tl. Rohrzucker in 20 Tl. Wasser mit Hefe bei etwa 27°. Bei Eintritt der Gärung setzt man noch 75 Tl. abgerahmte Kuhmilch und 5 Tl. Milchzucker zu und füllt auf Flaschen. Vgl. Pharm. Zentrh. 1875, Nr. 4.

Zur Darstellung eines Milchweines, eines dem Kumys in der Zusammensetzung und dem Geschmack nach ähnlichen Getränkes, löst man 100 Tl. Milchzucker, 100 Tl. Kartoffelstärkezucker, 300 Tl. Rohrzucker, 36 Tl. Kaliumcarbonat, 33 Tl. Natriumchlorid in 600 Tl. kochendheißen süßen Molken und mischt nach dem Erkalten 100 Tl. Weingeist und zuletzt 100 Tl. flüssige kolierte Bierhefe zu. Die gut durchrührte Mischung wird in Viertelliterflaschen eingefüllt und nach dichter Verkorkung an einem kühlen Orte aufbewahrt. (Pharm. Zentrh. 1876, Nr. 40.)

Über „Taette“, eine seit ältesten Zeiten in nordischen Gegenden hergestellte Sauermilch die in etwas anderem Sinne wirkt als Joghurt, Kefir, Mazung usw. siehe O. J. Olsen-Sopp, Zentralbl. f. Bakt. 1912, 1.

Über weitere vergäerte Milchprodukte z. B. Miciuratu, auf Sardinien aus einheitlicher oder gemischter Milch verschiedener Milchtierarten bereitet, ferner das ägyptische Laben Raieb-Präparat siehe das Referat in Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 259.

Über die Herstellung des außerordentlich nahrhaften Tuaregkäses siehe Prometheus, Beibl. 1912, 162.

Zur Herstellung von Sojakäse setzt man der Sojamilch [528] eine kleine, der Milchsäuregärung überlassene Menge des Bohnenbreies wieder zu, wodurch sich das in Kaliumphosphatverbindung befindliche Legumin löst und in der Koagulation das emulgierte Fett mit sich reißt. Die nach einigen Stunden fest gewordene Milch wird dann in Tücher gepackt und zwischen Brettern möglichst weit ausgepreßt, worauf man die erhaltenen Kuchen zerschneidet und sofort verzehrt, da sie durch weitergehende Säuerung schnell verderben. Oder man trocknet die Käsekuchen an der Sonne oder brät sie, wodurch sie haltbarer und wohlschmeckender werden. Die auf

der unvergorenen Bohne hergestellte Sojamilch unterscheidet sich nur wenig von Kuhmilch, auch kann aus ihr unter Anwendung von Käseereikulturen Sojadauerkäse erzeugt werden. (H. C. Prinsen-Geerligs, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 30, III, 256.)

Nach O. Nagel, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1914, 208 behandelt man Sojaäulkuchen zur Gewinnung des Caseins mit verdünnten, alkalischen Lösungen, filtriert und fällt das Filtrat mit Lab oder Säure.

Die Herstellung von Sojabohnenpräparaten durch Konzentration, Trocknung und evtl. Vergärung (behufs Käsebereitung) der durch Kochen der Bohnen mit Wasser erhaltenen milchigen Flüssigkeit ist in E. P. 30 275/1910 beschrieben.

„Natto“, eine Art Pflanzenkäse, der in Japan ein wichtiges Volksnahrungsmittel bildet, wird nach S. Muramatsu, *Chem.-Ztg.* 1912, 1311 in folgender Weise hergestellt: Weiße Sojabohnen werden bis zur völligen Erweichung etwa 5 Stunden in Wasser gekocht, worauf man die Masse noch warm in frisches Stroh wickelt, das dem Natto ein charakteristisches Aroma mitteilt, gebildetes Ammoniak bindet und eine gute Durchlüftung ermöglicht. Man läßt die so verpackte Masse 2 Tage in der Wärme stehen; sie ist dann genußfertig.

541. Joghurt allgemein, Bereitung; Joghurtpudding.

Die ersten Angaben von E. Metschnikoff über die hervorragende Bedeutung der sauren Milch als Nahrungs- und Heilmittel und die Hinweise auf die Herstellung von Sauer Milch aus abgerahmter gekochter Milch durch Zusatz von Milchsäurebakterien in Reinkultur finden sich in *Rev. gén. Chim. pure et appl.* 1907, 77. Wie bekannt bildeten diese Veröffentlichungen des berühmten Gelehrten den Ausgangspunkt der Joghurtpropaganda.

Schon zu Beginn der Joghurtbewegung wiesen A. Luerssen und M. Kühn darauf hin, daß jede Reinkultursauer Milch als diätetisches Mittel für Gesunde und Kranke besonderen Wert hat und daß daher der bulgarischen Sauer Milch die den gewöhnlichen Hauspräparaten gegenüber viel teurer ist, keine besonders bevorzugte Stellung eingeräumt zu werden braucht, ihre spezifische Heilwirkung und gar die Eigenschaft das Leben zu verlängern sei jedenfalls durch nichts erwiesen. (*Zentralbl. f. Bakt.* 1908, 234.)

Nach anderen Anschauungen zeichnet sich Joghurt dagegen dadurch vor allen anderen ähnlichen Milchsäuerungsprodukten aus, daß er frei von Hefen und indifferenten oder gasbildenden Bakterien neben einem Milchsäure-Streptococcus und einer Diplococcenart, die den Geschmack mildern und die Säuerung vorbereiten nur den *Bacillus bulgaricus* enthält, der den Wert des Joghurts bedingt. (H. Kühn, *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 18, 101.)

Mit Joghurt - Glykobakterien vermag man die Milch nach Piorkowski schon bei 37° zu koagulieren und erhält so ein süßlich schmeckendes, bei niederen Temperaturen leicht rosagelb gefärbtes Produkt, das in Verbindung mit Joghurt eine gute Sauer Milch liefert. (*Pharm. Ztg.* 57, 876.)

Nach E. Klebs sollten jedoch die mit *Glycobacter*-Pilzen präparierten Joghurtpräparate nicht in den Handel kommen, da sich die beiden bekannten Abarten *G. proteolyticus* und *G. peptolyticus*, wesentlich unterscheiden und die Züchtung der letzteren Abart nur von wissenschaftlich und praktisch völlig durchgebildeten Bakteriologen ausgeführt werden kann. (*Pharm. Ztg.* 58, 35.)

Zur Herstellung eines an *Bacillus bulgaricus* reichen und diesen Pilz in großer Reinheit und wirksamer Form enthaltenden Präparates impft man ein ihn enthaltendes Milchsäurebakterien-gemisch auf eine Malzlösung. Das Produkt zeichnet sich durch seine monatelange Haltbarkeit aus. (*D. R. P.* 232 929.)

Nach M. Hohenadel, *Pharm. Zentrh.* 1911, 1371 wird Joghurt oder Maja zweckmäßig aus den im Handel befindlichen Trockenfermenten, die sehr haltbar sind und gelbliche Pulver darstellen, hergestellt wie folgt: Man kocht frische Milch auf, deckt zu, kühlt auf 50° ab und versetzt pro Liter mit einer guten Messerspitze voll Trockenferment. Dann schüttelt man um und läßt 12 Stunden bei 40–45° stehen; das Umschütteln darf im Gegensatz zur Kefirbereitung während dieser Zeit nur noch einmal, und zwar 2 Stunden nach dem Ansatz erfolgen. Ebenso wird nach vollendeter Gärung nochmals kräftig durchgeschüttelt; nach 12 Stunden muß die Gärung durch Kaltstellen der Milch unterbrochen werden, um Übersäuerung zu verhüten. Am besten setzt man den Joghurt in Thermosflaschen an, weil in diesen, nicht aber in Kochkisten, die Temperatur 12 Stunden erhalten bleibt. Zur Herstellung geleeartigen Joghurts wird die Milch vorher auf etwa die Hälfte eingedampft oder man setzt ihr vor dem Aufkochen 5–10% Trockenmilch zu, die Masse ist dann puddingartig. Die Herstellung des Joghurt mit flüssigem Ferment kommt nur für größere Betriebe in Betracht. Der Wohlgeschmack wird wesentlich erhöht, wenn die so erhaltene Joghurtspeise mit Honig, Himbeersaft oder Citronensaft vermischt und kräftig geschüttelt wird. Man erhält so ein Getränk von höchst erfrischender Wirkung, von hohem Nährwert und guter Bekömmlichkeit, das tatsächlich als ideales Volksnahrungsmittel betrachtet werden muß. Näheres findet sich in der Originalarbeit und in der Broschüre über Joghurt von Hußmann, Verlag O. Schönhut, München.

Über Joghurt und seine Bereitung siehe ferner Henneberg, *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1909, 489.

Zur Herstellung von Joghurtpudding aus kondensierter Milch werden 5 Büchsen ungezuckerte kondensierte Berner Alpenmilch, 1 Büchse kondensierte gezuckerte Schweizermilch

und 1 l beste rohe Milch in einem Emailtopf mit eisernem Spatel gemischt. Man läßt den Spatel im bedeckten Topf und erhitzt denselben 15–20 Minuten in strömendem Dampf. Im Sterilisiergefäß läßt man die Mischung auf 35–40° erkalten, hebt in einem möglichst staubfreien Raume die Sahne ab, setzt flüssige Joghurtkultur hinzu und füllt die Mischung in vorher im Trockenschrank 1 Stunde auf 130° erhitzte Glasnäpfe von ca. 200 ccm Inhalt, bedeckt die Näpfe mit ebenso vorher erhitzten Glasplatten und hält sie 10–16 Stunden im Brutschrank bei 35–40°. Der so fertiggestellte Joghurtpudding hat die Konsistenz von Sahnenkäse und schmeckt angenehm säuerlich. (Scheermesser, Pharm. Ztg. 58, 446.)

Am besten verfährt man zur Herstellung dick-schneidbaren Joghurts nach F. G. Sauer in der Weise, daß man kurz aufgekochte, frische Milch in verschließbaren Flaschen bei 50° mit der pastösen, mit Invertzucker haltbar gemachten Joghurtreinkultur verrührt und die verschlossenen Gefäße in wollene Tücher gehüllt 6–8 Stunden in der Kochkiste warm stellt. Man kühlt dann sofort ab und rührt die Masse mit einem Schneebesen durch. (Pharm. Ztg. 60, 130.)

Über Verwendung der Joghurtkulturen zur Herstellung der für Gerbereizwecke wichtigen Milchsäure siehe [529].

Über Verwendung von Joghurtmilch zu Backzwecken siehe [466] und D. R. P. 250 729.

542. Joghurtkonserven, Joghurtbier.

Bei der Joghurtgärung sind 3 Bakterien in erster Linie beteiligt, der *Bacillus bulgaricus*, *paralacticus* und ein *Diplococcus*, die obwohl sie die Wärme lieben und das Optimum ihrer Wirkung bei etwa 45° liegt, doch die Eigenschaft haben, bei gemeinsamer Einwirkung die Milch auch bei niedrigen Temperaturen zu säuern. Dadurch säuert die fertige Joghurtmilch schnell nach und wird für den Versand ungeeignet, wenn sie nicht unter Eiskühlung aufbewahrt wird. Man erhält nun ein sehr langsam nachsäuerndes, also haltbares Produkt, wenn man die wie üblich sterilisierte Milch in Teilen mit den getrennten Reinkulturen jener Bakterien impft und die Teile dann im richtigen Verhältnis miteinander vermischt. Man impft z. B. in 2 Anteilen mit 1% der Reinkulturen der beiden Joghurtpilze (*Bulgaricus* und *Paralacticus*) und vermischt die beiden gekühlten Produkte im Verhältnis von 1 : 10. (D. R. P. 269 598.)

Zur Bereitung einer lebende Joghurtbakterien enthaltenden Konserve versetzt man Milch mit Joghurtbakterien, preßt die Masse ab, vermischt sie in feuchtem, käseartigem Zustande mit einer größeren Zuckermenge sowie evtl. mit Trockenmilch, homogenisiert das Produkt und schließt es luftdicht in Büchsen ein. Das Präparat behält seine Wirksamkeit und wird dadurch vollkommen exportfähig. (D. R. P. 276 260.)

Zur Herstellung eines haltbaren, konzentrierten Sauermilchpräparates, das sämtliche Stoffe, Fermente oder Bakterien in dauernd wirksamem Zustande enthält, scheidet man zunächst 10 Tl. Joghurtmilch durch Abpressen in 2 Tl. Casein und 8 Tl. Molke, dickt diese mit 1,5 Tl. Rohrzucker heiß auf 1,75 Tl. ein und vermischt den auf 30° abgekühlten Sirup mit dem Casein. Man gewinnt so 3,75 Tl. des kondensierten Joghurt- bzw. anderen Sauermilchpräparates. (D. R. P. 276 452.)

Zur Herstellung einer Sauermilchkonserve vermischt man erhitze, möglichst keimfrei gemachte Milch in normalem oder eingedicktem Zustande bei etwa 45–55° mit $\frac{1}{2}$ –1 g vorher gelöster reiner Citronen- oder Milchsäure, impft die Milch sodann in bekannter Weise durch Zusatz von 1–2% Reinkultur des *Diplostreptococcus bulgaricus* (Joghurtbakterien) und setzt nach genügender Verteilung des Impfmateriales noch 1% der flüssigen Reinkultur zu, die zuvor durch halbstündiges Erhitzen auf 60° in ihrem Säuerungsvermögen abgeschwächt wurde. Die so behandelte Milch wird dann luftdicht in Dosen geschlossen und bei 40–50° zur Gerinnung bebrütet. Das erhaltene mild saure Präparat enthält, da die Sporen etwa überlebender Fäulniskeime nicht zur Entwicklung gelangen, ausschließlich Joghurtbakterien, was für manche diätetische Zwecke erwünscht ist. (D. R. P. 285 211.)

Um Milch zu koagulieren bedient man sich der von den Bakterienleibern getrennten Stoffwechselprodukte der Joghurtbakterien, die man, um größere Mengen jener Produkte zu erzielen, während mehrerer Wochen umzüchtet und die Bakterienleiber sodann abtrennt. Die durch Umzüchtung gewonnenen Kulturen werden evtl. nach der Separierung der Arten, in der Wärme, gegebenenfalls wiederholt, mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt, worauf man die die Stoffwechselprodukte enthaltende Flüssigkeit von den Bakterienleibern durch Zentrifugieren trennt. Oder man fällt aus den durch Umzüchtung erhaltenen, in physiologischer Kochsalzlösung suspendierten Kulturen die Stoffwechselprodukte mit Eisenchlorid aus, erwärmt den Niederschlag, schüttelt ihn mit physiologischer Kochsalzlösung, filtriert von den Leibern durch ein Bakterienfilter und zentrifugiert das Filtrat. Nach diesen Verfahren werden die Vorgänge, die sich beim Genuß der Joghurtmilch im Körper vollziehen schon außerhalb hervorgerufen, d. h. die Stoffwechselprodukte, die sich sonst im Körper erst bilden und die Bakterien des Verdauungstraktes vernichten, werden dem Körper in reiner konzentrierter Form zugeführt, so daß man mit geringen Substanzmengen dieselbe Wirkung erzielt wie mit großen Mengen Joghurtmilch. (D. R. P. 285 226.)

In D. R. P. 245 607 ist die Herstellung eines Joghurtbieres aus Weißbierwürze durch Ansäuerung mit den aus dem Joghurt stammenden Milchsäurepilze und folgende Vergärung mit Hefe beschrieben. In drei Zusatzpatentann. sind die näheren Angaben über Herstellung des

Joghurtbieres, Kräftigung und Aufzucht des Joghurtpilzes und ferner eine Ausführungsform angegeben, nach der Joghurtpilzreinkultur und Hefereinkultur in die Bierwürze geimpft werden, worauf man diese Mischung bei Bluttemperatur der Gärung überläßt. In letzterem Falle ähnelt das Verfahren dann jenem der Berliner Weißbierbrauereien, wo die Weißbierhefe mit einem besonderen Milchsäurepilz zusammenlebt, so daß sich Säuerung und Gärung fortdauernd gleichzeitig vollziehen. Dies ist auch in vorliegendem Falle möglich geworden, dadurch daß es gelang, eine Hefe ausfindig zu machen, die genügend wärmeliebend (z. B. die flockige Preßheferasse) noch Gärung ausübt, wenn die Joghurtpilze in voller Tätigkeit sind. Diese Hefe hat außerdem den Vorteil, sich schnell und gut abzusetzen und dabei nur einen Teil der Joghurtpilze mitzureißen, so daß sie der Hauptmenge nach in dem Getränk verbleiben, wenn es nach Abscheidung der Hefe auf Flaschen gefüllt wird. (D. R. P. Anm. *V. 11 635, 11 799, 11 830, Kl. 6 h.)

Speisefette (-öle), Eier.

Butter und Buttersersatz (Margarine), Speisefette (-öle).

543. Allgemeines über Butter und Butterschmalz.

Von tierischen Fetten dürften die beim Fleischbraten ausfließenden Fette Rindstalg, Schweine- und Hammelfett schon früh bekannt gewesen sein. Von der Butter berichtet uns der griechische Arzt **Hippokrates** im 5. Jahrhundert v. Chr., daß sie bei dem Nomadenvolk der Skythen, den Stämmen der Thraker und Phrygier als Nahrungsmittel gebräuchlich sei. In den Schläuchen, in denen diese Völker auf ihren Wanderungen die Milch mitführen, scheidet sich durch Schütteln und Stoßen Milchlakt ab. Der vielgereiste **Solon** (594 v. Chr.) erzählt als besondere Neugierigkeit die Butterherstellung durch Umrühren von Milch; der Dichter **Anaxandrides** (400 v. Chr.) erwähnt butteressende Männer; **Herodot** beschreibt die Buttergewinnung der Skythen aus Pferdemelch. **Dioskorides** erkannte, daß fetteste Milch die beste Butter gibt und daß Butter wie alle Fette brennt; ihr Ruß sollte heilkräftige Wirkung äußern.

Das in der Milch vorhandene Butterfett wird gemengt mit etwa 15% süßer oder saurer Magermilch gewonnen durch Abrahmen entweder des süßen oder des durch 2–3tägiges Stehen erhaltenen sauren Rahmes. Die Ausbeute beträgt etwa 3–4% des Milchgewichtes. Das Butterfett ist chemisch ein Gemenge von Glyceriden nichtflüchtiger und flüchtiger Fettsäuren; die vom Butterfett eingeschlossene Magermilch ist ein wesentlicher Bestandteil guter Butter, der eigentlich das Butterfett erst zur Butter macht.

Gute Butter enthält 82–85% Butterfett, 0,6–0,8% Eiweißstoffe, 0,6–1% Milchzucker, 0,2% Salz und 12–15% Wasser; dazu kommen bei der gesalzenen Butter noch wechselnde Kochsalzmengen. Butterfett ist ein Gemisch von je 40% Palmitin- und Ölsäure, 10% Myristinsäure und 10% höheren Fettsäuren nebst 3–4% Buttersäure (sämtlich in Form von gemischten Triglyceriden). Der Gehalt an Buttersäure ist der Butter zum Unterschied von allen anderen Speisefetten allein eigen. Diese sollen mindestens 2% keinesfalls aber mehr als 5–6% freie Fettsäuren enthalten, Lebertran nicht mehr als 1,5%. Ohne freie Fettsäuren schmecken die Speisefette und Öle fade.

Butter schließt wie erwähnt 15% Magermilch ein, fehlt diese so hinterbleibt Butterfett, umgekehrt kann Butterfett mit der genannten Menge Magermilch emulgiert zur Butter werden. Dieser innigen Vereinigung von Butterfett mit Magermilch verdankt gute Butter ihre schöne Farbe, hervorragende Streichbarkeit, Formbarkeit und hohe Konsistenz, wodurch sie sich vom Butterschmalz unterscheidet. Butterschmalz wird künstlich (Schmalz) durch Ausschmelzen von Butterfett erhalten. Gesalzene Butter hat längere Haltbarkeit als ungesalzene; mehr als 3–5% Kochsalzgehalt beeinträchtigen ihre Haltbarkeit; wesentlich sind ferner sorgsame reinliche Herstellung, rasche Abkühlung des Rahmes auf 6–8° und niedere Temperatur bei der Butterung.

Geschmack und Geruch der Butter werden wesentlich von der Beschaffenheit der verarbeiteten Milch, ihre Farbe von Licht und Luft beeinflußt. Künstliche Färbungen der Butter sind zulässig, solange dadurch kein erhöhter Gebrauchswert für den Konsumenten vorgetäuscht werden soll.

Bei 150° beginnen sich Geschmack und Geruch des Butterfettes ungünstig zu verändern und bei 200° geht auch die Farbe verloren. Es empfiehlt sich daher, da die in der Butter enthaltene Ölsäure um so empfindlicher gegen Oxydation wird, je höher die Erhitzungstemperatur steigt, beim Auslassen der Butter nicht über 100° zu gehen. (O. Laxa, *Milchwirtsch. Zentralbl.* 41, 673.)

Nach **P. Pollatschek** (*Chem. Rev.* 1904, 27) rührt das Bräunen der Butter beim Erhitzen ebenso wie das Schäumen von geringen Mengen Seife her, die in der Butter vorhanden sind. Sie stammt aus dem bei der Butterbereitung verwandten Wasser. In Meiereibetrieben ist daher kalkhaltiges Wasser sorgfältigst zu vermeiden, da der Kalk die Butter in eine seifenartige Masse verwandelt, wodurch die Qualität des Produktes stark herabgesetzt wird.

Das Butteraroma ist nicht das Produkt einer einzelnen Pilz- oder Bakterienart, sondern die Summe der aromatischen Produkte aller in der Milch lebenden Mikroorganismen, die in Wechselwirkung mit den vorhandenen Nährstoffen die verschiedenartigen äther- und esterartigen Aromastoffe erzeugen. Je nach dem Überwiegen der günstigen oder ungünstigen Stoffe ergebenden Reaktionen erhält man dann Geschmacksfehler oder Geschmacksvorzüge. Aroma, Farbe und Konsistenz der Butter sind sehr abhängig von der Fütterungsart des Milchviehs. Raps- und Palmkernkuchenbutter sind weiß, Hefebutter zeigt einen Stich ins Gelbliche. Die beiden letzteren Buttersorten waren in einer Versuchsreihe bei 18° fest und ließen sich leicht formen, jene, die von mit Rapskuchen gefüttertem Milchvieh stammte, war bei derselben Temperatur weich. (**Wochen-schr. f. Brauerei 33, 143.**)

Verdorbene Butter ist ein infolge Zersetzung der im Butterfett enthaltenen Glyceride in freie Fettsäure und Glycerin ranzig riechendes und schmeckendes Produkt. Sie darf als „Butter“ bezeichnet weder ausgeschmolzen noch gereinigt oder mit frischer Butter vermengt verkauft werden. „Renovierte“ Butter wird aus verdorbener Butter, Behandeln mit Wasserdampf und Soda unter Magermilchzusatz verfertigt.

544. Butterbereitung, Süß- und Sauerrahmbutter.

Nach der ursprünglichen primitivsten Methode läßt man Vollmilch in kühlen Räumen stehen, bis der Rahm an die Oberfläche gestiegen, dick und sauer geworden ist. Aus diesem Verfahren entwickelt sich die heutige Form der Sauerrahmbuttergewinnung durch Schlagen künstlich gesäuerten Rahmes. Die zurückbleibende Buttermilch, deren Reste man aus der Butter, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen, durch Auskneten mit Wasser möglichst entfernt, bildet ein heute handelsübliches, durch seinen Gehalt an Stickstoffverbindungen wertvolles Nahrungsmittel (siehe Register).

Die Süßrahmbutter ist ein Erzeugnis frisch zentrifugierter Vollmilch; als Nebenprodukt gewinnt man die noch 0,1–0,2% Fett enthaltende, ebenfalls als Nahrungsmittel dienende Magermilch. Die Butterung des Süßrahmes verläuft weniger glatt als jene des Sauerrahmes, dieser hat aber auch weiter als Butterungsausgangsmaterial gegenüber dem Süßrahm eine Anzahl wichtiger Vorzüge.

Die zuerst in Dänemark, später in Deutschland eingeführte Sauerrahmbutter verbreitet sich wegen ihrer wesentlich höheren Haltbarkeit und gleichmäßigen Konsistenz, auch deshalb, weil pathogene Bakterien, z. B. Typhusbacillen, in ihr rasch zugrunde gehen, immer mehr, und es empfiehlt sich, sie überall dort herzustellen, wo größere Meiereien für den Versand arbeiten. Die Sauerrahmbutter wird aus Rahm bereitet, den man durch Zusatz von saurer Milch oder Buttermilch säuert. Es gelang, die diese Säuerung hervorrufenden Milchsäurebakterien auf Zucker- oder Stärkenährböden rein zu kultivieren und in haltbare Form überzuführen, so daß sie in flüssiger oder fester Form in den Handel gelangen können. Man versetzt eine kleine Menge pasteurisierter Magermilch mit 4% jener Kultur, läßt nach gutem Verrühren bei 30° 24 Stunden stehen und verwendet 4–6% dieser sog. Muttersäure zum Impfen des Rahmes, den man vorher pasteurisiert und stark abkühlt. Die Reifung des Rahmes geht nun bei viel niedrigerer Temperatur vor sich als die erste Ansäuerung, jedenfalls führen die in den einzelnen Meiereien verschiedenen Verfahren zu einem einheitlichen Produkt, das dann wie üblich verbuttert wird. (**Eberlein, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1283.**)

Über Aromabildner bei der Rahmsäuerung siehe das Referat in **Zentr.-Bl. 1920, I, 41.**

Nach einem Rahmsäuerungsverfahren zwecks Buttererzeugung setzt man der Milch oder dem Rahm, statt sie auf natürlichem Wege säuern zu lassen, die geeignete Menge Salzsäure zu und bringt das Material möglichst rasch zur Verbutterung. (**D. R. P. 75 856.**)

Über Ansäuerung des Rahms mittels Milchsäurereinkulturen zwecks Gewinnung einer aromatischen, lange Zeit haltbaren Butter, siehe die Mitteilungen von Sartori in **Milchztg. 1896, 685.**

Butterungsverfahren. Man hält den Rahm sofort nach seiner Gewinnung, jedoch ohne ihn gefrieren zu lassen, völlig unbewegt, während 24 Stunden auf einer gleichmäßig zu erhaltenden Temperatur von 0–2°, erwärmt ihn dann schnell auf 18–20°, setzt ihm 10% Säurerreger (Reinkulturen) zu und läßt ihn genau zwischen 18 und 20° 4–6 Stunden säuern. Man fügt nun abermals 10% Säurerreger bei, läßt den Rahm bei 10–13° während 18–20 Stunden ausreifen und verbuttert ihn, also nach etwa 48 Stunden vom Beginn der Tiefkühlung. (**D. R. P. 261 035.**)

Ein eigenartiges Verfahren der Herstellung von Butter durch Elektrolyse ist in **D. R. P. 27 795** beschrieben. Es soll nach dieser Methode möglich sein, die Scheidung des Butterfettes von den übrigen Milchbestandteilen in einer einfachen Kufe, in der 2 plattenförmige Elektroden hängen, zu bewirken, und ebenso soll es gelingen, mit Salzwasser angerührte ranzige Butter wieder genießbar zu machen. Auch Speck und andere nicht flüssige Fette sollen auf diesem Wege im Geschmack verbessert werden.

Zur Herstellung von Butter breitet man Rahm nach **D. R. P. 127 692** in Schichten auf Löschpapier aus, wobei die nicht fettigen Bestandteile aufgesaugt werden sollen, während die Butter übrigbleibt.

545. Butterkonservierung allgemein.

An der Luft und unter der Einwirkung des Sonnenlichtes wird die Butter oxydiert und bekommt einen unangenehmen Geschmack, aber sie wird nicht ranzig. Letzteres geschieht nur unter der Einwirkung luftbedürftiger Organismen, die, wie beim Käse, von außen nach innen wirkend die Zersetzung des Butterfettes und der Eiweißstoffe bewirken. Es empfiehlt sich daher, die Butter zum Zwecke des Kleinverkaufs in Würfform möglichst hermetisch verpackt gegen die Luft abzuschließen, so daß die verschiedenen Bakterien von Art des *Oidium lactis*, *Cladosporium butyri* usw. nicht zur Entwicklung gelangen können. Der Zusatz von Kochsalz ebenso wie Milchzucker können die Bildung von flüchtigen Fettsäuren bzw. die Esterbildung verhüten, doch ist es in jedem Falle nötig, die Butter mit möglichst wenig Wasser in Berührung zu bringen, da dies das Hauptmoment ihres Verderbens darstellt. Die Wasserinfektion wird durch Anwendung von mit Milchsäurereinkultur gesäuertem Rahm vermindert, und ebenso zerstört das am besten zweimalige Pasteurisieren des Rahms bei 85° die schädlichen Organismen, allerdings nur dann, wenn man die Pasteurisierung in geschlossenen, von filtrierter Luft durchströmten Kühlern ausführt und die Butter nur mit ausgekochtem Wasser und mit infektionsfreiem Verpackungsmaterial in Berührung bringt. (O. Jensen, Zentralbl. f. Bakt. 8, 11 ff.)

Erwähnt sei, daß Butter in Kugelform die größte Haltbarkeit besitzt, da sie dann die kleinste Oberfläche bietet, und die Keime von der Oberfläche in das Innere eindringen. (F. Reiss, Milch-wirtsch. Zentralbl. 1921, 91.)

Die demnach durch Luftsaurestoff, Licht, Wasser und Mikroorganismen hervorgerufenen Zersetzungserscheinungen, die sich in dem Ranzigwerden bzw. Verderben der Fette äußern, kann man durch Zusatz der üblichen Konservierungsmittel zurückhalten, doch empfiehlt es sich, diese Konservierung bei Speisefetten nur durch Zusatz von Kochsalz oder durch kalte Aufbewahrung unter absolutem Luft- und Lichtabschluß zu bewirken.

Nach den sehr umfangreichen Untersuchungen von K. Fischer und O. Gruenert, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, 553 ist das Kochsalz, in der Menge von 3% der Butter und Margarine zugesetzt, allen anderen Konservierungsmitteln (Benzoe-, Salicyl-, Borsäure) bei weitem überlegen und dementsprechend auch in einigen Kulturländern als einziger Salzzusatz zugelassen. Mehr als 6% Kochsalz setzen die Haltbarkeit der Butter herab.

Salzlösungen (z. B. 10proz.) sind ebenfalls nicht geeignet, Butter längere Zeit haltbar zu machen, und auch die Aufbewahrung der Butter in gesättigter Salzlösung, sogar in sehr kalten Räumen, bietet keine Gewähr für längere Konservierung des Fettstoffes. (J. Siedel, Milchztg. 1892, 577.) Damit steht nach Untersuchungen von Washburn und Dahlberg im Zusammenhang, daß die Zahl der Spaltpilze in der gekühlten Butter weit mehr in dem ungesalzenen Material zurückgeht als in dem gesalzenen, wogegen während der Aufbewahrung bei 15° die Vermehrung der Keime in ungesalzener Butter auf mehr als das Zehnfache steigt und sich in gesalzener auf weniger als $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen vermindert. (Chem. Z.-Bl. 1919, II, 67.)

Das Kochsalz hat zwar den Nachteil, die Peptonisierung des Caseins der in der Butter eingeschlossenen Magermilch auf Kosten des Butteraromas zu beschleunigen, immerhin ist Salz das beste Konservierungsmittel, da der Buttergeschmack im ganzen erhalten bleibt, während das Ausschmelzen außer dem durch das Verfahren bedingten Gewichtsverlust noch eine völlige Veränderung des Buttergeschmackes nach sich zieht.

Um die Butter durch Ausschmelzen zu konservieren soll man sie zuerst im Wasserbade auf etwa 40° erwärmen und das geschmolzene Material dann so schnell wie möglich auf 100° erhitzen, wodurch die Eiweißstoffe gerinnen, an die Oberfläche steigen und in Form eines Schaumes abgeschöpft werden können, während der Rest der noch vorhandenen Buttermilch als schwere Flüssigkeit zu Boden sinkt. Das reine Butterfett wird dann abgeschöpft, abgekühlt und in Gefäßen durch eine Paraffinschicht gegen die Luft abgedichtet aufbewahrt. Ein Schmelzapparat zur Abscheidung der Käsestoffe und des Milchzuckers aus Butter ist z. B. in D. R. P. 171 186 beschrieben.

Zur Abscheidung von reinem, wasserfreiem Butterfett wäscht man die Rohbutter zuerst mit einer alkalischen und dann mit einer sauren Lösung. Es muß so viel Säure verwandt werden, daß die in der Alkalibehandlung gelösten Verunreinigungen sich beseitigen lassen. (A. P. 1 897 663.)

546. Einzelne Butterkonservierungsmethoden.

Zur Konservierung von Butter salzt man sie zu Zeiten hoher Butterproduktion, also im Sommer, bis zur Ungenießbarkeit ein, und verarbeitet dieses Produkt dann in butterarmen Zeiten geschmolzen in einer Emulgiervorrichtung mit Magermilch, die dem Fett das Salz vollständig entzieht. Die Masse wird dann entrahmt und der Rahm auf Butter verarbeitet, oder sie wird im ganzen der Käsebereitung zugeführt. (D. R. P. 84 907.)

Wenn man dem von der Centrifuge kommenden Rahm nach D. R. P. 141 470 etwa 5% Kochsalz zusetzt und ihn dann in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, so kann man ihn auch noch nach längerer Zeit zu frisch schmeckender Butter verarbeiten.

In neuerer Zeit (E. P. 20 804/1911) wurden Gemenge aus Borax, Borsäure, Zucker oder Sirup in Tablettenform gepreßt, als Konservierungsmittel für Sahne und Butter als neue Erfindungen patentiert.

In **D. R. P. 10 073** wird vorgeschlagen, Butter durch Zusatz einer Lösung von 1 Tl. Metaphosphorsäure im gleichen Vol. Wasser zu konservieren. Diese Menge soll für 250 Tl. Butter ausreichen. Vgl. **D. R. P. 8515**: Nassen Eisenschwamm auflegen.

Zur Herstellung von haltbarer Butter setzt man ihr nach **D. R. P. 121 657** die Destillationsprodukte zu, die man durch Spaltung und Destillation einer aus Butter gewonnenen Seife erhält. Durch diesen Zusatz sollen sterilisierter Rahm bzw. Butter den Geruch und Geschmack der nicht sterilisierten Fette erhalten. Nach **D. R. P. 128 729** ist das Verfahren auch auf Margarine anwendbar.

Nach **L. E. Andés** (l. c.) S. 225 genügt $\frac{1}{6000}\%$ Salicylsäure, um Butter bei Gegenwart von Milchsäure zu konservieren. Es sei erwähnt, daß nach einem Gutachten der obersten öffentlichen Gesundheitsbehörde von Frankreich zum Haltbarmachen der Butter weder Natriumbicarbonat noch Salpeter oder ein anderes Salz, außer Kochsalz, zulässig ist.

Nach einem von **L. Paul** in **Chem.-Ztg. 1917, 15** beschriebenen kombinierten Verfahren wird die Butter im Wasserbade bei höchstens 40–45° geschmolzen, absitzen gelassen und das klare Butterfett vorsichtig vom wasserhaltigen Bodensatz in ein vollkommen trockenes, angewärmtes, am besten gläsernes Gefäß abgegossen. Nun entwässert man (für 1 kg Butter) je 60 g Kochsalz durch starkes Erhitzen in einer flachen Pfanne über freiem Feuer, läßt abkühlen und rührt es noch lauwarm unter das Butterfett. Unter öfterem Umrühren wird nun das Butterfett, das immer flüssig bleiben muß, an einem warmen Ort (angewärmte Ofenröhre usw.) stehen gelassen, worauf man es durch einen erwärmten Trichter gießt, in dessen Rohr sich ein lockerer Bausch weiße Watte befindet. Da das Fett während des Filtrierens nicht erstarren darf, arbeitet man am besten mit einem sog. Heißwassertrichter oder mit einem gewöhnlichen Trichter, den man in die angewärmte Ofenröhre stellt. Das filtrierte, vollkommen klare Butterfett wird nun in dunkelgefärbte Wein- oder Mineralwasserflaschen bis 1–2 cm unterhalb des Korkes abgefüllt, worauf man die Flaschen gut verkorkt und den Kork evtl. mit Flaschenlack überzieht. Die Flaschen müssen unbedingt an einem kühlen, trockenen und vor allem dunklen Ort aufbewahrt werden. Aus dem so erhaltenen Butterfett wird Butter wie folgt wiedergewonnen: Die Flasche wird in etwa 40° warmes Wasser gestellt, bis das Fett geschmolzen ist. In einer etwa doppelt so großen Flasche werden 15 Gew.-Tl. frische ungekochte Milch durch Einstellen in 40° warmes Wasser erwärmt, 85 Gew.-Tl. flüssiges Butterfett dazugewogen und durch 2–3 Minuten langes, kräftiges Schütteln mit der Milch gemischt. Nun wird die emulsionartige Mischung in sehr dünnem Strahle unter zeitweisem Durchschütteln in eine große Schüssel mit sehr kaltem Wasser (am besten Wasser, in dem sich Eisstücke befinden) gegossen, wobei das Wasser durch Rühren in Bewegung gehalten wird. Die Emulsion muß beim Einfließen sofort erstarren. Die feste Masse wird nach einiger Zeit mit einem Sieblöffel abgeschöpft und zusammengeknetet. Die Butter ist dann gebrauchsfertig, wird aber durch 12 bis 24stündiges Liegen im Eisschrank und nochmaliges Kneten bedeutend verbessert. Soll gesalzene Butter hergestellt werden, so mischt man auf 100 g Butter 2 g Kochsalz zu. Auch sterilisierte oder Trockenmilch lassen sich in dieser Weise als Hilfsmittel verwenden, nicht aber Kondensmilch.

Um Butter haltbarer zu machen, soll man den durch Ausschleudern gewonnenen Rahm durch Druckverminderung möglichst weitgehend entlüften. (**D. R. P. 87 100.**)

Es wurde auch vorgeschlagen, die in der Sahne oder Butter enthaltenen Mikroorganismen oder Sporen durch wiederholtes Zentrifugieren und Abkühlen zu töten und unschädlich zu machen. (**D. R. P. 77 862.**)

Zur Gewinnung keimfreier Butter sterilisiert man den Rahm in der Wärme, kühlt unter Abschluß keimhaltiger Luft im selben Gefäß ab, verbuttert ihn durch Schütteln des Gefäßes, entfernt die Buttermilch im sterilen Luftstrom und wäscht die Butter mit sterilem Wasser. (**D. R. P. 65 891.**)

Zur Herstellung haltbarer Butter entzieht man ihr durch Zentrifugieren und Waschen mit sterilem Wasser im Vakuum das Casein und emulgiert die Masse nach völliger Entfernung auch der Kohlensäure und des Sauerstoffes ebenfalls unter Luftleere. (**D. R. P. 168 224.**)

In England konserviert man Butter nach **Techn. Rundsch. 1905, 464** in der Weise, daß man sie durch Überstreichen mit einer warmen Zuckerlösung mit einem schützenden lackartigen Überzug versieht.

547. Speisepflanzenöl allgemein.

Deutschl. Erdnüsse $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 839 540; A.: — dz.

Über Öle und Fette als Nahrungsmittel schreibt **Leimdörfer** in **Seifens.-Ztg. 1922, 97.** — S. a. **Bd. III [300 ff.]**.

Pflanzenfette und -öle bestehen im wesentlichen aus Glyceriden verschiedener Fettsäuren [543]; ihre stoffliche Verschiedenheit wird durch die Art der veresterten Fettsäure und die Mengenverhältnisse dieser Glycerinester bedingt. Kokosfett, Kokosbutter wird aus den Samenschalen (Kopra) der Kokospalme, *Cocos nucifera*, gewonnen und durch geeignete Reinigung für den menschlichen Genuß verarbeitet. Baumwollsamensamenöl (Kottonöl) wird aus den Samen verschiedener *Gossypium*arten hergestellt. Olivenöl (Baumöl, Provenceröl) erhält man durch Pressen der Früchte des Ölbaumes, *Oleo europaea*; seine Qualität und sein Gebrauchswert werden

durch die Olivensorte, Reife, Art der Pressung und Aufbewahrung bestimmt. Sesamöl ist das durch Auspressen der Samen von *Sesameum indicum* und *orientale* erhaltene Speiseöl; Erdnußöl preßt man in verschiedenen Qualitäten, als Speise-, Brennöl und für Seifenfabriken, aus den Nüssen von *Arachis hypogäa*. Aus der ersten Pressung des Mohnsamens (*Papaver somniferum*) gewinnt man Mohnöl als Genußmittel; die zweite Pressung liefert ein rötliches Produkt für technische Zwecke. Aus verschiedenen Arten der Gattung *Brassica* quetscht man Rüböl; aus *Camelina sativa* Dotteröl (Leindotteröl). Die Stamppflanzen des Senföls sind *Sinapis alba* und *S. rigra*. Durch kalte Pressung des aus der Stamppflanze *Linum usitatissimum* herrührenden Leinsamens ergibt sich Leinöl. Unter den allgemeinen, nur den Verwendungszweck charakterisierenden Bezeichnungen Tafelöl, Speiseöl, Salatöl kommen teils reine Öle, teils Mischungen verschiedener Ölsorten zum Zwecke der Geschmacksverbesserung in den Verkehr.

In allen Fällen, wo man spezifisch schmeckende oder riechende sog. Salatöle erzeugen will, preßt man die ölhaltigen Samen aus und extrahiert statt nachzupressen, weil die Extraktion billiger ist und bessere Resultate liefert. In allen anderen Fällen, und zwar besonders bei ölarmer Saat extrahiert man stets, da dann natürlich die Ölverluste durch das Pressen, die in manchen Fällen bis zu 53% vom Ölgehalt der Saat betragen, verringert werden. Das erhaltene Extraktionsmehl ist dann zwar ölarmer, besitzt aber deshalb keinen geringeren Nährwert, riecht und schmeckt angenehm und neigt im Gegensatz zu den Preßkuchen nicht zum Ranzigwerden und zur Bildung von Senföl. (J. Merz, *Seifens.-Ztg.* 40, 8 und 48.)

Die in Speiseölen, namentlich in der kälteren Jahreszeit auftretenden Trübungen, die von Eiweißsubstanzen, Pektinstoffen, Pflanzenschleim usw. herrühren, lassen sich, da ein längeres Erwärmen der Öle auch auf nur 40° nicht angängig ist, durch etwa 24stündiges Abkühlen auf - 4° beseitigen. Man läßt nach Abscheidung aller fällbaren Substanzen die Öle aus den Kühlbassins in andere Behälter fließen und gewinnt sie dann als glänzende und im Geschmack wesentlich verbesserte, völlig klare Produkte. (G. Benz, *Württemberg. Gewerbebl.* 1904, Nr. 6.)

Über die Giftstoffe in den tierischen Fetten und die weit giftigeren Substanzen, die in den Pflanzenfetten vorkommen können, berichtet E. Bontoux in *Mat. grass.* 4, 2160. Besonders das Kardamonfett, das in den Margarinesorten Backa, Luisa usw. nachgewiesen wurde (F. Litterscheid, vgl. auch J. Hertkorn in *Chem.-Ztg.* 35, 9 bzw. 20), ist sehr giftig, so daß es sich empfiehlt, neuartige Pflanzenöle stets der physiologischen Prüfung zu unterziehen, da auch die sorgfältigste Reinigung des Pflanzenöles nicht die Gewähr bringt, daß vorhandene oder neugebildete Giftstoffe entfernt wurden.

Analytische Bestimmungen von Speiseölen zur Prüfung ihrer Abstammung, Unvermischtheit mit anderen Ölen stützen sich auf Farbreaktionen, deren Auftreten jedoch nicht bedingungslose Beweiskraft hat. Die Unzulänglichkeit der Beurteilung von Ölen auf Grund derartiger erfahrungsgemäß nicht spezifischer Reaktionen erweist z. B. die Tatsache, daß die dem Sesamöl zugeschriebene Rotfärbung bei Zusatz von Furfurol und Salzsäure auch bei Ölen anderer Herkunft erhalten wird.

548. Olivenkonservierung, Olivenölgewinnung und -reinigung.

Das Olivenöl war der wichtigste Fettstoff der antiken Völker, denen es zu Speise- und Opferzwecken, zur Haar- und Körperpflege und als Brennstoff für ihre Lampen diente. Hiob erwähnt Ölmühlen, Plinius schreibt in seiner *Historia naturalis* die Erfindung der Olivenölbereitung dem sagenhaften Aristäus, einem Sohn Apolls, zu, der auch die Bienenzucht eingeführt haben soll. Zur homerischen Zeit, um 900 v. Chr., scheint in Europa das Öl zur Beleuchtung noch nicht verwendet zu sein; Homer erwähnt bei der Beschreibung des Trojanischen Kriegs nur Holzfackeln. Nach dem jüngeren griechischen Historiker Herodot (484—408 v. Chr.) waren die Griechen das erste europäische Volk, das das Öl und seine Zubereitung aus ägyptischen Überlieferungen kannte. Die Berichte des griechischen Arztes Dioskorides (um 50 v. Chr.) und des römischen Gelehrten Plinius beweisen, daß im 1. Jahrhundert n. Chr. den Griechen und Römern außer Olivenöl, das sie in ihren mit Hanfdocht versehenen Lampen brannten, auch Ricinus-, Mandel-, Nußöl und andere bekannt waren. Zur Darstellung der Öle bediente man sich des Auspressens und Kochens mit Wasser.

Über Konservierung der Oliven siehe *Konservenztg.* 1910, 278.

Nach H. Mastbaum, *Chem. Rev.* 1911, 39 u. 64 werden Oliven am besten bis zur Verarbeitung aufbewahrt, wenn man sie gesalzen oder ungesalzen in einen Behälter dicht eindrückt und mit einer Schicht von lehmiger Erde überdeckt. Verfasser bespricht auch andere Arten der Stapelung. So kann man die Früchte z. B. auch durch Trocknen an der Luft, am besten jedoch durch Aufbewahren in fließendem Quellwasser konservieren und erhält so insofern die besten Resultate, als die Ölverluste bei dieser Methode weit geringer sind als bei der Konservierung nach dem Salz- oder Trockenverfahren.

Zur Gewinnung der Speise- und Salatöle wendet man am vorteilhaftesten das kombinierte Verfahren des Auspressens der Früchte und der Extraktion der frischen Ölkuchen an. Früher trennte man das Fruchtfleisch von den Kernen und verarbeitete beide getrennt. Seit jedoch festgestellt wurde, daß das Olivenkernöl sich vom Olivenöl nur durch den Gehalt von Arachinsäure unterscheidet, preßt man die ganze Frucht und unterwirft das Gesamtöl der Raffination. (O. Klein, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1898, 847.) Vgl. J. Merz, *Seife* 1917, Nr. 84.

Die Gewinnung des Olivenöles durch Elektrolyse des alkalischen mit Alaunlösung versetzten Ölfrucht-Preßbreies beschreibt A. Furero in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1905, 350; vgl. G. Breuillard, *Seifens.-Ztg.* 30, 364. Man erwärmt den Olivenbrei mit Sodalösung und reinem Wasser auf 30–40° und leitet während 6 Stunden einen elektrischen Strom durch die Flüssigkeit. Nach dem Absetzen zieht man das oben schwimmende Öl in eine zweite Zisterne, in der das mit Alaunlösung und Seewasser vermischte Öl durch abermalige Elektrolysierung hell und klar gemacht wird. In beiden Fällen mischt man die Masse durch Einblasen von Druckluft und erhält schließlich ohne Pressung und ohne Filtration in einer Ausbeute von 97% der theoretischen völlig klares Öl.

In *Seifenfabr.* 1904, 1907 ist das Verfahren dieser F. P. 291 559 folgendermaßen beschrieben: Man feuchtet das Mahlgut nach Entfernung des Jungfermöles mit sehr verdünnter Sodalösung an, bringt die Masse dann in höchstens 40° warme Lauge und rührt mittels eingblasener Luft während 6 Stunden. Man zieht dann die Unterlauge ab, vermischt die zurückgebliebene Emulsion mit kalter, verdünnter Alaunlösung, leitet unter Luftrührung mehrere Stunden einen elektrischen Strom durch und bringt so die festen Bestandteile zur Ausfällung. Das gewonnene hell-strohgelbe, geruchlose Öl besitzt kein Fruchtroma und schmeckt widerlich. Aus den Rückständen, die nach Verdampfung des Wassers noch etwa 4–5% Fett enthalten, gewinnt man mittels des Sulfidverfahrens noch ein weiteres Prozent Öl. Der Wert des Produktes für technische Zwecke besteht in seiner Neutralität, also in der Abwesenheit der natürlichen Ölsäuren.

Die Raffination des Olivenöles ist unbedingt erforderlich, weil teils durch die natürliche Herkunft des Öles, teils durch Einflüsse, die durch die oft recht primitive Gewinnung eintreten, Nebengerüche oder ein Beigeschmack auftreten können, die die Verwendbarkeit des Öles zu Genußzwecken beeinträchtigen. Diese Verunreinigungen, bestehend aus festen, flüchtigen Fettsäuren, Farbstoffen und Aldehyden, Wachsarten, Harzen, zersetzten Eiweißprodukten usw., können, soweit sie sauer sind, zunächst durch Neutralisation mit Kalk und Ammoniak oder mit Natronlauge oder Soda abgeschieden werden, wobei im letzteren Falle die erhaltenen Seifen weitere Verwertung finden können. Allerdings ist die Abtrennung dieser Seifen vom Öl mit Schwierigkeiten verbunden. Das neutrale Öl wird dann auf physikalischem Wege durch Filtration über Tonerde oder Tierkohle gebleicht (E ponit statt Walkerde und Kieselgur siehe P. Artmann, *Öl- und Fetttind.* 1, 196). Chemische Bleichmittel (Persalze oder Peroxyde) werden nur selten angewendet. Schließlich wird dem Öl ein ihm noch etwa anhaftender schlechter Geruch durch Wasserdampfdestillation entzogen. (E. Bontoux, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 313.) — Vgl. Bd. III [365 ff.].

Wie wichtig die Raffinierung des Olivenöles ist, geht daraus hervor, daß von der gesamten Olivenölproduktion Dalmatiens nur 25% als Tafelöl verwendbar sind, während 75% als Baumöl zum Brennen oder zur Seifenfabrikation dienen. Dabei ist die Reinigung des Öles sehr einfach durchführbar und führt zu geschmacklich vollkommen indifferenten, zum Verschneiden mit kleinen Mengen guten Olivenöls geeigneten Speiseölen. (J. Slaus-Kantschieder, *Arch. f. Chem. u. Mikros.* 1914, H. 3.)

Aus einer Reihe von Versuchen, die F. Canzoneri und G. Bianchini anstellten, geht hervor, daß das Ranzigwerden des Olivenöles, im Prinzip ein Oxydationsprozeß, durch die Gegenwart von Metallen und Wasser, aber auch durch Sonnenlicht stark beschleunigt wird. (Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 518.)

Zur Entmargarinierung der Olivenöle, besonders jener tunesischer Sorten, die sich schon bei +11° zu trüben beginnen und in Winterkälte eine feste Masse bilden, kühlt man die Öle in filtriertem Zustande vorsichtig auf +8 bis 6° ab und zentrifugiert die Masse dann aus innen verzinnten und mit Filtertuch ausgekleideten Zentrifugen. Man erhält so auf billigem Wege ein hochwertiges Speiseöl und bei 20° schmelzende, in der Seifenindustrie verwendbare Rückstände. (E. Bertainchand, *Seifens.-Ztg.* 30, 507 u. 527.)

Zur Reinigung von Olivenöl für Speisezwecke (es kommt nur in der Kälte schwach gepreßtes Öl in Betracht) kocht man dieses Jungfermöle durch Einblasen von Dampf, filtriert nach evtl. Behandlung mit Tierkohle oder Walkererde die Schleim- und Eiweißstoffe ab und entfernt so die Substanzen, die zum Ranzigwerden des Öles führen könnten.

Zum Klären von Speiseölen empfiehlt es sich nach Th. Knösel, *Techn. Rundsch.* 1907, 400, das Tafelöl, wie es auch im Haushalte geschieht, mit Salz zu schütteln, das nicht nur die Feuchtigkeit anzieht, sondern auch die Eiweißstoffe, die die Trübung verursachen, mit sich niederschlägt.

549. Reinigung anderer Speisefette und -öle.

Über Neuerungen auf dem Gebiete der Speiseöl- und Fettraffination berichtet Wels in *Seifens.-Ztg.* 192, 500.

Ein umständliches Verfahren der Fettreinigung, das allerdings zu einem hochwertigen geschmack- und geruchlosen Speise- oder Salbenfett führen soll — Vorbehandlung mit Wasser und mit Salzsäure und Extraktion mit einem Fettlösungsmittel —, beschreibt H. Vohl in *D. Ind.-Ztg.* 1871, Nr. 36.

Verschiedene Reinigungsverfahren des Cocosöles zur Speisefetterzeugung (Palmin, Laureol) beschreibt P. Pollatschek in *Chem. Rev.* 1902, 4 u. 28.

Um rohe Pflanzenfette zur Kunstbutterfabrikation geeignet zu machen, behandelt man das Kokos- oder Palmkernöl mit überhitztem Wasserdampf, fügt zur Verseifung etwa noch vorhandene Fettsäuren 0,25% Magnesiumoxyd zu und wäscht sorgfältig aus. (D. R. P. 19 819.)

Geruch- und geschmackloses Cocosnußöl wird nach **D. R. P. 79 766** dadurch gewonnen, daß man in das geschmolzene Öl bei Luftabschluß überhitzten Wasserdampf einleitet und das auf diese Weise von den riechenden, mit Dampf flüchtigen Produkten befreite Öl in der Atmosphäre eines indifferenten Gases erkalten läßt.

Zur Entfernung einer den unangenehmen Geschmack und Geruch des Cocosöles bedingenden alkaloidartigen Substanz wäscht man das Öl zuerst mit warmer verdünnter Schwefelsäure, vermischt es dann nach Entfernung der Säure mit überschüssigem, trockenem Kalkpulver bei 50–60°, filtriert und wäscht das geklärte, für Speisezwecke geeignete Material mit 2proz. Sodalösung und schließlich mit reinem Wasser. (Seifenfabr. 22, 625.)

Zur Schlußbehandlung vorgereinigter, d. h. von freien Fettsäuren befreiter stearin- und palmitinhaltiger, Fette und Öle für Speisezwecke mittels gespannten Dampfes setzt man den Fettstoffen vor der Dampfbehandlung eine schwache Lösung von Alkalien oder Erdalkalien oder deren Salzen (1–10%) zu, um etwa während der Dampfbehandlung freiwerdende geringe Fettsäuremengen sofort unschädlich zu machen. (**D. R. P. 151 217.**)

Über Veredlung von Cocosfett und seine Trennung in genußfähige Cocosnußbutter und in Fettsäure, die zur Seifenfabrikation geeignet ist, siehe **O. Sachs, Chem. Rev. 1907, 211. Vgl. Chem. Rev. 1907, 159.**

Die Raffination der rohen Erdnuß- und Sesamöle durch Entfernung der freien Fettsäuren und Neutralisation des Öles, Beseitigung des Riech- und Geschmacksstoffes, die Entstearinisierung und zuweilen noch die Bleichung mit Blutkohle oder Fullererde beschreibt **H. Mayer in Seifens.-Ztg. 88, 985.**

Zur Reinigung des Cottonöles für Speisezwecke behandelt man es sofort nach der Ernte, wenn die Öle frisch sind, mit schwächerer, also 4 Vol.-% 6grädiger Lauge, während man für ältere Öle 10% 15grädiger Lauge und evtl. noch mehr verwenden muß, wenn Rohöl minderer Sorte zu reinigen ist. Nach inniger Emulsionierung der Lauge und des Öls erwärmt man die Masse unter ständigem Rühren auf 55° bis Probefiltrationen die Ausscheidung dunkelbrauner Flocken ergeben, läßt dann absetzen, trocknet das abgezogene, hell strohgelbe und klare Öl in einem zweiten Gefäß, wäscht es evtl. mit Salzwasser und filtriert es durch Filterpressen. Durch Nachbleichen im Sonnenlicht kann man noch hellere Öle erzielen, doch scheidet sich dann bei längerem Stehen häufig Stearin aus. (**H. D. A. Tompkins, Seifens.-Ztg. 1901, 869.**)

Zur Herstellung von Speisepalmöl für Zwecke der Margarinefabrikation, unter gleichzeitiger Gewinnung von Ölspiritibus als Nebenprodukt, entzieht man den frischen, von den Palmkernen befreiten Ölpalmfrüchten vor dem Auspressen durch Erhitzen mit Spiritibus im Vakuum die schwer verdaulichen, die Schleimhäute reizenden Fettsäuren, den braunschwarzen Farbstoff und das Fruchtwasser und pasteurisiert das ausgepreßte, durch Filtration weiter gereinigte Speisepalmöl mit oder ohne Zusatz von Kochsalz. Aus dem Ölspiritibus wird das Lösungsmittel abdestilliert, worauf man im Rückstand die von dem Fruchtwasser abgetrennten Fettkörper durch Umschmelzen auf technisches Palmöl weiter verarbeitet. Das Produkt war besonders zur Ernährung der Eingeborenen von Togo und Kamerun bestimmt. (**D. R. P. 288 209.**) Nach dem Zusatzpatent extrahiert man die frischen, nicht entkernten Ölpalmfrüchte unter schließlichem Erhitzen mit Spiritibus im Vakuumdestillierapparat, destilliert zunächst den Palmspiritibus, dann durch Behandlung der ausgezogenen Früchte mit Wasserdampf das Palmwasser ab, mischt beide Destillate in entsprechendem Verhältnis, trennt die zurückgebliebenen Früchte von den Kernen und verarbeitet das Fruchtfleisch weiter nach dem Verfahren des Hauptpatentes auf Speisepalmöl. Aus dem Palmspiritibus werden Liköre, aus den Kernen Aromastoffe hergestellt, die denen des Zwetschen- oder Kirscheistes nahestehen und durch Lagern an Bukett gewinnen. (**D. R. P. 288 765.**)

Um Baumwollsaamenöl für Speisezwecke zu reinigen, verrührt man es nach **D. R. P. 49 012** zuerst mit Sodalösung, dann mit der gleichen Menge schwach milchigen Kalkwassers, hebt das Öl ab und erhitzt es zur Entfernung der Farbstoffe und zur Beseitigung des unangenehmen Beigeschmackes mit trockener Walkerde auf 150–180°.

Zur Desodorierung des zur Margarinefabrikation benutzten Baumwollsaamenöles setzt man ihm etwa 3% Arachisöl zu, das in diesem Gemenge seinen Eigengeruch ebenfalls völlig verliert. (**A. P. 1 127 545.**) Vgl. **A. P. 1 105 743.**

Um aus Rüböl ein genießbares Speisefett zu gewinnen, erhitzt man es mit Kartoffelstärke zum Sieden und gießt es nach einigen Stunden von der Stärkekohle ab. Das Produkt soll sogar als Salatöl verwendet werden können. (**Fraundorffer Blätter 1871, Nr. 13.**)

Zur Läuterung von Rüböl kocht man es nach **D. R. P. 116 503** mit Milch bis zur Bräunung der sich auf der Oberfläche des Gemisches bildenden Schicht und hebt diese ab. Das Hochsteigen des Öles beim Erhitzen wird so vermieden, sein Geschmack und Geruch wird durch den Einfluß der Fettstoffe der Milch verbessert.

Zur Gewinnung eines Speisefettes entbittert man mit Wasserdampf vorbehandeltes Lorbeerfett bei 40–50° mittels siedenden Alkohols, härtet das Produkt gelinde und erhitzt es zur Entfernung gewisser durch den Härtingsprozeß entstandener Geruchs- und Geschmacksstoffe auf 130°. (**D. R. P. 309 145.**)

Zur Reinigung tierischer und pflanzlicher Öle, die als Nahrungsmittel Verwendung finden sollen, erwärmt man das Material nach **S. Sequelin, D. Ind.-Ztg. 1867, 28** auf etwa 80° und setzt ihm auf je 100 Tl. $\frac{1}{12}$ Tl. Hausenblase zu, um die Verunreinigungen niederzuschlagen. Man läßt dann etwa 30 Stunden bei 70–75° stehen und gießt das reine Öl nach dem Erkalten ab.

Nach **D. R. P. 22 683** werden Fette oder Öle, die zu Speisezwecken Verwendung finden sollen, zur Beseitigung des unangenehmen Geruches auf 65–95° erwärmt und mit gepulverter Ulmenrinde verrührt.

Einige Methoden zur Reinigung von Leinöl für Speisezwecke durch Koagulierung in der Wärme, Ausfällung durch Alaun, Behandlung mit Säure oder Alkalien und Reinigung mit Fullererde sind in **Techn. Rundsch. 1907, 674** beschrieben.

Zur Veredelung der Öle empfiehlt sich nach **Villon**, Referat in **Jahresber. f. chem. Techn. 1893, 1072** die Behandlung mit 1% einer 12proz. Wasserstoffsuperoxydlösung bei schließlich 50–60°. Besonders Speiseöle sollen dadurch an Feinheit und Weichheit des Geschmackes gewinnen.

550. Margarine. Literatur und Allgemeines.

Deutshl. Margarine $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 69; A.: (mit Kunstspeisefett) 435 dz.

Deutshl. Kunstspeisefett $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 749; A. (mit Margarine): 435 dz.

Lang, V., Die Fabrikation der Kunstbutter, Kunstspeisefette und Pflanzenbutter. Wien und Leipzig 1912. — **Andés, L. E.**, Cocosbutter und andere Speisefette. Wien und Leipzig 1907. — **Voornveld, H. v.**, Die Margarine. Trier 1913. — **Lebbin**, Margarine und Kunstspeisefette. Leipzig 1914. — **Jolles, A.**, Über Margarine. Bonn 1895. — **Fahrion, W.**, Die Fabrikation der Margarine, des Glycerins und Stearins. Göschenverlag 1920.

Eine erschöpfende Untersuchung über nahezu alle Margarineprodukte, die in den Handel kommen, veröffentlicht **Biernath** in tabellarischer Form in **Pharm. Zentrh. 1912, 159 u. 192**. Vgl. die Korrektur einiger Fehler dieser Tabellen durch **R. Hefelmann**, Seite 226 und durch **F. Koehler**, Seite 337.

Über den Fettbedarf der Margarinefabrikation und seine Deckung durch die Fetthärtungsverfahren siehe die Ausführungen von **Lassar-Cohn** in **Seife 1918, Nr. 37 und 39**.

Die Beschreibung der Margarinefabrikation findet sich z. B. auch in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 387**.

Einige Probleme der Margarineindustrie werden in **Chem.-Ztg. 1920, 179** erörtert.

Über den Wassergehalt der Margarine schreibt **K. Brauer** in **Chem.-Ztg. 1923, 113**.

Siehe auch die ältere Arbeit von **K. List** über die Herstellung der Kunstbutter in **D. Ind.-Ztg. 1879, 354 u. 365**.

Erfinder der Margarine ist der französische Chemiker **Mège-Mouriés**, der von Napoleon III. beauftragt worden war für das Heer einen Fettstoff herzustellen, der billiger und haltbarer wäre als Kuhbutter. Nach Untersuchungen von **Lührig, Zuntz, Wibbens und Huizenga** sind in der Tat Verdaulichkeit und Ausnutzung der Margarine im Körper dieselben wie bei Butter; Margarine ist also ernährungsphysiologisch der Butter gleichwertig, unterscheidet sich jedoch von ihr durch den Mangel an Vitaminen.

Nach gesetzlicher Definition versteht man unter Margarine diejenigen der Milchbutter oder dem Butterfett ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Kennzeichnend für den Begriff Margarine ist jedenfalls die Mitverwendung von Milch als Emulgator für die Fette. Allgemein bezeichnet der Name „Margarine“ alle zum Butterfettersatz bestimmten, ihm ähnlichen Fette, sofern diese nicht als reines Tier- und Pflanzenfett oder als Kunstspeisefett gehandelt werden. Vgl. **Fr. Soxhlet, Milchztg. 1901, 675**.

Schmelzmargarine ist das Analogon des Butterschmalzes und wird meist durch direktes Ausschmelzen des mit der Milch verbutterten Fettes hergestellt. Besser ist es jedoch, die Margarine im fertigen Zustande zu schmelzen, um so den Luftzutritt zu verhindern. Als wohlschmeckendes Produkt erhält man die Schmelzmargarine, wenn man die Fette mit weitgereifter Kefirmilch schnell vermischt und langsam abkühlen läßt, so daß sich das Fett vor dem Erstarren von der Milch trennen kann. Das Butteraroma erzeugt man durch Zusatz von Eiweiß und Zucker oder verschiedener Ester, doch bleibt stets die richtige Wahl der Fette und richtige Arbeitstemperatur die Vorbedingung zur Gewinnung eines tadellosen Produktes. (**P. Pollatschek, Chem. Rev. 1903, 53.**)

Man erzeugt Margarine durch Vereinigung geeigneter Fette, wie Oleomargarin, Erdnußöl, Baumwollsamööl, Cocosfett, mit einer entsprechenden Menge Magermilch und Verbutterung dieses Gemenges zu einer erstarrten Emulsion: der streichfähigen, der Naturbutter ähnlichen Margarine. Vgl. das Referat über einen Vortrag von **A. Heiduschka** in **Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1913 151**. — Oleomargarin erhält man durch Ausschmelzen und Reinigen frischen Rindstalg, Erstarrenlassen bei 25° (Premier jus) und Abpressen des flüssig gebliebenen palmitin- und oleinreichen „Oleomargarins“ von dem erstarrten Anteil, dem „Preßtalg“ (Stearin).

Die Margarine wird um so besser, je mehr Milch man durch geschicktes Kirnen in sie einführt. Zur Erzeugung eines der Naturbutter möglichst im Geschmack gleichenden Produktes ist es stets nötig, mindestens 35–50% vom Gewicht des Oleomargarins an Milch zu verwenden. Dabei ist es gleichgültig, ob man süße oder saure Milch verwendet. Erstere läßt sich schwerer einmischen und wird zwischen den Quetschwalzen leicht wieder ausgedrückt, doch ist die Süßrahmmar-

garine wesentlich wohlschmeckender und haltbarer. Umgekehrt verhält sich saure Milch. Die so bereitete Margarine enthält im letzteren Falle bei mangelhafter Waschung oft Milchsäure, die leicht Buttersäuregärung hervorruft, so daß es vorteilhaft ist, dieser Sauerrahm margarine Kochsalz als Konservierungsmittel zuzusetzen. In jedem Falle soll man die Milch sofort pasteurisieren, dann zentrifugieren, den Rahm für sich aufbewahren, die Magermilch bis zu schwachsaurem Stich bei 12° stehenlassen und schließlich nach ihrer Verarbeitung den feineren Kunstbuttersorten den Rahm wieder zusetzen. Der nachträgliche Zusatz von Sesam- oder Baumwollsamöl trägt nie zur Verbesserung des Produktes bei und ist unstatthaft. (P. Pick, Chem. Rev. 1903, 245 u. 278.) Vgl. R. Schirr, Chem. Rev. 8, 206.

Zu den wichtigsten Problemen der Speisefettindustrie gehört die Herstellung eines synthetischen, dem Butterfett ähnlichen oder mit ihm identischen Fettes, ferner die Herstellung künstlicher Milch und eines Butteraromas und schließlich einer Margarine, die sich in ihrem Gehalt an Vitaminen und ähnlichen Bestandteilen der Butter nähert. (Chem.-Ztg. 44, 179.)

551. Gehärtete Fette; Milchvorbereitung und -ersatz.

Über Herstellung von Speisefetten aus gehärteten Ölen siehe A. P. 1 088 545 und 1 087 881. — Vgl. Lassar-Cohn, Seife, 1918, Nr. 37 u. 39.

Die gehärteten Fette nehmen bei der Margarinefabrikation erheblich größere Wassermengen auf und halten sie viel fester als die natürlichen festen Fette. Dies hängt mit dem Härtegrad zusammen und abhängig von ihm mit der Krystallbildung und anderen Eigenschaften des erstarrten Gemisches von Stearin und Öl. Bei manchen Fetten kann man sich dadurch helfen, daß man die Härtung nur bis zur Schmalzkonsistenz treibt, beim Tran ist dies jedoch auch nicht ausführbar, da er nur bei völliger Härtung vollständig geruchlos wird. (K. Brauer, Seife 1917, Nr. 28 und 30.) Vgl. J. Klimont und K. Mayer, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 645.

Stoffwechselversuche, die F. Müller am Menschen ausführte, ergaben, daß ein bei etwa 37° schmelzender gehärteter Walfischtran, der aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure bestehenden Fetten zusammengesetzt ist, genau so gut wie Butterfett verwertet wird. (H. Thomas und F. Müller, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 38, 194.)

Um gehärtetes Walfett für Speisezwecke geeignet zu machen, schleudert man es bei einer bestimmten Temperatur, bei der der größte Teil der abzuschheidenden schwerschmelzbaren Glyceride des Fettes fest ist, während die für genannten Zweck brauchbaren niedrigschmelzenden Glyceride noch flüssig sind. (Norw. P. 80 749.)

Zur Gewinnung von Speisefetten, die butterartige Beschaffenheit haben, härtet man in kontinuierlichem Betriebe Ölgemische und erhält so z. B. durch Härtung eines Gemenges von 9 Tl. Baumwollsamöl und 1 Tl. Palmöl ein gelbes, längere Zeit haltbares Produkt, das nicht nach Palmöl riecht, sondern zuweilen einen kaffeeartig aromatischen Duft erhält. (A. P. 1 087 161.)

Nach Untersuchungen von K. B. Lehmann liegen gar keine Bedenken vor, die gehärteten Fette der menschlichen Ernährung zuzuführen, sie sind im Gegenteil ein wertvolles Ausgangsprodukt für die Margarineherstellung. (Chem.-Ztg. 38, 798.)

Die Abfallfette der Margarine könnten nur dann für Speisefett nutzbar gemacht werden wenn es gelingen würde bei der Veresterung der freien Fettsäuren die Bildung der Mono- und Diglyceride auszuschalten und die Triglyceride quantitativ zu erhalten.

Die bei der Margarinefabrikation benützte Milch soll man durch die noch das Emulsin enthaltende Mandelmilch, eine andere vegetabilische Milch [528] oder eine wässrige Lösung von Emulsin (Synaptase) ersetzen können. (D. R. P. 100 922.)

Zum luftdichten Abschließen von Milch, die zur Margarineherstellung dienen und alle während des Säuerungs Vorganges sich bildenden aromatischen Stoffe behalten soll, überschichtet man sie mit anderer Milch oder bringt eine Fettschicht auf ihrer Oberfläche zum Erstarren. (D. R. P. 102 824.)

Bei der Margarineherstellung behandelt man die aus der Kirne kommende Fettmasse in einem geschlossenen Behälter zwecks Erzeugung von Milcharoma mit komprimierter kalter Luft, die man absaugt, von neuem komprimiert und abgekühlt wieder in die Fettmasse einleitet. (D. R. P. 116 755.)

Nach F. P. 455 781 verarbeitet man die zur Herstellung von Speisefetten, insbesondere von Margarine dienenden Fette mit Milch, die man mit Reinkulturen der das Aroma und den Geschmack der Butter bedingenden Bakterien impft, wobei zweckmäßig dieser Milch im Verhältnis 5 : 1000 Citronensäure zugesetzt wird, da diese für die genannten Bakterien einen günstigen Nährboden bietet.

Zur Bereitung eines sehr fettreichen, aromatisch schmeckenden Nahrungsmittels bzw. zur Erzeugung einer Milch oder Rahm in der Margarinefabrikation ersetzenden aromatischen Emulsion behandelt man frisches Hühnerweiß bei etwa 40° mit frisch gepreßtem, fermenthaltigem Ananassaft, emulgiert die gezuckerte eiweißhaltige Ananassaftlösung mit frischem Eigelb und macht sie durch Kochen oder Sterilisieren haltbar und keimfrei. Dieses Präparat dient dazu, Cocosöl unmittelbar durch Vermischen in eine streichbare Form überzuführen. Man erhält so

aus 75 Tl. reinem geschmolzenem Cocosöl, während des Erstarrens mit 75 Tl. jener Fruchtester-emulsion innig verrührt, eine schmack- und nahrhafte Cocosölspeise. Das Verfahren läßt sich auch auf gehärtete neutrale Öle übertragen. (D. R. P. 295 351.)

Ein ähnliches Präparat erhält man durch Versetzen einer Mischung von Milch, Sauermilch, Mandelemulsion usw. und Citronensäure oder ähnlichen Fruchtsäften mit einer kleinen Menge Milch, die durch vorheriges Impfen mit Milchsäurebacillen sauer gemacht wurde. Ist die Gesamtmischung genügend vergoren, so verrührt man sie mit Speisefett (Cocosöl, Sesamöl usw.) und setzt Citronensäure, Eigelb und benzoesaures Natron zu. (E. P. 7296/1913.)

Zur Vorbehandlung von für die Herstellung von Butter und Margarine dienender Milch (auch Rahm) setzt man ihnen vor der Reifung bzw. Säuerung die bei Gegenwart von aromatisierenden Stoffen vor sich geht, Senföl oder senföhlhaltige Produkte oder weiter auch Cholin oder Betain allein oder mit dem für diesen Zweck schon vorgeschlagenen Lecithin zu. Bei der folgenden Reifung entsteht dann infolge dieser Zusätze durch gleichzeitige Einwirkung von Säurebakterien und abbauenden Bakterien das typische Butteraroma. (D. R. P. 317 331.)

552. Einzelmethoden der Margarineherstellung.

Zur Herstellung der Kunstbutter von Mège Mouriés wurden 1000 kg frisches Ochsenfett zerkleinert, in einem Faß mit 300 kg Wasser, 1 kg kohlen-saurem Kali und zwei kleingeschnittenen Schaf- oder Schweinemägen unter Umrühren durch Wasserdampf auf 45° erwärmt. Nach 2 Stunden ließ man das flüssige abgeschiedene Fett in ein anderes Faß ab, hielt die Temp. mittels Wasserdampfes auf 30–40°, setzte 2% Kochsalz zu und ließ es nach 2 Stunden und erfolgter Klärung abermals ab. Nachdem es langsam auf 20–25° abgekühlt war, wurde es bei dieser Temperatur stark gepreßt und lieferte gleiche Teile festes und flüssiges Fett. Ersteres wurde zur Kerzenfabrikation benutzt. Das flüssige Fett gab bei weiterer Abkühlung eine körnige, blaßgelbe, nicht im mindesten talgartig schmeckende Masse. Es wurde gewaschen und bildete dann ein vortreffliches, sehr haltbares Küchenfett, das unter dem Namen Margarin verkauft wurde. Boudet butterte nun 50 kg geschmolzenes Margarin, 25 l Kuhmilch und 25 kg Wasser, das die löslichen Teile von 100 g feinzerteilter Kuheuterdrüse enthielt sowie ein wenig Orleanfarbstoff, und erhielt nach 2 Stunden eine Butter, die der gewöhnlichen Marktware vollständig ebenbürtig war, sie jedoch an Haltbarkeit weit übertraf. (Industrieblätter 1874, 277.)

Die Kunstbutter „Butterin“ wird nach E. P. 3367/1880 erhalten durch Umschmelzen von Rindstalg mit verdünnter Kochsalz- oder Pottaschelösung, Auspressen bei 20° und Verbuttern des erhaltenen flüssigen Oleins mit Milch und etwa 3% Butter. Die Kunstbutterfabrikate früherer Zeiten bestanden nach A. Hilger, Jahresber. d. Fortschr. d. Agrik.-Chem. 1880, 487 aus Gemischen von Talg mit Sesamöl, Speck u. dgl.

Zur Selbstherstellung geruch- und geschmacklosen Speisefettes erhitzt man ein in der Wärme verrührtes, durch ein Sieb gegossenes Gemenge von 500 g frischem Hammel- oder Rindertalg und 270 g Milch mit 650 g Mohnöl, 25 g Brotrindenpulver, 6 g Beifußkraut und zwei zerschnittenen Zwiebeln, seiht durch und rührt bis zum Erkalten. (Dingl. Journ. 172, 238.)

Bei der neuzeitlichen Margarineherstellung wählt man unter den in den vorstehenden Kapiteln genannten Fettstoffen, gehärteten Fetten oder Ölen je nach dem Preis der Fertigprodukte für billige Sorten vorwiegend ganzes Rinderfett und größere Pflanzenölmengen, sonst überwiegend Schweineschmalz und ähnliche wertvollere Fettarten, verarbeitet also z. B. ein Gemisch von je 30 Tl. Oleomargarin und Schweineschmalz mit je 20 Tl. Rinderfett und Pflanzen- (Sesam-, Erdnuß-, Mohn-, Baumwollsaat-) öl von dem annähernden Schmelzpunkt des Butterfettes. Bedingung ist die sorgfältige Reinigung, namentlich der Pflanzenfette von charakteristisch schmeckenden Stoffen durch Behandlung mit Alkalilauge, Entfernung der gebildeten Seifen, Einleiten von überhitztem Dampf zwecks Abtreibung flüchtiger Substanzen usw., wie im Abschnitt Fette und Öle des III. Bd. [367] beschrieben ist.

Das im Wasserbad geschmolzene Fettgemisch wird nun bei etwa 28° mit 40% leicht angesäuertem Magermilch emulgiert, worauf man den dünnen Rahm auf + 2° abkühlt und die erstarrte Fettmasse durch Verketten mit Wasser vom eingeschlossenen Serum befreit. Die fertige Margarine enthält außer 84–88% Fett und 10–15% Milchserum noch Geschmacks- und sonstige Stoffe, die ihr während der Fabrikation einverleibt werden.

Bei Herstellung der Margarine übersprüht man den Fettstrom mit kalter, feinverteilter Milch und trennt diese dann, nachdem sie ihre aromatischen Stoffe an das Fett abgegeben hat, durch Filtration von dem Gemisch ab. (D. R. P. 88 522.)

Nach dem Margarinebereitungsverfahren des D. R. P. 334 321 mischt man die mechanisch zu einer homogenen Masse verarbeiteten festen Fette mit kalter Milch, Rahm und den sonstigen Zusätzen ohne Wärmezufuhr.

Vorrichtungen zur Herstellung von Kunstbutter sind z. B. in D. R. P. 83 553 und 83 820 beschrieben. Vgl. die Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Margarine durch Zerstäubung der nahe bis zum Erstarrungspunkt abgekühlten Margarineemulsion nach D. R. P. 240 291 und 257 790.

553. Zusätze zum Margarinegemisch.

Von den Zusätzen, die man der Margarine zur Geruchs- und Geschmacksverbesserung beibringt, haben sich Cumarin und Meliotin ebensowenig bewährt wie die Reinkulturen gewisser Bakterien, die als Urheber des Butteraromas gelten. Auch der Zusatz von Produkten der Wasserdampfdestillation aus Milch und von Aldehyden hatte wenig Erfolg, am besten eigneten sich Cholesterin und Kefirmilch. Dies gilt für feste Margarine, während Schmelzmargarine allgemein mit einer geschmack- und geruchverbessernden Substanz, z. B. mit Buttersäure oder, wenn auch seltener, mit den entsprechenden Aldehyden versetzt wird. Es ist auch hier die vorbeugende Maßnahme stets die richtigste, und man gelangt viel eher zum Ziele, wenn man die Entstehung von Geschmacksfehlern durch richtige Mischung und Verwendung reiner Materialien, besonders durch Vermeidung gewisser Zusatzöle (Sesam-, Baumwoll-, Maisöl) von vornherein ausschaltet. (P. Pick, Chem. Rev. 10, 175.)

Nach D. R. P. 97 057 setzt man künstlichen Speisefetten, um ihnen die sonst nur der Butter zukommende Eigenschaft des Bräunens beim Backen und Braten zu verleihen, während der Fabrikation Eigelb und Glucose zu.

Nach D. R. P. 113 382 lassen sich zu demselben Zweck gepulverte Eiweißstoffe, nach D. R. P. 115 729 Extrakte verwenden, die man aus Roggen, Weizen oder zerkleinertem Brot mit Sesamöl gewinnt. Vgl. D. R. P. 102 539, 107 870, 135 081, 140 941, die Vorschriften zur Geschmacksverbesserung der Margarine enthalten, und D. R. P. 88 522, 115 173, 117 755, 170 169, 173 112, die sich auf Herstellung bräunender Buttersurrogate beziehen.

Siehe auch G. Fendler, Chem. Rev. 1904, 122: Zusatz von 2% Eigelb, 0,2% Lecithin (D. R. P. 142 397) und etwas Zucker, um das Schäumen und Bräunen der Margarine hervorzurufen.

Um der Margarine das Aroma erhitzter Naturbutter mitzuteilen, unterwirft man Butter unter Zusatz von Fleisch, Mehl, geriebenem Weißbrot u. dgl. einem Bratprozeß und setzt das Röstprodukt den zur Herstellung der Margarine dienenden Fettmassen zu; dann läßt man absetzen und filtriert. (D. R. P. 118 236.)

Zur Herstellung von Margarine setzt man ihr ein fettsäurehaltiges Produkt zu, das man in der Weise erhält, daß man Butter verseift, aus der Seife die Fettsäure in Freiheit setzt und nun durch Destillation im Vakuum bei höchstens 60° ein Säuregemisch abzieht, das der Margarine den Naturbuttergeschmack und ihr Aroma erteilen soll, ohne daß gleichzeitig so viel flüchtige Fettsäuren zugeführt werden, daß bei längerer Aufbewahrung Ranzigwerden der Margarine zu befürchten wäre. (D. R. P. 128 729.)

Zur Herstellung haltbarer, stickstofffreier Margarine setzt man Oleomargarine oder anderen Fetten, die durch Destillation der Milch mit Wasserdampf gewonnenen Stoffe, evtl. im Gemenge mit Butyr-, Isobutyr- oder Capronaldehyd oder diese letzteren Aldehyde allein zu. (D. R. P. 135 081.)

Um der Kunstbutter den Bratengeruch natürlicher Butter zu verleihen, setzt man der zur Margarinefabrikation dienenden Milch nach D. R. P. 127 376 Cholesterin oder seine Ester zu. Man löst z. B. Cholesterin in der 4–5fachen Menge eines Gemisches von 2 Tl. Äther und 3 Tl. Alkohol, fügt diese Lösung der süßen Milch zu und säuert sie während 5–6 Stunden mit einem Säureerregere. Aus diesem Präparat wird dann die Kunstbutter hergestellt, die pro Kilogramm 1 g Cholesterin enthalten soll.

Zum Emulgieren von Fettkörpern für die Speisefettindustrie setzt man den cholesterinarmen oder -freien Fetten, die einen Schmelzpunkt von etwa 26–36° haben verdünnte Eiweißlösungen und geringe Mengen Cholesterin zu und erhält nach inniger Emulgierung, wenn man Magermilch als Eiweißlösung benützt, milch- oder rahmartige Flüssigkeiten ohne vortretenden Fettgeschmack. (D. R. P. 305 220.)

Nach D. R. P. 221 698 wird das Butteraroma verstärkt, wenn man frischen, süßen, mit 2–5% Lecithin versetzten Rahm während 20–30 Stunden bei 12–15° säuern läßt. Diese Säuerung muß selbsttätig erfolgen, um den Bakterien den für die Zersetzung des Lecithins nötigen Nährboden zu liefern. Der so erhaltene Rahm kann zur Aromatisierung verschiedener Nahrungsmittel, z. B. als Zusatz zu Kunstspeisefetten, verwendet werden.

Zur Verbesserung des Geschmackes und Geruches von Speisefetten verrührt man das Rohmaterial (z. B. 100 kg Cocosfett) nach D. R. P. 273 069 mit 5–10 Tl. gesäuerter Milch, erhitzt bis zur Verdampfung des Wassers und zieht das klare Fett von dem gebräunten Rückstand ab.

Zum Aromatisieren von Speisefett behandelt man geeignete, entfettete und abgepreßte pflanzliche Stoffe während 30 Minuten bei 54–90° mit schwachalkalischem Wasser, säuert dann den Extrakt ohne weiteren Zusatz bei etwa 21° mit Milchsäurebakterien und emulgiert diese Sauerbrühe bei 20–30° mit 70–90% des zu aromatisierenden Speiseöles. (Norw. P. 30 855.)

Bei der Herstellung von Margarine setzt man den emulgierten, aromatisierten Fettkörpern zur Bindung des Butteraromas mehr als 0,5% milchsaures Alkali- oder Erdalkalisalz zu. Diese Salze verhindern während der Lagerung der Margarine die Entwicklung schädlicher Geschmack und Geruch der Margarine beeinträchtigender Bakterien, ohne die erwünschte aromatische Nachgärung zu stören. (D. R. P. 300 221 und 300 222.) Nach dem Zusatzpatent setzt man statt des milchsauren Alkalis und außer den Erdalkalisalzen der Milchsäure solche Salze anderer niederer Oxyfettsäuren und niederer Fettsäuren z. B. Erdalkalisalze der Essigsäure, Magnesiumformiat oder Magnesiumpropinat in solchen Mengen zu, daß der Geschmack der Margarine nicht leidet, wohl aber die Entwicklung schädlicher Keime gehemmt wird. (D. R. P. 322 919.)

Bei der Herstellung von Margarine verarbeitet man beliebige Mengen flüssigen Hühner-eiweißes mit Hilfe von phosphorsauren Salzen in die Masse und erzielt so, was mit Kochsalz und Bicarbonat nicht erreicht wird, völlig homogen bleibende Produkte. Nach einem anderen Verfahren setzt man den Fetten während der üblichen Verarbeitung höhere Fettsäuren (Palmitin-, Stearin- und Ölsäure) zu, deren Wirkung darauf beruht, daß die aromabildenden Bakterien sich in der fertigen Margarine langsam weiterentwickeln können, während die schädlichen Organismen in der Entwicklung gehemmt werden. Es findet dann, besonders wenn man die zuzusetzende Milch oder die sonst zur Emulgierung dienende Nährflüssigkeit vor der Emulsionierung etwas schwächer säuert als sonst, eine günstige schwache buttergeschmackerzeugende Nachgärung statt, und überdies befördern die Säuren die Emulgierung der Fette durch die gesäuerte Milch und erhöhen die Verdaulichkeit der Margarine. (D. R. P. 298 688 und 298 712.)

Um der Margarine das Aussehen und die Konsistenz von Naturbutter zu verleihen, setzt man den als Ausgangsmaterial dienenden Fettstoffen pflanzliches oder tierisches Wachs zu. (D. R. P. 124 410.)

Um Cocosbutter streichbar zu machen, setzt man ihr Pflanzenöle zu und benützt hierzu nach D. R. P. 193 045 besondere Schabevorrichtungen. Ein Zusatz von Rückenmark des Rindes zur Margarine soll besonders vorteilhaft sein.

Leicht resorbierbare Speisefette erhält man nach D. R. P. 84 236 durch Vermischen des auf 70° erwärmten Speisefettes mit einer ebenfalls 70° warmen Lösung von Lävulose und Rühren bis zum Erkalten. Die Masse läßt sich schon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln zur Emulsion bringen. (Kaiserbutter.)

554. Gefäßsterilisierung; Konservierung, Verpackung der Margarine.

Im Gegensatz zur Butter ist die Margarine, besonders in warmer Jahreszeit, gegen Schimmelpilze sehr empfindlich, und ihr Verderben wird wegen des hohen Gehaltes an Casein, das dem Pilz als Nährboden dient, begünstigt. Besonders Cocosfettmargarine, die man durch Zukneten des Cocosfettes zur fertigen Kunstbutter erhält, ist leicht zersetzlich, besonders dann, wenn man das Fett nicht völlig entwässert und im geschmolzenen Zustande zusetzt, da jede Berührung mit wässrigen und besonders mit sauren Flüssigkeiten das Ranzigwerden der Cocosfettmargarine befördert. Man muß daher alles vermeiden, um für Hefen aller Art Nährböden zu schaffen, vor allem den Zusatz von Rohrzucker und Glycose. Dies ist um so wichtiger, als die das Verderben der Margarine hervorrufenden Lebewesen durch die Temperaturen, die während der Fabrikation vorkommen, nicht abgetötet werden. (A. Zoffmann, Chem. Rev. 1904, 07.) Vgl. P. Pollatschek, ebd. 10, 200.

Um das Ranzigwerden der Pflanzenmargarine zu verhindern, ist größte Reinlichkeit bei der Herstellung, ständige Desinfektion der Geräte, Zusatz von genügenden Mengen Konservierungsmittel (Natriumformiat, -sulfat, -lactat, Milchsäure, Benzoesäure, Natriumbenzoat, Borsäure, Borax, Toluyl- und Zimtsäure), Zufügung von so viel Salz, als dem Wassergehalt der Margarine entspricht, und überhaupt ständige Kontrolle der Reinheit aller Materialien nötig. Zur Konservierung auf die Dauer von 5 Wochen genügt ein Zusatz von 2% Salz mit einer konzentrierten Lösung von 0,4% Borax und 0,2% Borsäure oder von 0,05% Natriumbenzoat. Besonders geeignet sind als Desinfektionsmittel für Apparate und Transportgefäße Waschwässer, die einen geringen Zusatz von Formaldehyd oder Fluorammonium erhalten. Die Stoffe haften kaum am Holze und verhüten doch, daß gefährliche Bakterien in das Speisefett gelangen. (B. Lach, Seifenfabr. 34, 377 u. 407.) Vgl. A. C. Jacobsen, Zentr.-Bl. 1919, II, 604.

Zur Konservierung der Margarine muß, solange ihre Haltbarkeit auf andere Weise nicht erhöht werden kann, 0,1% Benzoesäure zugesetzt werden, doch gilt auch hier dasselbe wie bei der Konservierung anderer Nahrungsmittel, daß im allgemeinen Frischerhaltungsmittel unzulässig sind, die auch verdorbener oder im Verderben begriffener Ware das Aussehen guter Produkte verleihen. (K. B. Lehmann, Chem.-Ztg. 35, 1297 u. 1314.) Vgl. C. Klippenberger, Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 67.

Die verschiedenen sog. Krankheiten der Margarine, die orleansrote Marmorierung oder die blutroten und blauen Flecken, die durch Bakterien erzeugt werden, andere Farbänderungen, die von ausgeschiedener Butterfarbe stammen, weiter die als Funkenbildung bezeichneten, von Casein oder Fett herrührenden weißen Flecken und die Vermeidung der Pilzentwicklung durch festes Packen in besonders vorbereitetem Pergamentpapier beschreibt A. Zoffmann in Chem. Rev. 18, 4.

Zur Verpackung von Margarine und zum Versand in die Tropen eignen sich luftdicht verschlossene Glasgefäße oder auch gutverzinnete Blechdosen, während Margarineschmalz, das auch ohne maschinelle Hilfsmittel leicht in Margarine rückverwandelbar ist, nur in luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden kann. Die Stapelung der Konserven in Kühlräumen ist während des Schiffstransportes unerlässlich. (A. Kraus, Gesundheitsamt 1904, 293.)

555. Tierische Speisefette und ihr Ersatz.

Von Speisefetten tierischen Ursprungs kommen außer der als wichtigstes Natur-speisefett schon behandelten Butter in Frage: Rinder-, Schweine-, Schaf- und Gänsefett.

Über Ghee, das durch Einkochen gesäuerter Büffel-, Kuh-, Ziegen- oder Schafmilch gewonnene Fett der Eingeborenen Westindiens berichten E. R. Bolton und C. Revis in *Analyst* 1910, 843; vgl. A. Kesava-Menon, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 1885.

Rinderfett ist das durch Auslassen der fetten Gewebe des Rindes gewonnene Fett. Die feinste Sorte nennt man Premier jus. Durch Pressung erhält man daraus die in der Kunstbutterfabrikation (siehe oben) verarbeitete ölartige Flüssigkeit, das Oleomargarin; der Rückstand der Pressung ist der Preßtalg.

Von den Schweinefettarten unterscheidet man im Handel: Rohschmalz, erhalten durch Ausschmelzen mit Dampf (Dampfschmalz) oder sonstwie bei hoher Temperatur und Neutralschmalz, das bei niedriger Temperatur aus dem Netz-, Gekröse- und Rückenfett des Schweines gewonnene, neutral riechende und schmeckende Fett. Durch Klärung und besondere Art des Erstarrenlassens ergibt sich aus dem Rohfett das raffinierte Schweinefett, dem bisweilen zur Erhöhung der Konsistenz Schmalzstearin zugesetzt ist. Bratenschmalz ist Rohfett, dem durch würzende Beigaben von Zwiebeln, Äpfeln usf. besonderes Aroma verliehen wird. Das aus dem Schweinefett durch Pressung erhaltene Öl heißt Schmalzöl, der verbleibende feste Rückstand Schmalzstearin.

Nach *Seifens.-Ztg.* 1911, 119 wird das Ranzigwerden des Schweineschmalzes verhütet, wenn man 1000 Tl. des Fettes leicht anwärmt und mit 40 Tl. gepulverter Benzoesäure und 20 bis 30 Tl. gepulvertem Kalialaun versetzt. Nach 24 Stunden erwärmt man 6 Stunden im Wasserbade bis sich das nunmehr ausgezeichnet haltbare Fett durch einen Warmwassertrichter filtrieren läßt.

Zur Verbesserung des Geschmacks und Geruchs von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen verrührt man sie mit beliebigen Mengen auf bakteriologischem Wege gesäuerter Magermilch oder Buttermilch und entzieht dieser Milch vor oder nach der Behandlung einen Teil des Wassers im letzteren Falle in der Weise, daß man bis zur Verdampfung des Wassers und bis zur Bräunung der sauren Milchbestandteile erhitzt. Ein auf diese Weise behandeltes Cocosfett erhält den Geruch und Geschmack von frisch ausgelassenem Schweineschmalz. (D. R. P. 273 069.)

Ein dem Schweineschmalz im Geschmack und Geruch ähnelndes Kunstfett erhält man, wenn man einem Fettgemisch 1% Trockenhefe zusetzt, gut verrührt und im Kohlensäurestrom auf 120–150° erhitzt. Ist diese Temperatur erreicht, so sperrt man den Dampf ab und schöpft nach dem Auskühlen und Absetzen der Hefe das klare Fett ab. (D. R. P. 337 169.)

Die anderen gehantten Fette gewinnt man ebenfalls durch Auslassen der fettreichen Gewebe der betreffenden Tiere. Gänsefett enthält Margarin-, Palmitin-, Ölsäure und vermutlich auch Linolsäure. Seine höchst schmelzende Verbindung ist Dipalmitomargarin. (J. Klimont und K. Mayer, *Wien. Monatsh.* 86, 281.)

Die Verwertung der Knochen zur Speisefettgewinnung und die Herstellung von sog. Fleischextraktersatzstoffen beschreibt A. Kraus in *Seifens.-Ztg.* 1917, 383. Vgl. A. Salmony, *Techn. Rundsch.* 22, 354.

Zur Gewinnung von Speisefett neben einem hochwertigen Futtermittel kocht man frische Knochen zuerst unter einem Dampfdruck von 2 Atm., sodann unter höherer Dampfspannung, entfettet die Brühen und mischt sie in eingedicktem Zustande mit den gemahlene Knochenrückständen. (D. R. P. 323 650.)

Über die amerikanischen Speisefette (lards) und ihre Herstellung siehe *Seifenfabr.* 1907, Heft 7.

556. Pflanzenbutter; Butter- und Speisefettersatz ohne Milch; Joghurt-(Kefir-)margarine.

Deutshl. Pflanzenspeisetalg $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 147; A.: 260 207 dz.

Trotz der unleugbaren Vorzüge, die die Margarine besitzt, können die billigen Sorten, wenn sie auch ähnlichen Nährwert wie die Butter und gleiche Verdaulichkeit zeigen, dieses natürliche Milchfett nie voll ersetzen, teils wegen der Unterschiede, die sich beim Kochen und Braten zeigen, teils auch wegen der Uneinheitlichkeit des Kunstproduktes. Besser eignen sich zum teilweisen Buttersersatz und besonders zum Braten die aus Cocosfett allein hergestellten Erzeugnisse.

Diese Kunstspeisefette sind, soweit sie nicht als reine Tier- und Pflanzenfette oder als Margarine in den Verkehr gebracht werden, Zubereitungen, die als Ersatz von Schweinefett bestimmt dem Schweineschmalz an Farbe, Konsistenz und Schmelzpunkt ähneln. Vgl. H. Strunk, *Mil.-Sanitätswes.* 45, 59.

Pflanzenbutterarten bestehen praktisch nur aus neutralem Cocosnußöl, das dann unter den verschiedensten Namen wie z. B. Laktin, Palmin, Cocolin, Vegetalin usw. in den Handel kommt. Die Neutralisation der Öle erfolgt auf die verschiedenste Weise, so z. B. nach D. R. P. 90 521 mit Kalk oder mit Magnesia, Abscheiden der gebildeten Magnesiaseife, Auswaschen mit warmem Wasser und Umschmelzen.

Zur Herstellung einer völlig neutralen Cocosnußbutter behandelt man die gewöhnliche Cocosnußbutter wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes mit einer kaltesättigten Sodalösung und entfernt deren Überschuß, sowie das entstandene Wasser und die geringen Mengen der stets vorhandenen Eisenseifen mit calcinierter Soda, so daß man ohne Stoffverlust ein absolut säurefreies, klares, helles, trockenes und unbegrenzt haltbares Öl erhält. (D. R. P. Anm. F. 85 212, Kl. 53 h.)

Nach **A. P. 658 041** neutralisiert man nicht, sondern entfernt die Fettsäuren durch Behandlung mit Alkohol und filtriert über Tierkohle.

Nach **Techn. Rundsch. 1909, 571** kann man auch durch bloßes Verbuttern von Cocosfett mit kochsalzhaltiger Eigelblösung ohne Milchzusatz Margarine herstellen. Im allgemeinen setzt man dieses Fett jedoch der bereits fertig gekneteten Margarine in dickflüssigem Zustande zu. [558.]

Ein Butterersatzfett wurde auch durch zweistündiges Kochen von Rüböl mit Kartoffel- oder Weizenstärke (auch Sägemehl) erhalten. Nach Verflüchtigung der stechend riechenden Dämpfe wurde die Masse 48 Stunden beiseite gestellt, worauf man das klare goldgelbe Öl von der Stärkekohle abgoß und mit derselben Gewichtsmenge frisch ausgelassenen Rinderfettes verschmolz. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 937.**)

Auch ein Gemenge von 50 Tl. echter Butter, 20 Tl. Rindertalg, 20 Tl. gekochte und durch ein Sieb geschlagene Kartoffeln und 1 Tl. Kochsalz soll einen brauchbaren Butterersatz geben. (**Frauentorfer Blätter 1867, Nr. 11.**)

Nach einer Notiz in **Chem.-Ztg. Rep. 1921, 89** kann man als Kuhbutterersatz zur Not Kakao- butter nehmen, die nur in Mengen über 50—100 g schädlich wirken könnte.

Da Fettstoffe vom menschlichen Organismus um so leichter aufgenommen und verarbeitet werden, je mehr sie sie in ihrer Zusammensetzung dem Menschenfett nähern, mischt man Stearin, Palmitin und Olein in den mit Rücksicht auf das Lebensalter der Personen gewählten Verhältnis. (**D. R. P. 168 925.**) Das Fett eines erwachsenen Menschen enthält 86,21% Olein, 7,83% Palmitin und 1,93% Stearin, die Zahlen bei einem Kinde stellen sich auf 65,04—27,81 bis 3,15%. Durch Zusammenmischung dieser Bestandteile erhielt man ein im Organismus besonders leicht resorbierbares Speisefett, billiger erreicht man jedoch dasselbe Ziel, wenn man von Rohstoffen, also natürlichen Fetten ausgeht, denen man einzelne Bestandteile entzieht, bzw. hinzufügt. In dieser Art werden in der Tat nach der genannten Patentvorschrift Salatöle und Speisefette auf rein physikalischem Wege hergestellt. Sie führen wegen ihrer Reinheit und Verdaulichkeit den Namen Blossom Food Preparations.

Zur Darstellung handelsüblicher Sardellenbutter kocht man 4 kg Butter, filtriert und trägt in abgekühltem Zustande unter ständigem Rühren die Sardellenmasse ein, so daß man in Summe 10 kg erhält. Bindemittel sind nicht nötig und ebenso wie der Zusatz von Heringen unzulässig. (**Konservenztg. 1910, 89.**) Über Untersuchungs- und Beurteilungsergebnisse der Sardellenbutter des Handels bringen **A. Behre** und **K. Frerichs** Beiträge in **Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 24, 676.**

Die namentlich während des Krieges in den Handel gelangten sog. Butter- oder Butterstreckungspulver waren ausnahmslos Schwindelpräparate. Ein solches Butterpulver war in einem Falle ein mit Cumarin parfümiertes und gelbgefärbtes Gemisch von Kartoffelstärke und 17,1% Kochsalz. Das Butterstreckungspulver „Nova“ enthielt in einer gelbgefärbten Kartoffelmehl- und Kochsalzmasse überdies noch Magnesiumsulfat.

Zur Herstellung von Joghurtmargarine oder Joghurtpflanzenbutter impft man die Milch mit evtl. hefehaltigem Joghurtferment, bringt sie kurz vor der natürlichen Gerinnung durch eine geeignete erschütternde Bewegung vorzeitig zur Gerinnung und läßt dann erst fertig säuern, wodurch ein Joghurt erzeugt wird, dessen Casein zahlreiche zur Herstellung der Joghurtspeisefette geeignete Bakterien enthält. (**D. R. P. 274 593.**)

Ein Verfahren zur Herstellung von Margarine unter Benutzung von Kefirmilch [588] ist dadurch gekennzeichnet, daß man sie aus dem Erzeugungsgefäß direkt unter die Oberfläche des flüssigen Fettes oder der Fettemulsion in der Kirne leitet. (**D. R. P. 140 941.**)

557. Kunstspeisefett, Salatölersatz, Mayonnaise, Backöl, Ricinusölpräparate.

Franck, H., Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette. Braunschweig 1921.

Nach der Definition des Margarinegesetzes versteht man unter „Kunstspeisefett“ lediglich eine dem Schweineschmalz ähnliche Fettzubereitung. Diese Bezeichnungweise ist allein schon im Hinblick auf das „Kunstspeisefett Margarine irreführend, durch die neueren Bestrebungen, synthetische Fette (**Bd. III [814]**) in die Speisefettindustrie einzuführen, wird sie direkt unrichtig.

In **Chem.-Ztg. 1922, 157** berichten **R. Escales** und **F. Schlesinger** vorläufig nur kurz über ihre günstig verlaufenen Versuche zur Herstellung eines synthetisierten Speisefettes aus Isopropylstearinsäureester. Das Produkt soll sich durch milden Geschmack und seine Verwendbarkeit bei der Herstellung von Backwaren auszeichnen.

Einige Aussichten für Verwendung in der Speisefettindustrie haben auch die Anhydride höherer Fettsäuren, die, wie z. B. reines Ölsäureanhydrid, auch nach längerer Lagerung unter Luftabschluß wohlschmeckend bleiben und wie normale Glyceridspeisefette resorbiert werden. (**I. Take, Chem. Rev. 1922, 175.**)

Durch Erhitzen von Fetten z. B. eines Gemisches von Olein oder Stearin mit Mannit in Gegenwart von etwas Natriumäthylat kann man, wenn die Destillation unter vermindertem Druck vorgenommen wird, das gesamte Glycerin des Fettes austreiben und durch jenen höheren Alkohol

ersetzen. Die Produkte dürften für die Nahrungsmittelindustrie Bedeutung erlangen. (A. Lapworth und L. K. Pearson, *Zentr.-Bl.* 1920, II, 253.) Die Schwierigkeiten auf dem Gebiet der Fettsynthese sind jedoch vorläufig noch zu groß als daß man diesen Weg zur Herstellung von Speisefetten jetzt schon einschlagen könnte.

Nach H. Becker muß man die Salatölersatzstoffe, die während des Krieges massenhaft und größtenteils als weitüberzahlte Schwindelpräparate auf den Markt kamen und die man in einfachster Weise aus Eibischtee oder Carrageenabkochung selbst herstellen kann, unterscheiden von den fertigen Salatunkeln, die vor dem Kriege meistens aus dem Auslande bezogen wurden. Diese letzteren enthalten in ihrer Gesamtheit ein Gemenge von Salz, Gewürzauszügen, häufig auch Gelatine oder schleimigen Stoffen und sollen so als Geschmacksreizmittel oder auch in Spezialfällen z. B. zur Bereitung von Kartoffelsalat alles enthalten, was nötig ist, um dem Ausgangsstoff, also den Kartoffeln die nötigen Geschmacksstoffe zuzuführen. (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 22, 145.) Vgl. *Chem.-Ztg.* 1916, 397.

Salatol, ein Salatölersatz vor dem in *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 22, 73 ausdrücklich gewarnt wird, besteht aus mit Küchenkräutern gewürzt, künstlich gefärbtem, mit Benzoesäure konserviertem Pflanzenschleim. (G. Fendler, P. Borinski und A. Burger, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 31, 97 und *Pharm. Ztg.* 61, 108.)

Im Haushalt ersetzt man Salatöl nach H. Kühl am besten durch einen gewürzten kalten, wässrigen Auszug feingeschnittener Eibischwurzel. (*Öffentl. Gesundheitsspl.* 1917, 479.)

Auch aus Fichtensamen kann man ein Speiseöl neben Schweinefutter und Brennstoff gewinnen. (*Seifens.-Ztg.* 1917, 51.)

Über die Verwendung der zwar unverdaulichen, jedoch in gereinigtem Zustande ihren Zweck des Schlüßfrigmachens erfüllenden, hochsiedenden geruch- und geschmacklosen Mineralölprodukte als Salatölersatz und die eigenen günstigen Erfahrungen die der Verfasser während des Krieges im eigenen Haushalt monatelang mit diesen Ersatzprodukten machte, berichtet E. Graefe in *Petrol.* 12, 69.

Als Salatöl eignet sich auch das aus reiner Ölsäure mit Essigsäureanhydrid nach Albitzky erhaltene Ölsäureanhydrid. Diese zum Braten ihres kratzenden Geschmackes wegen nicht verwendbaren Anhydridöle ebenso wie die Olinitfettsäuren, das sind bis zur Schmalzconsistenz gehärtete Trane und die mit Phosgen aus Knochenfettsäuren erhaltenen Anhydridfette werden nach D. Holde im Organismus gut ausgenützt. (*Biochem. Z.* 108, 317.)

Zur Herstellung eines haltbaren Mayonnaisenpräparates vermischt man nach D. R. P. 175 334 die Bestandteile der Sauce, Eigelb, Essig, Citronensaft und Salz zu einer gleichmäßigen Masse, die man erst vor dem Gebrauch mit Öl anrührt. Ebenso wie Tone durch Zusatz geeigneter Stoffe (Humussäuren) dünnflüssig werden, wird auch das Gerinnen der Mayonnaise durch Hinzufügung von Senf als Schutzkolloid vermieden.

Mayonnaise wird übrigens häufig mit bis zu 10% Mehlkleister verfälscht, der die Ware äußerlich nicht verändert, sie jedoch zu Aufnahme größerer Wassermengen befähigt. (A. Behre und Mitarbeiter, *Zeitschr. z. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1922, 240.)

Als Backöl werden in Bäckereien vielfach kalt gepreßtes Rüböl oder Erdnußöl verwendet über welche ebenso wie über die anderen künstlichen Speisefette E. Andés [550] in seinem Buche über Cocosbutter und andere Kunstspeisefette ausführlich Mitteilung macht.

Nach D. R. P. 310 616 vergärt man 1200 Tl. geschnittelte Rohrüben (21% Zuckergehalt) mit einer wässrigen Aufschlammung von 37 Tl. Brennereihefe bei 25° und erhält so ein wohl-schmeckendes, dem Olivenöl gleichendes Öl in der Ausbeute von 19,10%.

Zur Herstellung eines wohl-schmeckenden, pulverförmigen Ricinusölpräparates dampft man eine Emulsion des Öles mit kondensierter Magermilch ein. (D. R. P. 150 554.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die kondensierte Magermilch durch Caseinsalze und Milchzucker, preßt also z. B. das aus 1 l Magermilch gefällte Casein auf einen Trockengehalt von etwa 30% ab, setzt zur Erzielung einer sahnartigen Konsistenz 5 cem 10proz. Sodalösung zu, verrührt in die Masse 40 g Milchzucker, emulgiert die Paste mit 80 g Ricinusöl und trocknet sie bei niedriger Temperatur im Vakuum ein. (D. R. P. 152 596.)

Um Ricinusöl in ein trockenes Pulver überzuführen, mischt man es zu gleichen Teilen mit Magnesia und Wasser, verdunstet letzteres und verreibt die harte Masse zu Pulver. Das Präparat fettet nicht und ist leicht dosierbar. Man kann statt des Wassers auch Gummiarabicumlösung verwenden. (D. R. P. 156 999.)

558. Wiederherstellung verdorbener (gefärbter) Speise- und Kunstspeisefette.

Ein Fett ist sauer, wenn es bei unverändertem Zustand des Glycerins überschüssige freie Fettsäure enthält, ranzig hingegen, wenn das Glycerin bei normalem Gehalt des Fettes an Säuren zu Aldehyden oder Ketonen oxydiert ist. (A. Schmid, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1898, 301.)

Die Ursache des Verderbens der Fette liegt in deren Eiweiß- und Wassergehalt und die zum Verderben führenden Prozesse sind allgemein solche der Oxydation und Spaltung die zu ranzigen, bzw. sauren Produkten führen. Im besonderen beruht das Ranzigwerden der Fette auf einer Hydrolyse der Ester, gefolgt von der Sättigung der abgespaltenen ungesättigten Fettsäuren; die Vorbedingung des Ranzigwerdens ist demnach Feuchtigkeit. (W. Boulez.) Man kann dem Verderben der Fette daher am wirksamsten durch deren Trocknung begegnen, die man am besten im

Kohlensäurestrom bei 100° vollzieht, wobei auch das Eiweiß durch Gerinnung unschädlich gemacht wird. Saure Fette müssen vorher mit trockenem Ammoniakgas neutralisiert werden. (P. Pick, Seifens.-Ztg. 1904, 935, 933 u. 1003.)

Die während der ersten Pariser Belagerung von J. Casthelaz ausgearbeitete Methode zur Reinigung der vorhandenen ranzigen Talgvorräte zwecks Gewinnung von Speisefett ist in D. Ind.-Ztg. 1871, Nr. 38 beschrieben.

Über Reinigung ranzig gewordenen Speisefettes mittels sehr verdünnter Schwefelsäure, folgende Neutralisation mit Kreide und schließliches Filtrieren siehe Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl. 1849, 444.

Um Speisefette zu konservieren oder ranzig gewordene Fette wieder genießbar zu machen, behandelt man sie in einem luftdicht verschließbaren Gefäß unter nicht allzu starkem Druck mit gasförmiger Kohlensäure. Ebenso läßt sich eingedickte Milch konservieren. (D. Gew.-Ztg. 1869, Nr. 35.)

Nach D. R. P. 9483 wird ranzige Butter wieder genießbar, wenn man sie mit Kalkwasser durchknetet.

Zur Reinigung von Fetten erhitzt man 1 kg Fett nach Baillot, D. Ind.-Ztg. 1873, 414 2—3 Stunden mit 2 l Kalkwasser und neutralisiert den abgepreßten Fettkuchen mit angesäuertem Wasser.

In einem Spezialfall ließ sich der durch die Anwesenheit von Milchsäure bedingte unangenehme Geruch und saure Geschmack eines Speiseöls durch vierstündiges kräftiges Verrühren des Öles mit kohlensaurem Kalk beseitigen. (H. Seidel, W. Technolog. Gew. Mus. 10, 159.)

Richtiger ist es nach Techn. Rundsch. 1908, 138 zunächst durch Titration mit Normallauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator den Säuregrad des ranzigen Butterfettes festzustellen und dementsprechend die berechnete Menge Sodalaugung von 25% Gehalt einzukrücken. Bei einem Säuregehalt z. B. von 30° sind für 100 kg Butterschmalz 32 bzw. 48 kg dieser Sodalaugung nötig, letztere Menge zur Erzielung völliger Neutralität. Man deckt das Fett dann 10—12 Stunden zu, um die verseiften Teile sich niederschlagen zu lassen und verarbeitet diese nach dem Abschöpfen des klaren Fettes auf Seife.

Man kann gesäuerte Speiseöle auch mit Natronlauge reinigen, wenn man zur Vermeidung der Emulsionsbildung konzentrierte Kochsalzlösung zusetzt. Das gereinigte Neutralfett kann dann durch Kochen mit dünner Kochsalzlösung weiter geklärt werden. (P. Huth, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 166.)

Nach Zeitschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm. 1910, 651 besteht „Neutroxid“ aus kohlensaurer und kieselsaurer Magnesia neben Magnesiumoxyd und dient zur Aufarbeitung verdorbener Speisefette. Man schmilzt beispielsweise vollständig verdorbene Butter und Margarine mit etwa 0,5—2% Neutroxid bei 60—80° 25—30 Minuten auf dem Wasserbade. Der Säuregrad dieser verdorbenen Speisefette (bei Talg und Schmalz versagt die Methode) läßt sich durch diese Behandlung wesentlich herabsetzen (bis auf 0,2—0,8).

Um ranzig gewordene Fette wieder genießbar zu machen kocht man sie mit offenem Dampf auf und setzt der Speisefettmasse portionenweise 1—2% Alaun in konzentriert wässriger Lösung zu. Nach etwa einstündiger Einwirkung kann das Fett wie üblich neutralisiert und aufgearbeitet werden. (B. Lach, Öl-, u. Fettind. 1919, 363, 389 u. 414.)

Um mit Salz konservierte, ungenießbare Butter und Magermilch wieder verwenden zu können, salzt man die Butter nach D. R. P. 84 907 weiter stark ein, schmilzt dieses hochgesalzene Produkt im Herbst und Winter, wenn der Milchertrag sinkt, verarbeitet in einer Emulgiervorrichtung mit Magermilch und soll so eine Masse erhalten, die nach Abgabe aller schlecht schmeckenden Bestandteile an die Magermilch im ganzen auf Käse verarbeitet oder auch entrahmt werden kann, worauf man den Rahm wie üblich auf Butter verarbeitet. Vgl. D. R. P. 89 252.

Zur Verwertung alter Butter schmilzt man sie im Vakuum bei niedriger Temperatur, filtriert evtl. durch Tierkohle, zentrifugiert und emulgiert das Material mit 10—15% sterilisiertem Wasser oder Milch, worauf man es abkühlt. Nach einem in Amerika üblichen Verfahren verrührt man die verdorbene Butter in geschmolzenem Zustande unter Durchblasen von Luft zu einer rahmartigen Masse, die man dann abkühlt. (P. Soltsien, Seifens.-Ztg. 1905, 940.)

Über ein Butter-Raffinationsverfahren, das im Prinzip auf dem Schmelzen der Butter, Reinigen durch Waschen mit Wasser, Zentrifugieren usw. beruht, siehe auch Belg. P. 172 592.

Nach E. Jacobsen, Jahresber. f. chem. Techn. 1873, 694 erhitzt man die Fette bei Gegenwart wasserhaltiger Substanzen auf höhere Temperaturen, so daß die übelriechenden, verunreinigenden Stoffe durch den Wasserdampf entfernt werden. Dieses Verfahren wird im Hausgebrauche schon seit langer Zeit geübt, auch hier verbessert man das Speisefett durch Erhitzen mit Kartoffeln, Zwiebeln oder ähnlichen wasserhaltigen Stoffen auf etwa 150°.

Oder: Man schmilzt die verdorbene Butter bei ganz gelindem Feuer, mit etwas frischgebrannter und gestoßener Holzkohle und Kreide, 1 Löffel Honig und emigen gelben, in Scheiben geschnittenen Mohrrüben, 1/2 Stunde, schäumt ab und gießt das flüssige Fett durch ein feines Sieb. (Industrieblätter 1873, Nr. 41.)

Zur Neutralisation von Fetten und Ölen durch Veresterung der freien Fettsäuren erhitzt man das ranzige Material z. B. Olivenöl mit 20% Säuregehalt mit 2,2% Glykol bis zu dessen Siedepunkt im Vakuum oder unter gleichzeitiger Durchleitung eines indifferenten Gases solange, bis nach Entfernung des Wassers in einigen Stunden völlige Neutralität des Öles erzielt ist. (D. R. P. 315 222.)

Die Beschreibung der Läuterung gebrauchter Speisefette, die aus Palmin und Schmalz bestehen, mit Kochsalzlösung und die Aufarbeitung der Rückstände auf Seife findet sich in dem Werke von Braun über Fette und Öle, Sammlung Göschen, Bd. 335—337.

Zur Entfärbung von Wurstfett vermischt man 100 kg des Materials nach Techn. Rundsch. 1911, 114 mit 2—10 kg Fullererde, erwärmt auf 70—120°, filtriert und rührt das warme Filtrat zur Erzielung nicht körniger gleichmäßiger Beschaffenheit bis zum Erkalten zweckmäßig in einer Knet- und Mischmaschine.

Zum Entfärben von Schmalz entzieht man ihm nach D. R. P. 105 671 in flüssigem Zustande bei 75—80° durch Vermischen mit Chlorcalciumpulver die färbenden Eisensalze und preßt ab. — Vgl. auch Bd. III [865 ff.].

Eier und Eiprodukte.

559. Allgemeines über Eier; Zusammensetzung, Prüfung der Frische.

Kassowicz, A., Die Zersetzung und Haltbarmachung der Eier. Wiesbaden 1913.

Als Nahrungsmittel kommen in erster Linie Hühnereier in Betracht, seltener Enten-, Gänse-, Kibitzeier usw. Sie gehen beim Aufbewahren leicht in Fäulnis über, die vermutlich durch eindringende Schimmelpilze verursacht wird.

Nach Zörkendörfer, Arch. f. Hyg. 16, 369 kommen in gekochten Eiern 16 verschiedene Bacillen vor.

Frische Eier kommen direkt nach dem Legen oder nach kurzer Lagerung in kühlen Räumen ohne jede Vorbehandlung in den Verkehr. Besonders gute sog. vollfrische Eier werden als Trinkeier bezeichnet. Konservierte Eier bewahrt man durch Einlegen in Kalkwasser oder Wasserglaslösung und Überziehen mit Wachs vor dem Verderben. Das frische Ei ist ein noch lebender Organismus, dessen Lebensalter von Abstammung, Art der Aufbewahrung und besonders der Temperatur des Lagerraums abhängt. Kühle Lagerung des Eies bezweckt eine Verlangsamung seiner Lebensvorgänge, damit des Verderbens.

Nach F. Prall, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1907, 445 halten sich frische, saubere Eier in kühlen, frostfreien, gut ventilierten Räumen monatelang ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Jahr) bei etwa 0° am besten, wenn man sie einem etwa 80% Feuchtigkeit enthaltenden, frischen Luftstrom aussetzt. (Vgl. Naturw. Wochenschr. 1908, 250.) Der Versand muß jedoch nach dieser Zeit ebenfalls in gekühlten und ventilierten Wagen erfolgen.

Nach E. P. 161 110 wäscht man die zu konservierenden Eier in Formaldehyd oder in Chlorwasser und bringt sie in Räume, deren Innentemperatur man auf +5° hält und in die man feuchte sterilisierte Luft einleitet. Die Eier sollen alle 24 Stunden umgedreht werden.

Nach einem neuen Verfahren behandelt man die Eier solange mit heißer trockener Luft bis die Feuchtigkeit an und in der Schale verdunstet ist und die der Schale am nächsten liegenden Haut- und Eiweißschichten des Eies koagulieren. Schließlich legt man die Eier in eine beliebige einen dichten Außenüberzug bildende Lösung. (A. P. 1 197 707.) Vgl. das Verfahren zur Bekämpfung von schädlichen Keimen mittels überhitzter Luft nach D. R. P. 824 156.

Die anderen obgenannten Konservierungsmittel unterbinden durch luftdichten Abschluß des Eies seine durch die Schalenporen erfolgende Atmung; das erstickte Ei wird damit von der Einwirkung der Luft und vor Eindringen von Fäulniskeimen geschützt.

Verwendung und Gebrauchswert der Eier sind bekannt. Die mittlere Zusammensetzung deutscher Hühnereier ist:

Eigewicht	30—72 g
Eischale	3—7 g
Eiweiß	15—43 g
Eigelb	10—23 g

Die durchschnittlich 11,4% des Gesamtgewichts betragende Eischale enthält: 89—97% Calciumcarbonat, bis 2% MgCO₃, 0,5—5,0% Ca₃(PO₄)₂ + Mg₃(PO₄)₂ und 2—5% organische Stoffe.

Die einzelnen Teile des Eis sind quantitativ folgendermaßen zusammengesetzt:

	Frishes Ei	Eiweiß	Eigelb
Wasser	73,67%	81,61%	50,93%
Stickstoffsubstanz . . .	12,57%	12,77%	16,05%
Fett	12,02%	0,25%	31,70%
N-freier Extrakt . . .	0,67%	0,70%	0,29%
Asche	1,07%	0,67%	1,02%

Vom Gewicht eines Eies entfallen demnach 50—56% auf das Eiweiß, 30—40% auf das Dotter und 10—12% auf die Schale. Ein Ei das je 6 g trockenes Eiweiß und Eigelb enthält hat den Nährwert von 40 g Fleisch und 150 ccm Milch. Zur Deckung des täglichen Eiweißbedarfes eines Erwachsenen wären daher etwa 20 Eier nötig. (Volt.)

Für die Beurteilung der Eier sind spezifisches Gewicht, Durchleuchtung und Prüfung der Beschaffenheit des Eiinneren allein maßgebend. Das spezifische Gewicht frischer Hühner-

eier beträgt 1,0784—1,0942. Beim Liegen an der Luft verlieren die Eier Wasser und nehmen Luft auf, so daß das spezifische Gewicht täglich um 0,0017—0,0018 sinkt, woraus sich ein Maß für das Alter der Eier ergibt. Unter dem Vol.-Gew. 1,015 zeigen die Eier schon Zeichen von Fäulnis. Nach A. Behre und K. Frerichs (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 27, 38) ist hingegen das spezifische Gewicht als Unterscheidungsmerkmal frischer von alten Eiern nicht maßgebend, da es häufig bis auf 1,033 herunter gehen kann, ohne daß das Ei auch nur als geringwertig bezeichnet werden könnte. H. Kühl sollte man im Handel nur 3 Arten von Eiern unterscheiden: Frische, höchstens 10 Tage alte Ware, Eier bis zu 4 Wochen Alter und Koch- oder Backeier zu denen alle anderen unverdorbenen Eier zählen. (*Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 20, 397.) Vgl. O. Leppig, *Jahresber. f. chem. Techn.* 1881, 847.

Zur Prüfung der Eier auf den Zustand ihrer Frische verwendet man das Ooskop (z. B. D. R. P. 278 677), das ist ein besonderer Apparat, der gestattet, Licht durch das zu untersuchende Ei zu senden, wobei man, wenn das Ei befruchtet ist, in der Mitte des Dotters eine durchscheinende Masse von rötlicher Färbung und einer Form gewahrt, die an die Gestalt einer Spinne erinnert, während das nicht befruchtete Ei nur das dunkle, gleichmäßig gefärbte Dotter erkennen läßt. Befruchtete Eier, die in der Entwicklung weit vorgeschritten sind, lassen sich nach Beseitigung des Dotters noch auf Albumin verarbeiten, sind jedoch zur Herstellung von Eiernkonserven nicht mehr verwendbar.

Ein Altersanzeiger für Eier ist in D. R. P. 315 517, Eierprüfapparate mit Verwendung elektrischer Durchleuchtung bzw. Abstempelung der Eier während der Prüfung sind in D. R. P. 255 751 und 257 500 beschrieben.

Siehe auch den Eierprüfapparat des D. R. P. 326 050.

Ein einfacheres Verfahren, um festzustellen ob Eier frisch sind, besteht darin, daß man sie in ein hohes, weites Gefäß einlegt, das mit einer Lösung von 145 g Kochsalz in 1 l Wasser gefüllt ist. Eier, die höchstens einen Tag alt sind, sinken zu Boden, während über 5 Tage alte Eier an der Oberfläche schwimmen und um so höher aus der Flüssigkeit emporragen, je älter sie sind.

560. Eikonservierung: Salz-, Säure-, alkoholische, Glycerin-, Zuckerlösung.

Über den heutigen Stand der wissenschaftlichen Eiernkonservierung siehe A. Beneke, *Pharm. Zentrh.* 1921, 845.

Nach D. R. P. 125 492 legt man Eier in eine mit Torfasche verrührte Kochsalzlösung ein, deren spezifisches Gewicht jenem der Eier gleichkommt. Die Konservierung der Eier mit verdünnter Kochsalzlösung beschreibt schon Schubert in *Dingl. Journ.* 1851, III, 159.

Um Eier zu konservieren, taucht man sie 30—40 Minuten in eine etwa 50° warme Lösung von 5 kg Alaun in 5 l Wasser und bringt sie dann noch einmal, aber nur 10—15 Sekunden, in dieselbe, jedoch siedende Lösung. Dann läßt man die Eier abtropfen und verpackt sie in Sägespäne oder Asche. Sie sollen sich ein Jahr lang unverändert halten. (*D. Ind.-Ztg.* 1872, 488.) Dasselbe Verfahren wurde neuerdings patentiert. (*Dän. P.* 14 902/10.)

Um Eier zu konservieren, behandelt man sie nach D. R. P. 86 077 zuerst mit wässrigen Lösungen von Aluminium- oder Magnesiumsalzen und sodann mit Kalkmilch.

Nach D. R. P. 75 671 sollen sich zur Eiernkonservierung auch die Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und des Calciumhydroxydes eignen, die man nacheinander anwendet. Oder man legt die Eier nach D. R. P. 119 575 in die wässrige Emulsion von Eisenoxydulsalz, Calciumhydroxyd und Paraffinöl. Von Zeit zu Zeit wird frisches Konservierungsmittel zugegeben und man streut evtl. noch Talkum, Paraffinpulver oder andere indifferente Stoffe in die Flüssigkeit.

Der Konservierungsflüssigkeit für Eier, die aus Calciumhydroxydlösung besteht, setzt man nach D. R. P. 178 333 Eierschalen oder deren Bestandteile zu.

Nach D. R. P. 179 069 legt man die Eier kurze Zeit in Kalkwasser und sodann in mit kohlensaurem Alkali und Glycerin getränkten Sand, wodurch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entsteht, der die Poren verschließt.

Nach einem Referat in *Chem.-Ztg. Rep.* 1908, 582 wurden mit Lösungen, die 5% Wasserstoff-superoxyd oder 5% Kaliumpermanganat enthielten, gleich gute Resultate bei der Eiernkonservierung gemacht. Es genügt, Eier 3—4 Wochen in eine Permanganatlösung einzulegen und sie sodann bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft zu trocknen, um das Schlechtwerden der Eier während 4 Monaten zu verhüten.

Nach einem Referat in *Pharm. Zentrh.* 1912, 1430 besteht ein von L. Hess angegebenes Eiernkonservierungsmittel aus einem pulverisierten Gemenge von 77% Kochsalz, 20% Kieselsäure und 2% Kaliumpermanganat. Man löst 10 g dieses Gemenges (den Inhalt eines Paketes) in 1 l Wasser, legt die Eier 50 Minuten in diese Lösung, trocknet sie dann ab, wickelt sie in Zeitungspapier und bewahrt sie kühl und trocken auf.

Nach D. R. P. 271 766 werden die gereinigten Eier evakuiert, mit evtl. später durch sterile Luft zu entfernendem Formaldehydgas gefüllt und schließlich in eine bakteriendichte Papierhülle verpackt.

Der wesentliche Vorteil der Verwendung von kleinen Mengen Kupfersalzen zur Konservierung von Nahrungsmitteln liegt in ihrer Eigenschaft der auswählenden antiseptischen Wirkung gegenüber den Fäulniskeimen und in den wesentlichen Einflüssen auf andere Keime, wie A. Springer an der Eiernkonservierung mittels Kupfervitriols feststellte. (*Chem.-Ztg.* 1910, 734.)

Nach **D. R. P. 104 909** wird die Oberfläche der Eier durch Behandlung mit Schwefelsäure in ein luftdichtes Gefüge verwandelt, so daß ein Eindringen der Luft auch bei langer Aufbewahrungsdauer ausgeschlossen sein soll.

Zur Konservierung von Eiern legt man sie nach **D. R. P. 112 892** in sehr verdünnte Schwefelsäure, die salicylsäures Eisen gelöst enthält.

Die Konservierung gereinigter Eier in geeigneten einfachen Apparaten durch Eis, Kalkwasser, Wasserglas, Salicylsäure und Borsäure beschreibt **Rupprecht** in *Fabr. v. Alb. u. Eierkons.*, Wien 1904, 63 ff.

Nach **D. R. P. 238 971** werden Eier durch Einlegen in eine stark konzentrierte, alkoholische Lösung von Benzoesäure dadurch konserviert, daß sich auf der Schale ein dichter, die Poren verstopfender Benzoesäureniederschlag absetzt. Die Eier sind direkt versandfähig und verderben auch bei einer Temperatur von 30–40° nicht.

Nach **D. R. P. 245 785** konserviert man Eier dadurch, daß man im Innern des Eies durch Einlegen der gereinigten Handelsware während 6 Stunden in starken Weingeist eine dünne Schicht koagulierten Eiweißes unter der inneren Eihaut, als neue pergamentartig feste Hülle erzeugt, die das Eindringen der Luft oder das Austrocknen des Eiweißes verhindert; der Geschmack der Eier wird durch dieses Verfahren nicht verändert.

Nach **A. Hausner**, *Fabr. d. Kons. u. Kand.*, Wien 1912, 113 kann man Eier für den Hausgebrauch auch dadurch konservieren, daß man sie abwäscht und in eine Lösung von 2 l Glycerin und 1 l Wasser einlegt. Das Emporsteigen der Eier wird durch ein aufgelegtes Holzbrett verhindert.

Zur Konservierung von Eiern verwendet man nach **Schwed. P. 23 686/06** eine Zuckerköslung, die mit Formaldehyd versetzt ist.

561. Umhüllungsschichten.

Die Wirksamkeit der Eiumhüllungsmassen, die die Poren der Eischale abschließen, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß Cholera- und Typhusvibrionen mit Leichtigkeit durch die unverletzte Schale des Hühnereies in dessen Inneres einzudringen vermögen. (**Piorkowski**, *Arch. f. Hyg.* 25, 145.)

So erzielt man z. B. durch Bestreichen der voneinander getrennt zu lagernden Eier mit reinem, kaltem Schweinefett auf $\frac{1}{2}$ Jahr hinreichende Porenabdichtung. Ähnlich wirken Lack oder Firnis; vgl. die Anwendung von arabischem Gummi nach **Bedecovits** in *Polyt. Zentr.-Bl.* 1856, 703, und von Kolloidum nach **St. Martin**, *D. Ind.-Ztg.* 1870, Nr. 41.

Nach **D. R. P. 122 888** netzt man die Eier vor dem Einlegen in die Konservierungsflüssigkeit mit Paraffinöl, indem man sie eine auf letzterer schwimmende Schicht Paraffinöl passieren läßt.

Über Konservierung von mechanisch gereinigten Eiern in einer 50° warmen Mischung von Paraffin mit 3% Paraformaldehyd, 1–2% gelbem Vaseline und je $\frac{1}{2}$ –1% Olivenöl und Türkischrotöl siehe **D. R. P. 251 281**.

Um Eier zu konservieren, behandelt man sie zunächst mit einem keimtötend wirkenden Mittel und überzieht sie nach **D. R. P. 157 545** mit einer Überzugmasse, die aus einem Gemisch von Paraffin oder Wachs, Leinöl oder Terpentinöl, evtl. unter Zusatz von Fetten, besteht.

Nach einem Referat in *Chem.-Ztg. Rep.* 1922, 270 kann man das Eintrocknen und Schrumpfen des Eiinhaltes in der Schale dadurch verhindern, daß man die Eier zuerst in heißes, dann in kaltes Baumwollamenöl oder Mineralöl taucht. Durch Zusatz von 1–2% Seife zu letzterem kann man seine porenstopfende Wirkung erhöhen.

Über Konservierung von Eiern siehe auch **D. R. P. 186 853**, ferner **185 789** (Überzug mit löslicher Stärke) und **D. R. P. 129 304**: Verwendung einer Mischung von 1 Tl. Magnesia und 10 Tl. Leinöl.

Nach **E. P. 2145/1911** konserviert man Eier durch einen ersten Überzug von Gelatine und einen zweiten Überzug, der aus Nitrocellulose und gelöstem Campher (Amylacetat, Aceton oder Methylacetat als Lösungsmittel) besteht.

Nach **Schwed. P. 31 624** konserviert man Eier, die vorher mit Wasserstoffsperoxyd sterilisiert wurden, durch Einlegen in eine Gelatine- oder Agarlösung, worauf das Ganze durch eine Paraffindecke abgedichtet wird.

Um Eier trocken zu konservieren, werden sie nach **D. R. P. 224 830** mit einem Gemenge von $\frac{2}{3}$ Tl. Talkum und $\frac{1}{3}$ Tl. Farbe eingerieben. Die Farbe wird zugesetzt, um kontrollieren zu können, ob jede kleinste Fläche der Eierschale tatsächlich mit Talkum versehen ist.

Nach **D. R. P. 262 064** verreibt man auf der Oberfläche der gereinigten Eier ein inniges Gemenge von Vaseline mit 10% Talkum, 1% Aluminiumtannat und 4% pulverisierter Tragantgummimasse. Die teigige, geschmack- und geruchlose Masse verschließt die Poren der Eier und bewirkt ihre Konservierung, wenn man die Eier nach der Behandlung in einem kühlen, trockenen Raum in einer Holzkiste aufbewahrt.

Nach **D. R. P. 328 423** konserviert man Eier durch Einbetten in ein Pulver, das man durch Brennen eines Gemisches von Calcium- und Magnesiumcarbonat und Löschen des Produktes mit wenig Wasser erhält.

Nach **D. R. P. 129 326** wird Sulfitcelluloseablauge, um sie als Eierkonservierungsmittel benutzen zu können, durch Erhitzen und Einkochen eingedickt und so zugleich von den flüchtigen Schwefelverbindungen befreit.

Nach **R. Berger**, *Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll.* 1910, 172 bewähren sich als Konservierungsmittel für Eier nicht nur das Wasserglas, sondern auch Seifenlösungen; gute Erfahrungen wurden gemacht mit einer Mischung einer 10proz. Harzseifenlösung mit 40–41grädiger Wasserglaslösung.

Am besten soll Aluminiumseife wirken, mit der man die Eier unter Vakuum behandelt, und das nach dem völligen Trocknen einen luftdichten Überzug bildet. Als Lösungsmittel für die Seife dienen Gasolin oder Pentan, doch empfiehlt es sich, die Eier vor Einlegen in die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vorzubehandeln. (*Zentr.-Bl.* 1920, IV, 626).

Vgl. *Chem.-techn. Repert.* 1865, I. Halbj., S. 77: Bildung einer Kalkseife durch Einlegen der mit Fett überzogenen Eier in Kalkmilch.

Um gekochte Eier haltbar zu machen, überzieht man sie mit einer Casein-Kalkschicht. (**D. R. P.** 289 228.)

Das Eierkonservierungsmittel des **A. P. 1 423 053** besteht aus 148 Tl. Calciumoxyd, 99,2 Tl. Kochsalz, 1,4 Tl. Magnesiumoxyd, 0,6 Tl. Aluminium- und Eisenoxyd, 0,5 Tl. Gips, 0,2 Tl. Calciumchlorid usw.

Zur Bildung konservierender Eierschutzhüllen eignet sich auch eine Lösung von Acetylcellulose in Essigäther, der nicht, wie Aceton, Benzol und besonders Alkohol in das Ei eindiffundiert und darum seinen Geschmack auch nicht verändern kann. (**D. R. P.** 312 505.)

562. Wasserglas (-seife), Kieselfluorwasserstoffsäure.

Richtig bereitetes Wasserglas zur Eikonserverung soll sich in der Zusammensetzung dem Natriumtetrasilikat mit 20,5% Natriumoxyd nähern und nur geringe Mengen des Trisilikates mit 25,6% Na_2O enthalten. Es soll sich mit dem gleichen Gewicht 96proz. Alkohols in eine körnige Masse verwandeln, die sich absetzt, und der oben befindliche wässrige Alkohol soll rotes Lackmuspapier kaum bläuen. Dieses Wasserglas wird dann beim Verdünnen mit Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten, und die freie kolloidale Kieselsäure bildet mit dem Calciumcarbonat der Eierschale die abdichtenden Adsorptionsverbindungen. (*Bayer. Ind.- u. Gewerbebl.* 1917, 118.) — Vgl. *Bd. I* [474].

Bewährt hat sich nach **A. Hasterlik** eine Wasserglaslösung mit 36,07% Kieselsäure und 10,25% Alkali. Mit steigendem Alkali- und sinkendem Kieselsäuregehalt nimmt die Eignung des Wasserglases zur Eikonserverung ab, mit 23,71% Natriumoxyd auf 1,4% Kieselsäure ist es zur Eikonserverung völlig ungeeignet, da das Eiweiß in dieser stark alkalischen Lösung gelb und fest wird. (*Pharm. Zentr.* 1917, 266.) Vgl. **A. Evéquoz** und **E. P. Häussler**, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 25, 96. Nach **J. M. Bartlett**, *Seifens.-Ztg.* 1912, 1286 wurden hingegen die besten Erfahrungen mit einem Präparat gemacht, das 24,2 Tl. Kieselsäure an 8,89 Tl. Alkali gebunden enthielt; bei stärkerem Alkaligehalt nimmt das Eiweiß der Eier leicht eine gelbliche Färbung an. Die Gefäße, in die man die Eier einlegt, müssen aus Ton oder verzinntem Eisen bestehen und nach ihrer Füllung kühl gelagert werden. Wichtig ist auch, daß man nur völlig frische Eier verwendet, da sich nur diese auch lange Zeit unverändert halten. — Die Methode hat den einzigen Nachteil, daß die Eierschalen leicht brüchig werden.

Nach **E. Beutel**, *Österr. Chem.-Ztg.* 1914, 25 empfiehlt es sich darum, die gründlich gereinigten Eier vor dem Einlegen in die Wasserglaslösung mit Vaseline einzureiben, um einer Mineralisierung der Eischale vorzubeugen.

Es ist zu beachten, daß man bei höherer Konzentration (250 Tl. Wasserglas auf 750 Tl. Wasser) durch Zubinden der Behälter mit Pergament- oder Wachspapier Sorge tragen muß, daß die Verdunstung nicht so weit vor sich geht, daß das Wasserglas erstarrt. Um dies mit Sicherheit zu vermeiden, wendet man von vornherein nur eine Lösung an, die in 101 Wasser 11 35proz. Wasserglas enthält. (**H. Heiduschka**, *Pharm. Ztg.* 1917, 328.)

Nach früheren Angaben von **Kremler** wurden die Eier nur etwa 10 Minuten in die 30° warme Wasserglaslösung getaucht, dann herausgenommen und getrocknet. Der gebildete bläuliche Überzug soll die Eier jahrelang vor dem Verderben schützen. (*Dingl. Journ.* 176, 246.)

Die Konservierung der Eier mit Wasserglas wurde schon von **Nowotny** in *Dingl. Journ.* 148, 288 vorgeschlagen,

Nach **R. Berger**, *Chem.-Ztg. Rep.* 1911, 510 konserviert man gereinigte, höchstens einen Tag alte Eier am besten durch Einlegen in eine Wasserglaslösung, die man durch Verdünnen des 40grädigen Wasserglases des Handels mit der 10–15fachen Menge reinen Wassers erhält. Die Behälter (für 14–15 Eier wird $\frac{1}{2}$ l Lösung gerechnet) müssen luftdicht und gut verschließbar sein. Am besten werden die Deckel paraffiniert oder mit Vaselinepapier zugebunden. Man lagert die erste Zeit kühl, jedoch nicht unter 0°.

Nach **D. R. P.** 128 501 werden Eier vor ihrem Einlegen in Wasserglas zur Vernichtung der oberflächlich vorhandenen Keime in einer kochenden Lösung von Magnesium- und Calciumsulfat behandelt.

Um Eier zu konservieren, versetzt man eine wässrige Natriumsilicatlösung evtl. unter Zusatz von Natriumphosphat und Zucker mit verdünnter Säure und gießt sie über die Eier, wo die Masse innerhalb einiger Minuten zu einer Gallerte erstarrt. (**D. R. P.** 174 266.)

Nach **D. R. P.** 125 458 konserviert man Eier mit Lösungen der Kieselfluorwasserstoffsäure; es entstehen Siliciumdioxid und Fluorcalcium, die einen luftdichten Abschluß des Einneren bewirken.

Ebenso wie das Wasserglas nicht nur Luft und Bakterien abhält, sondern auch als Kolloid nicht durch die als Diaphragma wirkende Eihaut in das Ei einzudringen vermag, eignen sich auch andere Kolloide zur Eikonserverung, z. B. eine 10proz. Seifenlösung, besonders aber eine Mischung von Wasserglas und Harzseife. (R. Berger, *Zeitschr. f. Kolloide* 1910, 172.)

563. Eier färben. — Riesen-, Chineseneier; eßbare Vogelnester.

Wenig bekannt dürfte es sein, daß Mercer, der Erfinder des nach ihm benannten, zu so großer Bedeutung gelangten Mercerisationsprozesses (Bd. II [274]), das erstmal die Methode erwähnt (*Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1856, 383), Eier dadurch halbseitig oder lokal zu färben, daß man sie kurze Zeit zur Hälfte in verdünnte Salzsäure eintaucht bzw. sie mit dieser an verschiedenen Stellen überstreicht und dann in heiße Farbstofflösungen (Rotholz, Blauholz, Zwiebelschalenabsud usw.) bringt. Die Eier färben sich nur an den mit Salzsäure vorbehandelten Stellen an, und Mercer konnte so nachweisen, daß die Färbbarkeit der Eier durch eine stickstoffhaltige Substanz, mit der die Schale der Eier überzogen ist, bedingt wird. Vgl. *Polyt. Zentr.-Bl.* 1874, 469.

Zum Färben von Eierschalen verwendet man nach D. R. P. 197 373 Farbstoffe, die unlösliche Kalksalze bilden und in kochsalzhaltigem Wasser schwer löslich sind. Man drückt z. B. auf Seidenpapier eine Paste von Eosin, Methylviolett und 2-Naphtholorange auf, trocknet, schneidet das Seidenpapier in quadratische Stücke, schlägt das Ei in diese Stücke ein, wickelt einen Leinwandlappen darum und legt es in $\frac{1}{4}$ l heißen Wassers, dem ein Eßlöffel Kochsalz zugesetzt worden ist. Es werden nur die Eierschalen gefärbt, Wasser und Gefäß bleiben sauber.

Zum Buntmarmorieren von Eiern unter Benutzung farbeabgebender pflanzlicher Negative, färbt man diese mit Teerfarbstoffen aus einem Bade, das neben dem Farbstoff Türkischrotöl und ein aus Leinöl und Salpetersäure gewonnenes firnisartiges Produkt enthält. Der Firnis überträgt den leuchtenden und ausgiebigen Farbstoff auf das warme Ei, da er durch das Erwärmen etwas klebrig wird; nach dem Erkalten trocknet er rasch, so daß der auf dem Ei befindliche Farbstoff nicht mehr abzufärben vermag. (D. R. P. 286 007.)

Zur Herstellung von Eierfarben versetzt man eine noch flüssige Seifenmasse aus Palmitin- oder Stearinsäure und Natronlauge mit calciniertem Natriumsulfat und vermischt mit oder ohne Zusatz von Dextrin, Albumin oder Casein mit Teerfarbstoffen. Der Zusatz des neutralen entwässerten Salzes bewirkt das Trocknen der Seife ohne Wärmezufuhr. Zweckmäßig werden die mit den Farbstoffen gemengten, getrockneten fettsauren Salze in Pastillenform in den Handel gebracht; zur Erzielung einer satteren Färbung färbt man unter Zusatz von Kochsalz zum kochenden Wasser. Je nach der Natur der Teerfarbstoffe muß die Seife neutral (Rhodamin) oder alkalisch (Congorot, Benzo- und Diaminfarbstoffe) sein, oder man setzt ihr bei Verwendung fettlöslicher basischer Farbstoffe (Säuregrün, Wollblau usw.) während der Herstellung noch Stearin zu. (D. R. P. 251 847.)

Nach D. R. P. 42 462 erfahren rohe Hühnereier, wenn man sie mehrere Tage mit einer 40–50° warmen 2–20proz. Natron- oder Kalilauge behandelt und sie dann in Wasser hart kocht, insofern eine Umwandlung, als das Eiweiß völlig gallertartig und so durchsichtig wird, daß das Eigelb durchscheint. Das so erhaltene alkalisierte Eiweiß kann durch Auslaugen mit Wasser und Trocknen in eine in kochendem Wasser leicht lösliche Masse verwandelt werden, die mit den nötigen Zusätzen eine nahrhafte Suppe liefert, oder man kann dieses Eiweiß in 40proz. Spiritus konservieren, für den Gebrauch mit Wasser auskochen und dann in Wasser liegenlassen, wodurch es stark aufquillt (Rieseneier). Aromatische Stoffe, Zucker, Kognak u. dgl., die man dem obigen Kochwasser zusetzt, durchdringen das Eiweiß, so daß es für die verschiedenartigsten Genußmittel Verwendung finden kann. Die alkalisierten und hart gekochten Eier halten sich in Asche aufbewahrt länger als ein Jahr. Das trockene Eiweißprodukt war als Tata-Eiweiß (siehe *Pflügers Arch.* 33, 803) im Handel.

Die Chinesen bereiten die als besondere Delikatesse besonders geschätzten faulen Eier in der Weise, daß sie die frischen Eier mit einer Mischung aus Bohnenpflanzenasche, Lauge, Erde, Reisschalen, Kalk und Wasser zu 500–1000 Stück in ein Gefäß legen, mit der Mischung bedecken und das Ganze nun jahrelang sich selbst überlassen. Die Eier sind auch nach 50jähriger Aufbewahrung nicht steril, doch üben die aufgefundenen pathogenen Bakterien keinen nachteiligen Einfluß aus. Je älter die Eier sind, um so schwieriger und um so teurer sind sie erhaltbar. (H. Dold, und Limeiling, *Arch. f. Hyg.* 1916, Heft 7 und 8.)

Die eßbaren Vogelnester haben keine Ähnlichkeit mit den Produkten der Meeresalgen, dem Agar und ähnlichen Stoffen, aus denen Nachahmungen der echten Nester erzeugt werden. Diese enthalten neben nur 15–20% Kohlenhydraten (darunter Fructose) 50–60% Stickstoffsubstanz, die dem Mucin nahesteht. (J. König und J. Bettels, *Unters. Zeitschr. f. d. Nahr.- u. Genußm.* 1905, 457.)

564. Eiinhalt konservieren, entfärben, reinigen.

Über Eierkonserven, ihre Herstellung und Verfälschung siehe E. Spaeth, *Pharm. Zentrh.* 1911, 459.

Über Konservierung und Verwendung ausländischen Eigelbs siehe Bordas, Referat in *Chem.-Ztg. Rep.* 1909, 534.

Nach dem sehr beachtenswerten Vorschlag von G. Eichelbaum wäre es viel zweckmäßiger, die Eier nicht, wie es bisher geschieht, aus den eierreichen Gegenden in schwierigen Transporten zu verfrachten, sondern sie an Ort und Stelle aufzuschlagen und den Eiinhalt in Fässern an die Verbrauchsstätten zu transportieren. Zur Konservierung des zersetzlichen Faßinhaltes würde sich trotz des Widerstandes der Behörden in erster Linie die Borsäure eignen, sonst könnte man auch an Ort und Stelle Trockenei erzeugen. (*Biochem. Zeitschr.* 74, 176.)

Für technische Zwecke ist die Konservierung von Eiweiß oder Eigelblösungen natürlich wesentlich leichter auszuführen, da man in diesem Falle durch Zusatz von 3% Borsäure oder von 10–15% Methylalkohol (letzterer wird vor der Verwendung des Eipräparates im Vakuum abdestilliert) gute Resultate erzielt.

Zur Konservierung von Eidottern verrührt man die mit einigen Tropfen Pfirsichöl versetzte Dottermasse und trocknet sie nach Lengsfeld (*D. Ind.-Ztg.* 1876, 171, vgl. auch S. 384) bei 40° auf mit Wachs bestrichenen Zinkplatten.

50 Eidotter, die im Jahre 1868 in Äther aufbewahrt worden waren, erwiesen sich nach 50 Jahren vollständig geschmackfrei und konnten ohne Schaden genossen werden. (*E. Salkowski, Biochem. Zeitschr.* 107, 191.)

Um frisches Eigelb zu konservieren, verwendet man nach D. R. P. 180 557 Methylalkohol und Stoffe, die das Gerinnen des Eigelbes verhindern.

Über ein Verfahren zum Konservieren der Bestandteile des Eies und derjenigen des Blutes mit Benzin siehe *Dingl. Journ.* 152, 240.

Nach D. R. P. 207 166 wird Eigelb, um es nicht mit 13–14% Kochsalz konservieren zu müssen, wodurch es für viele Zwecke un verwendbar wird, zunächst mit geringen Mengen indifferenten Säuren (Milch- oder Phosphorsäure) versetzt, worauf 5–6% Kochsalz genügen, um das Eigelb dauernd haltbar zu machen. Man braucht dem Eiweiß (vor dem Verrühren mit dem Eigelb) nur so viel einer 5proz. Milchsäurelösung zuzusetzen, bis es deutlich sauer reagiert.

Nach A. P. 955 835 werden Eier im aufgeschlagenen Zustande dadurch konserviert, daß man das Gemisch von Eigelb und Eiweiß mit 10% seines Gewichtes gekörntem Zucker versetzt und hierauf stark abkühlt, so daß ein festes Produkt entsteht. Dieses wird bis zu seiner Verwendung unter starker Kühlung aufbewahrt und zeigt beim Auftauen die unveränderten Eigenschaften der frischen Eier. Siehe auch D. R. P. 110 862: Konservierung von Eigelb und Eiweiß in getrenntem Zustande durch Gefrieren.

Zum Konservieren von flüssigem Eiereigelb oder Eiereiweiß ohne Verwendung von Kochsalz, also zur Erzeugung von Eierkonserven, für die Biskuit-, Nudel-, Eierkognakindustrie versetzt man 100 kg frisches Eiweiß oder Eigelb unter ständigem Rühren mit 5 kg reinstem, destilliertem, 28grädigem Glycerin, das man vorher mit 0,07% reiner Salzsäure (25proz.) versetzt hat, so daß auf 100 kg Ausgangsmaterial 70 g reine Salzsäure entfallen. (*D. R. P. Anm. M.* 50 475, Kl. 53 c.)

Über das Verhalten von frischem Hühnereiweiß gegen ozonisierte Luft und die Konservierung von Eiern mit Ozon siehe M. W. Franklin in *J. Ind. Eng. Chem.* 6, 850.

Zur Konservierung und Flüssigerhaltung des frischen Eigelbes setzt man ihm nach *Dingl. Journ.* 140, 392 bis zu 5% Natriumsulfid zu, das die Verwendung des Präparates für technische Zwecke nicht ausschließt.

Flüssiges Eiweiß soll durch einen Zusatz von 1/4% Terpentinöl völlig vor dem Verderben geschützt werden können. (*Dingl. Journ.* 142, 239.)

Zur Gewinnung entfärbten Eiweißes behandelt man das Material bei gewöhnlicher Temperatur zur Quellung mit Säuren oder Alkalien (wobei man auch von hornartig eingetrockneten Eiweißstoffen ausgehen kann), und entfärbt die Masse dann in kaltem oder lauwarmem Zustande durch Zusatz geeigneter Oxydations- und Reduktionsmittel. (*D. R. P.* 128 124 und 129 064.)

Zur Reinigung des technisch hergestellten Eigelbes zentrifugiert man die Rohware nach D. R. P. 273 068 bei Temperaturen über 10° in Milchzentrifugen, wobei der Schmutz in der Zentrifuge zurückbleibt.

565. Eiinhalt trocknen.

Deutshl. Eiweißpulver 1/3, 1914 E.: 4114; A.: 2802 dz.

Ein Eidotter enthält durchschnittlich 52% Wasser und wiegt ca. 15 g; ein Eiweiß enthält 87% Wasser und wiegt ca. 25 g, 350 Eier liefern 1 kg trockenes Albumin und 4 kg Eigelb, dementsprechend läßt sich der Wert der käuflichen Trockenpräparate berechnen. Vgl. *Dingl. Journ.* 219, 84; und *D. Ind.-Ztg.* 1875, 297.

Die Fabrikation von Eiereiweiß, die in die 4 Operationen: Öffnen der Eier, Trennung des Eiweißes von den Zellhäuten, Klären und schließlich Eindampfen des Eiweißes zerfällt, beschreibt Ruprecht in seinem Buche über Fabr. v. Alb. u. Eierkons., Wien 1904, 78 ff. Ab Seite 118 wird auch die Herstellung der Eierkonserven und besonders die Konservierung des Dotters für Nahrungsmittelzwecke mit Salicylsäure oder durch Trocknung, für industrielle Zwecke mit Carbonsäure beschrieben.

Um 1 kg trockenes Eiweiß herzustellen, braucht man, wie oben erwähnt, etwa 350 Eier, was einer Menge von etwa 6,3 l frischem Eiweiß entspricht. Eines besonderen Konser-

vierungsmittels bedarf man bei Herstellung dieser trockenen Albuminpulver nicht, doch wirkt ein geringer Zusatz von Borsäure oder Borax nicht schädlich. Um kleine Mengen beigemengten Dotters aus dem Eiweiß zu entfernen, versetzt man 100 l Eiweiß mit 250 g Essigsäure vom spez. Gewicht 1,04 und 250 g Terpentinöl, rührt gut durch und läßt 24 Stunden stehen. Während dieser Zeit steigt das Terpentinöl in die Höhe und nimmt die Dotteranteile mit, während sich die anderen Verunreinigungen am Boden absetzen. Man schöpft die obere Schicht ab oder zieht durch ein im Boden des Gefäßes befindliches Loch nach Ablassen der Verunreinigungen das klare Eiweiß ab, neutralisiert mit Ammoniak und bringt die Masse im Vakuum zur Trockne. (Techn. Rundsch. 1911, 261.)

Zur Herstellung eines haltbaren Präparates, das für photographische Zwecke Verwendung finden sollte, schlägt man das unverdünnte reine Eiereiweiß zu einem steifen Schaum, läßt es absetzen, gießt die Flüssigkeit in eine flache Schale, die man zudeckt, um den Staub abzuhalten, und läßt sie etwa einen Tag stehen; das dann vollständig hart getrocknete Albumin ist unbegrenzt haltbar, soll sogar durch das Alter besser werden, und löst sich beim Verreiben klar in Wasser. (Dingl. Journ. 205, 577.)

Zur Herstellung eines Eiweißklärpräparates wird das Eiweiß mit dem achten Teil seines Volumens Wasser vermischt und zu Schaum geschlagen. Nachdem der Schaum sich gesetzt hat, wird er durch einen wollenen Sack filtriert und das Filtrat auf Tonplatten von glasiertem Fayence in einem lauwarmen Luftstrome getrocknet. (Dingl. Journ. 120, 148.)

Der Inhalt der zerschlagenen Eier (auch das Dotter allein) wird zu einem vollkommen gleichartigen Teig geschlagen, den man in dünner Schicht auf polierte, in einer Trockenstube aufgestellte Stahlplatten gießt, über die ununterbrochen ein stark erwärmter Luftstrom streicht. Getrocknet werden die Tafeln in luftdicht verschlossene Kasten verpackt, und sollen sich in dieser Form jahrelang gut halten. Beim Gebrauch löst man die Eiertafeln in kaltem Wasser auf, sie lassen sich zu Schaum schlagen und haben den Geschmack frischer Eier. (Polyt. Zentr.-Bl. 1869, 704.)

Die auch heute noch im Prinzip in gleicher Weise ausgeführte Trocknung eines Gemenges von Eiweiß und Eigelb und die Verarbeitung dieses Eierpulvers nach Chambord ist schon in Dingl. Journ. 1851, II, 288 beschrieben.

In Dingl. Journ. 1851, II, 143 findet sich ein Referat über die Gewinnung und Aufbewahrung des Eigelbes und des Eiweißes für technische Zwecke nach einer Arbeit von Augier und Robert. Die Verfasser pressen zur Konservierung des Eigelbs ein innig verriebenes Gemenge von 500 g Eigelb, 8 g Kochsalz und 24 g Stärkemehl in Tafelform und erhalten so ein haltbares Produkt, das beim Auflösen in Wasser dieselben Eigenschaften zeigt wie das frische Eigelb.

Nach D. R. P. 221 596 wird ein haltbares, leicht lösliches Eigelbpulver gewonnen, wenn man gleiche Teile rohes Eigelb und wasserlösliche Stärke zu einem Teig mischt, diesen bei 30–40° vorsichtig trocknet und sodann pulverisiert. Das Pulver ist lange haltbar, besitzt einen reinen Geschmack und gerinnt auch beim Kochen einer dünnflüssigen Lösung in Wasser nicht, sondern bleibt in der Flüssigkeit emulsionsartig verteilt.

Über ein Verfahren zum Trocknen von flüssigem Eiweiß, Eigelb u. dgl. auf durchlöchernten Unterlagen (Drahtgeflechten u. dgl.) in der Sonne oder bei 25° in trockenen Räumen siehe D. R. P. 201 680.

Nach D. R. P. 199 993 konzentriert man Eiweißlösungen zur Herstellung von trockenen Konserven in der Weise, daß man die zu konzentrierende Flüssigkeit mit Preßluft gesättigt in feinem Strahl in luftverdünnte Räume spritzt, in welchen eine weitere Zerstäubung und schnelle Trocknung des Produktes erfolgt.

Weitere mechanische Verfahren, die zur Konservierung von Eiweiß und zur Herstellung der Eikonserven dienen können und die das Prinzip gemeinsam haben, daß man die möglichst schnell vom Wasser zu befreiende Flüssigkeit durch Zerstäubung in trockene Form bringt, sind in E. P. 14 724/1909, ferner 29 367/1904 und in 19 193/1906 beschrieben. Die Untersuchung der auf solche Weise aus frischen Eiern hergestellten Trockenpräparate zeigt zwar einen geringen Rückgang des Lecithingehaltes, der jedoch gegenüber den sonstigen günstigen Eigenschaften der Produkte nicht in Betracht kommt.

Zur Beseitigung der nachteiligen Eigenschaften von in der Hitze koagulierten Eiweißstoffen emulgiert man sie in einer Flüssigkeit, erwärmt die Emulsion und zerstäubt sie warm mittels überschüssiger indifferenten Gase bei einem Druck von 6 Atm. (D. R. P. 272 255.)

Über die Herstellung von Trockenei mittels einer Vakuumdoppeltrommel siehe Neueste Erf. u. Erf. 1917, 97.

Zur Gewinnung von trockenem Eiinhalt aus konserviertem Eiinhalt befreit man das Eigelb oder Eiweiß durch Dialyse von den Konservierungsmitteln, wobei nicht dialysierbare Zusätze wie Benzoesäure oder Borsäure durch Alkalivorbereitung in dialysierbare Substanzen umgewandelt werden, und entwässert die Produkte dann durch Zerstäuben in einen trockenen Luftstrom. (D. R. P. 325 114.)

566. Eier- und Eiersatzpräparate. Kriegseiersatz.

Nach D. R. P. 161 842 löst man zur Herstellung eines für technische Zwecke dienenden Eiweißersatzes 100 g Casein unter Hinzufügung von 35 ccm einer wässrigen Ammoniaklösung (spez. Gewicht 0,98) in 250 ccm warmem Wasser, versetzt nach dem Erkalten mit 35 bis 45 ccm einer käuflichen Lösung von kieselurem Natron und fügt schließlich allmählich Essig-

säure oder Phosphorsäure hinzu. Die Flüssigkeit erstarrt zunächst, doch wird das Produkt durch weiteren Säurezusatz wieder flüssig und zeigt dann schwach alkalische Reaktion. Es soll sich wie das natürliche Eiweiß mit Farbstoffen auf der Faser durch Dämpfen befestigen lassen und dadurch in wasserunlösliche Form übergehen. Das Präparat läßt sich zur Aufbewahrung bei niedriger Temperatur im Vakuum trocknen.

Oder: Der auf bekannte Weise dargestellte Kleber wird mit handwarmem Wasser ausgewaschen, dann bei 15–25° so lange sich selbst überlassen, bis er durch eine Art Gärung so weich wird, daß er durch den Finger leicht einen Eindruck annimmt, langsam in Formen gegossen, zuerst 24–28 Stunden hingestellt, dann gewendet und während 4–5 Tagen bei 25–30° getrocknet. Die Stücke geben, mit der doppelten Wassermenge 12–48 Stunden gequellt, die als Appreturmittel zum Kitten von Holz, Prozellan, Leder usw., zum Fixieren der Farben, zum Klären der Biere usw. verwendbare, das Eiweiß ersetzende Lösung. (Polyt. Zentr.-Bl. 1861, 496.)

Zur Herstellung eines für die Fixierung von Farbstoffen auf der Faser dienenden Eiweißpräparates behandelt man pflanzliche oder tierische Eiweißstoffe nach D. R. P. 18 231 mit verdünnten Säuren, worauf man die erhaltenen Peptone oder auch die mit alkalischen Flüssigkeiten erhaltenen Proteinate mit etwa 5% glycerinschwefelsaurem Kalium oder Calcium und 6–7% Kochsalz versetzt. Durch Eindampfen der Eiweißlösungen bei 35–40° erhält man einen wasserlöslichen Rückstand, dessen Eiweiß beim Dämpfen gerinnt, und die Fixierung der Farbstoffe bewirkt.

Neutrale Verbindungen der Alkalien mit Eiweiß erhält man auch durch Verkneten des frischgefällten, noch feuchten Eiweißes mit Alkalibicarbonat bis zur zähen Dickflüssigkeit mit oder ohne Wärmezufuhr. Die Mischung ebenso wie das folgende Trocknen wird zweckmäßig in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. (D. R. P. 100 977.)

Erwähnt sei, daß man durch langsames und vorsichtiges Erwärmen von je 20 Tl. Phenol und Aminoessigsäure mit allmählich zuzufügenden 60–120 Tl. Phosphoroxchlorid bis das alkalische Reaktionsgemisch mit Kupfersulfat die Biuretreaktion gibt, auf künstlichem Wege Körper erhält, die den Färbungs- und Fällungsreaktionen, wie auch den Analysendaten nach pepton- oder albumosenartige Stoffe darstellen, die sich wie Eiweißkörper verhalten. (D. R. P. 112 975.)

Zur Gewinnung von reinen, natürlichen Eiweißstoffen extrahiert man die eiweißhaltigen Rohmaterialien (auch tierische Organe), z. B. gekochtes Hühnereiweiß, in der Wärme mit einer wässerigen Lösung von Allylsulfoharnstoff (Thiosinamin), fällt aus der so erhaltenen Eiweißlösung mit Alkohol, der das Thiosinamin aufnimmt, das Eiweiß aus, filtriert es und reinigt es wie üblich weiter. (D. R. P. 128 125.)

Über die Regenerierung unlöslich gewordenen Eialbumins oder Bluteiweißes mit Pepsin (Kälber-, Hammel- oder Schweinemagen) bei Gegenwart wässriger, etwa 0,4proz. Salzsäure, siehe die ausführlichen Angaben von Wagner und Witz in *Dingl. Journ.* 219, 166.

Dieses Verfahren eignet sich auch zur Verbesserung der Schaumbildung von Eialbumin. Man mischt 60 Tl. Eialbumin, 10 Tl. Tragant, 15 Tl. Gelatine und 15 Tl. Pepton und löst 8 Tl. des feinen Pulvers in 100 Tl. Wasser. Die gut gelöste, leicht gequollene Masse läßt sich nun ebenso wie eine 16proz. Albuminlösung zu festem Schnee schlagen. Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Gemenge von 60 Tl. Eialbumin und 15 Tl. Pepton, sicc. Witte, 25 Tl. Stärke zu und erhält so ein noch verbessertes Produkt. (D. R. P. 261 435 und 261 436.)

Zur Herstellung eines schlagfesten, haltbaren Eiweißschaumes erhitzt man eine Albuminlösung unter Zusatz von 1/2% sauerem Alkalitartrat oder ähnlich wirkenden Salzen auf einige Grade unterhalb ihrer Gerinnungstemperatur, kühlt ab und schlägt die Masse schaumig. (D. R. P. 333 479.)

Hühnereiweiß- und Eigelbersatz erhält man, wenn man die mittels Fett- und Lecithinlösungsmittel (Alkohol, Äther) erhaltenen Auszüge von Fischrogen, die durch Verdampfen von den Lösungsmitteln befreit sind, solange hydriert, bis sie das Aroma von Voegelgelb erhalten. Die Hydrierung geschieht unter Zusatz von feinverteiltem, auf Kieselgur niedergeschlagenem Palladium. Man erhält aus 100 kg Kabeljaurogen etwa 40 kg Eierersatzstoff. (D. R. P. 342 308.)

Die während des Krieges in großen Mengen aufgetauchten Eierersatzmittel enthielten nur in den seltensten Fällen geringe Mengen getrockneter Eipräparate, zumoist lagen Verfälschungen aus Casein, Mehl, Backpulver mit oder ohne Zusatz von Pflanzen- oder Milcheiweiß und künstlichem Farbstoff vor. (E. Gerber, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 31, 45.) Vgl. F. G. Sauer, *Pharm. Ztg.* 61, 277: Eiersatz und Eiweißnahrung.

Als Ersatz für Eier soll nach D. R. P. 103 156 ein Produkt dienen, das man aus Magermilch gewinnt. Diese wird zur Gerinnung der Eiweißstoffe auf 95° erhitzt, worauf man Mehl od. dgl. zusetzt und das Casein ausfällt, so daß eine Masse resultiert, die Casein, Albumin und Mehl enthält und die dann durch mechanische Bearbeitung in einen rahmartigen Zustand übergeführt wird.

Zur Herstellung eines Eierersatzes verrührt man abgerahmte, im Vakuum bei 38–54° konzentrierte Milch mit Eigelb und Eiweiß oder mit Casein, Sirup und Sodalösung und fügt weiter ein Gemisch von Albumin oder Blutserum, Stärke, Ammoniumcarbonat und frischer oder konzentrierter Milch zu, das vorher auf 38° erhitzt worden war. (E. P. 100 294/1916.)

Zur Bereitung einer neutral schmeckenden, kolloidalen Lösung von Casein und Magnesia, die ein Lösungsmittel für jenes darstellt, schüttelt man beide in wässriger Suspension, filtriert und fällt aus dem Filtrat eine allerdings stark alkalische und dementsprechend schmeckende Verbindung des Caseins mit Magnesium aus. Es gelingt jedoch schon mit 1—1¼% Magnesia gemahlenes Casein in Wasser verrührt und dann schwach angewärmt in eine kolloidale Lösung überzuführen, die sich wie Hühnerweiß verhält. Sie läßt sich unter Zusatz von Fett zu Schnee schlagen und auf Konditoreierzeugnisse verarbeiten. (D. R. P. 332 456.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die Magnesia oder das basische Magnesiumcarbonat durch normales Magnesiumcarbonat, leitet also z. B. in ein kräftig gerührtes Gemenge von 1000 Tl. Wasser, 100 Tl. Casein und 1,5 Tl. Magnesia bis zur kolloidalen Lösung des Caseins Kohlensäure ein. (D. R. P. 332 877.)

Die Eispartabletten von Dr. Marti bestehen nach R. Berg aus getrockneter Nährhefe. Eine Tablette, die ein Ei ersetzen soll, enthält 0,7 g Nährstoffe gegenüber dem Nährstoffgehalt eines Eies von 13,3 g. (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 22, 100.)

Töllners vegetabilisches Ei, ferner auch Lacto-Eipulver und andere Eierersatzmittel waren in den meisten Fällen gelb gefärbtes Kartoffelmehl und Milcpulver ohne Eissubstanz oder Casein, in seltenen Fällen mit geringen Mengen von mit Borsäure versetztem und so konserviertem, getrocknetem Eigelb.

Die Zusammensetzung zahlreicher derartiger Schwindelpräparate (Eiola, Margonal, Eiolin, Eioscheibchen, Kosmata usw.) ist in Pharm. Ztg. 1917, 112 ff. angegeben.

Fleisch (Fische, Meerestiere).

567. Literatur und Allgemeines über Fleisch als Nahrungsmittel.

Falk, C. Ph., Das Fleisch. Marburg 1880. — Schmidt, Ad., Mülheim, Handbuch der Fleischkunde. Leipzig 1884. — Elsner, F., Die Praxis des Chemikers usw. Hamburg und Leipzig 1907. — Röttger, H., Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. Leipzig 1907. — Hasterlik, A., Unsere Lebensmittel. Wien und Leipzig 1904. — Merges, N., Die Wurst- und Fleischwarenfabrikation. Wien und Leipzig 1906. — Hofmann, Fr., Bedeutung der Fleischnahrung und -konserven. Leipzig 1880. — Wagner, C., Konserven und Konservenindustrie in Deutschland. Jena 1907.

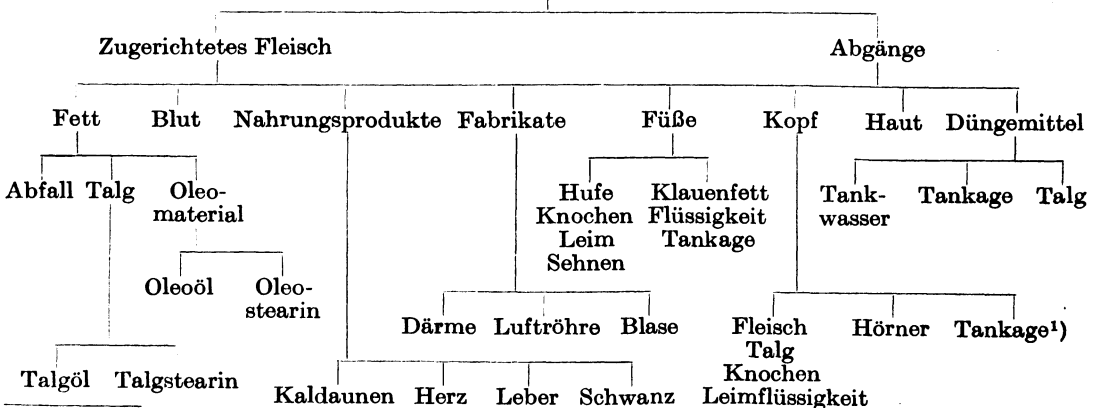
Über mecklenburgische Fleisch- und Wurstwaren und deren Ersatz während der Jahre 1916 bis 1920 unter Mitverwendung von Kaninchen-, Ziegen- und Pferdefleisch siehe E. Vollhase, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 39, 335.

Als Fleisch im gesetzlichen Sinne sind Teile von Warmblütern, frisch oder zubereitet, sofern sie zum Genuß für den Menschen geeignet sind, anzusehen. Das zu Nahrungszwecken dienende Fleisch besteht der Hauptmenge nach aus dem quergestreiften Muskelgewebe der landwirtschaftlichen Nutztiere (Wild, Geflügel) und Fische, dem im käuflichen Zustande noch durchschnittlich 8,4% Knochen und 8,6% Fett anhängen. Hinsichtlich des Nährwertes kommen neben dem reinen Muskelfleisch auch die sog. Schlachtabfälle, die inneren Organe der Tiere (Leber, Lunge, Herz usw.), sehr in Betracht.

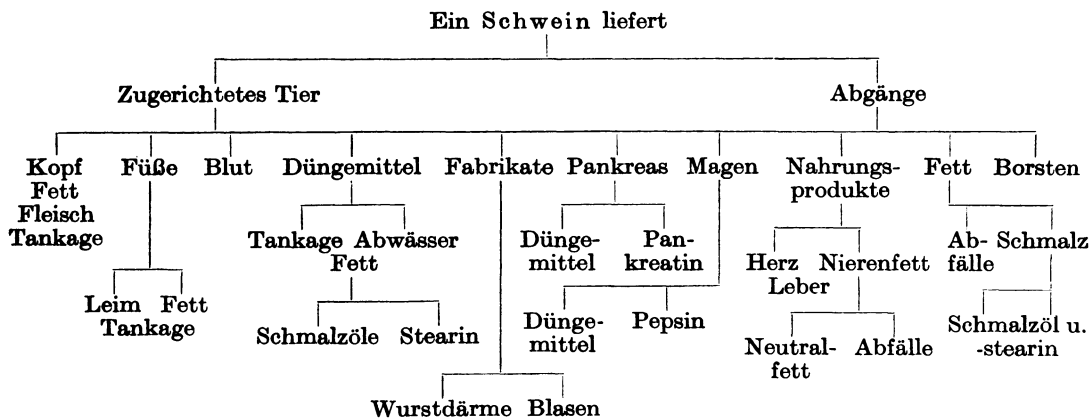
Über den durch den hohen Fettgehalt (8—25%) bedingten Nährwert des Gehirnes und Rückenmarkes von Kalb, Schwein und Rind siehe die Angaben von A. Weltzel in Gesundheitsamt 51, 390.

Folgende Aufstellung gibt ein Bild von den Verwertungsmöglichkeiten des ganzen geschlachteten Haustieres:

Ein Rind liefert



¹) Tankage ist der Fettkochrückstand von Fleischabfällen und Knochen, der im Kessel zurückbleibt.



Die sehr ausführliche Arbeit in *Seifenfabr. 1907, Nr. 7–10 und 29–37* bietet ein vollständiges Bild von der Art der Verwertung aller dieser tierischen Produkte und Abfälle. Hervorhebenswert ist die Verarbeitung der leichtschmelzenden Schmalzprodukte für die Ausfuhr nach heißen Ländern oder für den Transport im Sommer. Man setzt den leichtflüssigen Produkten 5–6% Fettstearin oder 10–12% Oleostearin zu, erwärmt das Gemenge auf etwa 45°, kühlt es dann 2 Tage auf + 5° ab und erhält so ein festes Fett, das sich auch bei großer Sommerwärme kaum ändert.

Rindvieh, Schweine, Schafe, Ziegen, Pferde und Hunde, deren Fleisch dem Verbrauch zugeführt wird, unterliegen mit beschränkter Ausnahme bei Not- und Hausschlachtungen, vor und nach der Schlachtung einer amtlichen Fleischbeschau. Das durch amtliche Untersuchung als für menschlichen Genuß untauglich befundene Fleisch, darf als Nahrungsmittel nicht in den Verkehr gebracht werden. Fleisch von Schweinen, die mit Fischen, Fischabfällen, Ölkuchen, Fleisch kranker Tiere aus Abdeckereien, Blutmelasse u. a. m. gefüttert werden, ist minderwertig und zur Herstellung von Wurst- und Dauerwaren ungeeignet; die Verbreitung von Trichinose und sonstigen Krankheitskeimen wird dadurch begünstigt. Bei der sog. „Schnellmast“ der Schweine ist das Fett der gemästeten Tiere fließend tranig und schmierig, daher bedeutend minderwertiger als das Fett normal gefütterter Schweine.

Die wesentlichsten Bestandteile des Fleisches, deren quantitatives Verhältnis zueinander je nach Rasse, Alter und Mästung der Schlachttiere erheblich schwankt, sind Eiweißkörper, Fett, Mineralstoffe und Wasser. Unlösliche eiweißartige Körper sind die Muskelfaser und das Bindegewebe. Im Fleischsaft finden sich stickstoffhaltige Verbindungen: Albumin, Kreatin, Kreatinin, Sarkin, Xanthin, Karnosin, Karnin, Harnstoff, Harnsäure u. a.; stickstofffrei ist die Fleischmilchsäure. Die anorganischen Verbindungen des Fleischsaftes sind vorwiegend Kalium- und Calciumphosphat und Chlornatrium. Der Wassergehalt des Fleisches gut gemästeter Tiere von guter Farbe und elastischer Beschaffenheit ist 67,53%, sein Fettgehalt 13,80%, Eiweißstoffe 17,54%, Salze 1,13%.

Das Fleisch frischgeschlachteter Tiere liefert gebraten oder gekocht zähe, schwer verdauliche Kost. Erst nach längerem Lagern tritt das „Reifen“ ein — ein fermentativer Prozeß, der unter Lösung der Muskelstarre, Abspaltung von Fleischmilchsäure und Entstehen von Kaliumphosphat saure Gärung des Fleisches hervorbringt. Zum vollen Reifen des Fleisches bedarf es mehrtägiger kühler Lagerung, wodurch es zart mürb und rascher gar gekocht wird als weniger lang gelagertes Fleisch; es ist leichter verdaulich und hat höheren Nährwert. Der Gebrauchswert frisch geschlachteten Fleisches wird also (zum Unterschied vom Fischfleisch [578]) durch längere Aufbewahrung und geeignete Behandlung erheblich gesteigert.

Die Zubereitung des Fleisches durch Kochen und Braten bezweckt die Verleimung des Bindegewebes und damit eine Lockerung der Muskelfasern, ferner die Gerinnung des Eiweißes und die Verdunstung eines Teiles des Wassers. Die chemischen Vorgänge beim Kochen und Braten des Fleisches erklärte zuerst *Liebig* in seiner klassischen Arbeit über die Zusammensetzung der Fleischflüssigkeit. Von ihm stammt auch die Feststellung der Verschiedenheit der Güte gekochten Fleisches bzw. der Suppe, je nachdem man es heiß oder kalt zusetzt.

Frisches Fleisch verliert beim Kochen 50–60% seines Extraktgehaltes nebst 35% seines Phosphorsäuregehaltes; 100 g rohes liefern 70–78 g gekochtes Fleisch. Pökelfleisch gibt jedoch nur 50–52 g des gekochten Materiales. Gebratenes Fleisch zeigt gegenüber dem Rohgewicht nur einen Verlust von 20–25%, da die Krustenbildung den Austritt von Stoffen aus dem Inneren des Fleisches verhindert. Vgl. *F. Nothwang, Arch. f. Hyg.* 18, 80.

Beim gewöhnlichen Braten oder Sieden des Fleisches in größeren Stücken erreicht die Innentemperatur niemals eine Höhe von mehr als 100° und auch bei kleineren, zur Einfüllung in Blechbüchsen bestimmten Stücken konnte *Wolffhügel* feststellen, daß beim Erhitzen auf 110–132° die Fleischstücke nach 3 Stunden in der Mitte erst 102–109° warm wurden. (*Gesundheitsamt 1884, Nr. 14.*)

Um das Fleisch beim Braten saftig zu erhalten, wird es nach **D. R. P. 138 289** mit nadelartigen und mit Öffnungen versehenen, spitzigen Gefäßen gespickt, die Butter, Fett oder Fleischbrühe enthalten.

568. Fleischkonservierung durch Kälte und Gase.

Wie jede organische Substanz ist das Fleisch der Zerstörung durch Fliegenlarven und Mikroorganismen und der Zersetzung durch Fäulnis ausgesetzt, die nur durch geeignete Aufbewahrung und Konservierung des Fleisches vermieden werden können. (Vgl. Einleitung zu diesem Abschnitt.) Man konserviert das Fleisch durch Kälte und Aufbewahrung in einer indifferenten oder keimtötenden Gasatmosphäre, Luftabschluß (Umhüllungsmassen), Kochen und Einlegen in luftdicht schließende Behältnisse, Räuchern und Trocknen, schließlich durch Zusatz fäulniswidriger Stoffe.

Das Gefrierenlassen des Fleisches führt nur dann zum Erfolg, wenn es unmittelbar nach dem Schlachten bewirkt und die niedere Temperatur ununterbrochen bis zum Verbrauch festgehalten wird.

Zum Konservieren von Fleisch und Fleischsaft wird das von Fett und Leim befreite, kochend heiße Fleisch nach **D. R. P. 119 576** stark zusammengepreßt, in diesem Zustande zum Gefrieren gebracht und in luftdicht schließende Behälter verpackt, die es völlig ausfüllt. Fleischsaft läßt man gefrieren, preßt hierauf stark und behandelt weiter wie das Fleisch. Vgl. **S. A. Schmidt, D. med. Wochenschr. 1912, 1894**, ferner **H. Kühl, Pharm. Zentrh. 1910, 416**.

Es wurde auch vorgeschlagen Fleisch oder Fische auf -20° abzukühlen, die Stücke in schnell zu verlöthende Weißblechdosen zu bringen und diese in einer Art Kochkiste mit einer Kältemischung umgeben zu lagern. Das Fleisch kann so monatelang frisch erhalten werden. (**Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 902.**)

Konservierungsverfahren von Fleisch und Fischen auf dem Wege des Gefrierens sind in **D. R. P. 335 871** und **337 606** beschrieben.

Die Konstruktion eines Eisenbahnwagens mit Ätherkühlvorrichtung, in dem Fleisch verfrachtet werden kann ist in **D. R. P. 29 706** beschrieben.

Nach Untersuchungen von **W. D. Richardson** und **E. Scherubel** hält sich Fleisch ständig bei $-0,9^{\circ}$ aufbewahrt mindestens 54 Tage, vermutlich jedoch noch länger, ohne daß sich sein Nährwert wesentlich ändert. (**Emmett und Grindley.**)

Das Gefrierfleisch ist überhaupt dem frischen Fleisch völlig gleichwertig, wenn es von gesunden Tieren stammt. (**M. Reuter, Prometheus 27, 145.**)

Aufgetautes Gefrierfleisch muß sofort verwendet werden, da die im Fleische vorhandenen Keime durch das zerrissene Bindegewebe leicht in das Innere des Fleisches gelangen, so daß dieses bei Zimmertemperatur etwa dreimal so rasch fault, wie frisches Fleisch. (**D. Kohnrich, Militär-Sanitätswes. 1920, 1.**)

In **D. R. P. 87 981** wird empfohlen, gefrorenes Fleisch, um es beim Auftauen der schädlichen Wirkung der sich aus der Luft niederschlagenden Feuchtigkeit zu entziehen, vor dem Auftauen mit einer Fett- oder Ölschicht einzureiben.

Durch gleichzeitige Einwirkung von ozonisierter Luft auf das in den Kühlhäusern eingelagerte Fleisch wird zwar nur ein Teil der anhaftenden Mikroorganismen vernichtet, doch genügt diese Wirkung des Ozons, um die Haltbarkeit des Fleisches im Kühlraum wesentlich zu verlängern. (**R. Heise, Ges. Amt 1917, 418.**)

Über die Einwirkung von Ozon auf schädliche Keime und künstliche Nährsubstrate in Hinblick auf die empfehlenswerte Ozonisierung der Fleischkühlhäuser siehe **R. Heise, Gesundheitsamt 1917, 418.**

Ganger (D. Gewerbeztg. 1869, Nr. 24) behandelte das Fleisch unter erhöhtem Druck einige Stunden mit Kohlenoxydgas und gasförmiger schwefliger Säure. So behandeltes Fleisch, das 20 Tage an der Luft gehangen hatte, zeigte sich im Ansehen und nach dem Kochen auch im Geschmack dem frischen Fleisch ganz gleich. Vgl. **Dingl. Journ. 196, 271.**

Auch durch zeitweise Behandlung des in einer Räucherammer oder in einer Tonne aufgehängten Fleisches mit den bei Verbrennung von Schwefel entwickelten Schwefligsäuredämpfen kann man das Fleisch, ohne daß es Geschmack annimmt, wochenlang frisch erhalten. (**Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1874, 348.**)

Das von **Robert** erfundene Verfahren der Fleischkonservierung mit gasförmiger schwefliger Säure ist in **Dingl. Journ. 143, 377** beschrieben, ebenso die Weiterbehandlung der so vorbehandelten Fleischstücke, die darin besteht, daß man das Fleisch mit einem Überzug versieht, den man erhält, wenn man 1 kg trockenes Eiweiß in 1 l einer starken Abkochung von Eibischwurzeln auflöst, etwas Melasse hinzufügt und das Gemenge bis zur Konsistenz der Ölfarbe eindampft. Auch über den Transport und die Aufbewahrung dieser eingehüllten Fleischstücke in Fässern, in die sie nach Ausfüllung der Zwischenräume mit leicht schmelzendem Fett oder Talg eingelegt werden, finden sich Angaben.

Dieses auch von **H. de Lapparent** während 25 Jahren ausgeprobte Schwefeldioxydverfahren führt nur dann zum Ziel, wenn man das Schwefeln mit möglichst frisch geschlachtetem Fleische

in einem geschlossenen Gefäße durch Verbrennung von Schwefelfäden ausführt, ferner Knochen, besonders in angehauenen Zustande, die den Keimüberträger darstellen, vorher entfernt und schließlich das Fleisch nach 24—48 Stunden in eine Kohlensäureatmosphäre bringt. Auch größere Fleischstücke, die so konserviert wurden, waren noch nach mehreren Monaten dem frischen Fleisch vollkommen ähnlich und enthielten Sulfid oder Bisulfid nur in völlig unschädlichen Mengen.

Zur Konservierung von Nahrungsmitteln behandelt man sie nach **D. R. P. 131 021** in einem geschlossenen Raum zunächst mit einem Gasgemisch von Stickstoff und Schwefeldioxyd, dann mit einer Lösung von Kochsalz, Salpeter, Formaldehyd und Acetaldehyd in Wasser und schließlich abermals mit dem Gasgemisch; dann werden die Nahrungsmittel in gereinigter Luft gelüftet.

Auch durch Behandlung des luftleer gemachten Fleisches mit Schwefeldioxyd- oder Kohlensäuregas soll es gelingen das Fleisch zu konservieren. (**E. P. 1550/1885.**)

Nach Versuchen von **Ph. Zöllner** halten sich verschiedene Fleischsorten, auch ganze Geflügelstücke, ferner Brot, überreife Früchte usw. in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre völlig frisch und bleiben im Geschmack unverändert. (**Ber. 1876.**)

Nach **D. R. P. 34 014** hängt man das Fleisch in einem Behälter auf, in dessen Innern mit Wasserdampf starke Luftverdünnung erzeugt wird, so daß in einer Schale auf dem Boden des Behälters befindliche Salzsäure verdunstet und in das Fleisch eindringt. (**D. R. P. 34 014.**)

Nach **D. R. P. 215 762** werden Nahrungsmittel tierischen Ursprunges, um sie zu konservieren, lückenlos mit Fett oder mit eingedicktem Rübensaft oder einer starken Zuckermischung überzogen und sodann in luftdicht verschließbaren Kammern aufbewahrt, die man unter Druck mit Kohlensäure, Stickstoff oder Sauerstoff füllt.

Oder man kann das Fleisch nach **D. R. P. 183 233** mit Salz eingerieben in einen Raum oder Behälter bringen, in dem die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist.

Zur Konservierung von Fleisch setzt man es nach **D. R. P. 110 798** in einem geschlossenen Raum der Einwirkung von gasförmigem Formaldehyd aus und ventiliert sodann den Raum mit keimfreier Luft oder vertreibt das Gas nach **D. R. P. 115 411** durch Erhitzen. Die so behandelten Fleischstücke werden in Gefäße eingelegt, die man mit heißem Fett ausgießt und hermetisch verschließt.

569. Das Appertsche Fleischkonservierungsverfahren.

Heinzerling, Die Konservierung des Fleisches. Halle 1883.

Eine Beschreibung des Appertschen Verfahrens, wie es heute ganz allgemein ausgeführt wird, findet sich in **Chem.-Ztg. 1912, 1113 (Mayer)**; vgl. **H. Bischoff** und **M. Wintgen, Zeitschr. f. Hygiene 34, 465**. Siehe ferner die ausführliche Abhandlung von **E. Krüger** in **Chem.-Ztg. 1906, 1043**, die **D. R. P. 91 516, 91 517, 94 510** usw., vgl. **Plagge** und **Trapp, Veröff. a. d. Geb. d. Militär-sanitätswes. 1893, Heft 5**.

Die in Österreich übliche Anwendung des Appertschen Verfahrens zur Herstellung von Rindsgulaschkonserven durch Sterilisation der geschlossenen Büchsen während 60 Minuten bei 120° beschreiben **A. Kossowicz** und **R. Nassau** in **Tierärztl. Monatsschr. (Wien) 1916, 81**.

Zur Ausführung dieser wichtigsten Konservierungsmethode wird das Fleisch zunächst ungefähr 2 Stunden bis zum Verschwinden des blutigen Scheines vorgekocht, worauf man die Stücke zerlegt und sie mit der Brühe in die Büchsen einfüllt. Der Zusatz von Gewürzen und Gemüsen zu Fleischbüchsenkonserven soll unterbleiben, wenn die Dosen mehr als 3 Jahre lagern müssen, da die Gewürze ebenso wie sonstige Zutaten häufig resistente Bakterien enthalten, die im Laufe der Zeit zur Entwicklung gelangen. (**H. Serger, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1917, 380.**)

Besonders wichtig ist, daß zur sicheren Sterilisierung und zur tunlichsten Schonung der Dosenverzinnung die Luft aus den Büchsen nach Möglichkeit entfernt werde, was man dadurch erreicht, daß man die Dosen so lange offen stehen läßt, als noch Luftblasen entweichen, da sich in diesen die Sporen während der folgenden Sterilisierung, auch wenn sie nicht sehr hitzebeständig sind, erhalten können. Man schließt dann die Büchsen, sterilisiert, braust sie ab und stellt zum Erkalten, bis die aufgebauchten Deckel von selbst einschnappen, da ein gewaltsames Hineindrücken der Böden und Deckel zu Undichtigkeiten und damit zu einer Zersetzung des Inhaltes führen kann.

Der widerstandsfähigste Fleischzersetzungsbacillus *putrificus*, der die Bombage der Dosen in erster Linie erzeugt, erträgt während 100 Minuten Temperaturen bis zu 100° und 20 Minuten lang Erhitzung auf 120°. Haltbare Konserven werden daher nur erhalten, wenn im Innern der Büchsen eine Temperatur von 116° erreicht wird, was für Dosen mit 400—600 g Inhalt unter einem Überdruck von einer Atmosphäre (120,5°) erst nach 60—70 Minuten der Fall ist. **Bischoff** und **Wintgen** verlangen zur sicheren Erzielung von Keimfreiheit für Büchsen von 600 g Inhalt 70 Minuten, für 200 g-Dosen 50 Minuten Erhitzungsdauer auf eine Temperatur von 120,5°. Allgemein gilt, daß man Dosen von $\frac{1}{4}$ l Inhalt (größere entsprechend länger) mindestens 1 Stunde, davon 45 Minuten unter vollem Druck auf 1,25 Atm. erhitzen muß. (**A. Kossowicz, Chem.-Ztg. 1917, 211.**)

Eine Modifikation des Appertschen Verfahrens ist durch die Kombination des Fleischkoch- und -sterilisierprozesses gegeben, d. h. durch die Ausschaltung der Verkochung. Man füllt die Fleischstücke roh in die Büchsen ein, stellt sie mit Wasser und Zutaten auf Vollinhalt, ergänzt im Wasserbad, kocht zunächst offen und sterilisiert den Inhalt der Büchsen nach dem Schließen. Oder man füllt die Dosen mit rohem Fleisch, Wasser und Zutaten, verlötet oder falzt sie und

kocht und sterilisiert nunmehr in einem Arbeitsgange, wobei natürlich die Sterilisdauer verlängert werden muß. Nach A. Kossowicz und E. Kallert beträgt daher die Minimalsterilisdauer von Konserven aus roh eingefüllten Fleischstücken 70 Minuten, davon 55 unter Druck bei 123–127° und für Hackfleisch 75 Minuten unter sonst denselben Bedingungen, wobei der Büchseninhalt in beiden Fällen mit 250 g angenommen wird. Das Sterilisieren roh eingefüllten Fleisches hat den Nachteil der großen Schwankungen des Kochverlustes von 25–42% und der Unmöglichkeit den manchmal großen Ausschuß nachträglich entsprechend verarbeiten zu können. Vorteilhaft ist hingegen der höhere Nährwert, bessere Geschmack und die einfachere Herstellung dieser Rohfleischkonserven. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1917, 69, 856 und 491.)

In eigentümlicher Weise modifizierte Nasmyth, Polyt. Zentr.-Bl. 1856, 511, das Appertsche Fleischkonservierungsverfahren dadurch, daß er in die fertigen zugelöteten Konservendosen durch ein kleines, die Kommunikation mit dem Innern herbeiführendes Röhrchen etwas Alkohol einführte und die Büchsen nunmehr im Dampf erhitze, bis die austretenden Dämpfe sich entzünden ließen. Dann wurden die Röhren zugeschmolzen oder zusammengedrückt.

Zur Vermeidung des Auslaugens der Konserven beim Kochen mit Dampf arbeitet man in geschlossenen Gefäßen mit sehr geringen, evtl. an einen saugenden Stoff gebundenen Wassermengen, die beim Kochen verdampfen und sich beim Abkühlen wieder niederschlagen. (D. R. P. 200 182.)

Zur Konservierung des Muskelfleisches von Rindern sterilisiert man es in vom Fett befreitem, zerkleinertem Zustande in Gegenwart von Wasser bei 120°, dampft den abgetrennten flüssigen Anteil zu einer Dichte von 7° Bé ein, und sterilisiert das zerkleinerte Fleisch im Gemisch mit der konzentrierten Flüssigkeit wie üblich in Blechbüchsen. (E. P. 15 559/1915.)

Als Dosenmaterial (vgl. [480]) für die Herstellung der Fleisch- und Gemüsekonserven nach dem Appertschen Verfahren dient ausschließlich gut verzinntes Weißblech, die im Kriege notgedrungen aufgenommenen Schwarzblechdosen haben sich nicht bewährt. Nach Mayer sind Dosen aus zweifach verzinnnten, kräftigen Blechen nicht nur besonders dauerhaft, sondern lassen auch Bombierungen leicht erkennen. Anzustreben wäre, daß die Verzinnung der Büchsen durch einen anderen Belag ersetzt würde, der besser ist als ein Überzug, den man mit den auch verwendeten Lacken erhält, und daß jede Büchse das Datum des Herstellungsjahres sichtbar trüge.

Besondere Bedeutung besitzt das Lot zur Seitenlötung der Konservendosen, das am besten aus 60% Bankzinn und 40% feinem Blei erster Schmelzung bereitet wird. Ebenso wichtig ist es zur Erzielung langer Haltbarkeit des Doseninhaltes die Büchsen und Deckel vor Füllung der ersteren mit heißem Wasser einwandfrei zu reinigen und nur solche Büchsen zu verwenden, die einen Wasserdruck von 3 Atm. aushalten. Schließlich empfiehlt es sich die gefüllten Dosen durch mindestens 14tägige Lagerung bei 20–30° einer Art Quarantäne zu unterwerfen. (Chem.-Ztg. 1917, 678.)

Statt die Büchsen zu verlöten arbeitet man in neuerer Zeit fast ausschließlich mit dem Falzverschluß unter Benutzung eines eingelegten, die Abdichtung bewirkenden, unvulkanisierten Gummiringes. Vgl. auch D. R. P. 296 453.

Zum Abdichten gefalzter Fleischkonservendosen oder anderer gefalzter Blechwaren streicht man die Fugen mit dem geschmacklosen, kochfesten und elastischen Gemenge aus gemahlenem Torf, Firnis oder Lack, Faktis oder einem anderen Bindemittel. (D. R. P. 304 753.)

Das Kennzeichen unsachgemäß sterilisierter Dosen ist das durch Gasentwicklung (Zersetzung des Inhaltes) bewirkte sog. Bombieren der Büchsen und das Auftreten von Undichtigkeiten, die sich durch Eintauchen der Büchsen in kochendes Wasser erkennen lassen, da die eingedrungene Luft in feinen Bläschen austritt. Das Anstechen der Büchsen zu ihrer Öffnung soll grundsätzlich unter Wasser erfolgen, da im Falle der Zersetzung des Inhaltes das Entweichen der Zersetzungs-gase in kleineren oder größeren Blasen deutlich sichtbar wird. Es sind übrigens nur starke Auftreibungen ein Beweis für eine Zersetzung des Doseninhaltes, während andererseits, wenn auch selten, nichtausgebauchte Büchsen dennoch bakteriell infiziert sein können.

Zur Fabrikationskontrolle von Dosenkonserven und zur Prüfung ihrer Sterilität empfehlen H. Serger und P. Biegler die Anwendung des Brutschrankes. Eine nicht sterile Dose zeigt nach fünftägiger Bebrütung bei 37° deutliche Bombage. (Konservenind. 1920, 75.)

570. Fleischkonservierung durch luftabschließende Hüllen.

Schon frühzeitig, z. B. von T. C. Slogget wurde vorgeschlagen (D. Ind.-Ztg. 1871, 118), Fleisch mit einer luftdichten Umhüllung aus mit Essigsäure verkochter Hausenblase zu versehen. In ähnlicher Weise wendet R. Redwood Leim an. Nach Jacobsen taucht man die Fleischstücke jedoch am besten in kochendes Wasser, trocknet sie dann an der Luft und taucht sie in eine Leimlösung, die Glycerin und etwa 1% Kaliumbichromat gelöst enthält, dann läßt man die Leimhülle am Lichte erstarren, bringt das Stück in ein etwa 2proz., mit einer Spur Carbol-säure versetztes Bad von Chromalaun und erhält so eine vollständig wasser- und luftdichte, schützende Schicht.

Nach Laujorrois, Chem. Zentr.-Bl. 1873, 824, hielt sich ein Stück Fleisch, das in Fließpapier eingehüllt war, das man vorher mit einer 1% Fuchsin enthaltenden Gelatinelösung getränkt hatte, 3 Wintermonate hindurch an der freien Luft ohne sich zu zersetzen, allerdings waren die Fleischfasern nach dieser Zeit zäh geworden wie Guttapercha. Jedenfalls war das Fleisch nach

24stündigem Einlagern in Wasser vollständig verwendbar und zeigte keine Spur einer beginnenden Zersetzung. Da sich auch andere leicht zersetzbare organische Stoffe wie z. B. Kaffeeaufguß oder Harn durch Zusatz von $\frac{1}{40000}$ Tl. Anilinviolett konservieren lassen, würde es sich anempfehlen, diese speziell der Triphenylmethanreihe angehörigen Farbstoffe auf ihre Desinfektionswirkung in dieser Richtung zu prüfen.

H. Bolleter (Ref. in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1875, 905) wendete als Fleischkonservierungsmittel eine Umhüllungsmasse an, die er aus Gelatine durch Zusatz eines Gemenges von $\frac{2}{3}$ Kochsalz und $\frac{1}{3}$ Salpeter herstellte. Vgl. A. Herzen, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1875, 822.

Die Herstellung konservierender Umhüllungsmassen z. B. aus 5 Tl. Gelatine und 1 Tl. Glycerin oder aus 3 Tl. Baumharz und 1 Tl. Gelatine usw. ist ferner in D. R. P. 12 791 beschrieben. Vgl. *Chem.-techn. Rep.* 1865, II, 60: Paraffin als Umhüllungsmasse und D. Ind.-Ztg. 1869, 480: Talg als Umhüllungsmasse.

De Clérmont verfuhr in der Weise, daß er das Fleisch zuerst in eine Lösung von essigsaurer Tonerde tauchte, es dann 2 Stunden in eine warme Lösung von Tragantgummi in Wasser legte, schließlich mit einer Gelatinelösung überzog, die etwas essigsaurer Tonerde enthielt, und zuletzt die Stücke in einem Strome trockener Luft während 24 Stunden trocknete. Das Verfahren wurde nach Bedarf wiederholt. Lemettais und Bonnière verwendeten als schützende Umhüllung eine Lösung von Kautschuk oder Guttapercha in Schwefelkohlenstoff. (*Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1859, 455.) Vgl. *Ber. d. d. chem. Ges.* 1871, 812.

Auch durch Einbetten des gebratenen und gedämpften, mit einer Gelatinehaut überzogenen Fleisches in eine Mehlfetteinbrenne läßt es sich einige Wochen konservieren. (*Dingl. Journ.* 210, 150.)

Ein Überzug für Nahrungsmittel, der insbesondere Fleisch konservieren soll, wird nach D. R. P. 75 168 erhalten aus einem wässrigen Absud von Stärke, Agar oder Gelatine mit Beimengung von $\frac{1}{2}$ –2% Ameisensäure. Die erstarrte Umhüllung wird nachträglich, um die Verdunstung der Ameisensäure zu verhindern, mit einem Fettüberzuge versehen.

Eine andere konservierende Überzugsmasse für Nahrungsmittel besteht aus Gelose, die mit Glycerin und evtl. noch mit anderen fäulnishemmenden Substanzen eingekocht wird. (D. R. P. 78 898.)

Zur Konservierung von Fleischwaren taucht man sie nach D. R. P. 120 786 kurze Zeit in siedendes Wasser ein, überzieht die Stücke mit einer Mischung von Leim, Gelatine oder Dextrin, härtet den Überzug mit einer 5proz. Formaldehydlösung und trocknet bei 30–40°. Sehr saftreiches frisches Fleisch wird zweckmäßig zunächst kurze Zeit in geschmolzenes Paraffin getaucht, dann mit einer alkoholischen Harzlösung überzogen und schließlich mit Leim behandelt wie oben.

Man kann das Fleisch auch nach Entfernung der Gase und überflüssigen Säfte durch Pressung (wobei durchlochte Kanülen eingeschoben werden) zur Konservierung auch in Pergamentpapier wickeln, und das Ganze in Leinen einnähen, das auf der Fleischseite mit einem Mehl-Blutkleister bestrichen ist. Die Leinenhülle wird schließlich außen mit einem Ölfarbanstrich versehen. (D. R. P. 73 851.)

Es wurde auch vorgeschlagen, frisches, im Innern noch keimfreies Fleisch in einer Kammer nach deren Evakuierung durch eingesaugtes hochohitztes Fett mit einer tiefer in die Oberfläche eindringenden Schutzschicht aus infolge der Hitze geronnenem Eiweiß und Fett zu umkleiden. (D. R. P. 77 275.)

Nach E. Polenske, Ref. in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1905, 253, ist „Jelamasse“ ein Gemenge von 35% Paraffin, 62,8% Kolophonium und 2,2% Schlammkreide; sie dient in 90° warmem geschmolzenem Zustande zum Überziehen von Fleischwaren, um diese statt des bis dahin verwendeten Fettes mit einem luftdicht schließenden Mantel zu versehen. Vgl. das Verfahren des D. R. P. 162 215: Überzugsmasse aus 60% Leinöl mit Kolophonium, Schellack, Glycerin oder Wachs.

Schinken oder geräuchertes Fleisch, die in dicht anliegende, mit einer Lösung von 1 Tl. Alaun, 1 Tl. Olivenöl und 16 Tl. Schellack in 65 Tl. Sprit imprägnierte Gewebe eingehüllt waren, sollen sich jahrelang vollsaftig und frisch erhalten haben. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1864, 413.)

Nach D. R. P. 107 527 werden die durch aseptische Zerlegung der Schlachttiere erhaltenen großen Stücke an den Schnittflächen und an der Oberfläche der Gewebe mit Eisessig behandelt und nachträglich in sterilisiertes, mit Kochsalz imprägniertes Sägemehl verpackt oder in Tücher gehüllt, die in Glycerinessigsäure getaucht sind. Vgl. D. R. P. 89 381 und 146 968.

Zur Haltbarmachung von rohem Fleisch desinfiziert man die Anfangsteile der großen Blutgefäße und verpackt das Fleisch sodann in sterilisiertem Öl, Fett oder Agar, dem man zu diesem Zweck 1% konzentrierte Essigsäure oder Benzoesäure zusetzt. Dieses Gemenge von Öl und Konservierungsmittel kann man auch in die großen Blutgefäße injizieren. (D. R. P. 262 987.)

Auch durch Einlegen in konzentrierte Zuckerlösung läßt sich das Fleisch lange Zeit frisch erhalten; die Zuckerkruste kann durch Waschen mit Wasser beseitigt werden. (*Elsners Chem.-techn. Mitt.* 1858, 37.)

Nach D. R. P. 221 918 konserviert man Dauerfleischwaren durch einen nach dem Trocknen zu erneuernden Überzug, den man erhält, wenn man leimhaltige, fettfreie Schwarten mit etwa 50% weißem Käse zu einer konsistenten Masse verkocht.

Über Fleischpräservierung mit einer salpeter-, salz- und zuckerhaltigen ammoniakalischen Caseinlösung (es folgt dann weiter Behandlung mit schwacher Alaun- oder Essiglösung und

schließlich abermalige Imprägnierung mit obiger Caseinlösung, die man mit Glycerin versetzt), siehe **T. J. Denne** und **A. Hentschel**, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1873, 1114.

Zum Konservieren von Fleisch werden die Stücke nach **D. R. P. 68 605** gedämpft, in vollständig erkaltetem Zustande gepreßt und in einen fettgetränkten Gipsumschlag eingehüllt, der eine zweite Gipsdecke erhält, worauf die Stücke in Metallbüchsen verpackt werden können.

Um geräucherte Fleischwaren oder auch lufttrocken gepökelt Fleisch jahrelang vor dem Verderben zu schützen, bettet man die Stücke, ohne daß sie sich berühren, in völlig trockenem Zustande in Fässer oder Kisten ein, in denen sich Weißkalk befindet, füllt alle Zwischenräume mit Weißkalk aus und verschließt die Behältnisse. (**F. Vogt**, *Tonind.-Ztg.* 40, 234.)

Die Methode, Fleisch durch Einlegen in gepulverte Holzkohle zu konservieren, hat sich ihrer Unsicherheit wegen nicht eingeführt. Doch ist es immerhin anzuempfehlen, dieses Verfahren dann anzuwenden, wenn es sich z. B. bei Eisenbahntransporten nur um kurze Zeiten handelt und wenn das Fleisch gleich nach Entfernung der schützenden Kohlenhülle gekocht wird. Vgl. *Polyt. Zentr.-Bl.* 1869, 1599.

Im Prinzip beruht auch das Verfahren der Behandlung mit anorganischen oder organischen Säuren auf der gleichzeitigen Bildung von Salzen und der Entstehung einer schützenden Kruste, die den Luftzutritt verhindert. Hierher gehören auch die Methoden des Beizens von Fleischstücken in Essig mit oder ohne Zusatz von Gewürzen. (Siehe die folgenden Kapitel.)

571. Salzen (Salpetern) und Pökeln des Fleisches.

Pökeln und Einsalzen unterscheiden sich nur in der Art der Anwendung des Kochsalzes: in letzterem Falle schichtet man abwechselnde Schichten Fleisch und Salz in Fässer, deckt diese zu und beschwert den Deckel, während beim Pökeln eine 25 proz. Kochsalzlösung auf das in Fässern eingelagerte Fleisch aufgegossen wird und sämtliche Zwischenräume ausfüllt. Die Begriffe werden häufig verwechselt, prinzipiell sind die Verfahren auch identisch. Der Zusatz von Kochsalz zum Fleische verhindert die Entwicklung der Fäulniserreger dadurch, daß die für die Mikroorganismen nötigen Nährstoffe in nicht resorbierbare Form übergeführt werden.

Eine ausführliche Versuchsreihe über die Einwirkung von 54 Salzen auf Fleisch bringt **Pienkowski** in *D. Ind.-Ztg.* 1866, 45. Wenn auch die Resultate insofern nicht einwandfrei sind, als er diese Salze in großer Menge (20% des Fleischgewichtes) anwendete, so ist das Resultat doch immerhin sehr bemerkenswert, da die Versuche zeigen, daß essigsaures Ammoniak und Chlornatrium neben den größtenteils giftigen und daher unverwendbaren Salzen der Schwermetalle (z. B. des Quecksilbers) die höchsten antiseptischen Wirkungen ausüben.

Es ist übrigens ein Irrtum, wenn man annimmt, daß das Salzen oder Pökeln des Fleisches zugleich ein Mittel zum Abtöten schädlicher Keime ist. **J. de Freytag** stellte fest, daß Sporen und auch Bacillen sich selbst in konzentrierter Kochsalzlösung wochen- bis monatelang unverändert halten, allerdings nicht zur Entwicklung gelangen. (*Archiv f. Hygiene* 11, 60.)

Aus Versuchen von **S. Serkowski** und **P. Tomczak** geht hervor, daß das Salzen von Fleisch oder Konserven nur dann eine der Entwicklung der Fäulnisbakterien entgegenwirkende prophylaktische Bedeutung besitzt, wenn das Material vorher steril war und die Stärke der Salzlösung 15% übersteigt. Ersteres ist kaum erreichbar und die starke Salzung widerspricht dem Genuße der Konsumenten, so daß man sich mit geringeren Konzentrationen der Pökellaugung begnügen muß und dann Gefahr läuft das Verderben des Fleisches nicht wirksam zu verhindern, oder daß man das Fleisch vor dem Genuß mit Wasser auslaugt, wodurch eine große Zahl wertvoller Nährbestandteile in Lösung geht. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 21, 211.)

Salpeter verleiht dem Fleische eine schöne rote Farbe, seine Verwendung in größeren Mengen ist jedoch gesundheitlich nicht unbedenklich, weil das aus dem Nitrat entstehende Nitrit ein starkes Gift ist. Man nimmt jedoch beim Genuß frischer Gemüse täglich aus den Vegetabilien 1–2 g Salpeter auf und auch in der Milch sollen nach **W. G. Richardson** erhebliche Nitratmengen vorhanden sein, so daß nicht einzusehen ist, warum die Konservierung des Fleisches mit Salpeter schädlich sein sollte, wenn man jene Mengen nicht überschreitet. Hinsichtlich des Nitrits gilt nach Untersuchungen von **F. Auerbach** und **G. Rieß**, daß aus dem Salpeter auch bei mehrwöchiger Pökeldauer nur außerordentlich geringe Mengen des giftig wirkenden Salzes in das Fleisch gelangen, so daß die Fleischpökellung mit dem neuerdings verwendeten synthetischen Natronsalpeter, der nie mehr als 0,5% Nitrit enthält, unbedenklich erscheint. (*Gesundheitsamt* 1919, 522.)

Neuerdings wird sogar vorgeschlagen, den Salpeter durch Nitrit zu ersetzen. Im Gegensatz zu der ungleichmäßigen Pökewirkung des Salpeters verläuft die Pökellung des Fleisches mit Nitrit gleichmäßig, doch ist zu beachten, daß die Menge von 15 mg Nitrit für je 100 g Fleisch nicht überschritten werden darf. (**L. Pollak**, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1922, 229.) Vgl. **F. Auerbach** und **G. Rieß**, *ebd.* 1922, 232.

Bei der kombinierten Pökellung mit 2% Salpeter enthaltendem Kochsalz ist das Eindringen des Salzgemenges in das Fleisch wesentlich abhängig von der Konzentration der Lösung und diese ist auch entscheidend hinsichtlich des Verlustes des gepökelten Fleisches an Eiweiß und Phosphorsäure, da der Verlust beim Einpökeln in Lake größer ist als im trockenen Salz. Da überdies beim Pökeln 39% der stickstoffhaltigen Extraktivstoffe verloren gehen, so ist Pökelfleisch ein minderwertiges Nahrungsmittel. (**F. Nothwang**, *Archiv f. Hygiene* 16, 122.)

Zur Nutzbarmachung der in der Pökellacke enthaltenen Eiweißstoffe kühlt man diese nach ihrer durch fraktionierte Wärmekoagulation erfolgten Abscheidung mit Wasser stark ab, vereinigt die einzelnen Fraktionen und trocknet das Gemisch. (D. R. P. 334 322.)

Über das Einpökeln des Fleisches mit Salz und 5proz. Kalisalpeter siehe die ausführlichen Mitteilungen in A. Hausner, Fabrikation der Konserven und Kandidaten, Wien 1912, S. 100, woselbst sich auch Angaben über das Schneltpökeln unter Anwendung von Luft- und Flüssigkeitsdruck vorfinden.

Zum Schneltpökeln des Fleisches (3 kg) im kleinen (nach Runge) wälzt man es in einer Mischung, bestehend aus 250 g Kochsalz, 8 g Salpeter und 16 g Zucker, hüllt es hierauf in ein Stück vorher ausgebrühter und wieder getrockneter Leinwand, legt es in einen Napf und bedeckt das Gefäß mit einem gut anschließenden Teller. Diese Umhüllung des Fleisches ist durchaus wesentlich für das schnelle Pökeln des Fleisches, da die Lake bei der festen Umhüllung mit Leinwand mit dem Fleische in Berührung bleibt und es völlig durchdringt. Nachdem das Fleisch etwa 16 Stunden in der Salzmischung gelegen, hat sich etwas Lake ausgeschieden und nun wird das Fleisch täglich einmal umgekehrt; nach 6 Tagen solcher Behandlung fand sich das Fleisch vollständig gepökelt. Es sammelt sich während dieser Zeit bei öfterem Umkehren des Fleisches in den Gefäßen etwas Salzlake an, doch stets bedeutend weniger als wenn man das Fleisch ohne Hülle mit dem Pökelsalz bestreicht, so daß nach diesem Verfahren eine intensivere Einwirkung des Salzes auf das Fleisch stattfinden kann. Bei größeren Quantitäten Fleisch ist es nicht nötig, das Fleisch in eine Leinwandhülle einzuschlagen, sondern es genügt, das in dem Salzgemisch umgewälzte Fleisch mit einem Stück Leinwand zu bedecken, da sich in diesem Falle Lake genug ausscheidet, um das Fleisch vollständig zu bedecken. vorausgesetzt, daß obiges Verhältnis zwischen Fleisch und Salzmischung festgehalten wird. Hierbei ist zu beachten, daß keine leeren Räume entstehen, was sehr leicht dadurch zu vermeiden ist, daß zwischen die leeren Räume wohlausgewaschene Kieselsteine eingelegt werden. (Dingl. Journ. 146, 319.)

Nach D. R. P. 5722 setzt man die Fleischstücke in 12grädigem Salzwasser während 24 bis 72 Stunden einem Druck von 12 Atm. aus und bringt das so mit Salz durchsetzte Fleisch, das an und für sich genügende Haltbarkeit besitzt, in Lagerräume oder räuchert es vorher.

Nach einer Notiz in Pharm. Zentrh. 1912, 365 kann man den Pökellungsprozeß dadurch wesentlich abkürzen, daß man durch die das Fleisch umgebende Salzlake einen elektrischen Strom leitet. Über den Wert des Verfahrens, das sich in Amerika eingebürgert haben soll, ist nicht viel bekannt. Festgestellt ist nur, daß sich durch die Elektrolyse der Salzlösung keine schädlichen Nitrite und Chlorate bilden. Das Verfahren ist im Auszuge in Elektrochem. Zeitschr. 18, 134 beschrieben.

Zur Konservierung von Fleisch setzt man der Pökellake oder dem in den Büchsen enthaltenen rohen Fleisch nach D. R. P. 133 980 einen Aufguß von chinesischem Tee zu.

Nach A. Beythien, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 498 besteht ein einwand-freies Fleischkonservierungsmittel aus 50% Salpeter, 43% Kochsalz und 7% Milchzucker.

Die Vorschrift zur Herstellung einer Schinkenbeize teilt W. H. Prossor in Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 339 mit.

572. Säuren und Präservesalze zur Fleischkonservierung.

Ein sehr geeignetes Konservierungsmittel für Schinken und Rauchfleisch ist roher Holz-essig, mit dem man auch leicht verdorbene Ware wieder genußfähig machen kann. (Dingl. Journ. 178, 76.)

Zur Konservierung von frischem Fleisch und von Fischen taucht man die Stücke nach D. R. P. 213 694 1 Sekunde in stark kochendes Wasser und dann 1 Sekunde in 5–15proz. Essigsäure, legt sie sodann 1–2 Minuten in eine abgekochte und abgekühlte, gesättigte Kochsalzlösung und hängt die Ware nun an einem sterilisierten Haken zum Trocknen auf. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich auf dem Fleisch nach 24 Stunden eine luftabschließende Kruste, die etwa 1/2 mm dick ist, so daß das Fleisch in trockenen Räumen einige Monate aufbewahrt und auch gut verschickt werden kann.

Nach A. P. 909 172 wird Fleisch dadurch konserviert, daß man nach dem Schlachten und Ausweiden die größeren Arterien und Venen unter geringem Druck mit einer verdünnten Lösung von Essigsäure füllt, die Flüssigkeit wieder auslaufen läßt und diesen Vorgang wiederholt. Man bedient sich einer mit Schlauch und Mundstück versehenen heb- und senkbaren Flasche, die mit der Säure gefüllt ist.

Nach Leube, Württemb. Gew.-Bl. 1876, 303 taucht man Fleisch, um es zu konservieren, in 2–4proz. Schwefelsäure und trocknet es dann an der Luft.

Den ersten Hinweis auf die fleischkonservierenden Eigenschaften der Ameisensäure gibt Feyerabendt in Industriellblätter 1877, 262. Vgl. Runge, Dingl. Journ. 168, 468: Einwirkung von Eisessigdampf.

Zur Konservierung von Fleisch taucht man es nach H. Haighton, Ber. d. d. chem. Ges. 1871, 424 wiederholt in Salzsäure, läßt an der Luft trocknen und bringt es vor der Verwendung in eine schwache Soda- oder Ätzkalilösung.

Zum Konservieren von Schweinefleisch behandelt man die Stücke nach D. R. P. 23 305 einige Stunden in einem 80–96° heißen, mit Salzsäure angesäuerten Salzbad und trocknet dann mehrere Tage bei 60–70°.

Im Handel existiert eine große Zahl sog. Präservesalze, das sind verschiedene Salzmischungen, die nur zum kleinen Teil ihren Zweck erfüllen, zum Teil jedoch unwirksam, häufig sogar schädlich sind. Außerdem sind diese Hackfleischkonservierungssalze dadurch, daß sie dem Fleische die rote Farbe wiedergeben, geeignet, die Kennzeichen der beginnenden Zersetzung des Fleisches zu verdecken, so daß ihre Verwendung völlig unterbunden werden müßte, abgesehen davon, daß die in ihnen enthaltenen Bestandteile (z. B. Fluor) oft schädlich sind, ferner daß sie höchstens den Zersetzungsgeruch beseitigen, nicht aber die Schädlichkeit der zersetzten Produkte.

So sollte z. B. die Anwendung des sog. Meat-Preserve-Hackfleischsalzes, das aus Benzoesäure, Kochsalz und Natriumphosphat neben wenig Salpeter und Zucker besteht, verboten werden, da 1% des Salzes imstande ist, das Aussehen des Hackfleisches wesentlich zu verbessern ohne jedoch den Eintritt des fauligen Geruches verhindern zu können. Dadurch, daß auch kleine Zusätze schon zersetztem Fleisch wieder die ursprüngliche rote Farbe und auch fauligem Material für etwa 24 Stunden normalen Geruch zu verleihen vermögen, wird der Schein einer besseren Beschaffenheit des Fleisches erweckt und der Käufer getäuscht. (O. Mezger, H. Jesser und K. Hepp, Chem.-Ztg. 86, 1357, 1418 u. 1480.)

Die mit zahlreichen Konservierungsmitteln (Benzoesäure, Natriumbenzoat, Natriumphosphat, ihr Gemenge mit Mischzucker usw.) zwecks Feststellung der Haltbarkeitserhöhung von Hackfleisch ausgeführten Versuche ergaben, daß die sauer reagierenden Konservensalze die Fleischfarbe bleichten, die alkalisch reagierenden sie jedoch verstärkten, ohne daß die Fäulnis mehr als verzögert wurde, wenn man nicht große Zusätze zur Anwendung brachte. (O. Mezger und K. Fuchs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 15, 715.)

Als gesundheitsschädliche Beisätze zu Fleischwaren, bei deren Herstellung oder zum Zwecke ihrer Konservierung waren vor dem Kriege gesetzlich verboten: Borsäure und deren Salze, Formaldehyd und formaldehydabspaltende Stoffe, Alkali- und Erdalkalihydroxyde und -carbonate, schweflige Säure und deren Salze, ebenso unterschwefligsaure Verbindungen, Fluorwasserstoff und dessen Salze, Salicylsäure und deren Verbindungen, Chlorsäure und ihre Salze.

Von allen diesen Salzen und Verbindungen, die zur Konservierung und Pökeln von Fleisch versuchsweise herangezogen wurden, sind die chlorsauren Salze die gefährlichsten, und die Warnung vor ihrer Anwendung ist um so berechtigter, als nicht zuletzt wegen der differierenden Bezeichnungsweise in Apotheken und Drogerien eine Verwechslung sehr leicht möglich ist.

573. Borsäurehaltige Präservesalzmischungen.

Wiley, H. W., und W. D. Bigelow, Einfluß von Nahrungskonservierungsmitteln, besonders Borsäure und Borax und künstlichen Farben auf Verdauung und Gesundheit. Washington 1904. — Borax und Borsäure als Arznei- und Konservierungsmittel, herausgegeben von dem Bunde deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler. Heidelberg 1905.

Aus exakten Untersuchungen, die H. W. Wiley ausführte, um den Einfluß von Borsäure und Borax auf die Verdauung und Gesundheit festzustellen, geht hervor, daß eine Dosis von auch nur $\frac{1}{3}$ g täglich bei ununterbrochen fortgesetztem Genuß nach $1\frac{1}{2}$ –2 Monaten nachteilig auf das Befinden des Betreffenden einwirkt: größere Dosen äußern stärkere Erscheinungen, die bis zur Krankheit führen.

Dagegen wurde früher, wie eine Mitteilung von F. Keppler, Pharm. Zentrh. 1899, 17, erweist, die Borsäure den Nahrungsmitteln zur Konservierung ohne Bedenken zugesetzt, da man von ihrer Unschädlichkeit überzeugt war. Die oben genannte Broschüre verlangt sogar Gleichstellung dieser Zusatzmittel mit den gewöhnlichen häuslichen Gewürzen. Feststehend ist, daß die Borsäure zur Frischerhaltung mancher Fischfleischwaren nicht entbehrt werden kann.

Schon in D. R. P. 1233 ist die Herstellung eines Konservesalzes aus Borsäure, Chlorkalium und Kaliumnitrat beschrieben.

Nach D. R. P. 18 545 verschmilzt man zur Herstellung eines Fleischkonservesalzes 4 Äquivalente Borsäure mit 1 Äquivalent phosphorsaurem Natrium bei 120° , mischt Salpeter und Kochsalz zu und erhitzt weiter auf 130° .

Nach D. R. P. 11 027 spritzt man die größeren Gefäße geschlachteter Tiere, um ihr Fleisch zu konservieren, mit einer Lösung von 2 Tl. Weinsäure und 15 Tl. Borsäure in 1000 Tl. Wasser aus.

In E. P. 1127/1882 wird empfohlen, zur Konservierung von Fleisch eine wässrige Lösung von 1 Tl. Äpfelsäure und 11 Tl. Borsäure zu verwenden. Vgl. E. P. 274/1883: Konservierungsmittel, bestehend aus einer alkoholischen Lösung von Metaborsäure und borsauurem Alkali.

Ein Konservesalz besteht nach D. R. P. 72 887 aus einem gepulverten und dann geschmolzenen Gemenge von Borsäure, Natronsalpeter und Chlorkalium, dem man ein Gemenge von Chlorkalium und dem zehnten Teil seines Gewichtes Schwefelsäure beimengt, worauf die Schmelze rasch abgekühlt wird.

Zum Pökeln von Fleisch behandelt man es nach D. R. P. 80 002 unter Zuhilfenahme von Kohlensäuredruck zunächst bei etwa 10° , hierauf bei 50 – 60° mit einer Lösung von Kochsalz, Milchsüßholz und borsaurer Magnesia. Zum Entfernen der Luft aus den geschlossenen Behältern kann man statt der Kohlensäure allein auch ein Gemenge dieser mit Essigsäuredampf verwenden.

An Stelle der Salicylsäure wurde Aluminiumborat in Form einer 10–15proz. Lösung als Konservierungsmittel für Fleisch empfohlen. Jene Lösung soll nach Poussier auch hervor-

ragende gerbende Eigenschaften besitzen und Häute in Leder von besonderer Weichheit verwandeln. (Industrieblätter 1879, 211.)

Über „Glacialin“, eine Lösung von 18 Tl. Borsäure, 9 Tl. Borax, 9 Tl. Glycerin und 6 Tl. Zucker, siehe *Dingl. Journ.* 229, 199; über das „doppelte Aseptin“, ein Gemenge von 2 Tl. Borsäure und 1 Tl. Kalialaun, *D. Ind.-Ztg.* 1871, 248. Vgl. *Dingl. Journ.* 220, 478. Das Konservierungsmittel „Servator“ besteht aus 80,3% Borsäure, 9,5% Benzoesäure, 10,7% Kochsalz.

Andere derartige Konservierungssalze bestehen nach Untersuchungen von K. Stern aus 80 Tl. Borax, 17 Tl. Borsäure und 3 Tl. Kochsalz bzw. aus 80 Tl. Natriumsulfid und 20 Tl. Natriumsulfat. Auch die Präparate Sozolith, Berlinit, China-Erhaltungspulver Minerva, Barmenit und Australian Salt sind ähnliche Gemenge von Borax, Kochsalz, Natriumsulfat und -sulfid, denen für Pökelmischungen noch Salpeter zugesetzt ist. (Gesundheitsamt 11, 505.)

574. Borsäurefreie Fleischkonservierungs-Salzemenge.

Liebig empfahl als Fleischkonservierungsflüssigkeit eine salpetrige Lösung von 6 Tl. Fleischextrakt und 1,5 Tl. Kaliumchlorid in 11,5 Tl. reinem Salzwasser. (*D. Ind.-Ztg.* 1869, 358.)

Über die Zusammensetzung einer ähnlichen von Liebig angegebenen Fleischkonservierungsflüssigkeit (Kochsalz, krystallisiertes phosphorsaures Natrium, Chlorkalium, Natronsalpeter und Fleischextrakt) siehe *Dingl. Journ.* 194, 456.

Auch eine Lösung von 7 Tl. Kalialaun und 112 Tl. Kochsalz in 320 Tl. Wasser wurde zur Konservierung von Fleisch vorgeschlagen. (*W. G. Gard, D. Ind.-Ztg.* 1871, 279.)

Nach *D. R. P.* 11 530 soll man zu demselben Zweck eine filtrierte Lösung von 36 g Pottasche, 15 g Kochsalz und 60 g Alaun in 3 l Wasser verwenden, der man 9 g Salicylsäure, 45 g Methylalkohol und 250 g Glycerin zusetzt.

Nach *E. P.* 6304/1884 soll dem üblichen aus Salz und Salpeter bestehenden Konservierungssalz 1–5% Calciumjodat zugesetzt werden.

Zum Konservieren von Fleisch taucht man es nach *D. R. P.* 90 512 kurze Zeit in eine Jod- oder Jodkalilösung und trocknet an freier Luft.

Ein Verfahren zur Fleischkonservierung mit Alkalisulfidlösung (Einleiten von Schwefeldioxyd in Gefäße, die mit Sodalösung behandelte Fleischstücke enthalten) ist in *Dingl. Journ.* 183, 477 beschrieben.

Nach *L. Janke, Chem.-Ztg.* 1901, 795, ist Natriumsulfid wohl geeignet, Hackfleisch bei Luftzutritt auf kurze Zeit in seiner Farbe zu konservieren, so daß es äußerlich einwandfrei erscheint. Da dieses Salz jedoch kein Konservierungsmittel ist, die Keime nicht tötet und gesundheitlich nicht unbedenklich ist, soll es nicht verwendet werden.

Das zur Frischerhaltung von gehacktem Fleisch dienende Sozolith besteht aus Kochsalz und Natriumsulfid. (*J. A. Mjoen, Apoth.-Ztg.* 31, 24.)

Nach *Sacc, Dingl. Journ.* 206, 53, pökelt man Fleisch mit 25% seines Gewichtes gepulvertem essigsauerm Natron, legt nach 24 Stunden die Fleischstücke um, nimmt sie nach weiteren 24 Stunden aus der Lake und trocknet sie. Unter dem Einfluß der Salzlake verliert das Fleisch ein Viertel, und wenn man es trocknet ein zweites Viertel an Gewicht. Vor der Verwendung legt man das Fleisch etwa einen Tag lang in eine Lösung von 10 g Salmiak in 1 l Wasser. Die Lake liefert eingedampft die Hälfte des angewendeten Salzes wieder zurück, die restierende Mutterlauge bildet einen Fleischextrakt, der in Form eines dicken Teiges 3% des angewendeten Fleisches ausmacht. Bei Zubereitung des konservierten Fleisches muß man daher diesen Extrakt im Verhältnis von 3 zu 100 dem Fleische wieder zusetzen, vorher wird es jedoch, wenigstens 12 und höchstens 24 Stunden lang, in lauwarmes Wasser gelegt, dem pro Liter 10 g Salmiak zugesetzt sind. Dieses Salz zersetzt das in dem Fleisch gebliebene essigsaure Natron unter Bildung von Chlornatrium, das den Geschmack des Fleisches hebt, und von essigsauerm Ammoniak, das sich bei der Zubereitung des Fleisches verflüchtigt. Es wurden so ausgeweidete ganz Tiere, wie Fische, Hühner, Enten und Schnepfen konserviert. Die Konservierungsmethode ist auch auf Gemüse anwendbar. Vgl. *Ber. d. d. chem. Ges.* 1872, 735.

Nach *E. Gorges, Ber. d. d. chem. Ges.* 1878, 1002, behandelt man Fleisch, um es zu konservieren, mit einer Lösung von 50 Tl. Kochsalz, 35 Tl. Natriumacetat, 2 Tl. Salpeter und 10 Tl. reiner Salzsäure. Vgl. *Barlow, Ber.* 5, 1063: 2–6 proz. Natriumacetatlösung allein.

Nach *A. Hugentobler, Ber. d. d. chem. Ges.* 1879, 1367, empfiehlt es sich, der zum Konservieren des Fleisches dienenden gesättigten Natriumacetatlösung noch festes Natriumacetat zuzufügen.

Das Fleischkonservierungsmittel Sinodor soll aus basischem Magnesiumacetat bestehen.

Nach *v. Raumer* ist jedoch dieses Salz weder in trockenem Zustande noch in heißer wässriger Lösung existenzfähig, sondern Sinodor besteht aus Magnesiumhydroxyd, das keine konservierende Wirkung besitzt, sondern nur den durch die beginnende Zersetzung hervorgerufenen Geruch beseitigt. Seine Verwendung auch zusammen mit einem Eiweißwurstbindemittel ist daher unzulässig. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1905, 405.)

Über die Einwirkung einiger sog. Präservesalze auf Hackfleisch siehe *Boehncke, Hyg. Rundsch.* 1909, 475. Diese Präservesalze (Borussia, Carvin, Hackfleischkonservierungssalz H. C. S.), die aus Dinatriumphosphat, Natriumbenzoat und Aluminiumphosphat bestehen, haben so gut wie gar keine Wirkung. „Gelo“ ist nach *Chem.-Ztg.* 1911, 560 ein Gemenge von phosphorsauerm und benzoesaurem Natrium.

Ähnliche Mittel sind „Protektor“ (Kochsalz, Benzoesäure und Salpeter), „Nadal“ (Benzoesäure und Natriumbenzoat), „Kreat“ (eine Mischung von Natriumphosphat und -benzoat mit einer Zuckerart) usw. Auch das Hacksalz von Seeth enthält neben 75% Natriumphosphat und 5% Aluminiumtartrat 20% Natriumbenzoat. (H. Matthes und F. Müller, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1905, 541.)

Vgl. auch die Arbeiten von E. Polenske in *Arbeiten a. d. Kais. Ges.-Amte*, Jahrg. 5, 364; 6, 119 und 8. Heft, 3, über „Chromosot“, „Neues Fleischpräservpulver“, „Stares Sanität“, „Wurstsalz“ und „Konservator“, ferner über Produkte ähnlicher Art (Stabil, Probat, Roseline usw.).

Ein Fleischkonservierungsmittel, das aus 0,4 Tl. Fluornatrium, 15 Tl. phosphorsaurem Natron, 5 Tl. Kochsalz und 17 Tl. essigsäurem Natron besteht, ist nach H. Matthes, *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 1904, 281, des Fluornatriumgehaltes wegen unzulässig.

Nach E. Polenske, *Zeitschr. f. Unters. v. Nahr.- u. Genußm.* 1905, 101 ist „Michels Cassalsalz“ ein Gemenge von 30,7% Kochsalz, 15,4% Natriumphosphat, 23,3% Kaliumnatriumtartrat, 1,2% Aluminiumoxyd, 2,1% Essigsäure, 8,4% Zucker, 0,98% Benzoesäure, 0,5% Schwefelsäure, 16,9% Wasser und Aluminiumphosphat neben Spuren von Kalk als Rest auf 100.

Das Frischerhaltungsmittel Mikrobin besteht nach den Untersuchungen von C. Mannich aus 45% p-chlorbenzoesäurem und 55% o-chlorbenzoesäurem Natrium. Es dürfte als Konservierungsmittel weniger harmlos sein als das gewöhnliche Natriumbenzoat. (*Apoth.-Ztg.* 31, 305.)

575. Kombinierte und besondere Fleischkonservierungsmethoden.

Durch Erhitzung werden die in und auf dem Fleisch befindlichen Keime getötet, durch Luftabschluß wird der Zutritt neuer Keime verhindert. Häufig, wie z. B. bei der Herstellung von Corned beef (vgl. W. G. Ruppel, *Die Proteine*, Marburg 1900, S. 173), kombiniert man diese Verfahren mit jenem des Einpökeln und Einsalzens, des Einlegens in Öl (Sardinen) usw.

Nach Closset, Ref. in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1884, 1063, wird das rohe Fleisch, um es zu konservieren, in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron getaucht und dann in luftdicht verschließbaren Gefäßen in einer Atmosphäre von Luft oder einem anderen Gas aufbewahrt. Die Gase müssen vorher, um sie von Keimen zu befreien, über heiße Holzkohle oder erhitzten Schwefel geleitet werden. Vgl. *Polyt. Zentr.-Bl.* 1870, 718.

Nach E. Georges, *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1868, 587, konserviert man Fleisch durch Eintauchen in ein Bad, das in 86 Tl. Wasser, 10 Tl. Kochsalz oder schwefligsaures oder unterschwefligsaures Salz neben 4 Tl. eines Gemenges gleicher Teile Salzsäure, Glycerin und Wasser gelöst enthält. Die Salzsäure soll sich mit demselben Erfolge auch durch Alkohol ersetzen lassen. Die in verloteten Blechbüchsen eingelagerten Fleischstücke sind noch nach einem Jahre vollkommen frisch und blutig, müssen jedoch zur Entfernung der schwefligen Säure vor der Verwendung mit Essig behandelt und genügend entlüftet werden.

Eine ähnliche Methode der Konservierung von Fleisch durch Eintauchen der Stücke in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, Behandlung mit Kohlensäuregas nach Entfernung der Salzlösung und Hinzufügung äquivalenter Mengen wässriger Schwefliger Säure und Natriumbicarbonat behufs Imprägnierung des Fleisches mit Kohlensäure ist in *Dingl. Journ.* 183, 477 beschrieben. Vgl. auch: Konservierung von Fleisch mit Hilfe von zweifach-schwefligsaurem Kalk in *Dingl. Journ.* 188, 167.

Zur Herstellung von Fleischkonserven legt man das gar gekochte Fleisch nach D. R. P. 128 121 in eine verdünnte Salzsäurelösung und sodann in eine geklärte, leimhaltige Flüssigkeit, die eine genügende Menge Natriumbicarbonat enthält, um die noch vorhandene Säure abzustumpfen; dann wird das Fleisch in dem Glase sterilisiert und eingeschlossen.

Martin will nach *Dingl. Journ.* 188, 334 das Fleisch in rohem Zustande dadurch konservieren, daß er es mit in Äther getränkten Wattebauschen umgeben in Blechbüchsen einlötet. Nach 3 Monaten erwies sich so konserviertes Fleisch vollständig frisch, doch zeigte es einen eigentümlichen Geschmack und gab in gekochtem Zustande ein Produkt, das sich beim Kauen ähnlich wie Feuerschwamm verhielt.

Unter den Chlorderivaten des Methans, Äthans und Äthylens ist das Chloroform hinsichtlich der antiseptischen Wirkung allen anderen überlegen. Ihm am nächsten kommt als Konservierungsmittel für Fleisch, Blut u. dgl. das Trichloräthylen. (*Biochem. Zeitschr.* 1920, 191.) Vgl. [575], [586].

Nach D. R. P. 23 317 konserviert man Fleisch durch Einlegen der Stücke in Alkohol, Weinessig oder ähnliche Flüssigkeiten, die nach genügender Einwirkung durch sterile Luft aus dem Gefäße verdrängt werden, nach A. P. 349 852 sollen Wasserstoffsperoxyd, nach E. P. 1534/1885 Kaffeeaufguß Verwendung finden.

Im *Polyt. Notizbl.* 1874, 198 schlägt Krönig vor, zur Konservierung von Fleisch (pro Kilogramm) 1 Tl. eines Gemenges von 30 g Kochsalz mit einem Tropfen Kreosot zu verwenden.

In eigentümlicher Weise konservierte M. Sweeny nach *Dingl. Journ.* 1850, III, 80 frisches Fleisch oder grünes Gemüse in der Weise, daß er es in abgekochtes Wasser legte, in das Eisenfeilspäne eingestreut waren. Durch eine Ölschicht wurde die Oberfläche der Flüssigkeit gegen die Luft abgeschlossen.

Robin (*Dingl. Journ.* 125, 468) legte frisches Fleisch in einen erkalteten, 3 Tage lang der Luft ausgesetzten starken Absud von schwarzem Kaffee. Das Fleisch erhielt sich 9 Monate

lang vollkommen frisch, ohne den mindesten Geruch zu verbreiten, und nahm das Ansehen von gesottenem Fleisch an. Ein anderes Stück Fleisch, in ausgekochtes Wasser eingelegt, war nach 3 Wochen in Fäulnis übergegangen. Man kann nach Wohly Fleisch auch durch Einreiben mit einem Gemisch von 4 Tl. Zucker und 1 Tl. Salz konservieren. Die Fleischstücke werden nach zweitägigem Lagern in einem Fasse in der Presse stark ausgepreßt und in ein Faß gelegt, worauf man alle Zwischenräume mit Fett ausgießt.

Zum Konservieren von Schinken legt man das gepökelte und entbeinte Fleisch, ohne es vorher zu kochen und ohne weiteren Zusatz, lose in die flache Versanddose, die einen etwa 10% größeren Rauminhalt hat als der Schinken, und deren Wandungen so schwach sind, daß sie durch den äußeren Luftdruck nach innen gebogen werden können. Man verschließt dann die Dose luftdicht und erhitzt so lange, bis der Schinken gar ist. (D. R. P. 268 878.)

Zur Herstellung von Saftfleischkonserven mischt man das rohe, zerkleinerte, gesalzene und gewürzte Fleisch zwecks Abbindung des Fleischsaftes mit leichtlöslicher Trockenmilch, füllt die Masse in die zur Aufbewahrung bestimmten Gefäße, setzt sie darin zwecks gleichmäßiger Verteilung der Trockenmilch durch die allmählich sauer werdende Fleischmasse bei 10–12° der Luft aus, verschließt die Behälter, wenn nach etwa 24 Stunden die geringe Abspaltung von Gasen beendet ist, und sterilisiert wie üblich. (D. R. P. 307 135.) Zur Abkürzung des Kühlprozesses und zur Beseitigung des Eigengeruches des Fleisch-Milchpulver-Gewürzgemenges setzt man ihm vor der Kühlung Wasserstoffsuperoxyd zu, das die Oxydationswirkung der Luft unterstützt. (D. R. P. 309 180.)

Um rohes Fleisch haltbar und auch nach längerer Zeit direkt wie frisches Fleisch verwendbar zu machen, streut man es unter evtl. Gewürzzusatz mit Salz ein, trocknet sofort mit einem unterhalb der Gerinnungstemperatur des Eiweißes gehaltenen Luftstrom bis zu einem Gewichtsverlust von nicht mehr als 30% ein, um so das Eindiffundieren des Salzes zu vermeiden und verpackt das Fleisch schließlich in trockenem Salz. (D. R. P. 318 337.)

576. Räuchern und Trocknen des Fleisches.

Die Konservierungsmethode des Räucherns bezweckt, dem Fleische Wasser zu entziehen und seine Oberfläche mit den konservierenden Stoffen zu imprägnieren, die durch die bei geringem Luftzutritt erfolgende Verbrennung von Holz geliefert werden (Kreosot neben Phenol, Essigsäure usw.). Man räuchert meistens tagelang bei etwa 25° (Zunge, Schinken usw.) oder kürzere Zeit zuerst bei 70 und schließlich bei 100° (Heringe, Würste usw.). Würste, die durch das Räuchern runzelig werden, müssen nachträglich zur Glättung gebrüht werden. Vgl. die Beschreibung der Fleischräucherung von Büchner in Deutsche Gew.-Ztg. 1852, 417.

Vier preisgekrönte Schinkenkonservierungsverfahren (vorwiegend Salpeterpökelung und folgende Räucherung) sind in Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 536 beschrieben.

Die sog. Schnellräucherei ist eigentlich ein Beizvorgang, zu dessen Ausführung man die Fleischstücke einige Sekunden in eine schwach angewärmte Lösung von rohem Holzessig in der doppelten Wassermenge taucht. Man wiederholt das Eintauchen 2–3 mal, läßt die Stücke 30–60 Stunden liegen und kann die Konservierung nach dieser Zeit als beendet ansehen. Zweckmäßig setzt man dem Holzessig zur Aromatisierung 5% seines Gewichtes Wacholderöl zu oder fügt zur Beschleunigung des Verfahrens einer Lösung von 100 Tl. rohem Holzessig in 1000 Tl. Wasser, 10 Tl. Kreosot und 10 Tl. Wacholderöl bei. Zum Räuchern von Schinken kann man auch eine Flüssigkeit verwenden, die man durch Verkochen und Filtrieren von 1 Tl. Glanzruß (Schornsteinabsatz von reiner Holzfeuerung) mit 10 Tl. Wasser und $\frac{1}{2}$ Tl. Kochsalz erhält, und in die man die Schinken während 20 Stunden einhängt. Letzteres Verfahren der Räucherbeizung für Fleisch schlägt Jäger in Polyt. Notizbl. 1856, 188 vor: Die zu räuchernden Fleischstücke werden 12 bis 16 Stunden in eine Lösung bzw. Suspension von Kochsalz und reinem bei der Verbrennung von Holz entstehendem Glanzruß eingelegt, worauf man die Stücke nur an einem luftigen Orte zu trocknen braucht. Das Fleisch soll wohlschmeckender sein als die Produkte der gewöhnlichen Holzräucherung. Kleine Würste bleiben $\frac{1}{4}$ Stunde, größere, wie Blut- und Schlackwürste $\frac{1}{2}$, große Magen- und Zervelatwürste $\frac{3}{4}$ –1 Stunde, Speck, je nach der Größe, 6–8, Schinken 12 bis 16 Stunden in der oben erwähnten Flüssigkeit liegen. Das Einlegen der Fleischwaren in die Flüssigkeit geschieht erst einige Tage nach dem Schlachten, nach vorhergegangener Trocknung an einem luftigen Ort.

Nach Elsner braucht man das Fleisch überhaupt nur in mit Wasser angeschlämmten Holzganzruß gut bedeckt 8–14 Tage einzulegen, es soll auch dann den Geruch und Geschmack des geräucherten Fleisches angenommen haben. (Chem.-techn. Mitt. 1862/63, S. 59.)

Zur Verlängerung der Haltbarkeit von geräuchertem Fleisch über Jahresfrist hinaus bettet man es in trocken gelöschten Kalk oder besser noch zur Vermeidung des Kalkgeschmackes in den überdies leichter erhaltbaren gebrannten Gips (Modell- oder Stuckgips) ein. (Tonind.-Ztg. 1918, 142; vgl. 1916, 234.)

Das zum Räuchern von Würsten bestimmte Räucherpulver Vapor enthält neben 92% Schwefel manganhaltiges Eisenoxyd und Wacholderbeeren. Wegen des Schwefelgehaltes ist die Anwendung des Präparates unzulässig. (A. Juckenack, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1908, 780.)

Das Trocknen des Fleisches ist eine Konservierungsmethode, zugleich aber bezwecken die Trocknungsverfahren die Herstellung von Fleischmehl, Ausgangsmaterial für Fleischzwieback und ähnlicher Produkte.

Bei der Trocknung des Rindfleisches nach der Vakuummethode behält das Produkt etwa 1,9% fester Substanz mehr, als beim bloßen Erhitzen auf 100–105°, während der Fettgehalt nicht beeinflusst wird und der Stickstoffgehalt der im Vakuum getrockneten Proben um 1,2–2% geringer ist, als wenn man das Fleisch bei 100–105° trocknet. Getrocknetes Fleisch enthält gegenüber dem frischen ungetrockneten Fleisch um 22% mehr wasserlösliche Proteose. (L. H. Davis und A. D. Emmett, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 492.)

Die wichtige Fleischpräserven „Pemmican“ wird nach Allen, *Industrieblätter* 1878, 239, in der Weise hergestellt, daß man in schmale Streifen geschnittenes Büffel Fleisch trocknet, das trockene Produkt zerstoßt, mit derselben Menge geschmolzenen Büffelfettes evtl. unter Zusatz getrockneter Waldkirschen verarbeitet und das Ganze in Säcke füllt.

Das in [500] beschriebene Verfahren der Konservierung von Gemüse läßt sich nach Dingl. Journ. 137, 301 auch auf Fleisch anwenden. Die parallel zur Längsfaser geschnittenen Fleischstreifen werden etwa 15 Minuten in Dampf von 4–5 Atm. erhitzt, worauf man sie quer zur Richtung der Fasern in Stücke zerschneidet, mit Salz bestreut und im Luftstrom bei 40–45° trocknet. Die Stücke werden hart, spröde und geruchlos und sind, wenn man sie trocken aufbewahrt, unbegrenzt haltbar. Auch vegetabilische Stoffe sollen sich so konservieren lassen und bei der Zubereitung von frischen Nahrungsmitteln nicht zu unterscheiden sein. (Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 938.)

Oder man bestreut das fettfreie Fleisch mit 2–3% Salz, trocknet es bei 50–60° vor, schließlich vollständig bei 100° und mahlt das Trockenprodukt. In D. R. P. 8599 ist ferner die Anweisung gegeben, das Fleisch während der ganzen Verarbeitung in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre zu halten, um Keimentwicklung zu verhindern.

Nach D. R. P. 5312 trocknet man das Fleisch oder auch andere Stoffe, wie Butter oder Fett unter Vermeidung des Gefrierens bei Temperaturen von etwa 0°, und zwar Fleisch so lange bis es 15–20% an Gewicht verloren hat. Es zieht dann keine Feuchtigkeit mehr an und trocknet beim Lagern ohne sich zu zersetzen weiter ein.

Nach D. R. P. 167 852 wird das Fleisch geschlachteter Tiere, um es lange Zeit haltbar zu machen, bei Gegenwart wasserabsorbierender Stoffe unter 0° im Vakuum getrocknet.

Über ein Wursttrocknungsverfahren durch einen Luftstrom siehe D. R. P. 262 851.

Nach dem Fleischkonservierungsverfahren von E. Asper, beschrieben in *Techn. Rundsch.* 1912, 77, entzieht man dem Fleisch durch Osmose etwa 70–75% seines Wassergehaltes und ersetzt das entzogene Wasser durch konzentrierte Milchsüßlauge, worauf man die Fleischstücke mit einer Spontankultur des Bacterium acidilactici behandelt und die Stücke während 4–8 Wochen in einem filtrierten Luftstrom trocknet. Zur Herstellung dieses unter dem Namen „Siccocarn“ im Handel befindlichen Produktes eignet sich besonders das Muskelfleisch der Rinder und Schweine; man erhält aus 3 Tl. frischem Fleisch 1 Tl. des konservierten Präparates, das schön rot gefärbt ist und roh ebenso wie nach dem Aufweichen in kaltem Wasser wie üblich zubereitet genossen werden kann.

577. Würste und Wursthüllen.

Würste sind Fleischwaren, zu deren Bereitung gehacktes Muskelfleisch und Fett, ferner Blut und Eingeweide, Knorpel und Sehnen der verschiedenen Schlachttiere unter Zuhilfenahme von Salz, Gewürzen, Wasser, Bier, Wein, evtl. auch Milch und Eiern verwendet werden. Ein Gehalt an Fischfleisch erfordert Kennzeichnung, weitere Zutaten an Zwiebel, Knoblauch, Citronenschalen, Trüffeln, Sardellen usw. geben den Erzeugnissen zumeist den Namen. Der Zusatz von mehr als 2% Mehl, Stärke oder anderen pflanzlichen Bindemitteln war unter normalen Verhältnissen unzulässig.

Ein Bindemittel für Wurst und Fleischwaren wird nach D. R. P. 187 888 durch Trocknen von zerkleinertem Hirn und Rückenmark der Tiere unter Zusatz geeigneter Konservierungsmittel mit 100° heißer Luft erhalten. Der Wert dieser Präparate ist ebenso wie jener der Saucen und sonstigen Speisewürzen je nach der Art der Ausgangsmaterialien sehr verschieden, meist sind die Handelsprodukte im Verhältnis zu ihrem Nährwert zu teuer.

Die Wurstmasse (der „Brat“) wird in Tierdärme oder Kunsthüllen (Bd. II 403) gefüllt. Als Umhüllungsmaterial für Wurstwaren eignet sich in besonders hohem Maße die farblose, glatte Viscose, die man in Röhrenform bringt und durch Auslaugen mit Salzlösungen, Alkohol, Glycerin und kochendem Wasser von Fremdstoffen befreit. Die so bereitete Hülle enthält kaum 1/4% Asche und bietet einen vollständigen Darmersatz, ist im Gegenteil dadurch, daß es keinen Nährboden für Schimmel oder Bakterien bildet und nur aus hydrierter, jedenfalls leichtverdaulicher Cellulose besteht, dem Darmmaterial überlegen. (W. P. Cohoe und a., Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 351.)

Nach Kunststoffen 1911, 220 werden künstliche Wursthäute aus Gaze hergestellt, die man mit Gelatine überzieht, preßt und mit Alaun nachbehandelt. Siehe auch D. R. P. 296 533 und Zusatz 296 534.

Die Hülle, namentlich von Leberwürsten, wird, wenn man die fertigen Würste nicht gleich nach Entnahme aus dem Wurstkessel gut mit kaltem Wasser kühlt, besonders im Sommer leicht

schmierig, und die Ware verliert an Ansehen. Mit Schwefeldioxyd vermag man diesen Mißstand zu beheben und sogar alten, wenn nicht sogar verdorbenen Würsten das Aussehen frischer Ware zu verleihen, so daß dieses Schwefeln der Würste unbedingt verboten werden müßte, und zwar nicht wegen der Schädlichkeit des Schwefeldioxyds, sondern um Täuschungen der Abnehmer zu verhüten. (G. Bümmling, Chem.-Ztg. 39, 678.)

Nähere Angaben über die verschiedenen Arten der Fleisch-, Blut-, Leber-, Weißwürste, des Leberkäses der Pasteten und Pains finden sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1480. Dasselbst sind auch Angaben über die Veränderungen der Würste gemacht, die durch fehlerhafte Aufbewahrung oder Bereitung bedingt sind.

Man unterteilt die Wurstwaren in 1. Fleischwürste aus Schweine-, Schaf-, Kalb- und Rindfleisch. Sie werden als Dauerware (Zerelat, Salami) oder als Anrührwürste (Koch-, Brat-, Weißwurst) hergestellt. 2. Blutwürste aus Schweine-, Rind-, Schaf-, Kalbsblut und Speck wie Schwarzwurst, Schwartenmagen, Zungenwurst. 3. Leberwurst aus Leber, Lunge, Nieren, Sehnen, Knorpel, Geschlinge von Schwein und Rind. 4. Weißwürste enthalten Schwein- und Kalbsgekröse und -fleisch. 5. Leberkäs ist gebackene Wurstmasse aus roher feingewürzter Kalbs-, Rinds-, Schweine-, Schafsleber. Fleischpasteten (Pains) sind aus bestem Fleisch und Fett hergestellte, wurstähnliche Massen. Rühmlichst bekannt ist die aus zerkleinerter Gänseleber-, -fett und -fleisch bestehende Gänseleberpastete.

Unter den Begriff der Dauerware fallen auch das Corned beef, Erzeugnisse aus Fischrogen (Kaviar, Malosol), konservierte Krebse, Krabben, Austern, Ragouts usw. Siehe Abschnitt Fische. Zur Entfernung des Schimmels von Würsten und Schinken überstreicht man die Fleischwaren nach Pharm. Zentrh. 1881, 218 mit konzentrierter Kochsalzlösung, wodurch der Schimmel sofort verschwindet. Zugleich entsteht nach einigen Tagen eine Schicht feiner Salzkristalle, die jede weitere Schimmelbildung verhindert.

Nach E. P. Csári ist der Geschmack der verschiedenen Würste eine Folge der unter einer Art Gärung verlaufenden Reifung der Wurst. Es gelang, einige dieser Hefen rein zu züchten, durch deren Verwendung Wurstfabrikate wesentlich verbessert werden könnten. (Zentr.-Bl. 1919, IV, 1322.)

578. Fische (Lebendkonservierung), Fischfleischkonservierung, Heringsentsalzung.

Tern, R., Die deutsche Fischindustrie. Berlin 1918.

Über die Verwendung des Klippfisches als Volksnahrungsmittel zu Hackfleisch und Wurst siehe Umschau 20, 564.

Über den Fischfang siehe die Spezialwerke, hier sei nur erwähnt, daß in manchen Gegenden Fische noch durch Gift getötet werden, weil sie auch gegen kleine Giftmengen sehr empfindlich sind. Als stärkstes Fischgift wirkt wohl Kaliumcyanid, das schon in der Menge von 0,0018 g im Liter nach kurzer Zeit tödlich wirkt, während die schädliche Wirkung bei anderen Cyansalzen erst bei 1,5 g im Liter beginnt. (J. Hasenbäumer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 97.)

Über die Frischerhaltung und den Lebendtransport von Fischen nach dem Hydrobionverfahren der gleichmäßigen Dosierung von Sauerstoff in Wasser siehe die Mitteilungen von Kaltenecker auf dem 77. Naturforschertag, Meran 1905.

Ein Verfahren zur Erhaltung und zum Transport lebender Fische, Krebse, Hummern oder Austern, beruhend auf feiner Zerstäubung (Sauerstoffanreicherung und Kohlensäureentziehung) von Wasser ist in D. R. P. 76 503 beschrieben.

Fischfleisch, das ganzen Völkern zur nahezu ausschließlichen Nahrung dient, ist entweder fettarm und dann sehr wasserhaltig (Schellfisch, Hecht, Kabliau) oder wasserarm, wenn es, wie z. B. der Aal, bis zu 28% Fett enthält. Schellfisch hat nur 0,3% Fett, daneben 17% Eiweiß, 81% Wasser und etwa 1,3% Asche. Nach Untersuchungen von J. König, A. Thienemann und R. Limpricht ist die Art der Fischkörperfette, z. B. jenes der Karpfen, wesentlich von der Art der verfütterten Fettarten abhängig, zuweilen findet eine Aufspeicherung dieser Futterfette selbst oder ihrer Spaltungsprodukte im Körpergewebe des Karpfens statt, so daß sie häufig für Genußzwecke unverwendbar werden. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 23, 177.)

Das Fleisch der Fische und jenes der Nutztiere unterscheiden sich fundamental durch ihr Verhalten Fermenten gegenüber, die beim sog. Hängen des Fleisches bei mittlerer oder niedriger Temperatur seine Reifung, also die Erhöhung der Schmackhaftigkeit und Verdaulichkeit bewirken, während Fische unter denselben Bedingungen völlig entwertet werden, wenn sie sich nicht in völlig gefrorenem Zustande befinden. (H. Kühl, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 19, 285.)

Die Konservierungsmethoden des Fischfleisches sind ähnlich jenen des Landtierfleisches, doch überwiegen hier die Verfahren des Salzens, Räucherns und Trocknens. Bei Krabben und anderen Schalentieren ist Sterilisierung durch Anwendung höherer Temperaturen ausgeschlossen, da auch in der erhitzten Konserve wegen des Vorhandenseins des thermostabilen Bacillus crangonicus schon nach wenigen Tagen Gasbildung, übler Geruch und dadurch Un genießbarkeit des Produktes eintritt. Für diese Art der Nahrungsmittel bleibt als einzige Methode die chemische Konservierung. (J. G. le Rütte, Zentr.-Bl. 1919, IV, 1011.)

Eine Vorrichtung zum Auffangen des Fettes beim Räuchern von Fischen ist in D. R. P. 321 801 beschrieben.

Als chemische Sterilisierung ist auch der Zusatz von Weißwein und Citronensaft beim Genuß der Austern zu betrachten. Die Säuren haben nicht nur den Wert als Geschmackskorrigens, sondern sie bewirken auch eine beträchtliche Verminderung der Keime, die sogar größer ist, wie wenn man 50 proz. Alkohol anwendet. Nach Untersuchungen von **Richert fils** und **A. Gigon** ist die Wirkung der organischen Säuren besonders stark auf Colibacillen, weniger durchgreifend auf den Erreger des Paratyphus. (**Zentr.-Bl. 1919, III, 199.**)

Fische halten sich in vereistem Zustande während 13–16 Monaten vollständig genußfähig, wenn man die Austrocknung der gefrorenen Stücke durch Einschlagen in Pergamentpapier verhindert. Nach zweijähriger Aufbewahrungsdauer waren auch die Eisfische nicht mehr genießbar. (**E. Clark und L. Almy, Zentr.-Bl. 1920, IV, 370.**)

Zur Konservierung von Fischen durch deren Gefrierenlassen kann man nicht Wasser allein verwenden, da die mit einer Eishaut umgebenen bei etwa -7° gelagerten Stücke bei der Zubereitung zerfallen und Geruch und Geschmack verlieren. Nach einem Vorschlag von **Gardinet** und **Nuttall** soll man daher den Gefrierprozeß in einer etwa 18 proz. Salzlauge vollziehen. (**Zentr.-Bl. 1919, II, 277.**)

Ein Seefischkonservierungsverfahren mit auf 0° abgekühltem Seewasser und folgende Einlagerung der Fische in Kühlräume ist in **D. R. P. 328 615** beschrieben.

Zur Frischerhaltung von Fischen, Mollusken und anderen Tieren setzt man sie nach **E. P. 455 697** in lebendem Zustande während 1–5 Stunden in eine Lösung von 0,01–0,05 Tl. Wasserstoffsuperoxyd und 1–2 Tl. Kochsalz in 100 Tl. Wasser und bewahrt sie nach dem Abtöten vor dem Trocknen oder Räuchern in der Kältekammer auf.

Zur Konservierung geräucherter Fische verwendet man nach **D. R. P. 80 002** eine 5–6 proz. Lösung von borsaurer Magnesia, mit der man das Material in luftdicht schließenden Behältern bestäubt, um sodann die Luft durch ein Gemenge von Kohlensäure und Essigsäuredampf zu verdrängen, ehe man die Behälter verschließt.

Es wurde auch vorgeschlagen, die Seefische mit einer sehr dünnen Lösung von Borsäure zu behandeln und dann zur vollständigen Konservierung einem Druck von 6 Atm. auszusetzen. Es bleiben dann pro Kilogramm Fischfleisch 2 g Borsäure in dem Material, ein Gehalt, der zu gesundheitlichen Schäden keine Veranlassung geben soll.

Zur Herstellung der Ölsardinen hängt man die geköpften und ausgeweideten Fische in auf Etagenwagen angeordneten Drahtkörben auf, wäscht sie in fließendem Wasser und schiebt die Wagen in einen mit heißer, trockener Luft erfüllten Raum und nach Entfernung der überschüssigen Feuchtigkeit in ein Dampfbad, in dem die Fische gargekocht werden. Man packt sie nun in Büchsen, taucht diese mit den Fischen in einem Drahtkorb in siedendes Öl, läßt dessen Überschuß abtropfen, verlötet die Büchsen und bringt sie zur Sterilisierung und zur Prüfung auf luftdichten Verschuß in ein letztes Dampfbad. (**O. Klein, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 559.**)

Zur Konservierung von Fischen und Fischfleisch in ihrem eigenen Öle werden die fettreichen Fische nach **D. R. P. 116 697** bis zu einem Wassergehalt von 5–6% getrocknet. Das Produkt wird in starke, luftdicht schließende Gefäße eingehüllt und unter Druck gekocht.

Über die Konservierung des Dorsches, der gesalzen als Stockfisch, getrocknet als Klippfisch und in frischem Zustande als Kabeljau in den Handel kommt, siehe **Techn. Rundsch. 1907, 95.**

Zur Entsalzung von gesalzenem Fleisch oder Salzheringen bedient man sich der Osmose, wodurch das Salz rationeller entfernt wird als durch das übliche Einlegen der Salzwaren in Wasser. (**D. R. P. 55 540.**)

Die Beschreibung einer Vorrichtung zum Entsalzen von Salzheringen oder anderen Speisen, bestehend aus einem kugelförmigem Dialysiergefäß, das aus zwei mit Dialysiermembran überzogenen durchlocherten Metallkörpern zusammengesetzt ist, findet sich in **D. R. P. 317 688.**

Über Robbenfleisch und Robbenwurst siehe **Pharm. Zentrh. 1916, 885.**

579. Fleisch- und Fischmehl.

Zur Herstellung von Fleischpulver kocht man das Fleisch einfach mit 10 Tl. 1 proz. Kochsalzlösung, zerschneidet, trocknet und mahlt es. (**Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1885, 906.**)

H. Eudemann trocknete dünne Fleischschnitten innerhalb 3 Stunden bei 60° , mahlte das Produkt und verwendete dieses Pulver, das genügende Haltbarkeit besessen haben soll, direkt zur Suppenbereitung. Zur Herstellung zusammenhängender Bratenstücke rührt man 1 Pfund des Pulvers mit einem Ei und der erforderlichen Menge Wasser zu einer kompakten Masse an und behandelt diese alsdann wie ein frisches Stück Fleisch. Künstliche Verdauungsversuche ergaben die Überlegenheit des Pulvers gegenüber frischem Fleisch. (**Pharm. Zentr.-Bl. 1878, Nr. 10.**)

In **Dingl. Journ. 247, 334** beschreibt **O. Leonhardt** die Herstellung von Fleischpulver (*Carne pura*) und die zur Trocknung der Fleischteile verwendete Apparatur.

Ferner beschreibt **A. H. Hassal, Dingl. Journ. 184, 448** die Herstellung von Fleischmehl durch Trocknung des Materials bei einer Temperatur, die jene der Eiweißgerinnung nicht erreicht. Es empfiehlt sich dann, dem so gewonnenen Fleischmehl vor dem Vermahlen zur Gewinnung eines Suppenproduktes Salz, Würzen, Gemüsepulver und etwa die Hälfte des Volumens von einem Fleischpulver zuzusetzen, das man durch Trocknung bei einem über der Gerinnungstemperatur des Eiweißes liegenden Hitzegrad gewinnt. Verfasser bespricht dann weiterhin die Herstellung

von Fleischkakaó, Fleischschokolade und Fleischzwieback unter Verwendung des so hergestellten Fleischpulvers.

Zur Bereitung von Fleischpulver behandelt man nach L. Bernegau, Apoth.-Ztg. 1895, 559, fettfreies, in feine Streifen oder Stücke zerschnittenes Fleisch mit einer Milchsäurelösung, trocknet, mischt das Produkt mit 1% Milchzucker, vermahlt und beutelt mittels Sichtmaschinen aus. Der Rückstand kann auf Hundekuchen verarbeitet werden.

Zur Herstellung von aromatischem Fleischmehl kondensiert man nach D. R. P. 171 887 die während des Trocknens entweichenden Dämpfe und setzt den konzentrierten Extrakt dem Fleischmehl zu.

Um dem Fleischmehl seinen schlechten Geschmack und Geruch zu nehmen und ihm den ursprünglichen Geschmack des frisch gekochten Fleisches wieder zu geben, kocht man das Mehl nach D. R. P. 77 292 zunächst mit Wasser aus, bringt das Material mit 5–8% Salzsäure in wässriger Lösung zum Quellen, kocht auf und neutralisiert durch Zusatz von Alkali, bzw. man salzt aus.

Bei Bereitung von Fischmehl quetscht man die frischen, fetten Fische zur Lockerung des Gewebes zwischen 100–120° heißen Quetschwalzen, vollendet die Entwässerung des Materials dann bei 50–60° und entfettet und zerkleinert es schließlich. (D. R. P. 62 471.)

In Techn. Rundsch. 1905, 689 beschreibt H. Braun die Herstellung des Fischmehles und erwähnt besonders das heute in Ostpreußen viel verwendete, von den nordischen Methoden sehr verschiedene Verfahren der Extraktion der zerquetschten Fischmasse (nach Verdunstung der in ihr enthaltenen Feuchtigkeit) mit Benzin. Man erhält so durch Trocknen und Mahlen des Produktes ein sehr haltbares Fischmehl, das nicht tranig wird, einen Phosphorsäuregehalt von 9,5% besitzt und sich als Schweinefutter vorzüglich eignen soll.

In Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, I, 154 berichtet C. Kippenberger über die chemisch-technischen Methoden der Gewinnung und Reinigung von Fischmehl nach dem Verfahren des Verfassers in besonders konstruierten Apparaten: Frisches, ausgelesenes Fischfleisch wird gewaschen, geeignet zerkleinert, schnell getrocknet. Sind die Fischteile längere Zeit sich selbst überlassen worden, so dämpft man sie vor dem Trocknen. Bei ölreichen Fischen erfolgt nach Möglichkeit sofort die Abtrennung des Öles bzw. Fettes durch Abpressen. Das trockene Material wird nunmehr zu Staubfeinheit zerkleinert, scharf getrocknet, mit warmen Benzol extrahiert, wobei Schwefelsäure bestimmter Stärke als Zwischenreagens dient. Das genügend lang behandelte Fischmehl wird sodann in Trommelzentrifugen oder Filterpressen von der Flüssigkeit getrennt und bei Temperaturen von 110° getrocknet, evtl. mit heißer, trockener Luft behandelt. Schließlich werden 0,25–0,5% mehr oder weniger vom Krystallwasser befreites Dinatriumphosphat zugemischt und das Fischmehl in vor Feuchtigkeit geschützte, reine Behälter abgefüllt. Das in Benzol gelöste Fischfett wird in üblicher Weise daraus gewonnen.

580. Fleischzwieback, -suppentafeln, -brot; Konservenwurst.

Der vom Fürsten Michael Dolgoronky erfundene und früher definitiv zur Verproviantierung in die russische Armee eingeführte Fleischzwieback bestand aus gleichen Teilen Roggenmehl, Rindfleisch und Sauerkraut, letztere beide zu Mehl verarbeitet, das Ganze mit Wasser zu einem Teig gemengt, geformt und dann getrocknet. Diese Zwiebacke konnten roh genossen werden und gaben in Wasser gekocht eine nahr- und schmackhafte Suppe. Das Eigentümliche dieses Zwiebacks, der Zusatz von Sauerkraut machte den Genuß des Zwiebacks der Gesundheit zuträglich. (Industrieblätter 1874, Nr. 3.)

Zur Herstellung von Fleischzwieback entzieht man dem Rindfleisch, gleich nach dem Schlachten des Tieres, durch Kochen mit Wasser alle nährenden Teile, dampft die erhaltene Brühe zum Sirup ein und setzt diesem Rückstande so viel feinstes Mehl hinzu, daß ein Teig gebildet wird, aus dem Zwiebacke geformt und gebacken werden. (Dingl. Journ. 123, 248 u. 453.)

Ein Fleischzwieback, von dem 0,25 kg genügen, um nach dem Aufkochen mit 2 l Wasser eine ausgezeichnete Fleischsuppe zu geben, und aus dem man auch andere nahrhafte Gerichte bereiten kann, wird nach Boussingault, Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 813 hergestellt durch Einkochen einer mit etwas Zucker versetzten Fleisch- und Gemüsebrühe und Verkneten des Extraktes mit Weizenmehl. Die geformten Zwiebacke werden dann, wie üblich, im Ofen gebacken und enthalten in 100 Tl. etwa 76,45% trockenes Mehl, 5,79% trockenes Fleisch, 6,27% Fett, 2,77% trockenes Gemüse, 0,92% Gewürze und Zucker und 7,80% Wasser. Vgl. G. Bordens Methode, Dingl. Journ. 1851, IV, 308 und den Fleischzwieback nach Siemens, Chem.-techn. Rep. 1865, I, 75.

In Dingl. Journ. 184, 443 beschreibt C. Thiel die Herstellung eines allen Anforderungen genügenden Fleischzwiebacks: Man laugt 1,5 kg fettfreies, frisches, feingehacktes Ochsenfleisch mit 3,5 l destilliertem Wasser aus, dem man bei Beginn des Auslaugens etwa 10 ccm wässriger schwefliger Säure zugesetzt hat, und verrührt die erhaltene Fleischflüssigkeit (4,038 kg) bei etwa 50° mit 6 kg Weizenmehl und 60 g Kochsalz zu einem Teig, den man wie üblich formt und bäckt. Man erhält so ein Gebäck, das, mit Wasser gekocht, eine sehr schmackhafte Suppe liefert und auch für sich als Speise zubereitet werden kann. In der Originalarbeit finden sich zahlenmäßige Angaben über den Gehalt des Zwiebacks an nährenden Fleischbestandteilen, ferner Mitteilungen über die Ausführung des Verfahrens, auf die hier nur verwiesen werden kann. Die so hergestellten Präparate werden zweckmäßig im gebackenen Zustande noch heiß in eine konzentrierte Lösung von Zucker und Dextrin getaucht, worauf man den Zwieback nochmals gelinde erhitzt und so einen schützenden, das Innere des Zwiebacks konservierenden Überzug erzeugt.

Die Herstellung von Fleischsuppentafeln aus bei 100° getrockneten Fleischstückchen und einem Teig aus Roggenmehl, Fett und Salz beschreibt **H. Reinsch** in **D. Ind.-Ztg.** 1871, Nr. 28.

Nach **D. R. P. 42 461** kocht man zur Herstellung von Fleischbrühekonserven Fleisch, Gemüse, Hülsenfrüchte und Gewürze in einem geschlossenen Dampfkochofpe gar, vermahlt die Masse in einem Kollergange zu Brei, vermischt mit gegorenem Mehlteig, formt zu Kuchen und backt in einem Trockenofen vollständig aus.

Nach **D. R. P. 14 427** wird ein Dauerbrot hergestellt durch Verkneten und Backen eines Teiges aus Getreidemehl, ausgelassenem Fett, Fleischpulver, Wasser oder Molken oder Milch, Ammoniak und Gewürz. Die bei 190—240° gebackenen Kuchen werden abgekühlt und gepulvert, worauf man das Pulver unter starkem Druck in beliebige Formen preßt.

Zur Herstellung von Fleischbrot behandelt man die Fleischfaser nach **D. R. P. 79 962** mit Säure, fällt die Eiweißkörper aus dieser sauren Lösung durch Neutralisation aus und verarbeitet den Niederschlag mit Fleischsaft, Mehl oder dgl. zu Back- oder Teigwaren. Gegebenenfalls kann man vor der Säurebehandlung das Fleisch durch Pressen vom Saft befreien und diesen während der weiteren Verarbeitung zusetzen. Vgl. auch **Zusatz D. R. P. 80 901**.

Nach **D. R. P. 100 426** bereitet man zur Herstellung von Fleischbrot aus Mehl und Wasser mit gedörretem, zerkleinertem Fleisch, ohne andere Lockerungsmittel als diese Fleischstücke, einen Teig, den man verbäckt.

Zur Herstellung von Fleischkonserven verwendet man nach **D. R. P. 188 467** trocken gepökeltes, sehnenfreies Fleisch und sehniges Fleisch; beim Kochen der Konserven werden die Sehnen bloßgelegt, man zerkleinert sie, vermengt mit der Kochbrühe zu einem Brei und erhält so ein Bindemittel, das, der Konserve zugegeben, sämtliche wertvollen Bestandteile in sich vereinigt enthält.

Zur Herstellung eines Armee- oder Touristenbrotes umgibt man eine zur Hälfte oder völlig gar gekochte Nährration aus gekochtem Fleisch und Gemüse nach **D. R. P. 261 758** mit einer Schicht von konzentriertem Fleisch- oder Kraftextrakt und bettet die Masse in rohen Brotteig ein, derart, daß die Hälfte des Brotes mit Nährration gefüllt wird und die andere Hälfte leer bleibt; man bäckt das Brot dann und trennt vor dem Gebrauch den ungefüllten Brotteig ab, worauf man die gefüllte Hälfte etwa 10 Minuten in kochendem Wasser aufbrüht, wodurch eine nahrhafte und schmackhafte Suppe erhalten wird. Die abgetrennte, nichtgefüllte Brothälfte dient als Zukost.

Zur Herstellung einer Konservenwurst von höherem Nährwert als Fleischwürste werden Bohnen in stark gekochtem Zustande nach **D. R. P. 202 740** mit einer Nährbouillon zu einem steifen Brei verrührt, dann wird mit rohem Fleisch zu einer bindenden Wurstmasse verarbeitet, gestopft, gekocht und geräuchert. Die Würste sind kalt und warm genießbar.

Die Beschreibung der Fabrikation jener berühmten von **Grünberg** erfundenen Erbswurst, die im deutsch-französischen Kriege ein wichtiges Nahrungsmittel für die Armee bildete, findet sich in **D. Ind.-Ztg.** 1870, 890.

581. Fleischsaft und -extrakt.

Lebbin, Neue Untersuchungen über Fleischextrakt. Berlin 1915. — **Hildebrand, O.**, Herstellung von Fleischextrakt, Bouillonwürfeln, Suppenwürze und Suppenwürfeln. Wien und Leipzig 1917.

Über die Beschaffenheit verschiedener Fleischextrakte und ihren ausschließlich durch die vorhandene Menge von Pepton bedingten Nährwerts siehe auch die Arbeit von **A. Stutzer** in **Zeitschr. f. angew. Chem.** 1895, 157.

Die Zusammensetzung verschiedener Fleischextraktarten bringen **J. König** und **A. Bömer** in **Zeitschr. f. analyt. Chem.** 1895, 548.

Die Herstellung des Liebigschen Fleischextraktes beschreibt **U. Klünder** in **Chem.-Ztg.** 1920, 837.

Über die Gewinnung von Fleischextrakt als Nebenprodukt der Cornedbeeffabrikation siehe **U. Klünder** in **Chem.-Ztg.** 1921, 225; vgl. ebd. 1920, 837.

Nach **D. R. P. 165 466** wird rohes Fleisch zur Herstellung von Fleischsaft vor der hydraulischen Pressung mit 15% Äther, Alkohol oder Chloroform behandelt, und man erhält dann nach Entfernung der zugesetzten Stoffe nicht wie bisher nur etwa 20—30%, sondern 80% völlig klaren Fleischsaft, der jedoch vermutlich eine andere Zusammensetzung haben dürfte wie jener, der ohne diese Zusätze gewonnen wurde. Die weitere Verarbeitung geschieht in bekannter Weise durch Andämpfen, Entfernung der Zusätze und Konzentrieren und führt zu einem schon nach dem Auspressen fast blanken Fleischsaft. — Jedenfalls sind im Hause aus frischem Fleisch bei niedriger Temperatur hergestellte Fleischsaftzüge den im Handel befindlichen sog. Fleischsäften vorzuziehen.

Fleisch e x t r a k t ist mehr oder weniger eingedickte wässrige Fleischbrühe. Er enthält wenig Eiweiß, dagegen alle stickstoffhaltigen Fleischbasen, die Fleischsalze, Milchsäure und Glykogen. **Liebigscher** Fleischextrakt gibt als Resultat einer Durchschnittsanalyse einen Gehalt von rund 18% Wasser, 61% organischen Stoffen und 9% Gesamtstickstoff neben 21% Salzen. Die Stickstoffsubstanz enthält nur 6—7% Eiweiß, aber 55% Fleischbasen. Kocht man jedoch Fleisch längere Zeit am besten unter Druck oder löst man es unter dem Einflusse von Fermenten (Pepsin, Pankreatin usw.) auf, so erhält man (in ersterem Falle zweckmäßig bei Gegenwart von verdünnten

Säuren oder Alkalien) Säfte, die das Eiweiß in hydrolytisch gespaltener Form gelöst enthalten. Diese Fleischsäfte liefern nach der Weiterverarbeitung (Filtration, Neutralisation, Konzentration) die Fleischpeptone des Handels. Die verschiedenen Präparate sind in **König, II. Bd., S. 545** zusammengestellt. **Liebig** regte die Fabrikation des Fleischextraktes im Jahre 1850 an, um die damals unerschöpflichen Fleischmassen Südamerikas auszunützen. **Pettenkofer** arbeitete das Verfahren aus, **Kemmerich** brachte später nicht unwesentliche Verbesserungen.

Der **Liebig'sche** Fleischextrakt wird in einer Ausbeute von etwa 3% aus frischem, von Fett und Sehnen befreitem Fleisch durch Extraktion mit kaltem oder heißem Wasser gewonnen. Im ersten Falle wird die Flüssigkeit zur Abscheidung der Eiweißstoffe auf 70–80° erwärmt, worauf man wie bei der Extraktion mit heißem Wasser filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Sirupkonsistenz eindampft. Vgl. **Jung, Chem.-Ztg. 1900, 732; 1901, 140**, weitere Literatur bei **König**. — Fleischextrakt ist weniger nahrhaft als die entsprechende Fleischmenge, da er kein Eiweiß enthält.

Das in Dampfkochtöpfen längere Zeit, aber nur mit wenig Wasser und unter erhöhtem Druck gekochte Ochsenfleisch gibt allen Leim und fast alle Eiweißkörper an die Brühe ab; diese stellt ein Nährpräparat ersten Ranges dar, das den Fleischextrakt in dieser Hinsicht wesentlich übertrifft. (**Polyt. Notizbl. 1867, Nr. 13.**)

Zur Herstellung von Fleischbrühe, die wenig Stickstoff enthält, da zwei Drittel der stickstoffhaltigen Extraktivstoffe im Fleische zurückbleiben, bzw. zur Gewinnung von Carnosin bedient man sich nach **J. Smorodinzew** des **Hönneckschen** Fleischdämpfers. Der Apparat liefert Fleisch, das wesentlich schmackhafter und verdaulicher ist als das nach anderen Verfahren behandelte. (**Zeitschr. f. phys. Chem. 92, 228.**)

Nach **D. R. P. 122 459** ist die dunkle Farbe konzentrierter Fleischbrühe oder des Fleischextraktes bedingt durch die stets vorhandenen Eisensalze; um diese zu entfernen, macht man die von gerinnbarem Eiweiß befreite Brühe durch Zusatz von Soda (0,1–1% des angewendeten Fleisches) vorübergehend alkalisch, filtriert das ausgefallte Eisenphosphat, bringt mit der berechneten Säuremenge auf die ursprüngliche Acidität und dampft ein.

Über einige Anwendungen der Fleischextraktrückstände siehe **A. Vogel, Bayer. Ind.- u. Gew.-Blatt 1873, 215.**

582. Fleischeiweiß.

Der Gedanke, die damals ungeheuren überseeischen Fleischmengen nicht nur durch Extraktion sondern auch durch Gewinnung wertvoller Einzelbestandteile zu verwerten, stammt ebenfalls von **Liebig**. Seine Methode der Fleischeiweißabscheidung mit verdünnter Salzsäure (siehe unten) wurde später durch die fermentativen Fleischaufschlußverfahren verdrängt. **Kemmerich** wandte zu demselben Zweck der Albumosengewinnung aus Fleisch überhitzten Dampf an, andere Forscher arbeiteten mit chemischen Agentien.

Nach **Liebig** bereitet man eine eiweißreiche, leicht verdauliche Fleischbrühe, die zum Unterschied von der gewöhnlichen Bouillon sehr nahrhaft ist, in folgender Weise: 0,25 kg frisches, gehacktes Rindfleisch werden mit 0,56 kg destilliertem Wasser, 4 Tropfen reiner Salzsäure und 2–4 g Kochsalz 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen, worauf man das Ganze durch ein Sieb gießt und den Fleischrückstand mit 0,25 l destilliertem Wasser nachwäscht. Das rotgefärbte Filtrat ist die wohlschmeckende Fleischbrühe, sie darf nicht erhitzt werden, da sich sonst das Eiweiß abscheidet. (**Münch. Allgem. Ztg. 1854, Nr. 174.**) Vgl. **Chem.-techn. Rep. 1865, I, 73.**

Ein als Nahrungs- und Heilmittel verwendbares Fleischpräparat erhielt **W. O. Leube** nach **Pharm. Zentrh. 1873, Nr. 21 u. 25** durch erstmalig 10–15stündiges Kochen von fettfreiem zerhackten Fleisch mit 2proz. Salzsäure im Papinischen Drucktopf, und durch weiteres 10 bis 20stündiges Kochen der zuerst erhaltenen fein zerriebenen Masse ebenfalls unter Druck. Schließlich wurde die Masse mit Soda neutralisiert und mit Fleischextrakt zusammen verabreicht.

„**Trommers** Fleischdecoct“ war eine durch 8–10stündiges Kochen von Rindfleisch mit Kochsalzlösung gewonnene Fleischbrühe, die in eigens konstruierten Glasflaschen mit aufgekitteten Glasplatten in den Handel kam. (**Chem.-techn. Rept. 1865, I, 74.**)

Zur Überführung von Fleischfaser in Albumosen wird sie in fett- und leimfreiem, zerkleinertem Zustande nach **D. R. P. 107 873** mit schwefliger Säure in wässriger Lösung auf 100° erhitzt, worauf man etwa noch vorhandene Säure mit Kalkhydrat abstumpft. Das Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure vom Kalk befreit, man filtriert abermals, dampft ein und erhält die fettfreien Albumosen als leicht wasserlösliches, gelblich weißes Pulver.

Zur Herstellung von Albumose muß das zur Verwendung gelangende Fleisch nach **D. R. P. 123 927** durch fortgesetztes Auswaschen mit angesäuertem Wasser gelockert und vom Leim befreit werden. Die Säure bewirkt auch zugleich eine Umwandlung des Eiweißes in Acidalbumin, eine Vorstufe der Albumose. Das so vorbehandelte Fleisch wird mit der 10–20fachen Menge Wasser mit oder ohne Zusatz von Säure oder Alkali gekocht (evtl. unter Druck), so daß die sämtlichen Eiweißsubstanzen in lösliche Form übergeführt werden. Die Kochdauer darf nicht so lang sein, daß Peptonbildung eintritt.

Zur Herstellung von Fleischextrakt bewirkt man die Aufschließung des Fleisches unter einem, den Dampfdruck der Flüssigkeit übersteigenden Druck von Kohlensäure unter Erhitzen. Es wird so die Bildung von Ammoniak und die Zersetzung der Eiweißabbauprodukte verhindert.

und man erhält z. B. beim Arbeiten bei 136° unter dem Wasser- und Kohlensäureddruck von 3 bis 4 Atm., so daß der letztere die Dampfspannung im Autoklaven um 1–2 Atm. übersteigt, nach 3 Stunden eine Brühe, die, filtriert und im Kohlensäurestrom eingedampft, ein geschmacklich und geruchlich besonders hervorragendes Produkt liefert. (D. R. P. 315 365.)

Zur Gewinnung der im Fleisch enthaltenen Eiweißstoffe bringt man es zum Gefrieren, befeuchtet es dann nach dem so bewirkten Zerreißen der Zellenwände zur Trennung und Löslichmachung der Eiweißstoffe mit einer in das Innere der Zellen eintretenden Salzlösung, wäscht die gelösten Eiweißstoffe möglichst rasch, ehe sie sich niederschlagen können, mit viel reinem Wasser aus, filtriert von den Fleischrückständen und bringt die Lösung durch Erhitzen zur Koagulation. (D. R. P. 137 231.)

Zur Herstellung löslicher Eiweißpräparate behandelt man Fleisch, Fleischmehl oder eiweißreiche Pflanzenstoffe nach D. R. P. 108 053 mit Ammoniak in passender Form mit oder ohne Zusatz von Alkali oder Soda. Die Filtrate werden im Vakuum bei niedriger Temperatur zur Trockne gedampft.

Nach D. R. P. 118 963 behandelt man zur Herstellung von Eiweiß und Extrakt fein gehacktes Fleisch mit dem gleichen Gewicht 2–3proz. Natronlauge bei 37°, filtriert, schüttelt das Filtrat mit Äther aus und fällt aus ihm mittels verdünnter Säure die Eiweißstoffe aus, die man abschleudert, mit 50proz. Alkohol wäscht, trocknet und pulvert. Aus dem Eiweißfiltrat gewinnt man ein dem Fleischextrakt ähnliches Produkt durch Versetzen mit Alkali bis zu schwachsaurer Reaktion, Eindicken, Dialysieren und Eindampfen zur Trockne.

Zur Herstellung von Suppen- oder Bratenextrakten extrahiert man Fleisch, Seetiere oder Pilze, auch Blut mit einer Zuckerrösung, entfernt das Wasser durch Eindampfen und karamelisiert den Rückstand, wobei vor oder während der Karamelisierung Fette, Öle und Gewürzstoffe zugesetzt werden können. (D. R. P. 317 788.)

Zur Herstellung von Eiweißfleischextrakt übergießt man nach Apoth.-Ztg. 1910, 348 600 g trockenes Eiweiß mit 600 g kaltem Brunnenwasser, läßt 18 Stunden stehen, koliert und mischt 800 g Fleischextrakt ein. Zur Geschmacksverbesserung fügt man Sellarisalz und evtl. 100 g Maggiwürze bei.

Über Herstellung des sog. konzentrierten Fleisches durch einen kombinierten Koch- und Trockenprozeß siehe *Industrieblätter* 1872, Nr. 12.

Bei allen diesen und ähnlichen Präparaten, die Fleischextrakt enthalten und in feste Form gebracht werden müssen, empfiehlt es sich, den Fleischextrakt in dünnen Schichten auszubereiten, in einem Trockenschrank bei mäßiger Temperatur zu trocknen und sodann zu pulverisieren. Die Güte des Extraktes leidet bei diesem Verfahren, wenn man niedrige Temperaturen anwendet, in keiner Weise.

583. Fleischersatz. Knochenextrakt. Hornnährmittel.

Der Pflanzenfleischextrakt *Ochena* ist nur dem Aussehen nach ein dem Fleischextrakt ähnliches Produkt, dem die diesem charakteristischen Proteinstoffe völlig fehlen. Es enthält etwa 10% Talg und 46% Kochsalz. (C. Reese und J. Drost, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 24, 240.)

Über „Volna“, eine Fleischersatz- und Bratenmasse, siehe *Kochs, Pharm. Zentrh.* 1911, 1844. *Milfix* - Kunstfleisch besteht aus Teilen eines Röhrenpilzes, die mit einer Mischung von Gelatine und Nährhefe übergossen werden. (*Pharm. Zentrh.* 1917, 268, 319, 433.)

Ein Gulaschextrakt besteht aus einem Gemenge von 16,4 g Talg, 13,3 g Dörrzwiebeln und Paprika und 0,3 g Kochsalz, das in Tafelform gepreßt in den Handel kommt. (*Fr. Schulze, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1908, 237.)

Über Speisegelatine und ihre Verfälschungen siehe die Arbeit von *Hugo Kühl* in *Chem.-Ztg.* 1917, 481.

Die Gelatine, das ist der reine Extrakt aller stickstoffhaltigen Substanzen aus Knochen, Kalbsköpfen und -füßen (Bd. II [492]) ist ein in Ostasien seit langer Zeit gebräuchliches Nahrungsmittel. Sie wird im Organismus schnell und vollständig zersetzt und schützt so durch ihren eigenen Zerfall das Eiweiß. Die eiweißsparende Kraft der Gelatine ist doppelt so groß als die der Kohlenhydrate und Fette (100 g trockene Gelatine ersetzen 31 g Eiweiß), und sie bildet hierdurch ein wertvolles Mittel zur Volksernährung. (*E. Homberger, Umschau* 19, 713.)

Über die Verwertung frischer Knochen für die menschliche Ernährung siehe *Zeitschr. f. Sauerstoff- u. Stickstoffind.* 8, 1916, 48–50.

Um Knochen zu einem Nahrungsmittel zu verarbeiten, entzieht man dem geschroteten Material zuerst mit bestimmten Mengen verdünnter Salzsäure die Mineralstoffe, entfernt die Lösung, behandelt den Rückstand zur Abscheidung der noch vorhandenen, löslichen Kalksalze mit Natriumbicarbonatlösung und kann dann das entstandene Produkt sofort kochen und als Suppenzusatz verwenden. Gekochte Knochen eignen sich besser als rohe. (*G. Morpurgo, Österr. Chem.-Ztg.* 18, 139.)

Zur Herstellung eines Extraktes aus Knochen, Knorpel, Sehnen usw. werden 100 Tl. der Substanz mit 300 Tl. Wasser und 42 Tl. Salzsäure von 19° Bé in einem Autoklaven mit Rührwerk 3 Stunden bei einem Druck von 1½ Atm. gekocht. Die Lösung wird heiß mit Soda neutralisiert, geklärt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Um dem Extrakt einen mehr fleischähnlichen

Geschmack zu verleihen, fügt man den Knochen und Knorpeln magere Fleischabfälle und auf 100 kg Substanz 0,5 kg Phosphorsäure bei. (R. A. Feldhoff, Pharm. Ztg. 1916, 229.)

Zur Verwertung der Knochen im Haushalt mahlt man sie nach dem Braten oder Kochen des Fleisches und nach ihrer Auslösung in einer Knochenmühle, trocknet das feine Mahlgut auf einem Blech im Ofen und verwendet es als Zusatz zu zusammengekochtem Gemüse oder zu Gerichten aus gehacktem Fleisch. Der gröbere Teil des Mahlgutes liefert gekocht noch eine Fleischbrühe, und die Rückstände sind als Düngemittel verwendbar. (Werkmeister, D. med. Wochenschr. 1917, 19.)

Zur Gewinnung von Nährextrakten aus Knochen extrahiert man das Material unter Druck mit Dampf und bespült es gleichzeitig und während einer mechanischen Pressung mit der erhitzten entfetteten Extraktionsbrühe. Man erhält so eine größere Ausbeute an Nährstoffen und reinweißes Fett, da es nicht in kochendem Zustande mit den Knochen in Berührung kommt. (D. R. P. 807 441.)

Zur Herstellung eines fleischextraktähnlichen Präparates erhitzt man Knochenbrühextrakt mit eingedickter Melasseschlemppe bis zur Bildung weißer Dämpfe und zum gleichzeitigen Auftreten von Fleischextraktaroma auf 105–150°. Die erkaltete Masse wird neutral gestellt, in Wasser gelöst und die Lösung im Vakuum eingedampft. (D. R. P. 321 144.)

Zur Gewinnung der Fett- und Eiweißreste aus unter Druck vorentfetteten Knochen kocht man 1 Tl. der Rückstände, 2 Tl. Wasser und 2,5% Soda 3 Stunden bis zur Emulsionsbildung, läßt dann absetzen, schöpft die obere Fettschicht ab, verwendet die mittlere sodaalkalische Eiweißlösung zur Herstellung von Fleischextrakt und die unterste Knochen-Kalkschicht als Düngemittel. (D. R. P. 325 755.)

Zur Überführung von Leim in ein leichtlösliches, nicht gelatinierendes Nährpräparat erhitzt man ihn nach D. R. P. 121 997 in wässriger, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung mehrere Stunden auf 100°, neutralisiert und dampft nach Befreiung von den entstandenen Salzen zur Trockne.

Das an und für sich vollkommen unverdauliche Horn eignet sich wegen seines gegenüber den leichtverdaulichen Eiweißkörpern wesentlich höheren Cystingehaltes zur Hebung des Nährwertes von Leim und anderen stickstoffhaltigen Stoffen, die fast kein Cystin enthalten. Man erhielt gute Resultate mit Gemischen von Leim und hydrolytisch aufgeschlossenem Horn, von dem kleine Mengen in Form eines Dialysates mit einem Gehalt von 10% des Nahrungsstickstoffes genügen, um dem Leim den vollen Eiweißnährwert zu geben. Solche Gemische, die sämtlich, ähnlich wie die Maggiwürze, das stark aromatische Tyrosin enthalten, werden daher an Stelle von Fleischextrakt zur Küchenverwendung empfohlen. (C. Brahm u. N. Zuntz, D. med. Wochenschrift 1917, 1062.)

Zur Gewinnung eines aminosäurehaltigen Nährstoffextraktes kocht man mit Alkalilösung gereinigte keratinhaltige Stoffe mit konzentrierter Salzsäure, neutralisiert dann, filtriert und dampft ein. (Norw. P. 30 986.)

Bei der Herstellung fleischextraktähnlicher Produkte durch Hydrolyse von eiweiß- oder keratinhaltigen Stoffen bis zur Bildung von Aminosäuren mittels Säurekochen neutralisiert man die hydrolysierte Lösung und reinigt sie zugleich durch Zusatz von Wasserglas. (D. R. P. 335 986.)

584. Fischkonserven, -extrakt, -eiweiß, -nährpräparate.

Vor dem Kriege bestanden Fischwürste, -klöße oder -pudding aus zerkleinertem und gewürztem Seefischfleisch, dem man wegen seiner Fettarmut etwas fettes Schweinefleisch zugab. In den Würsten selbst kam allein schon aus dem Grunde, um die Haltbarkeit nicht zu verringern, Stärkemehlzusatz nicht in Betracht, wohl aber enthielten die anderen Zubereitungen Zusätze von Stärke, ferner auch Milch oder Butter. Krabbenfleischwürste wurden unter Zusatz von Schweineflomen, Speck und Leber bereitet. Während des Krieges wurden die Erzeugnisse fettarm und enthielten mehr oder weniger große Mengen von Milch, Quark und Mehl. Sie kamen in Ermanglung von anderem Material in Schwarzblechpackung zum Markte und erhielten dann leicht schwarzgrünliche Flecken, die nur durch Abschneiden oder Einlegen der Ware in Essig beseitigt werden konnten. Über Zubereitungsweise und Zusammensetzung der durchaus nicht tranigen, sondern eher an trockene Mettwurst erinnernden Robbenfleischwurst, der Strandausternpaste und der Pfahlmuschelwurst siehe Buttenberg und Mitarbeiter, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 22, 81; 36, 1 und 38, 145.

Eine Vorrichtung zur Zerkleinerung von Fischen und gleichzeitigen Mahlung der Fischköpfe und größeren Knochenpartien in besonderem Apparat mit einer Anzahl von Kreissägen ist in D. R. P. 282 765 beschrieben.

Zur Reinigung und Bleichung von Fischteilen wendet man nach E. P. 19 017/1905 Wasserstoffsuperoxyd an.

Zur Bereitung eines nicht fischig schmeckenden Fischproduktes dämpft man das Material mit Steckrübenmasse gemischt auf Horden, mengt das gedämpfte Produkt nochmals mit Steckrübenmaterial und bäckt oder dörft das so erhaltene Fischfleisch. (D. R. P. 69 710.)

Zur Herstellung von Fischkonserven legt man die frisch geschlachteten und ausgeweideten Fische nach D. R. P. 71 177 etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in eine Salzlake, entfernt dann die Haut und die Gräten und preßt das Fischmaterial in natürliche oder künstliche Därme, die dann verschlossen

und 6–24 Stunden bei möglichst niedriger Temperatur geräuchert werden, damit das Fleisch nicht durch die Wärme gar gemacht werde.

Zur Herstellung eines Brotersatzes verwendet man zur Teigbereitung Mehl, gekochtes Fischfleisch und gekochte Kartoffeln. (D. R. P. 159 326.) Nach Zusatz D. R. P. 165 547 kann jedes Mehl von Getreide, Kastanien, Bohnen, Erbsen, Reis, Buchweizen u. dgl. verwendet werden.

Fischwurstkonserven stellt man nach D. R. P. 94 744 dadurch her, daß man zerkleinertes Fischfleisch mit einer kalten gelatinierten Brühe sättigt, die Masse in Würstdärme füllt und das Ganze zuerst einer heißen und dann einer kalten Räucherung unterwirft. Die Brühe kann aus den Gräten unter Zusatz von Gewürzen gewonnen werden.

Über das quantitative Verhalten der verschiedenen Pilze, hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Enzyme zu bilden, siehe Chem.-Ztg. Rep. 1923, 175.

Zur Herstellung von Fischfleischextrakt wird das gereinigte, zerteilte, entgrätete Fischfleisch nach D. R. P. 76 269 und 86 611 mit Wasser unter Druck bei einer 150° nicht überschreitenden Temperatur gekocht. Man trennt den Extrakt durch Filtration von den ungelösten Rückständen und dampft ihn nach Abschöpfen des oben schwimmenden Fettes ein.

Fettfreier Fischextrakt, besonders aus Heringen, wird nach D. R. P. 168 182 durch Entfettung des Extraktes mit Hilfe eines schwer schmelzbaren Fettes hergestellt. Man verkocht die nach Entfernung der Eingeweide gereinigten und gewaschenen Heringe mit der hundertfachen Menge Wasser, siebt den wässrigen Auszug, der auf Trockensubstanz berechnet 5–10% Fett enthält, und setzt nun für je 1 Tl. dieses Fettes 5 Tl. hochschmelzenden Hammel- oder Rindertalg zu. Es entsteht ein Mischfett, dessen Schmelzpunkt über 0° liegt, so daß man das gesamte Fett nach dem Erstarren abheben kann.

Über Gewinnung von Fischeiweiß durch Extraktion des Fischfleisches mit einer sehr verdünnten Säure- oder Alkalilösung oder besser noch mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, siehe Techn. Rundsch. 1912, 638. Vgl. Polyt. Zentr.-Bl. 1861 286.

Die Gewinnung von Albumin aus Fischeiern beschreibt W. Grüne in Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 662.

Über Kaviar und kaviarartige Zubereitungen siehe die Arbeit von P. Buttenberg in Zeltschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1922, 79.

Über Kaviarkonservierung mit Hexamethylentetramin (Urotropin) siehe Techn. Rundsch. 1912, 534.

Zur Abscheidung von Phosphateiweißverbindungen aus Fischen extrahiert man 100 kg zerschnittenen, von den Eingeweiden befreiten Kabeljau, mit 500 l Wasser und 250 g einer Mischung von gleichen Teilen Chloroform und Toluol unter Rückfluß im geschlossenen Gefäß bei 40–60°, zapft den Extrakt ab, vermischt ihn mit je 5 kg gewaschener Tierkohle und Kieselgur und filtriert. In das klare Filtrat leitet man nun schweflige Säure ein, versetzt abermals mit 5 kg Kieselgur, filtriert, neutralisiert mit Alkali, preßt den erhaltenen Niederschlag ab, wäscht und trocknet das so erhaltene Lecithalbumin, das ein ausgezeichnetes Nährpräparat darstellen soll. (D. R. P. 260 681.)

Ein knetbares Nahrungsmittel, das beim Kochen und Braten seinen Zusammenhang behält, erhält man durch Extraktion von Fischfleisch mit höchstens 70proz. Alkohol bei 60° und folgendes Vermischen des Extraktes mit Mehl und Aminosäuren, die man durch Säurespaltung von Eiweißkörpern erhält. (D. R. P. 333 554.)

Zur Herstellung von Nährpräparaten aus Fischen behandelt man sie in zerkleinertem Zustande nach D. R. P. 126 973 zunächst zur bloßen Auflockerung mit einer verdünnten Sodalösung, kocht hierauf mit trockenem Dampf, preßt durch Siebe und scheidet aus dem Brei mittels Säure das Eiweiß ab; dann preßt man durch Leinenbeutel oder zentrifugiert und erhält neben dem festen Produkt noch eine den vollen Geschmack besitzende Flüssigkeit, die vom Fett befreit, eingedickt und getrocknet wird, worauf man die Masse pulverisiert.

Nach E. P. 18 365/1911 werden die Fische zur Herstellung von Nährpräparaten gereinigt und mit Alkalien oder Säuren behandelt, worauf man die Flüssigkeit abpreßt, das abgeschiedene Albumin durch Neutralisation gewinnt, den Rückstand bei 80° mit etwas konzentrierter Alkalilösung behandelt und durch ein Sieb drückt. Auch aus diesem Filtrat wird das Albumin ausgefällt, worauf man die vereinigten Eiweißmassen zur Herstellung von Albuminaten mit Alkali bei 100° behandelt, neutralisiert oder angesäuert filtriert und nach dem Filtrieren im Vakuum konzentriert. Die Rückstände finden als Düngemittel Verwendung.

Nach Norw. P. 32 529 behandelt man zur Bereitung eines Nährmittels Fischköpfe mit einer Pepsinlösung, filtriert und dampft die Lösung zur Trocknung.

585. Muschel- und Krabbenprodukte. Nuoc-Mam-Fischwürze.

Zur Gewinnung eines von Fischgeschmack und Fischgeruch freien Krabbenextraktes wäscht man die frischen Tiere, preßt sie aus und klärt den Saft mit Holzspänen, die durch Aufkochen in schwach alkalischem Wasser vorbehandelt sind, dann wird der Extrakt eingedampft (D. R. P. 120 084.)

Zur Herstellung von Krabbenextrakten, die möglichst arm an Fett und reich an wasserlöslichen Extraktstoffen sein sollen, erwärmt man die zerkleinerten, möglichst frischen Krabben nach Techn. Rundsch. 1910, 431 längere Zeit auf 70°, befreit sie durch Abgießen und Abpressen

von der Flüssigkeit, läßt die Filtrate in hohen schmalen Gefäßen erkalten, entfernt das oben schwimmende Fett, kocht den fettfreien Saft mehrere Stunden in geschlossenem Gefäß mit Dampf und konzentriert die Flüssigkeit nach dem Filtrieren unter Zusatz von Kochsalz in offenen Pfannen bis zur Extraktstärke. Oder man arbeitet besser noch nach einem fraktionierten Sterilisationsverfahren (**Buttenberg**), nach welchem die mit peinlichster Sauberkeit gefüllten Dosen zuerst, wie üblich, im Wasserkessel erhitzt und nach eintägiger Lagerung bei einer für das Auskeimen evtl. noch vorhandener Sporen günstigen Temperatur noch einmal in gleicher Weise $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt werden. Diese zweite Erhitzung beeinflußt allerdings Farbe, Geruch und Geschmack der Konserven in gewissem Grade, doch erhält man auf diesem Wege eine Ware von sehr langer Haltbarkeit. Von chemischen Konservierungsmitteln (besonders Bor- und Benzoesäure) soll nach **P. Buttenberg, Chem.-Ztg. 1910, 693**, abgesehen werden, da solche Konserven trotz dieser Zusätze bei sonst normalem Aussehen ein Wachstum ammoniakspaltender Keime zeigen können. Kochsalz und Weinsäure sind hingegen als konservierende Zusätze zulässig.

Zur Herstellung von Nahrungsmittelpasten aus kleinen Abfallkrabben spült man sie wiederholt unter gleichzeitiger gelinder Zusammenpressung zwecks Entfernung des Magen- und Eingeweideinhaltes in rohem lebendem Zustande, zerkleinert die aus Schalen und Fleisch bestehende Masse, entfernt die ersteren mechanisch und dampft das Fleisch unter Zusatz von Gewürzen ein. (**D. R. P. 317 067.**)

Über Muscheln als Nahrungsmittel siehe **C. Schenkling, Prometheus 27, 214.**

Zur Herstellung eines Miesmuschelnextraktes behandelt man die lebenden Tiere wiederholt nach **D. R. P. 145 024** in Süßwasser mit abnehmendem Kochsalz- und zunehmendem Milchgehalt, befreit sie auf diese Weise von Ölen und bitteren Salzen und verarbeitet in üblicher Weise auf Extrakt.

Um Seemuscheln auf Extrakt zu verarbeiten, behandelt man sie nach **D. R. P. 159 082** in lebendem Zustande in einem öfter zu erneuernden Süßwasserbad, das etwas Soda und verdünnte Citronensäure enthält. Bei den üblichen Verfahren der Seemuschelbehandlung in Süßwasser mit abnehmendem Kochsalzgehalt und zunehmendem Milchgehalt wird der Mageninhalt der Muscheln nicht völlig entfernt, und außerdem können die Sandteilchen, die in den Bartfäden haften, nicht beseitigt werden. Nach vorliegender Methode erhält man jedoch reinschmeckendes Fleisch. Die Citronensäure dient zur weiteren Veredelung des Geschmacks.

Zur Verarbeitung von Miesmuscheln auf Nahrungsmittelpräparate zerlegt man das zerkleinerte Material nach dem Kochen und Auswaschen mit kochendem Wasser (zur Entfernung des Bittergeschmacks) mittels Siebe in einen dickflüssigen Bestandteil, den man mit Pepsin und Salzsäure und dann zur Entfernung des Fischgeruches mit Dampf behandelt, eindampft oder trocknet und einen auf den Sieben zurückbleibenden festen Rückstand, den man würzt und in Würste füllt. (**D. R. P. 320 290.**)

Nuoc - Mam, ein indochinesischer Nationalwürzstoff, ist der Extrakt von Fischen mit konzentrierter Salzlösung und enthält als solcher Spuren von Albumin und Peptone. Bei der Herstellung dieses Salzfischwassers muß das Verhältnis von Salz zu Fisch wenigstens 1 : 3 sein, um Eintritt von Fäulnis zu verhindern. Das Produkt wird nach seinem Gehalt an Aminsäuren beurteilt, die in schlechteren Präparaten zurücktreten, während der Gehalt an Ammoniak steigt. Der Gehalt an Kochsalz soll bei den besseren Sorten 200 g im Liter der Würzflüssigkeit und 240 g bei jenen mit weniger als 15 g Gesamtstickstoff betragen, da sich sonst Mikroben entwickeln, die die Spaltung der Aminsäuren in Ammoniak bewirken. (**J. Menard und E. Rose, Zentr.-Bl. 1920, IV, 625.**)

Über Mam-Tôm, Prähoc und Padec, indochinesische Natronwürzstoffe, die ebenfalls aus Fischen durch Behandlung mit Salz gewonnen werden, und über das ähnliche Produkt der Selbstverdauung aus Granatapfelfleisch, Produkte, die der Sojasauce [513] gleichen, siehe ferner **Zentr.-Bl. 1919, 226.**

Blut-, Ferment-, Eiweiß-Nährpräparate.

Blut- und Fermentpräparate.

586. Literatur und Allgemeines über Blut (-konservierung), Hämoglobinpräparate.

Block, J., Blut als Nahrungsmittel, unsere Ernährung und der hohe Wert der Eiweißkörper des Blutes, seine Verwendung zur billigen Herstellung von Brot und Speisen. Bonn 1915. — **Kobert, R.**, Über die Benützung von Blut als Zusatz zu Nahrungsmitteln. Rostock 1915.

Das rote Blut der Wirbeltiere (das farblose oder gelbliche sog. weiße Blut der Wirbellosen kommt technisch nicht in Betracht) ist eine farblose plasmatische Flüssigkeit, in der die roten (neben wenig weißen) Blutkörperchen schwimmen. Diese enthalten den Blutfarbstoff Hämoglobin, der einen eisenhaltigen, für die Atmung unentbehrlichen Eiweißstoff darstellt. Der nach Entfernung des Hämoglobins zurückbleibende Gerüststoff des roten Blutfarbstoffes ist das

Lecithin, Cholesterin und Mineralstoffe enthaltende Stroma. Das farblose Blutserum enthält alle Stoffe des Blutplasmas mit Ausnahme des Fibrins, vor allem den technisch wichtigen Eiweißstoff Serumalbumin, daneben Zucker, Fettkörper und Salze.

Das Bluteiweiß ist in erster Linie dazu bestimmt, das namentlich in der Zeugdruckerei viel verwendete, teure Eialbumin zu ersetzen und muß daher in möglichst reiner farbloser Form gewonnen werden. Das in den Schlachthäusern der Großstädte in großer Menge gewonnene Blut wird zumeist bis zur Gerinnung in Schalen stehen gelassen, worauf man die Masse in ihre Bestandteile trennt (defibriniert). Das Gerinnen des Blutes wird durch den im Blute enthaltenen Eiweißkörper Fibrinogen in der Weise bewirkt, daß sich das Fibrin (der Faserstoff des Blutes) ausscheidet, wodurch sich die Blutflüssigkeit in ein allmählich fester werdendes Gerinnsel und in das Blutwasser (Serum) scheidet. Das Defibrinieren des Blutes, das den Zweck hat, diese Faser-substanz in Form feiner elastischer Fäden auszuscheiden, erfolgt am besten durch mechanische Bewegung der Blutmasse, z. B. durch Schlagen oder starkes Rühren. Über die Bereitung des Blutfarbstoffes und des Albumins für technische Zwecke siehe Pillans, *Dingl. Journ.* 140, 298.

Zur Konservierung von Blut für wissenschaftliche Arbeiten eignet sich am besten Natriumsulfid in Mengen von 0,2% zugleich mit der Menge einer organischen Säure, die hinreicht, um schweflige Säure frei zu machen. Man löst z. B. nach C. Oppenheimer 83 g schwefligsaures Natron in kristallisiertem Zustande, oder 40 g des wasserfreien Salzes in etwa 750 ccm Wasser und fügt 52 ccm 38 proz. Salzsäure oder 49,3 g Weinsäure oder 41,4 g Oxalsäure zu. Die Flüssigkeitsmenge reicht für 10 l Blut. (*Biochem. Zeitschr.* 1920, 145.)

Ein zuverlässiges Konservierungsmittel für Blut, das in der Menge von 5–6 ccm pro Liter zugesetzt das Blut 5 Wochen frisch erhält, ohne daß dieses seine Eigenschaften verändert und das überdies bei Herstellung von Blutpulver vollständig entweicht, ist der Allylalkohol. (E. Salkowski, *Biochem. Z.* 108, 244.)

Über die Wirksamkeit des Chloroforms und Trichloräthylens als Blut- und Fleischsterilisationsmittel siehe *Biochem. Z.* 1920, 191.

Zur Herstellung eines haltbaren schmackhaften Hämoglobinpräparates von der Farbe des arteriellen Blutes extrahiert man defibriniertes Blut mit Äther und vertreibt nach Entfernung der oberen der entstehenden Schichten den Äther bei gewöhnlicher Temperatur durch einen sterilisierten Luftstrom. Das Produkt bleibt so auch ohne Zusatz von fäulniswidrigen Stoffen haltbar. (D. R. P. 167 081.)

Zur Herstellung eines klaren, haltbaren, rot bleibenden Hämoglobinpräparates behandelt man das durch Zentrifugieren gewonnene dickflüssige trübe Hämoglobin kalt mit reinem Glycerin. Letzteres muß sehr rein, das Hämoglobin (das vom Stroma umschlossene rote Blutkörperchenhaufwerk) frei von Serumeiweiß sein. Man kann so Präparate mit 35%, nach dem Eindampfen mit bis zu 60% Hämoglobingehalt erzeugen. (D. R. P. 178 902.) Nach einer Abänderung des Verfahrens zentrifugiert man zwecks Herabsetzung der für das Klären nötigen Glycerinmenge das gewonnene Hämoglobin nach dem Zusatz des Glycerins nochmals. (D. R. P. 196 281.)

Zur Verhinderung des starken Schäumens beim Eindicken von aus defibriniertem und zentrifugiertem Blut abgesondertem Hämoglobin unter Erwärmung im Vakuum, setzt man ihm vor dem Eindicken feingepulverte Stoffe (Kakao, Zucker, Hafermehl) zu, die mechanisch die plötzliche Gasbildung und damit das Schäumen verhindern, so daß das Eindicken im Vakuum glatt vonstatten geht. Da jene Stoffe in der Masse bleiben bildet sie zugleich das Ausgangsmaterial für bluthaltige Nährpräparate. (D. R. P. 248 992.)

Zur Gewinnung von Hämoglobin zentrifugiert man defibriniertes Blut in der Schälzentrifuge in der Weise, daß bei langsamem Blutzufuß die Ausbeute an Hämoglobin im Verhältnis zu dem verarbeiteten Blute soweit verringert wird, daß aus dem unteren Schälrohr eine klare Hämoglobinflüssigkeit abfließt. Das Verfahren hat den Vorteil, keines Klärungsmittels zu bedürfen und ein Präparat zu liefern, das eine beträchtliche Vermehrung der Trockensubstanz, sowie eine Erhöhung ihres Prozentgehaltes an chemisch reinem Produkt ergibt. (D. R. P. 268 057.)

Zur Herstellung eines festen haltbaren Hämoglobinpräparates setzt man dem defibrinierten Blut von Schlachtieren, nachdem die in der Blutflüssigkeit enthaltenen Blutkörperchen abgeschlossen sind, ein neutrales Salz, z. B. Magnesiumchlorid, zu, das in der Kälte auf das Hämoglobin nicht einwirkt und das Erstarren der Blutflüssigkeit verhindert. Es gelingt so das in großen Krystallen abgeschiedene Hämoglobin durch Entfernung der zersetzlichen Körper, ohne Beigabe von Konservierungsmitteln in ein haltbares Produkt umzuwandeln, dem man das anhaftende Magnesiumchlorid durch Waschen mit eiskaltem Wasser entziehen kann. (D. R. P. 291 911.)

587. Blutbehandlung mit Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Um Blut zu entfärben, erhitzt man es nach D. R. P. 105 823 zunächst auf 70°, kühlt durch Wasserzusatz auf 50° ab und erhitzt mit Natrium- oder Wasserstoffsperoxyd, filtriert dann das koagulierte, gelbliche Eiweiß, wäscht es mit Wasser, preßt und führt es durch Behandlung mit Alkohol und Äther in ein gelbliches Pulver über.

Zur Gewinnung von entfärbten, geruch- und geschmacklosen Eiweißstoffen aus Blut hebt man dessen katalytische Eigenschaften durch ein leicht zu entfernendes Mittel, z. B. schweflige Säure, auf, versetzt weiter zur Vermeidung der Eiweißausfällung mit Ammoniak und kocht die Lösung nun mit Wasserstoffsperoxyd, worauf die Eiweißstoffe als direkt verwendbares

oder mit anderen Nahrungsmitteln zu verarbeitendes Nährpräparat durch Neutralisation ausgefällt wird. Statt des Blutes kann man auch Blutkuchen oder das daraus gewonnene Eiweiß verarbeiten. (D. R. P. 187 994.) Nach einer Ausführungsform des Verfahrens behandelt man nicht das Blut, sondern den aus ihm abgeschiedenen Blutkuchen oder das durch Aussalzen gewonnene Eiweiß nach Aufhebung ihrer katalytischen Eigenschaften mittels Ammoniaks in der Siedehitze mit Wasserstoffsperoxyd. (D. R. P. 143 042.)

Sanol, ein als Zusatz zu Brot, Suppen und anderen Speisen empfohlenes Blutpräparat besteht nach F. Hofmeister aus mit Wasserstoffsperoxyd entfärbtem, bei höchstens 50° getrocknetem und gepulvertem Bluteiweiß. (Umschau 19, 865.)

Über Gewinnung von Eiweißstoffen aus Blut oder Fleischmehl mit Wasserstoffsperoxyd in der Wärme siehe auch D. R. P. 93 042. Nach Zusatz 103 538 kann man statt des Wasserstoffsperoxyds auch andere Oxydationsmittel, z. B. Kaliumchlorat, mit Säure verwenden oder man kann durch Reduktion mit phosphoriger Säure oder durch Behandlung mit Phosphorsäure in der Hitze eine Zersetzung der Nebenbestandteile bewirken bzw. ihre Löslichkeit herbeiführen. Vgl. D. R. P. 187 994. Nach einer Abänderung des Verfahrens wäscht man die eiweißhaltigen Materialien zur Entfernung der Leimschubstanz, des Fettes und anderer Verunreinigungen mit siedenden, verdünnten, anorganischen oder organischen Säuren und entfernt die Säuren nicht durch Neutralisation, sondern durch Zufluß neuen, allmählich immer verdünnter werdenden Lösungsmittels, evtl. nach Vorbereitung des Materiales durch Behandlung mit Alkali. (D. R. P. 144 288.)

Nach D. R. P. 831 887 erhält man lösliche farb-, geruch- und geschmacklose Eiweißstoffe aus Blut durch dessen längere Behandlung mit verdünnter Säure, folgendem Zusatz von Wasserstoffsperoxyd und schließlich nach weiteren 24 Stunden Neutralisation der Säure. Das Eiweiß bleibt auch nach dem nun folgenden Eindampfen wasserlöslich.

Zur Herstellung entfärbten Eiweißes aus Blut wird das mit Wasser verdünnte Blut nach D. R. P. 114 412 bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganatlösung versetzt worauf man allmählich überschüssige, verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und das koagulierte Reaktionsprodukt ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mit Reduktionsmitteln (schweflige Säure) behandelt. Das milchweiße Eiweiß sammelt sich als untere Schicht der farblosen Flüssigkeit, wird gewaschen, abgepreßt und getrocknet. Nach einer Abänderung des Verfahrens läßt man Kaliumpermanganat und Säure gemeinsam unter Ausschluß künstlicher Erwärmung in das verdünnte Blut einfließen und erhält auch so farblose Eiweißprodukte, da die Oxydation in saurer Lösung wesentlich schneller vonstatten geht, als sich die Koagulation des Eiweißes vollzieht. Man kann auch bereits gefällte, noch ungetrocknete Eiweißstoffe auf die angegebene Weise behandeln und das erhaltene Produkt nach den Angaben des Hauptpatentes reduzieren. (D. R. P. 125 621.)

Nach D. R. P. 128 124 werden die eiweißhaltigen Materialien zunächst mit Säuren oder Alkalien ohne Anwendung von Wärme aufgeweicht und sodann oder auch gleichzeitig (D. R. P. 129 064) wie üblich in kaltem oder lauwarmem Zustande mit Oxydations- oder Reduktionsmitteln behandelt.

Zum Bleichen von Serum oder Blutalbumin für technische Zwecke verrührt man eine 10proz. Blutalbuminlösung mit 3% (bezogen auf festes Albumin) Hydrosulfit, Hyraldit oder Rongalit (Bd. II [264]) in möglichst wenig Wasser, fügt dann unter gutem Umrühren 36 Tl. 20proz. Essigsäure zu und läßt die Masse 24 Stunden stehen. (E. P. 10 227/1905.)

588. Blutrocknung. Salz-, Säure-, Alkalibehandlung.

Zur Gewinnung von Blutalbumin im farblosen Zustande dampft man das vom defibrierten Blut abgeschleuderte Serum in Vakuumpfannen bei höchstens 50° ab, bis eine herausgenommene Probe bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, und läßt die Flüssigkeit dann auf flache Blechpfannen fließen, in denen sie in einem trocknenden Luftstrom von 35° zum Erstarren gebracht wird. Das getrocknete Albumin ist durchscheinend, hornartig und je nach der Sauberkeit der Arbeit mehr oder weniger hell gefärbt. (Dingl. Journ. 179, 166.)

Zur Herstellung von Blutpulver erhitzt man nach Guerd, Pharm. Zentrh. 1883, 385, defibriertes, frisches Ochsenblut 4—5 Stunden auf dem Dampfbade, trocknet dann etwa 3 Tage in einem etwa 45° warmen Luftstrom und erhält so ein krümeliges Pulver, das fein zerrieben in kalten Flüssigkeiten, z. B. Wein, Milch oder schwarzem Kaffee, genommen wird.

Blutmehl, das sich in Wasser mit Ausnahme der Fibrinteilchen vollständig löst und in dieser Lösung wie frisches Blut verarbeitbar ist, wobei die Fibrinteilchen mit in die Nähr- oder Nahrungsmittel übergehen und diese im Geschmack verbessern, erhält man nach D. R. P. 332 434 in der Weise, daß man frisches Blut bei gewöhnlicher Temperatur gerinnen läßt, den erhaltenen Blutkuchen zerkleinert und die gewonnene Blutflüssigkeit wie üblich gegen einen trocknenden Luftstrom zerstäubt.

Ein leicht verdauliches, wasserlösliches Dauerpräparat aus Blut, das wie frisches Blut oder Fleischersatz verwendet werden kann, wird nach D. R. P. 296 925 wie folgt gewonnen: Aus dem Blute der Schlachttiere wird zunächst durch Rühren das Fibrin ausgeschieden und entfernt. Nun wird die Masse zwecks Sprengung der Blutkörperchen und Beseitigung des Stromas einem vollkommenen Gefrier- und nachfolgendem Auftauprozeß unterworfen und im Vakuum

getrocknet. Die Trocknung geschieht am besten in einem evakuierten Gefäß, in dem eine mit heißem Dampf geheizte Walze umläuft. Die Walze taucht dabei zum Teil in die Blutflüssigkeit ein und nimmt bei ihrer Drehung dünne Schichten dieser Flüssigkeit auf, so daß das in dieser enthaltene Wasser sofort auf der Walze verdampft. Die Temperatur ist derart zu halten, daß die Verdampfungstemperatur des Wassers 30° nicht überschreitet, damit bis zum Abschaben des Pulvers von der Walze und der dadurch bedingten längeren Berührung des Pulvers mit den hocherhitzten Flächen eine größere Erwärmung des Pulvers (über 40°) nicht eintritt.

Nähere Angaben über dieses Blutrocknungsverfahren durch Gefrierenlassen, Auftauen und Trocknen des Materials auf erhitzten Walzen bringt H. Messmer in *Zentr.-Bl.* 1920, IV, 295.

Zur Gewinnung von Bluteiweißstoffen in Pulverform wird nach D. R. P. 184 247 das frische vom Fibrin befreite Blut mit 10–15% Kochsalz erhitzt, worauf man den erhaltenen schwammigen Eiweißbrei entwässert und trocknet.

Als Ersatz für Albumin für Zwecke der Farbstoffixierung auf der Faser wurden nach Angaben des D. R. P. 18 231 schon in den 80er Jahren Eiweißspaltungsprodukte des Blutes verwendet, die man mit 5% eines Calcium- oder Magnesiumsalzes nebst etwas Kochsalz versetzt und in dieser Form zusammen mit organischen Sulfosäuren oder sauren Boraten usw. aufdruckte. Diese Säuren neutralisieren das Alkali der Proteinverbindung und bewirken das Gerinnen des Eiweißes.

Zur Herstellung von Blutalbumin befreit man Blut nach D. R. P. 84 551 zunächst durch mechanische Bewegung (Peitschen) vom Fibrin und mischt die erhaltene Flüssigkeit mit der sechsfachen Wassermenge, der man für jedes Liter 5 g Citronensäure zusetzt. Man erwärmt dann $\frac{1}{4}$ Stunde auf 90°, filtriert den auf diese Weise koagulierten Eiweißstoff, wäscht ihn sorgfältig aus, schleudert, trocknet im Vakuum bei etwa 45° und erhält so eine spröde geschmacklose Masse von schokoladebrauner Farbe, die fein gemahlen als Nahrungsmittel dienen kann.

Zur Herstellung eines Nährpräparates verrührt man 6 l frisches Ochsenblut mit 40 g 38proz. Salzsäure, in der 6 g Pepsin gelöst sind, läßt 2 Stunden stehen, fügt, solange noch ein Niederschlag entsteht, eine 10proz. alkoholische Gerbsäurelösung zu, preßt den abgesetzten Niederschlag, wäscht ihn aus und erhält nach dem Trocknen das Hämoglobin-Tanninpräparat als hellgraues Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist. (D. R. P. 182 510.)

Zur Bereitung eines Blutnährbodens für Bakterienzucht wird der aus dem Schlachthof erhaltene Blutkuchen nach *Zentralbl. f. Bakt.* 1916, 362 in der Fleischhackmaschine zu Brei zermahlen, mit der doppelten Menge destillierten Wassers verdünnt, unter ständigem Umrühren mit einer langstielligen Bürste in einem Emailtopf über offener Flamme gekocht, nach 10 Minuten mit konzentrierter Essigsäure versetzt und weitere 5 Minuten gekocht. Nun wird das Gefäß, um das Absetzen zu befördern, schräg gestellt, erkalten gelassen, die Flüssigkeit koliert und mit der erforderlichen Menge Pepton, Kochsalz und Agar versetzt. Nach völliger Auflösung wird neutralisiert und sterilisiert.

Ein Verfahren zur Gewinnung eiweißhaltiger Lösungen ist dadurch gekennzeichnet, daß man Säuren, die Hydrate zu bilden vermögen, insbesondere Schwefelsäure, in nur teilweise hydratisiertem Zustande auf die Eiweißstoffe einwirken läßt, die sich so im Gegensatz zur Behandlung mit Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigen. (D. R. P. 154 935.)

Durch Säurebehandlung wird auch das Patentalbumin des Handels dargestellt. Man verarbeitet z. B. 1000 Tl. Serum mit einer Lösung von 4 Tl. Essigsäure und 0,25 Tl. konzentrierter Schwefelsäure in 60 Tl. Wasser. (Ruprecht l. c.)

Zur Gewinnung eines wasserlöslichen, vorwiegend aus Acidalbumin bestehenden Bluteiweißpräparates behandelt man frisches oder getrocknetes Blut mit so wenig Alkali (Natronlauge oder Kalkmilch), daß die Bildung von Albuminaten ausgeschlossen ist, und fällt das Produkt in sofort reinem Zustande mit überschüssiger Mineralsäure. (D. R. P. 129 119.)

589. Blutbehandlung mit Lösungsmitteln. Blutnähr- und -eisenpräparate.

Durch Schütteln von Rinderbluteiweiß mit 50–70% Terpentinöl erhält man eine verdickte, undurchsichtige Flüssigkeit, die in ihren Eigenschaften dem Eiereiweiß gleicht und dieses für Appreturzwecke völlig zu ersetzen vermag. (Polyt. *Zentr.-Bl.* 1861, 829.) In ähnlicher Weise erhält man das Naturalbumin des Handels durch Vermischen von 1000 Tl. Blutserum mit 2,5 Tl. Terpentinöl, Klärung der Flüssigkeit und Eindampfen der oben schwimmenden Masse zur Trockne.

Zur Gewinnung von Blutalbumin zentrifugiert man 100 kg defibriniertes Blut nach D. R. P. 37 955 mit 100–1000 g Zucker oder 100 g eines flüchtigen Öles, um die schweren Blutkörperchen von dem leichteren Serum zu trennen, verdunstet dann im Vakuum, trocknet in offenen Gefäßen und erhält so bis zu 8% des Serums als nahezu farbloses Albumin.

Zur Herstellung eines hellfarbigen albumin- und globulinhaltigen Blutpräparates koaguliert man das Blut durch Erhitzen oder Fällung mit Äthyl- oder Methylalkohol oder Aceton und laugt das Produkt nun zur Entfernung des Farbstoffes (Hämatin) mit Alkohol oder Aceton oder einem Gemenge beider unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ oder 1% Schwefelsäure oder Soda aus. Wenn die Lösungsflüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist, wäscht man das Produkt mit Wasser, neutralisiert im Rückstand den Zusatzstoff und bleicht das Präparat, wenn es als Nahrungsmittel oder auch an Stelle des Caseins zur Appretur- und Anstrichzwecken dienen soll, mit Permanganat, Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd. (D. R. P. 63 853.)

Eine nähere Beschreibung dieses Albumingewinnungsverfahrens aus mit Alkohol haltbar gemachtem Ochsenblut, das man in schwefelsäurehaltigem Sprit zur Ausfällung bringt, findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1897, 177.

Zur Gewinnung eines geruch- und geschmacklosen Blutpulvers behandelt man bei niedriger Temperatur getrocknetes Blutmehl mehrere Stunden mit der 5—6fachen Menge 25—30° warmem Alkohol, oder Chloroform, saugt ab, wiederholt das Verfahren, wäscht schließlich den Rückstand mit Alkohol und dann mit wenig Äther und trocknet bei niedriger Temperatur. (**D. R. P. 324 132.**)

Nach **D. R. P. 135 351** dampft man zur Herstellung eines nahrhaften, haltbaren Blutpräparates gereinigtes, mit Äther vermischtes Arterienblut des Rindes mit einem Malzauszug bei 40° im Vakuum ein. Der Äther tötet auch im Vakuum die Keime und die Bildung von Malzauszug bewirkt, eine Reduktion des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin verhütend, die Bildung von Oxyhämoglobinmaltose.

Die Anwendung von säure- und alkoholfreiem Äther empfahl **Wooldridge** auch zur Entfernung des Blutfarbstoffes aus defibriertem Blute. Vgl. *Techn. Rundsch.* 1906, 586.

Zur Herstellung von Nahrungs- und Nährmitteln aus Bluteiweißstoffen (Blutserum) werden die Lösungen nach **D. R. P. 181 965** bei einer zur Koagulierung nicht ausreichenden Temperatur zu einem Sirup eingedampft, den man zur Entfernung der Salze dialysiert, worauf die gewonnene Eiweißlösung entfärbt, mit Ozon sterilisiert und unter Zusatz von Mehl, Fruchtsäuren oder Zucker weiterverarbeitet wird. Bei Anwendung von Blutserum setzt man zwecks Bindung der übelriechenden Fettsäuren vor dem Eindampfen im Vakuum eine geringe Menge Alkali zu. Das Präparat ist geruch-, farb- und geschmacklos und frei von Salzen, Harnstoff und Hippursäure.

Ein leicht verdauliches Blut-Eisen- (oder Metall-) präparat wird nach **D. R. P. 70 841** hergestellt durch Fällung von Blut mit Eisen (oder Pyrogallussäure oder Zink) und Entfernung der überschüssigen Metall- bzw. Metalloxydmengen durch geeignete Lösungsmittel.

Über die Herstellung von Eisenhämol aus Rinderblut und soviel 1proz. schwefelsäurefreier Eisenoxydsulfatlösung, daß auf 1 l Blut etwa 4,5 g Eisen entfallen, folgende Neutralisation mit 1proz. Sodalösung und Reinigung des erhaltenen voluminösen braunen Eisenhämolniederschlag siehe **D. R. P. 83 532**.

590. Literatur und Allgemeines über Enzyme.

Ruppel, Die Proteine. Marburg 1900, S. 206. — **Reinolds-Green, J.**, Die Enzyme. Übersetzt von **W. Windisch**. Berlin 1901. — **Bayliss, W. M.**, Das Wesen der Enzymbildung. Deutsch von **K. Schorr**. Dresden 1910. — **Euler, H.**, Allgemeine Chemie der Enzyme. Wiesbaden 1910. — **Oppenheimer, C.**, Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1913. — **Wohlgemuth, J.**, Grundriß der Fermentmethoden. Berlin 1913. — **Euler, H.**, Chemie der Enzyme. München und Wiesbaden 1920.

Die Verarbeitung der Abfallprodukte der Fleischkonservenfabriken in den Vereinigten Staaten auf Enzympräparate, Düngemittel, Hornmehl, Gelatine und pharmazeutische Präparate ist in *Génie civile* 1907, 220 beschrieben. Vgl. *Chem.-Ztg.* 1907, 593.

Über das quantitative Verhalten der verschiedenen Pilze in der Enzymentwicklung siehe *Chem.-Ztg. Rep.* 1923, 175.

Die Enzyme (ungeformten Fermente) sind dem Pflanzen- oder Tierreiche entstammende organische Katalysatoren, die wie die anorganischen Stoffe dieser Art (**Bd. I [382]**), ohne sich selbst zu verändern, chemische Reaktionen, jedoch vorwiegend spaltender Art, auslösen, vermitteln und beschleunigen. Die Enzyme sind der Konstitution nach unbekanntestoffhaltige Körper von allgemeiner Verbreitung, ohne deren Mitwirkung z. B. bei der Verdauung zum Auflösen der Nährstoffe oder zur Stoffwechselvermittlung überhaupt der Begriff „Leben“ undenkbar wäre. Auch ihre Bildung ist an das Leben geknüpft, es ist bisher noch nicht gelungen, sie künstlich herzustellen; dagegen ist es leicht, sie aus den verschiedenen Organen des pflanzlichen oder tierischen Körpers abzuschneiden. So extrahiert man z. B. das Gehirn der Schlachttiere mit Äther, löst den durch Fällung der ätherischen Lösung mit Aceton erhaltenen Niederschlag abermals in Äther und fällt durch Zusatz von Alkoholen das Myelin aus. (**D. R. P. 127 351.**) Auf ähnlichen Wegen gelang die Abscheidung von Pepsin aus der Schleimhaut des Schweinemagens, Fleischpepton aus Rindfleisch mit Rindspankreas, Pankreatin aus Schweinepankreas, Medullin aus dem Rückenmark des Stieres, Cardin aus dem Stierherzen, Testin aus den Bullenhoden, Ovarin aus den Eierstöcken des Schweines, Musculin aus dem Muskelgewebe des Stieres, Cerebrin aus dem Gehirn des Ochsen usw.

Zur Gewinnung von Fermenten oder Enzymen in flüssiger oder fester Form extrahiert man den Rohstoff mit Alkali- und Erdalkalimetall-Doppelsalzlösungen und dampft den Extrakt evtl. ein. (**Norw. P. 31 505.**)

Die aus den Organen unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln abgeschiedenen Enzyme behalten auch außerhalb der lebenden Substanz ihre Wirksamkeit, sie sind selbst leblos, aber von gewissen äußeren Bedingungen abhängig: in Glycerinlösung bei gewöhnlicher Temperatur beständig gehen sie in wässriger Lösung leicht in Fäulnis über; bei 60° werden sie in ihrer Wirkung geschwächt, bei 80° vernichtet. Gegen Metallsalze, besonders des Quecksilbers, Bleies und Kupfers, aber auch

gegen starke Alkalien und Säuren, auch Formaldehyd, Phenole und andere Desinfektionsmittel sind die Enzyme sehr empfindlich (siehe Katalysatorgifte Bd. I [889]).

Man unterscheidet die Enzyme nach den chemischen Prozessen, die sich auslösen in diastatische stärke-(cellulose-)lösende Enzyme wie die Diastase des Malzes, das Ptyalin des Speichels; invertierende zuckerspaltende Enzyme wie die Invertase der Hefe (auch im Malz vorhanden), die Maltase, die Lactase, letztere im Kefirpilz, die zwischen 55–60° Rohrzucker invertieren [487], bzw. Milchzucker in Dextrose und Galactose spalten. Hierher gehört z. B. auch ein in den Lupinensamen enthaltenes Enzym, das aus Stärke und mehreren Zuckerarten Milchsäure zu bilden vermag, und evtl. zur Herstellung alkoholarmer Getränke dienen könnte. (G. Muenk, Landwirtsch. Versuchsstat. 85, 398.) — Vgl. die Arbeit von C. A. Jacobson und A. Holmes in J. Am. Chem. Soc. 36, 2170.

Proteolytische, eiweißspaltende Enzyme sind z. B. das Pepsin der Magenschleimhaut, das bei Gegenwart geringer Säuremengen Eiweiß zu Pepton, ferner das Trypsin der Pankreasdrüse, das bis zu den Aminosäuren abbaut, das Lab des Kälbermagens, das die Spaltung des Milchcaseins zu Paracasein bewirkt, u. a.

Andere Enzyme spalten Fette (Bd. III [348]), andere zerlegen Glucoside (Mandelölmulsion [491], Senfmyrosin [508]), die Oxydasen bauen Kohlenhydrate bis zu Wasser und Kohlensäure ab, ebenso wie die Urease den Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt usw. Die meisten dieser Fermente besitzen großes technisches Interesse, doch steht die Entwicklung der Enzymchemie erst in den Anfängen. Es ist zu erwarten, daß die genaue Kenntnis der Enzyme die organische Chemie in ganz neue Bahnen lenken wird.

Zur Gewinnung von Fermenten, Enzymen und anderen Stoffen aus Pflanzenteilen verrührt man diese in zerkleinertem Zustande mit der Wassermenge, die nötig ist, um mit einer gewissen Menge zugesetzten Calciumchlorides eine Kältemischung zu geben, zerkleinert die gefrorene Masse und fällt, wenn sie aufgetaut ist, das Calciumchlorid mit einem Salzüberschuß aus. Die zentrifugierte Lösung wird sodann allein oder zusammen mit anderen Stoffen getrocknet. (D. R. P. 334 660.)

591. Diastase (-präparate).

Die Diastase ist ein Polysaccharidenzym der Kohlenhydratreihe und stellt vielleicht einen albumoseartigen Eiweißkörper, wahrscheinlicher jedoch ein Gemenge von Enzymen dar, da bei den aus dem Keimling der Pflanzen und aus ihrem Endosperm gewonnenen Präparaten verschiedene Eigenschaften festgestellt wurden. Die Diastase ist als stärkespaltendes Enzym eines der verbreitetsten Fermente, das in allen Pflanzenzellen vorhanden ist und wegen seiner relativen Beständigkeit leicht abgeschieden werden kann. Sie wirkt, wie erwähnt, stärkespaltend, ähnlich wie warme verdünnte Schwefelsäure, die ebenfalls Wasser an das dadurch über Maltose in Traubenzucker übergehende Stärkemolekül anlagert.

Über Diastase und Diastaphor finden sich, soweit das Enzym bzw. die Präparate Interesse für die Appreturtechnik besitzen, Angaben im II. Bande [508], hier wurden die allgemeinen Gewinnungsmethoden eingeleitet.

Über die Wirkung der Diastase im Biermaisprozeß siehe [634].

Zur Herstellung von reiner Diastase extrahiert man nach A. Wroblewski, Ber. d. d. chem. Ges. 1897, 2289 fein geschrotetes Malz mit der doppelten Menge 68proz. Alkohols, entfernt den Auszug und extrahiert den abgepressten Rückstand noch zweimal mit der doppelten Menge 45proz. Alkohols. Sämtliche Auszüge werden mit soviel Spiritus versetzt, daß die Flüssigkeit 70% Alkohol enthält. Man filtriert, löst abermals in 45proz. Weingeist, fällt, nimmt mit wenig Wasser auf, salzt mit Magnesiumsulfat aus, dialysiert und fällt die reine Diastase mit absolutem Alkohol und Äther.

Die günstigsten Resultate hinsichtlich der Wirksamkeit der Diastase gewinnt man durch einfaches Ausziehen von fein zerquetschtem Grünmalz mit 2 Tl. Wasser oder man verfährt in der Weise, daß man das Grünmalz oder abgeseibte Luftmalz während 24 Stunden mit der doppelten bis vierfachen Menge 20proz. Alkohols digeriert und den abgesaugten Auszug mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols fällt. Zur weiteren Reinigung kann man das Produkt in Wasser lösen und mit Alkohol ausfällen, besser jedoch reinigt man die Diastase durch Dialyse und vermindert so zugleich ihren Aschengehalt. (Jahresber. f. chem. Techn. 1886.)

Zur Erzeugung eines diastatischen Fermentes von der doppelten Wirkung des nach früheren Verfahren, z. B. A. P. 525 828, gewonnenen Präparates impft man mit Salzwasser angefeuchtete Weizenkleie mit Reinkulturen von *Aspergillus oryzae*, breitet die Masse in einem mit Feuchtigkeit gesättigtem Raum zuerst bei 25–30° und dann bei 42° aus, und trocknet sie nach 30 bis 50 Stunden unter Festhaltung der Temperatur in trockener Luft. (A. P. 1 192 584.)

Zur Herstellung von Diastasepräparaten extrahiert und konzentriert man zur Vermeidung von Verlusten an diastatischer Kraft in Gegenwart von Reduktionsmitteln, versetzt also die Diastaseauszüge, ohne vorheriges Eindampfen, mit hydroschwefliger Säure oder ihren Salzen und Derivaten oder mit Sulfoxylsäure oder mit Verbindungen der schwefligen Säure mit Formaldehyd. Die Diastaseauszüge und auch solche Präparate, die durch Behandlung in der Wärme schon an diastatischer Kraft verloren haben, können auf diese Weise haltbar gemacht bzw. erheblich aufgefrischt werden. (D. R. P. 238 061.) Nach dem Zusatzpatent extrahiert man das Malz wiederholt wie üblich, jedoch zur Bindung der entstehenden Milchsäure bei Gegenwart von kohlen-

saurem Kalk, verzuckert den Rückstand bei 65–66° und dampft die abgeläuterte Würze nach entsprechender Abkühlung in Gemeinschaft mit den früher gewonnenen Diastaseauszügen unter Zusatz geringer Mengen stark reduzierender Substanzen im Vakuum zur Sirupdicke ein. Während der kohlen-saure Kalk die gebildete Milchsäure neutralisiert, sollen die Reduktionsmittel die Wirkung der Milchsäurebakterien während des Eindampfens im Vakuum aufheben, zugleich als Konservierungsmittel dienen und die Diastase bei gleichzeitiger Steigerung ihrer Kraft dauernd aktiv verhalten. (D. R. P. 283 616.)

Zur Gewinnung von Diastase durch Wegschaffung der Kohlenhydrate und stickstoffhaltigen Beimengungen im Wege der Vergärung von Diastaselösungen ohne vorherige Keimfreimachung verwendet man Hefe im Gemenge mit Milchsäure produzierenden Bakterien, so daß der beim Eindampfen auskrystallisierende milchsäure Kalk die Verunreinigungen mit sich reißt, und ferner im Gemenge mit Salzen zur Abstumpfung der gebildeten Gärungsmilchsäure. Man erhält nach dem Absaugen einen diastase-reichen Krystallbrei und im Filtrat eine eintrockenbare sirupöse Lösung von Diastase. (D. R. P. 311 339.)

Einen Enzymextrakt, der Stärke verflüssigt und Milch koaguliert, erhält man durch Züchtung der Samensporen von Fungusarten auf Cerealienmaterial, folgende Extraktion der Massen mit Wasser und Filtration. Zur Zerstörung etwa vorhandener Bakterien erwärmt man das mit 1–0,1 pro mille Schwefeldioxyd versetzte Filtrat auf 45°. (E. P. 152 792.)

Über die Diastase der Luzerne und die Einwirkung des schnellen Trocknens auf den Nährwert der Luzerne siehe R. C. Shuey, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 422, ferner C. A. Jacobson u. A. Holmes in J. Am. Chem. Soc. 36, 2170.

592. Lab (-präparate) und -ersatz.

Praktische Angaben über die Herstellung von Labpulver finden sich in Chem.-Ztg. 1921, 435.

Über die chemische und physikalische Wirkung des Labs, seine Beeinflussung durch Temperatur und chemische Stoffe, die Ursachen der Gerinnung, die Wirkung von Lab auf Peptone und Albumosen usw. unterrichtet eine Arbeit von J. Effront in Mon. Scient. 1909, 305. — Vgl. auch den Abschnitt „Käse“ [531 ff.].

Der für die Käse- reie wichtige Labstoff findet sich in reichlicher Menge nur in den Magen von Kälbern, die noch ausschließlich mit Muttermilch ernährt werden. Zur Konservierung der Magen wird nach Techn. Rundsch. 1908, 411 pro Zentner am besten 1 Teelöffel voll Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Gefäßen verwendet, da andere Konservierungsmittel das Labferment ungünstig beeinflussen. Das den Magen anhängende Fett ist sorgfältig zu entfernen, dann werden sie ausgestreift, so daß der Speisebrei herausgedrückt wird, gut aufgeblasen und in einem luftigen Raum zum Trocknen aufgehängt. Mit Hilfe dieser getrockneten Kälbermagen wird das Lab bereitet, wie man es in den Käse- reien für die Dicklegung der Milch benötigt. In einigen Käse- reien werden 25 g sehr trockenes Lab in kleine Stückchen geschnitten und in 2 l Wasser mit einem Zusatz von Essig gelegt. Diese Mischung wird 2 Stunden lang bei 35–37° gehalten, dann wird die Flüssigkeit abfiltriert.

Nach Soxhlet werden zur Labbereitung getrocknete Kälbermagen, die 3 Monate aufbewahrt wurden, von dem faltenlosen Teil, dem sog. Pförtner, befreit, in etwa quadratzentimetergroße Stücke zerschnitten und mit einer Lösung von 50 g Kochsalz und 40 g Borsäure in 1 l Wasser auf je 100 g Kälbermagen übergossen. Man läßt das Ausziehen unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Zimmerwärme vor sich gehen. Nach einiger Zeit setzt man auf 10% Flüssigkeit 50 g Kochsalz zu und filtriert die Lösung durch Filtrierpapier.

Bei diesem üblichen Bereitungsverfahren zur Herstellung von Labextrakten durch Extraktion des Kälbermagens mit 5% Kochsalz und 3% Borsäure enthaltendem Wasser genügt die konservierende Wirkung des Bors nicht, die Zersetzung des Fermentes zu verhüten, so daß das Labpräparat schnell an Wirksamkeit verliert. Wesentlich besser ist es nach M. Ch. Petit, die Extraktion mit Glycerin zu bewirken. Man erhält so Präparate, die ihren Titer monatelang unverändert behalten, d. h. Labextrakte, die auch nach langer Aufbewahrung dieselbe Milchmenge zu koagulieren vermögen wie der frische Magen. (2. Kongreß f. angew. Chem., Paris 1897.)

Zur Bereitung des Labs mit Spiritus werden 100 g trockene Kälbermagen 5 Tage in einer Mischung von 1 l Wasser und 50 g Kochsalz und 110 ccm Alkohol bei 35° stehengelassen, worauf man noch 110 ccm 90proz. Alkohol zusetzt, filtriert und das Gemisch mit einer Mischung von 100 Tl. Wasser, 10 Tl. Kochsalz und 8 Tl. Alkohol zum Liter ergänzt. Beim Einrühren des Labs ist es wichtig, daß es sich rasch und gleichmäßig in der Milch verteilt. Zu diesem Zweck wird es entsprechend verdünnt und unter ständigem Rühren der Milch beigemischt. Nach dem Einrühren läßt man die Mischung zur Käse- gung stehen. (Utz, Pharm. Zentrh. 1917, 167.)

Zur Labgewinnung behandelt man Kälbermagen während 24 Stunden mit Wasser und destilliert dann bei höchstens 60–66°, wobei das Labferment in das Destillat übergehen soll. (D. R. P. 56 460.)

Zur Herstellung von Labessenz schüttelt man nach J. Neßler, Forsch. a. d. Geb. d. Viehh. 1882, 157, die Labmagenstückchen mit einer Lösung von 100 g Kochsalz in 2 l Wasser, fügt nach 12 Stunden 200 ccm 90grädigen Weingeist zu, läßt 3 Wochen unter öfterem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche stehen, gießt ab und bringt so viel Fließpapier hinein, daß dieses eben damit bedeckt ist. Nach mehreren Wochen, während welcher Zeit das Gefäß stets gut verschlossen

bleiben muß, zieht man die Labessenz in Flaschen ab und bewahrt sie auf. Ihre Wirksamkeit soll auch nach 2 Jahren nur unbedeutend abgenommen haben. Vgl. **W. Oelsner, Seifens.-Ztg. 1912, 303, 347 u. 370.**

Nach **D. R. P. 333 458** extrahiert man die Kälbermagen oder das sonstige Labgut, fraktioniert mit alkoholischer Calciumchloridlösung und dampft die vereinigten Extrakte ein.

Zur Entkeimung der Lablösungen und -extrakte des Handels kann man sich nicht der üblichen Desinfektionsmittel bedienen, da diese zugleich die Wirksamkeit des Fermentes herabsetzen. Am besten erreicht man die Keimfreiheit der Präparate durch Filtration. (**E. v. Freudenreich, Zeitschr. f. Bakt. 1898, 309.**)

Zur Herstellung von Labpulver fällt man die entweder 5% Kochsalz oder 0,2–0,3% Salzsäure enthaltenden und mit diesen Stoffen hergestellten, zwecks Erhöhung der Haltbarkeit mit Formaldehyd oder Toluol versetzten Extrakte in stark saurer Lösung durch Zusatz von Kochsalz bis zur Sättigung. Der sich allmählich absetzende schleimige Niederschlag wird bei 30–35° im Vakuum getrocknet und zerrieben. Er entsteht (auf die Gewichtsmenge des Extraktes bezogen) in 1,5–2% Ausbeute, enthält sehr viel Kochsalz, im organischen Bestandteil viel Chymosin und läßt sich nur unter großen Verlusten durch Umlösen aus heißem Wasser, in dem das Pulver völlig löslich ist, und folgendes Aussalzen reinigen. (**O. Gratz, Molkereiztg. 1919, 273 u. 279.**)

Als Ersatz für Lab bei der Käsebereitung kann man nach Angaben von **D. W. Steuart** auch Pepsinlösung verwenden, die man in der Weise bereitet, daß man Pepsinpulver in einer 40° warmen, mit Borsäure versetzten wässrigen Kochsalzlösung löst. (Ref. in **Zeitschr. f. angew. Chem. 1918, 190.**)

593. Pepton (-präparate).

Der fermentative Fleischaufschleißprozeß zur Gewinnung rührender Eiweißbestandteile beruht auf der Einwirkung von Enzymen auf Fleisch. Man erhält z. B. bei Anwendung von Pepsinpulver und Salzsäure oder von frischem Magensaft des Schweines Pepsinpeptone, mit Bauchspeicheldrüsenextrakt (Trypsin) die Pankreaspeptone und ebenso, wenn man vom Papayotin, einem proteolytischen Ferment der Melone, ausgeht, Pflanzenpepsinpeptone. Diese und andere auch mittels Chemikalien gewonnenen Präparate sind Abbauprodukte und haben mit dem Fleischextrakt oder der Fleischbrühe nichts gemeinsam.

Zur Gewinnung von Pepton vermischt man eiweißhaltige Stoffe (Fleisch, Milch, Eier) nach **D. R. P. 40 303** mit sauerteigartigem Teige, überläßt die Masse der Gärung und laugt das Pepton mit Wasser aus. Vgl. **Chem.-Ztg. 1907, 593**, ferner **Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1888, 1082**. Die Gewinnung des Pflanzenpeptons aus Stärkerückständen ist in **D. R. P. 79 341** beschrieben.

Über Herstellung von Caseinpepton durch Peptonisierung des gereinigten Caseins in saurer Lösung mit Pepsin siehe **D. R. P. 29 714**.

Zur Herstellung von Pepton erhitzt man ein Gemisch von Casein mit der vierfachen Menge 0,8proz. Natronlauge im Rührautoklaven 12 Stunden auf 110–120°, filtriert, engt das Filtrat auf 25% seines Volumens ein, filtriert abermals und trocknet die Masse bei höchstens 100° im Vakuum. (**Chem.-Ztg. 1922, 742.**)

Zur Gewinnung albumosefreier Peptone sättigt man das durch Enzyme, Säuren, Alkalien oder durch Überhitzen mit Wasser aus Albuminstoffen erhaltene Gemenge in verdünnter Lösung nacheinander in neutraler, alkalischer und saurer Lösung und in der Siedehitze mit darauffolgender Abkühlung mit schwefelsaurem Ammoniak. (**D. R. P. 70 281.**)

Zur Herstellung von Albumose und aschefreiem Pepton sättigt man die Rohpeptonlösung mit einem die Albumose fällenden Sulfat (Zink oder Ammonium), entfernt mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrisalzen die letzten Albumosereste, fällt im Filtrat nach Abstumpfen der Säure mit Ferrisalz Eisenpeptonat, filtriert dieses, wäscht es aus und spaltet es zur Gewinnung des Peptons. (**D. R. P. 122 167.**)

Zur Herstellung von Seidenfibrinpepton als Nährpräparat und einziger Eiweißkörper, der die Gerinnung des Blutes nicht aufhebt, behandelt man das Seidenfibrin der Abfallseite bis zur erfolgten Peptonisierung mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bei deren Anwendung man gegenüber der sonst verwendeten Salzsäure nicht allzu genau an Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung gebunden ist, filtriert von den unlöslichen Sulfaten bzw. Phosphaten und dampft die Lösung im Vakuum ein. (**D. R. P. 170 520.**)

Zur Herstellung leicht verdaulicher Peptone und Albumosen behandelt man keratinhaltige Produkte (Hörner, Hufe, Nägel, Federn, Haare) während etwa 30 Minuten bei 60° mit 50–60proz. Schwefelsäure und führt so das Keratin dieser sonst wertlosen Stoffe, ohne es zu spalten und dadurch weitgehend zu verändern, in ein für Nährmittel und Futterstoffe verwendbares Produkt über. (**D. R. P. 192 840.**)

Zur Darstellung von Fleischpepton für Suppenwürfel läßt man eine Mischung von 50 kg zerkleinertem, magerem Ochsenfleisch, 50 kg magerem Hammelfleisch, 25 kg nicht gewaschenes Schweinefleisch mit 100 kg Wasser und 10 kg Salzsäure von 19° Bé 5–7 Stunden bei 35–40° unter häufigem Rühren stehen. Nun kocht man 20 Minuten lang scharf auf, neutralisiert mit Soda, filtriert und dampft zur Konsistenz eines weichen Extraktes ein. (**Feldhoff, Pharm. Ztg. 1916, 285.**)

Zur Herstellung von Pepton trägt man 100 g frische, bei 50–100 Atm. gepreßte Trockenhefe in kleinen Mengen unter Abkühlung in 200 ccm 70proz. Schwefelsäure ein, läßt die Emulsion

3 Stunden bei niederer und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, tropft die braune Flüssigkeit, bis das Gesamtvolum von 2000 ccm erreicht ist, in abgekühltes, destilliertes Wasser, stellt die Flüssigkeit mit Barythydrat schwach alkalisch und erhält, nach der Filtration vom Baryt, die gelbliche, schwach sauer reagierende Peptonlösung, die Phosphorsäure enthält und alle Farbreaktionen der Eiweißkörper gibt. (E. Vlahuta, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 28, 329.)

Zur Reinigung des Peptons behandelt man seine wässrige Lösung mit Holzkohle, beseitigt dann die sog. Propeptone durch Zusatz von 20—30% Sprit und fällt im Filtrat durch fraktionierten Zusatz von Alkohol das nahezu geruch- und geschmacklose Produkt aus. (D. R. P. 47 704.)

594. Pepsin-, Pankreatin-, Trypsin-, Pektin-, Papayotinpräparate u. a.

Über die Darstellung des Pepsins siehe H. Hager, Pharm. Zentrh. 1870, Nr. 7 u. 8.

Zur Aufarbeitung der Fleischkonservenrückstände auf Pepsin, Fleischpepton, Pankreatin usw. wäscht man die vollkommen gesunden Organe der Tiere, also die Magenschleimhaut der Schweine bzw. Ochsen oder Schweinepankreas, Herzen, Rückenmark usw., mit borsäurehaltigem Wasser, zerkleinert das Material und läßt es $\frac{1}{2}$ Jahr in Berührung mit einer gesättigten wässrigen Boraxlösung, Glycerin und absolutem Alkohol (zu gleichen Teilen) stehen, wobei täglich mehrere Male umgeschüttelt wird. Man filtriert dann durch einen porösen Stein, was etwa 14 Tage in Anspruch nimmt, drückt die im Rückstand enthaltene Flüssigkeit aseptisch aus, filtriert diese ebenfalls durch den Stein und fällt aus den vereinigten Filtraten die betreffende Substanz mittels Säure oder je nach dem speziellen Präparat mit einem geeigneten Mittel aus. Über die Abscheidung von Pepsin aus Labmagen siehe D. R. P. 45 210.

Zur Gewinnung von Magensaft extrahiert man die in kleine Stücke zerschnittene Schleimhaut frischer Schweinemagen pro Stück mit 5 l Wasser und 100 ccm Salzsäure = 10 g HCl unter Zusatz von 2,5 g Salicylsäure während 1—2 Tagen unter gelegentlichem Umschütteln, gießt die Flüssigkeit ohne zu pressen durch Flanell und filtriert sie dann durch ein grobes, später durch ein dichtes Filterpapier. Dieser Magensaft bleibt monatelang unverändert. (A. Stutzer s. u.)

Zur Herstellung von Pankreasauszug verreibt man von Fett befreites Rindspankreas mit Sand, läßt die Masse 1—2 Tage an der Luft liegen, verreibt sie dann mit Kalkwasser, Glycerin und etwas Chloroform, preßt nach 4—6 Tagen das Unlösliche ab, filtriert durch ein grobes Filter, erwärmt die Flüssigkeit 2 Stunden auf 37—40°, filtriert abermals und setzt, um die Flüssigkeit monatelang haltbar zu machen, noch so viel Chloroform zu, daß einige Tropfen ungelöst am Boden des Gefäßes bleiben. Man rechnet auf 1000 g Rindspankreas 3 l Wasser und 1 l Glycerin vom spez. Gewicht 1,23. (A. Stutzer s. f.)

Über künstliche Verdauung der Proteinstoffe mit Schweinmagensaft und Rindspankreasauszug siehe die Abhandlung von A. Stutzer in Landwirtsch. Versuchsstat. 36, 321.

Zur Herstellung eines Dauerpräparates aus der Bauchspeicheldrüse des Schweines wird das in der Fleischhackmaschine zerkleinerte, sorgfältig von Fett- und Bindegewebebestandteilen gereinigte Material mit der doppelten Menge Alkohol verrührt, worauf man nach mehreren Tagen die Masse koliert und stark preßt. Nach Wiederholung des Vorganges mit dem Rückstand vereinigt man die trüben alkoholischen Kolate, fällt die Flüssigkeit mit Äther, filtriert den ausgeschiedenen Schlamm, wäscht ihn mit Äther, trocknet die preßhefeartige Masse auf Filterpapier und erhält so ein feines, helles, geruch- und geschmackloses, leichtes Pulver, das viele Monate lang seine lipolitische Kraft, besonders seine spaltende Wirkung auf Fette, behält. (Bd. III [349]). Ähnlich verhält sich das Präparat aus Rinderpankreas. (E. Baur, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 97.)

Zur Herstellung stark wirksamer, haltbarer, technischer Pankreaspräparate zerreibt man frische, sorgfältig entfettete Pankreasdrüsen von Schweinen in einer Reibmühle unter portionenweisem Zusatz von scharf getrocknetem Zucker und dem gleichen Gewicht Glycerin und läßt die gleichartige, weißliche Masse an einem kühlen Ort unter zeitweisem Umrühren stehen. Diese Präparate halten sich auch ohne Glycerin monatelang (mit Glycerin über ein Jahr) und zeigen auch dann die charakteristischen diastatischen Wirkungen des frischen Präparates, das zum Entschlichten schwer appetitierter Gewebe in kurzer Arbeitsdauer von wenigen Minuten oder einer Stunde oder zur Verflüssigung von Stärkeabkochungen bei der Darstellung von Appreturmassen dienen soll. (D. R. P. 285 050.) — Vgl. Bd. II [306].

Zur Reinigung von Trypsin und anderen Enzymen saugt man Filterpapierscheiben mit der unreinen Lösung voll, trocknet die Scheiben dann schnell im heißen Luftstrom und legt sie 15—20 Minuten in Wasser. Das völlig klare Filtrat enthält dann das reine Enzym, während die unreinen Eiweißverbindungen in der Cellulose zurückgehalten werden. (J. T. Wood, Zentr.-Bl. 1919, I, 751.)

Die Gewinnung von Pektin durch Fällung des Laugungsproduktes von Rübenschnitten und 4proz. Salzsäure mit 93proz. Alkohol und die Eigenschaften des Produktes beschreibt K. Andriik in Zeitschr. f. Böhm. Zuckerind. 19, 323. — S. u. [624].

Zur Gewinnung von Pektin kocht man die pektinhaltigen Stoffe mit schwach angesäuertem, mit einem Bleichmittel versetztem Wasser, filtriert, salzt das Pektin aus, filtriert, wäscht und trocknet es. (A. P. 1 385 525.)

Über das zur Bereitung von Fleischpräparaten technische Verwendung findende Papayotin, ein in den Orangen, besonders in den Früchten des Melonenbaumes vorkommendes Enzym siehe O. Emmerling, Ber. 35, 695.

Zur Herstellung von Peroxydasen, die oxydationsbeschleunigend wirken, fixiert man das Enzym in den an ihm reichen Pflanzenteilen (Kürbis, weiße Rüben, Meerrettich) durch Einlegen der Schnitzel in sehr verdünnte Säure, entfernt dann durch Waschen mit Wasser die Fremdstoffe, extrahiert nunmehr die Peroxydasen durch verdünnte Alkalien, neutralisiert, konzentriert die Enzymlösungen nach der Reinigung durch fraktionierte Fällung mittels Alkohols und scheidet schließlich durch überschüssigen Alkohol die Peroxydasen ab. Über die Reinigung der Präparate und ihre Gewinnung in hochwertiger Form siehe D. R. P. 325 580.

Die fettspal tenden Enzyme wurden in dem zugehörigen Abschnitt Bd. III [348] eingereicht.

595. Hefe. Literatur und Allgemeines.

Deutschl. Hefe (außer Weinhefe) $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 116; A.: 5614 dz.

Jörgensen, A., Die Hefe in der Praxis. Berlin 1901. — Grünhut, L., Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe (Samml. Ahrens). Stuttgart 1896. — Delbrück, M., und A. Schrohe, Hefe, Gärung und Fäulnis. Berlin 1914. — Durst, O., Handbuch der Preßhefenfabrikation. Berlin. — Maercker, M., Handbuch der Spiritusfabrikation. Berlin. — Kiby, W., Handbuch der Preßhefenfabrikation. Braunschweig 1912 (vgl. Chem.-Ztg. 1911, 421 u. 484). — Wilfert, A., Preßhefe, Kunsthefe und Backpulver. Wien und Leipzig 1904. — Euler, H., und P. Lindner, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung. Leipzig 1915. — Bersch, W., Hefen, Schimmelpilze und Bakterien. Eine Darstellung der Lebensbedingungen, Eigenschaften und Verwendung der technisch wichtigen Mikroorganismen in der Praxis. Wien und Leipzig 1910. — Wilfert, A., und J. Muxel, Preßhefenfabrikation nach dem Wiener und Lüftungsverfahren; Kunsthefeherstellung und Hefereinzucht im Großen. Wien 1920.

Die grundlegende Arbeit von M. Delbrück über natürliche Hefereinzucht findet sich in *Wochenschrift f. Brauerei* 1895, ein ausführliches Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 859.

Den Stand der Forschung auf dem Gebiete der Hefenchemie im Jahre 1913 bespricht P. Schulze in *Wochenschr. f. Brauerei* 29, 501, 221, 585 u. 544.

Über moderne Preßhefenfabrikation berichtet W. Kiby in *Chem.-Ztg.* 1911, 421 u. 484.

Seine Beobachtungen bei der Fabrikation von Preßhefe teilt A. Marbach in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1913, III, 744 mit.

Über Herstellung, Versand und Verwendung der Reinhefe siehe E. Chr. Hansen in *Österr. Chem.-Ztg.* 1912, 20.

Über die Bedeutung der Hefe für die Ernährung, besonders über den Geschmack von Hefeextrakt, schreibt Th. Sabalitschka in *D. med. Wochenschr.* 1922, 1582.

Die Hefe ist das bei der alkoholischen Gärung auftretende schlammige, gelbliche Massen bildende, charakteristisch riechende Ferment, das als Erreger der Gärung wirkt. Es entsteht als Lebensprodukt gewisser Sproßpilze, die früher unter dem Sammelnamen Saccharomyceten zusammengefaßt wurden. Speziell von *Saccharomyces cerevisiae* kennt man zwei technisch wichtige Arten: Unterhefe, die sich bei der alkoholischen Gärung am Boden absetzt und Flüssigkeiten bei 4–10° innerhalb 8–10 Tagen vergärt, und Oberhefe, die bei 12–25° Gärung bewirkt, wobei die neuen Hefezellen während des schon in 2–3 Tagen beendigten Prozesses an die Oberfläche der Flüssigkeit steigen und daselbst abgeschöpft werden können. Würzhefe oder Lufthefe ist hingegen das Produkt, das man durch Absetzen des Materiales aus der klaren Würze erhält, wenn man ihr einen ständigen Luftstrom zuführt.

Die schnell wachsende Mineralhefe unterscheidet sich von der Brauerei- oder Brennereihefe fundamental dadurch, daß sie nicht wie die genannten Hefen den Zucker in Alkohol und Kohlensäure überführt, sondern ihn zum Aufbau ihrer Leibessubstanz verwendet. In physiologischer Beziehung bestehen jedoch zwischen den Hefesorten gar keine Unterschiede. (*W. Völtz, Zeitschr. f. Spiritusind.* 39, 58 u. 64.)

Von der Bierbrauerei, der Brennerei und Weinerzeugung abgesehen, die im vorliegenden Werke nur aufgenommen werden konnten, soweit auch andere Gebiete der chemischen Technologie durch Verfahren oder Produkte der genannten Industrien berührt werden, kommt für den vorliegenden Abschnitt nur die Bier- oder Brennereihefe in Betracht, die fabrikatorisch als Preßhefe erzeugt zur Teigsäuerung dient. Als Grundmaterial dienen in erster Linie die Getreidearten, aber auch Kartoffeln, die man in sorgfältig gereinigtem Zustande in bestimmten Verhältnissen vermaischt, worauf die Maische mit Darrmalz verzuckert, sodann einer Milchsäuregärung unterworfen, abgekühlt und mit Mutterhefe zur Vergärung gebracht wird. Die reife Hefe wird dann abgeschöpft, gewaschen und in Filterpressen komprimiert. — Über Hefefabrikation siehe die heute noch lesenswerte Arbeit von F. v. Houmen und H. v. Hasselt in *Dingl. Journ.* 221, 451.

Nach der Wiener Methode der Preßhefeerzeugung wird enthülstes Roggenschrot mit gekochtem Maisbrot und Darrmalz vermaischt und kühl mit Kunsthefe [599] und Schlempe vergoren. Nach einer gewissen Wachstumszeit schöpft man die Hefe ab, wäscht sie und preßt sie in Filterpressen ab.

Über Hefegewinnung durch Elektrizität siehe **F. J. Moller**, Ref. in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1899, 343.

Die günstigste Wachstumstemperatur der Hefe liegt zwischen $+3$ und $+34^{\circ}$, gegen trockene Hitze von etwa 100° ist sie relativ unempfindlich, feuchte Wärme kann sie schon bei niederen Hitzegraden ($50-60^{\circ}$) abtöten. Langsam eingetrocknet bleibt die Hefe ohne sichtbares Leben in voller Wirkung, wenn sie während der Aufbewahrung vor Fäulnis geschützt wurde, durch Pressung kann man ihr ebenfalls große Mengen ihres Gesamtwassergehaltes entziehen, bei schnellem Wasserentzug wird sie rasch getötet.

Nach einem Bericht von **P. Lindner** in *Wochenschr. f. Brauerei* 1922, 166 fördern ultraviolette Strahlen die Gärtätigkeit der Hefe und hindern schädliche Mikroben; zu langes Bestrahlen vernichtet die Hefezellen.

596. Preßhefeherstellungsverfahren.

Ein Verfahren zur Bereitung von Preßhefe aus bitterer, brauner Lagerbierhefe und die Wiederbelebung der gereinigten Hefe beschreibt **L. Kramer** in *Zentr.-Bl.* 1863, Nr. 62.

Über die Herstellung von Preßhefe aus Bierhefe durch Behandlung der letzteren mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser siehe **Divis**, *Zeitschr. f. Zuckerind.* 1873, 573.

Über Herstellung von Backhefe (Wiener Hefe) aus einem Gemenge von Malz, Roggen und Mais, die eingemaischt einer 72 Stunden lang andauernden Alkoholgärung unterworfen werden, siehe *Dingl. Journ.* 190, 152.

Die direkte Herstellung von Preßhefe aus Kartoffeln, die mit schwach schwefelsaurem Wasser unter 0,5 Atm. Überdruck gekocht nach Zusatz von Roggen und Malz vergoren werden, ist in **D. R. P.** 17 621 (vgl. auch **D. R. P.** 18 569) beschrieben.

Nach **D. R. P.** 23 329 überläßt man zur Herstellung von Hefe ein Gemenge von 2150 kg Melasse, 150 kg mit einer Säure verzuckerten Mais und etwas Bierhefe bei etwa 25° der Gärung, kühlt, wenn diese in vollem Gange ist, auf 18° ab, läßt die Hefe sich vollständig aufsammeln und führt dann die Gärung bei etwa $26-27^{\circ}$ rasch zu Ende.

Zur Herstellung von Preßhefengut versetzt man verdünnte, mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisierte, angewärmte Melasse nach **D. R. P.** 67 998 und 70 802 mit Malzkeimen, Roggenkleie oder mit anderer proteinhaltiger Hefennahrung und fügt der Maische bei 50° eine geringe, je nach der Qualität der Melasse verschieden große Menge Milchsäure zu. Nach 15–20 Stunden ist die Maische entfärbt, und man kann die aus der gesäuerten Melasse und den Proteinstoffen erhaltene Würze nach dem Anstellen mit Hefe wie üblich unter Einblasen von Luft in Hefe verwandeln.

Über Herstellung von Preßhefe aus Melasse, Rübensaft, Sirup u. dgl. mit Hilfe einer anorganischen oder organischen Säure siehe auch **D. R. P.** 87 333. Vgl. **D. R. P.** 87 966.

Zur Bleichung von Melasse, besonders wenn sie zur Preßhefefabrikation dienen soll, setzt man ihr 0,1% Blankit (Natriumhydrosulfit) (**Bd. II** [264]) zu, kocht auf und säuert mit Schwefelsäure an. (**A. Zschelle**, *Brennereiztg.* 36, 8351.)

Zur Gewinnung von Hefe mischt man stärkehaltige Rohstoffe nach **D. R. P.** 72 521 mit der ein- bis dreifachen Menge reinen Wassers, das kleine Mengen von Säuren oder Alkalien enthält und laugt zur Herstellung der Würzen, die Zucker, Dextrin, stickstoffhaltige Stoffe und Aschensalze enthalten, bei $15-20^{\circ}$ aus. Zum Abtöten der in der Würze enthaltenen Spaltpilze erwärmt man jene auf etwa 100° , wobei zu gleicher Zeit die als Futter- oder Düngemittel verwendbaren stickstoffhaltigen Stoffe ausgefällt werden, dann wird filtriert und bei Gegenwart von Diastase bei etwa 30° mit Hefe vergoren; während der 8–12stündigen Vergärung muß die Kultur natürlich vor nachträglicher Infektion geschützt werden. Nach Ablauf der Zeit wird die Hefe von der vergorenen Würze getrennt, gewaschen und gepreßt.

Zur Herstellung von Hefe aus dem bei der Stärkefabrikation von den Kartoffeln abgepreßten Fruchtwasser oder ersten Spülwasser erwärmt man es mit 6–12% Grünmalz (auf das Kartoffelgewicht berechnet) zwecks Verzuckerung im Vormaischbottich, zieht die Würze durch den Siebboden ab, klärt und kühlt sie und setzt ihr durch Reinkultur (siehe *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1887, 74, 209 u. 280) gewonnene Mutterhefe zu, die man nach 10–12stündiger Einwirkung bei 28° abnehmen kann. (**D. R. P.** 39 144.)

Zur Herstellung von Preßhefe trennt man Kartoffelbrei nach **D. R. P.** 173 231 durch Schleudern in einen stärkefreien Saft und einen stärkehaltigen Rückstand, den man weiter auf Stärke oder auf Zuckermaterial verarbeiten kann. Der Kartoffelsaft wird mit Rübensaft und geeigneten Nährstoffen vermischt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß für 100 ccm der Flüssigkeit eine Acidität von 3,5–6 cm Normalnatronlauge resultiert. Dann sterilisiert man durch Aufkochen, um die Stoffe auszuschneiden, die zur Ernährung der Hefe unverwendbar sind, filtriert und gewinnt die Hefe aus der klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit nach dem Lüftungsverfahren.

Zur Herstellung einer Nährlösung für Hefe behandelt man Lupinen nach **D. R. P.** 94 844 mit angesäuertem Wasser oder angesäuert, verdünnter Melasse bei etwa 55° unter öfterer Erneuerung der Flüssigkeit, um so das Peptonisieren womöglich aller Eiweißstoffe zu bewirken.

Zur Herstellung von Preßhefe behandelt man Olkuchen oder Schlempe 48 Stunden bei 106 bis 108° mit konzentrierter Salzsäure und verwendet diesen an Aminosäuren reichen Extrakt als Hefennahrung. Dadurch wird die von der Hefe verbrauchte Zuckermenge auf ein Mindestmaß herabgesetzt. (**E. P.** 160 496.)

Nach E. P. 19 379/1911 kocht man zur Herstellung von Hefe getreide- oder stärkehaltige Stoffe mit Wasser, verflüssigt die Stärke durch Zusatz von etwas Malz bei 70°, kühlt die Maische auf 40° ab, macht schwach alkalisch und gibt peptonisierte Bakterien zu, um die Albuminoide löslich zu machen. Dann wird die Maische gut durchlüftet, mit Malz bei etwa 63° verzuckert und durch Zusatz von Formaldehyd sterilisiert.

Die Herstellung von Preßhefe ist ferner in D. R. P. 140 820, 129 802, 129 577 u. a. beschrieben.

597. Dauer- und Trockenhefe.

Über Trockenhefe berichtet J. Pritzker in Schweiz. Chem.-Ztg. 1921, 578.

Bierhefe läßt sich ohne Verlust ihrer gärungserregenden Eigenschaften jahrelang dadurch konservieren, daß man sie gewaschen mit so viel Zucker verreibt, daß ein dicker Sirup entsteht, den man in Flaschen gefüllt an einem kühlen Ort aufbewahrt. (Dingl. Journ. 172, 239.)

Auch nach D. R. P. 257 177 mischt man abgepreßte Hefe mit Zucker, trocknet jedoch dann die flüssig gewordene Masse bei 40–60° ein.

A. G. Jericka empfahl, die zu konservierende abgepreßte Hefe mit konzentriertem Malzextrakt zu mischen. (Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1881, 749.)

In D. R. P. 85 752 wird empfohlen, Hefe mit etwa 10–12% Wassergehalt zu ihrer Konservierung mit 7,5% Traubenzucker und 3% Natriumbicarbonat zu vermischen. Die so behandelte Hefe soll 1 Jahr unverändert haltbar sein.

Verfahren zur Hefekonservierung durch Trocknung auf saugenden Gipsplatten im Luftstrom bzw. durch Mischen mit Knochenkohle oder Glycerin (letzteres statt des Zuckers) sind in D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 33 bzw. D. Ind.-Ztg. 1870, Nr. 34 u. 47 beschrieben.

Über Herstellung getrockneter Hefe mit Hilfe von Glycerin siehe Dän. P. 17 275. (Chem.-Ztg. Rep. 1914, 24.) Vgl. das in Polyt. Zentr.-Bl. 1865, 687 beschriebene Verfahren.

Über Konservierung von Hefe durch Trocknung im Vakuum bei Gegenwart von Chlorcalcium siehe Dingl. Journ. 208, 467.

Zur Konservierung von Hefe wird sie in möglichst von Wasser befreitem Zustande nach Ö. P. Anm. 2386/06 mit Agar-Agar oder Gelatine mit oder ohne diastatischem Malzextrakt verknetet und durch Lüftung getrocknet.

Zur Herstellung gepulverter Preßhefe und zu ihrer Konservierung wird Preßhefe nach Schwed. P. 24 144/07 mit Holzmehl gemischt, gepreßt, getrocknet und gepulvert.

Zur Herstellung abgetöteter Dauerhefe als Ersatz für die Preßhefe wird das gewaschene Material nach D. R. P. 97 240 etwa 1–2 Tage in dünner Schicht bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, worauf man die Temperatur auf 50–100° steigert und nun so lange erwärmt, bis die Hefe abgetötet ist. Sie kann direkt verwendet werden; zur Lockerung des Teiges genügt ein Zusatz von etwa 5–10% des Mehles.

Um Bierhefe zum Zwecke ihrer Verwendung als Nährstoff für die Züchtung der Hefe in der Brennerei in abgetötetem Zustande haltbar zu machen, verknetet man sie mit Doppelsuperphosphat, trocknet das Produkt bei 40–45°, tötet die Hefe dann ab und zerkleinert sie zu Pulver. (D. R. P. 158 655.)

Zur Konservierung der Hefe und zur Erhöhung ihrer Gärtätigkeit setzt man dem Hefematerial Phosphorsäure zu oder behandelt es mit phosphorsäurehaltigem Waschwasser, wobei die Säure eine Schutzwirkung auf die Zymase oder auf deren Koenzym auszuüben scheint. (E. Moufang, Wochenschr. f. Brauerei 26, 642.) Vgl. ebd. S. 621 F. Schönfeld und M. Hardeck: Über Ammoniumpersulfat als Waschmittel für infizierte Hefe.

Zur Herstellung von Dauerhefe, die im Verlaufe von 6 Monaten nur 10–19% ihrer ursprünglichen Wirkung einbüßt, und bei der Zuckervergärung ihre maximale Wirkung in weniger als 32 Stunden entfaltet, taucht man 500 g frisch ausgewaschene, durch starken Druck entwässerte, als grobes Pulver in einem Sieb befindliche Unterhefe in 3 l Aceton, preßt die Masse durch das Sieb, läßt 10 Minuten stehen, gießt das Aceton ab, saugt den Rückstand trocken, behandelt die Masse abermals einige Minuten mit Aceton, saugt wieder ab, bringt sie 3 Minuten lang in Äther und trocknet das Pulver nach Entfernung des Äthers auf Filtrierpapier bei 45°. Man erhält so ein weißes, staubtrockenes Pulver, das vollständig steril ist. (R. Albert, E. Buchner und E. Rapp, Ber. 85, 2376.)

Nach D. R. P. 262 045 behandelt man die Hefe zur Herstellung von Trockenhefe zwecks physiologischer Aufbesserung mit einer verdünnten Zuckerlösung, lüftet, preßt trocken, vermischt sofort mit einer Asparaginlösung und trocknet im kalten Luftstrom.

Zur Herstellung von Trockenhefe mit 90% lebenden Zellen (das Präparat kommt als Backmittel unter dem Namen „Florylin“ in den Handel) behandelt man die Hefe nach F. Hayduck, Chem.-Ztg. 1912, 639, vor dem Trocknen in wässriger Aufschwemmung während etwa 72 Stunden mit Luft, um die Eiweißstoffe der Hefe derart umzuwandeln, daß die Zelle das Trocknen übersteht.

Wie F. Hayduck in Wochenschr. f. Brauerei 30, 234 des näheren beschreibt, erhöht Lüftung bzw. Sauerstoffbehandlung die Haltbarkeit gepreßter oder in Wasser aufgeschwemmter Hefe ganz beträchtlich, was sich in dem langsameren Erweichen bzw. Flüssigwerden der gelüfteten Hefe bei höheren Temperaturen zu erkennen gibt im Gegensatz zu nicht gelüfteten oder mit Kohlensäure oder mit Wasserstoff vorbehandelten Präparaten. Es scheint, als würde sich die Hefe

während der Zeit der Lüftung genügend mit Sauerstoff versorgen, so daß sie dann bei Aufrechterhaltung der natürlichen Atmung länger lebt, was sich in der Verringerung ihrer Selbstverdauung äußert. Diese Energie kann auch durch jene vertreten werden, die bei der Vergärung des Zuckers in Wirksamkeit tritt. Siehe dazu die obigen Verfahren des Zuckerzusatzes zu Hefepräparaten. — Um getrocknete Hefe aufzubewahren, schließt man das Trockenprodukt mit einer von ihr getrennten hygroskopischen Substanz luftdicht ein und erhält dann ein nach langer Zeit noch volltätiges Produkt.

Zur Entwässerung kolloidaler Stoffe (Treber, Schlempe, Hefe, Scheideschlamm) behandelt man sie vor der Abpressung mit Kalk unter gleichzeitiger Zuführung von Luft, Sauerstoff oder Ozon. Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, daß fein verteilter Kalk ein ausgezeichnete Katalysator zur Absorption von Ozon oder Luftsauerstoff ist, wobei in ersterem Falle Persalze des Calciums gebildet werden. Diese Salze wirken dann wegen ihrer leichten Rückbildungsfähigkeit ebenfalls als Katalysatoren, indem sie den aufgenommenen Sauerstoff im Entstehungszustande an die kolloidalen Stoffe abgeben. (D. R. P. 270 061.)

Zahlenmäßige Angaben über die Trocknung der Hefe zu ihrer Verwendung in der Küche macht F. Hayduck in Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 2434.

Über Herstellung von Trockenhefe durch Vortrocknung bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 10% siehe A. P. 1 420 630.

Zur Herstellung haltbarer, getrockneter Hefe wird die Hefe mit irgendeinem fettähnlichen Stoff, der in Äther aufgeschlämmt ist, z. B. Vaseline, gemischt, dann gegebenenfalls im Vakuum bei etwa 30° C getrocknet und schließlich in hermetisch schließende Dosen gefüllt. Hierbei werden die einzelnen Hefezellen von einem Vaselinehäutchen umgeben und in eine gewisse Starrheit gebracht, wodurch die Hefe sich mehrere Monate lang frisch erhält. (Chem.-Ztg. Rep. 1916, 399.)

Nach Hartmann, S. 382, bewahrt man Preßhefe zweckmäßig in steinernen Töpfen im Keller auf, um sie vor Frost und Hitze zu schützen. Gefrorene Hefe soll, um ihre Gärkraft nicht zu schädigen, nicht mit heißem Wasser aufgetaut werden.

598. Hefereinigung, -entbitterung, -verbesserung. Hefe mit Röstaroma.

Zur Reinigung der Hefe setzt man ihr so viel einer Flußsäure oder Fluorsalzen enthaltenden Flüssigkeit zu, daß das Hefewachstum temporär unterdrückt und inzwischen die schwachen Hefezellen bzw. Heferassen abgetötet werden. (D. R. P. 64 143.) — Vgl. D. R. P. 55 920 und 55 921.

Zur Reinigung von Bierhefe für Backzwecke behandelt man sie nach D. R. P. 130 290 mit Magnesiumhydroxydlösung, wäscht mit Wasser und neutralisiert oder säuert schwach an. Vgl. D. R. P. 121 579 und 124 985; Entbitterung mit Mineral- oder organischen Säuren und Nachbehandlung mit 0,5proz. Weinsäurelösung.

Zur Reinigung von Hefeextrakten werden sie nach D. R. P. 142 302 zunächst mit 2—3 Tl. Alkohol von 95% extrahiert, worauf man den Rückstand noch 1—3 mal mit einer Alkoholmenge behandelt, die $\frac{2}{5}$ des angewandten Extraktes beträgt; dann löst man das Produkt in der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser, filtriert und dampft das Filtrat zur Teigform oder zur Trockne ein.

Zur Reinigung von Bierhefe und um sie geeignet für Backzwecke zu machen wird sie nach D. R. P. 194 448 zunächst gewaschen, dann mit der 4fachen Menge Wasser versetzt und bei 40—42° 6—8 Minuten geschüttelt. Man wäscht abermals und setzt der möglichst vom Wasser befreiten Hefe verdünnte Weinsäurelösung zu, so daß 20 ccm der Hefemilch eine Acidität von 0,7—0,8 ccm Normalschwefelsäure aufweisen. Die abgepreßte Hefe ist vollständig entbittert und haltbar.

Zur Reinigung der für Nährpräparate bestimmten Hefe und zur Entfernung der Bitterstoffe wäscht man sie viermal mit 0,001proz. wässriger Essigsäure, läßt jedesmal absetzen und entfernt die Waschflüssigkeit. Die Essigsäure nimmt die Verunreinigungen schneller auf als anorganische oder andere organische Säuren, verdichtet die Hefe, so daß sie ein geringeres spezifisches Volumen besitzt, beugt ihrer Zersetzung vor und verleiht ihr keinen spezifischen Geschmack. (D. R. P. 121 579.)

Das Verfahren der Hefeentbitterung zwecks Herstellung eines Präparates für Backzwecke mittels Sodalösung und die Konservierung der gewaschenen Hefe mit Zuckerlösung wurde schon in Dingl. Journ. 155, 159 beschrieben. Dasselbe Verfahren wird angewendet, um das isländische Moos zu entbittern.

Zum Entbittern von Hefeextrakt behandelt man ihn nach D. R. P. 157 626 mit Wasserstoffsuperoxyd oder anderen Oxydationsmitteln und filtriert von dem ausgefällten Bitterstoff. Vgl. ferner die Vorschriften bei: Herstellung von Hefenähreextrakten [602].

Zur Entbitterung von Bierhefe versetzt man ihre Aufschwemmung, ähnlich wie in D. R. P. 157 626 mit oxydierend wirkenden Stoffen oder leitet durch die Masse elektrisch abgedehnten Sauerstoff oder Ozon durch. Die Oxydation soll so energisch geleitet werden, daß die gelösten, ebenso wie die ungelösten bitteren Hopfenharze in nicht bitter schmeckende umgewandelt werden, so daß beim folgenden Abpressen der Hefe weder die oberflächlichen Bestandteile noch die zwischen den Zellen bleibende Flüssigkeit bitteren Geschmack zu übertragen vermögen. (D. R. P. Anm. V. 9411, Kl. 6 a.)

Zur Veredelung und Konservierung von Hefe vermischt man sie nach **D. R. P. 268 091** mit neutral oder alkalisch reagierenden Persalzen, z. B. Natriumpercarbonat, in der Menge von $1-1\frac{1}{2}\%$.

Oder man verreibt das dickbreiige Material nacheinander mit so viel Schwefel-, Phosphor- oder Milchsäure, daß sie gerade staubig wird, sibt sie von den festen Hopfenharzbestandteilen ab, behandelt sie weiter je nach der Stärke des Bittergeschmackes mit Sodalösung (0,5–1 proz.), entfernt die Hauptmenge des Alkalis durch Waschen und neutralisiert die letzten Sodareste durch Zusatz einer Säure. Das Präparat soll als Nährhefe Verwendung finden. (**D. R. P. 248 561.**)

Während man sonst wohl auch die für Nährzwecke bestimmte Trockenhefe mit alkali-haltigem Wasser auswusch und das überschüssige Alkali durch Waschen mit Wasser entfernte, neutralisiert man nach vorliegendem Verfahren obergärrige Hefen (Berliner Weißbierhefe oder Getreidepreßhefe) mit der zur Säureneutralisation eben erforderlichen Menge Alkali, trocknet ohne vorher zu waschen und vermeidet so Ausbeuteverluste. (**D. R. P. 288 177.**)

Zur Erhöhung der Gärkraft von Hefe behandelt man sie oder die zu vergärende Flüssigkeit mit Hexamethylentetramin allein oder in seinen Verbindungen oder Gemengen mit Phosphorsäure oder Phosphaten. (**D. R. P. 254 592.**)

Zur Steigerung der Triebkraft getrockneter Hefe bringt man sie zum Zwecke der Aufnahme einer gewissen Feuchtigkeit mit feuchter Luft in Berührung. (**D. R. P. 257 181.**)

Zu demselben Zweck setzt man der in bekannter Weise in verdünnten Zuckerlösungen unter Lüftung aufgebesserte Hefe nach der Pressung eine Asparagininlösung zu und trocknet im kalten Luftstrom. (**D. R. P. 262 045.**)

Oder man mischt abgepreßte Hefe bis zur Verflüssigung mit Zucker und trocknet die Flüssigkeit ohne abzupressen zwischen $40-60^{\circ}$ ein. (**D. R. P. 267 486.**)

Zur Verbesserung der Hefe behandelt man sie vor ihrer Eintrocknung in wässriger Aufschlemmung mit Luft und setzt diesem Schlamm nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens kleine Mengen von Zucker oder zuckerhaltiger Substanzen zu. (**D. R. P. 257 176.**)

Zur Verbesserung des Geruches, Geschmackes und der Verdaulichkeit roher Hefe behandelt man das entbitterte bis zur nahezu völligen Zerreißung der Zellen zerkleinerte Material unter Druck und bei höherer Temperatur mit Wasserstoff. (**D. R. P. 331 848.**)

Ein Verfahren zur Hefeverbesserung ist dadurch gekennzeichnet, daß man Bierhefe in einer Würzermischung umgären läßt, die einerseits aus einer unvergorenen konzentriert milchsauren etwa 20grädigen Würze besteht, die etwa $15-21\%$ n-Lauge zur Neutralisation braucht und andererseits einen Zusatz von vergorener milchsaurer Würze erhält, wodurch die Mischung auf einen Alkoholgehalt von etwa 5% gebracht wird. (**D. R. P. 125 886.**)

Zur Gewinnung gedarrter Hefe mit Röstaroma behandelt man sie unter Regelung ihres Wassergehaltes einige Zeit in der Wärme. Während bei schneller Entfernung des 75% betragenden Wassergehaltes der Hefe ein hellfarbiges, kaum schmeckendes Erzeugnis entsteht, gewinnt man durch Darren der Hefe mit einem Wassergehalt von etwa 8% in langsamem Vorgange ein Produkt mit schwachem Röstaroma, das sich steigern läßt, wenn man die Hefe mit 30% Wassergehalt einige Zeit bei 60° hält und dann bei 100° trocknet. Zwischen beiden Präparaten steht geschmacklich jenes, das man gewinnt, wenn man die Hefe mit 30% Wassergehalt einige Zeit bei 100° hält und dann bei 100° abdarrt. Die Bildung des Röstaromas wird dadurch erklärt, daß die eiweiß-abbauenden Hefeenzyme während der Behandlung Zeit haben den Hefeorganismus weitgehend umzuändern und lösliche Stoffe zu bilden, die bei dem Abdarren bei 100° Bräunung der Masse hervorrufen. (**D. R. P. 244 285.**)

Oder man überläßt zur Gewinnung von Trockenhefe mit Röstaroma einen Teil entbitterter Frischhefe bei etwa $50-60^{\circ}$ der Selbstverdauung, mischt das Produkt, wenn das gewünschte Aroma erreicht ist, in einem schnell arbeitenden Trockenepparat mit Frischhefe und trocknet bei 100 bis 150° . Die Menge des Zusatzes an selbstverdauter Hefe bedingt die Stärke des Röstaromas. Nach dem Zusatzpatent genügt es, zur Erzeugung eines schwacharomatischen Geschmackes der Frischhefe berechnet auf Trockengewicht 1%, für sehr starkes Röstaroma 10% Hefeextra kt zuzusetzen. (**D. R. P. 264 996 und 266 001.**)

599. Weinhefe, Kunsthefe, Gärungsbeschleuniger.

Deutshl. Weinhefe $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 68 881; A.: 80 dz.

Zur Herstellung der Weinhefe, die sich für alle Zwecke, bei der die leicht entartende Bierhefe Verwendung findet, benützen läßt, preßt man 115 Tl. Trauben nach 24 stündigem Stehen der zerquetschten Masse leicht ab, bringt den Most in hölzerne oder kupferne Bottiche und setzt ihm, sobald die natürliche Gärung begonnen hat, eine kleine Menge Catechu und 0,4 Tl. Glykose, die etwa 5% Dextrin enthält, zu. Als spezielles Nährmittel werden noch weiter pro 1000 kg Most 0,5–1 kg weinstein-phosphorsaurer Kalk und Ammoniumphosphat beigelegt. Die Temperatur der Masse wird auf $25-30^{\circ}$ gehalten, auch soll die in den Raum einströmende Luft möglichst steril sein. Nach Beendigung der Gärung sammelt man die Hefe, preßt sie und befreit sie zwecks besserer Haltbarkeit von dem Dextrin. (**D. R. P. 40 821.**)

Kunsthefe dient zur Erregung der Gärung in Maischen, die, wie z. B. Melassenmaische, selbst keine Hefe bilden. Sie ist nichts anderes als eine mit frisch gebildeter Hefe vermischte

Malz-Getreidemaische, die milchsauer mit etwas Hefe vergoren wird, worauf man die ganze Masse nach Abtrennung der Mutterhefe für einen frischen Ansatz in die Melassemaische einrührt.

Zur Herstellung von Kunsthefe ohne Pilzsäuerung setzt man dem Hefegut nach **D. R. P. 127 855** außer Milchsäure noch in der Menge von mehr als 5% der Milchsäure eine flüchtige Säure der Fettreihe zu und überläßt das Gemenge nach **D. R. P. 127 810** der Selbstsäuerung, worauf man zur Abtötung der Spaltpilze erhitzt. Vgl. **D. R. P. 123 437**.

Zur Herstellung von Kunsthefe ohne Milchsäuregärung säuert man einen Teil der in üblicher Weise hergestellten süßen Hauptmaische an, versetzt mit einer die Hopfenbestandteile enthaltenden, durch Selbstgärung von Bierhefe entstandenen Hefelösung, sterilisiert und vergärt wie gewöhnlich mit Reinhefe. (**D. R. P. 180 072**.)

Oder man versetzt 2 hl Hefegut nach **D. R. P. 179 915** mit 200 ccm, abgekochter Kuhmilch, die mit 100 ccm Formaldehyd behandelt wurde, und erzielt so ein kräftiger wirkendes Produkt als nach den üblichen Verfahren.

Ein seine Gärkraft längere Zeit behaltendes pasten- oder pulverförmiges Präparat erhält man durch Verketten von je 20 Tl. Erbsenmehl und Traubenzucker mit 15 Tl. Weinstein, 5 Tl. phosphorsaurem Ammoniak und 40 Tl. Preßhefe bzw. durch Mischung eines Pulvers aus 50 Tl. Preßhefe, 15 Tl. Erbsenmehl, 10 Tl. gereinigter Pottasche, 5 Tl. weinsaurem Kalk und 5 Tl. phosphorsaurem Ammoniak mit 5 Tl. Traubenzucker. Die Präparate entwickeln ihre gärungserregende Kraft am besten in Berührung mit Mehl und lauwarmem Wasser. (**Pharm. Zentrh. 1870, 326**.)

Zur Herstellung eines die alkoholische Gärung beschleunigenden Stoffes aus Hefe behandelt man trockene Hefe im Verhältnis von 150 ccm der Säure auf 100 g Hefe einige Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 bei 125–130°, wäscht die schwarze Masse aus, verrührt sie mit Wasser und behandelt die siedende Lösung mit Chlor, bis sie hellbraun geworden ist. Man löst nun in einer warmen alkalischen Lösung, filtriert, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, versetzt in der Wärme mit Calciumchloridlösung, filtriert nach dem Abkühlen das Kalksalz und zersetzt es nach dem Auswaschen mit Salzsäure. Die braune schwefelhaltige Substanz gibt mit Alkalien wasserlösliche, mit alkalischen Erden und Schwermetallen schwer bzw. unlösliche Verbindungen, die in neutraler Lösung die alkoholische Gärung beschleunigen, zum Unterschied von dem Präparat Metabolin jedoch durch Milchsäure nicht in eine lösliche Modifikation umgewandelt werden, die die entgegengesetzte Wirkung besitzt. (**D. R. P. 297 897**.)

600. Mineralhefe. Zucker- und malzfreie Maischen.

Die gewöhnliche Bierhefe bedarf, um zu gedeihen, des Wassers, Kohlenstoffs, Stickstoffs und mineralischer Bestandteile, namentlich phosphorsaures Kali und Magnesiumsulfat. Der Kohlenstoff wird als Zucker oder zuckerhaltiger Stoff (primär als zu verzuckernde Stärke), der Stickstoff als Eiweiß oder Ammonsalz beigebracht.

Die Herstellung stickstoffreicher Extrakte für die Hefefabrikation aus Abfällen von Schlächtereien, Ökuchenrückständen, Leder- oder Fischabfällen durch Behandlung der Materialien mit Säuren unter Druck oder durch Peptonisierung bei niederen Temperaturen ist in **D. R. P. 64 354** beschrieben.

Eine Errungenschaft des Krieses, die allerdings die in sie gesetzten Hoffnungen nur zum Teil erfüllte, ist die Zuriichtung der Mineralhefe, bei deren Gewinnung das Eiweiß durch anorganische Stickstoffsalze ersetzt wird. Das erste technisch verwendbare Verfahren wurde am 15. Januar 1915 angemeldet und ist in **D. R. P. 310 580** beschrieben. Die so erhaltene Hefe hat außer anderen auch noch die günstige Eigenschaft, immer wieder bis zu ihrer natürlichen Degeneration weitergezüchtet und als Anstellhefe verwendet werden zu können. (**A. Wohl und S. Scherdel, Brennereiztg. 86, 8879**.)

Die technische Hefegewinnung in mehreren Generationen mit anorganischen Ammoniumsalzen allein ist nicht möglich, wogegen man wohl gärkräftige Preßhefe im Dauerbetrieb erzeugen kann, wenn man die organische, stickstoffhaltige Nahrung zu etwa 10–50% des Stickstoffs durch Ammoniakstickstoff ersetzt. (**D. R. P. 310 580**.) Nach weiteren Ausbildungen des Verfahrens bringt man die Hefe in stark verdünnten Rübenroh Zuckerlösungen mit mindestens 15 Tl. mineralischer Nährstoffe auf 100 Tl. Zucker nach dem Lüftungsverfahren zur Vermehrung, wobei man mit höchstens 2proz. Zuckerkonzentration arbeitet und in dem Maße des Zuckerverbrauches konzentriertere Würze zufließen läßt. Durch Abziehen der hefehaltigen Würze vom Gärbottichboden und Zuführung frischer Nährlösung kann der Betrieb kontinuierlich gestaltet werden. Schließlich soll man der Hefelösung auch 0,01–0,1% Formaldehyd und 0,03–0,3% Ameisensäure zusetzen, die von der Hefe, ohne sie zu schädigen, assimiliert werden. (**D. R. P. 300 662, 300 663, 303 221 und 303 253**.) Nach weiteren Ausführungsformen der Verfahren bindet man die bei der Gärung freiwerdenden mineralischen Stoffe, z. B. mittels kohlenaurer Salze, bzw. verwendet zur Herstellung der Würze Zucker mit 50% seines Gewichtes näherer Mineralsalze (Ammoniumsulfat) bzw. läßt zur Ernährung der Hefe und zur Aufrechterhaltung einer schwach alkalischen Würzereaktion während des Wachstums kontinuierlich Alkali oder Alkalicarbonatlösungen zufließen, so daß die Neutralisation der Würzen während der Gärung überflüssig wird und gewinnt so Kali- oder Natronhefen, die in der Triebkraft die Backfähigkeit gut geeigneter Handelsbackhefen erreichen. (**D. R. P. 303 222, 303 251–252, 304 241–242**.)

Zur Herstellung von Hefe läßt man die zum Anstellen einer aus Zucker oder Melasse in Verbindung mit Mineralsalz hergestellten Würze dienende Hefe eine Vergärung mit derselben Nährlösung durchmachen, wobei man die zur Bindung der in Freiheit gesetzten Mineralsäure nötige Kreide erst zusetzt, sobald die Säure der Vorgärung die Reinigung der Hefe bewirkt hat. Der zu dieser Reinigung nötige Säuregrad beträgt etwa 0,125%. (D. R. P. 303 311.) Nach einer Abänderung des Verfahrens setzt man der die Anstellhefe aufnehmenden Nährlösung von vornherein ein Mineralsalz zu, aus dem die Hefe Säure frei macht, die dann ihrerseits das zulaufende Ammoniak bindet. (D. R. P. 304 243.)

Zur Gewinnung von Hefe aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten von Art des Rübenablauf- und Preßwassers setzt man ihm nach dem Angären zwecks Anreicherung mit anorganischen Hefenährstoffen Zuckerfabriksscheideschlamm zu oder dessen Lösung, die man durch Behandlung des Schlammes mit Salzsäure bis zur sauren Phosphatreaktion erhält. (D. R. P. 324 865.)

Von zuckerhaltigen Stoffen standen während des Krieges als Ersatznahrung für die Hefefabrikation nur Melasse und Rohrzucker zur Verfügung, deren Phosphorsäuregehalt nur zur Erzeugung von 4,8% Hefe ausreicht. Man kann die fehlende Phosphorsäure durch lösliche anorganische Phosphate, besonders durch in ihrer diesbezüglichen Zusammensetzung genau bekannten Superphosphate ersetzen, die man zum Teil der angesäuerten Melasse beim Kochen und zum anderen Teil der so erhaltenen geklärten Lösung zusetzt. Die nähere Arbeitsweise, die zur völligen Ausnützung der Phosphate dient, beschreibt D. Ellrot in Brenneitzg. 36, 8239.

Ein Verfahren der Preßhefefabrikation unter Verwendung von zuckerfreien oder zuckerarmen Würzen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Hefe in der bei der Lufthefebereitung üblichen Weise in durch bakterielle Säuerung zuckerfrei gemachten Würzen zur Vermehrung bringt und ihr als Kohlenstoffquelle organische Säuren in freier oder gebundener Form bietet. Bei diesem Verfahren werden die Kohlenhydrate mehr als es bisher geschah dem Wachstum der Hefe nutzbar gemacht, so daß die Alkoholbildung auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird. (D. R. P. 310 461.) Nach Zusatzpatenten verwendet man als Rohstoff Melassebrennereischlempen bzw. für die Hefevermehrung als zuckerfreie oder zuckerarme Züchtungsflüssigkeit gesäuerte Säfte oder Waschwässer der Kartoffelstärkefabrikation, die neben Zucker noch Amide enthalten. (D. R. P. 314 330 und 314 331.)

Die Gewinnung von Eiweißstoffen auf biochemischem Wege durch Züchtung von Kahlhefen, denen man als Kohlenstoffquelle ausschließlich Aldehyde (Acet- oder Paraldehyd, auch Aldol oder Aldehydammoniak) bietet ist in D. R. P. 318 167 beschrieben.

Verfahren zur Preßhefefabrikation unter Verwendung von zuckerfreien oder zuckerarmen Würzen mit Mischhefekulturen von Brennerei- und Kahlhefe unter Zusatz von Alkali zur Bindung von Säure, wobei die bei der Getreidestärkefabrikation abfallenden Säfte unter Erhaltung der in ihnen enthaltenen Stärke nach Zusatz anorganischer Nähr-Ammoniumsalsze verarbeitet werden, sind in D. R. P. 314 163—166 beschrieben.

Zur Hefebereitung ohne Malz versetzt man die im Vormaischbottich gut verzuckerte, auf 20° abgekühlte Maische mit dem üblichen Hefequantum und vermischt 5—6% dieser Maische in einem Hefengefäß mit 100 l Kartoffelmaische und 150—160 ccm 66grädiger, mit dem fünffachen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure. Bei Maismischen setzt man an Stelle von Malz pro 100 l Hefen als Stickstoffnahrung 100 g Salmiak oder Ammoniumsulfat zu. Nach 24stündigem Stehen des abgekühlten und abgequetschten Hefegutes pumpt man das gesamte Hefenquantum in den Vormaischer, vermischt mit der inzwischen auf 30° abgekühlten Hauptmaische, entnimmt sofort das nötige Hefenquantum in ein Hefengefäß, säuert an und kühlt ab. (A. P. Koloczek, Zeitschr. f. Spiritusind. 39, 118.)

601. Nähr- und Futterhefe. N-Brot.

Die Hefe wird auf Düngemittel und Produkte der Destillation, in der Bäckerei, in der Melasse- und Kartoffelbrennerei, in Essigfabriken und Branntweinbrennereien, zu pharmazeutischen Präparaten, zu Futter-(Nähr-)mitteln und Heilmitteln verarbeitet. Doch kommen nur letztere beiden Verwendungsmöglichkeiten praktisch in Betracht.

Über Gewinnung und Verwertung der Futterhefe als ausgezeichnetes diätetisches Nahrungsmittel für Kinder und Kranke, dessen Nährstoffe fast völlig ausgenutzt und dessen Kohlenhydrate völlig verdaut werden, wobei der physiologische Nutzeffekt fast so groß ist wie jener des allerdings noch eiweißreicheren Fleisches siehe W. Völtz, Tagesztg. f. Brauer. 14, 235. Siehe auch H. Wintz, Münch. med. Wochenschr. 63, 455 und H. Burghauer, Erf. u. Erf. 43, 241. Vgl. auch die in München 1916 erschienene Schrift von M. Winkel.

Über den Wert der getrockneten Bierhefe als Nahrungs-, Genuß-, Heil- und Futtermittel und die Eignung der Nährhefe in erster Linie zur Herstellung von Speisen, die sonst nur mit Fleisch und Fleischbrühe bereitet wurden, siehe auch A. Cluss, Allgem. Ztg. f. Bierbrauer. u. Malzfabr. 42, 377.

Mitteilungen über die gesundheitliche Bewertung der Hefe als Nahrungsmittel bringt Klut in Pharm. Ztg. 1922, 729.

In Deutschland wurden vor dem Kriege etwa 70 Millionen kg Überschuß-Bierhefe erzeugt, von denen höchstens 10 Millionen kg zu Backzwecken Verwendung fanden. Die Bestrebungen gingen dahin, die Hefe zu entbittern, was zwar auf Kosten der Haltbarkeit, aber doch vollständig

gelang, und sie in Form von Hefeextrakten zum Würzen von Speisen, zur Ernährung der Hefe in Brennereien und Hefefabriken, zu medizinischen Zwecken und zur Verfütterung nutzbar zu machen. (Siehe die Register.) Die Futterhefe, die durch Trocknung der entbitterten Bierhefe im großen gewonnen wurde, führte sich gut ein [598], der Konsum lehnte die Trockenpräparate für die menschliche Ernährung jedoch ab, obwohl der Hefe, die der chemischen Zusammensetzung nach dem Fleische nahe kommt, hoher Nährwert innewohnt. Nach Baudrexl und Völtz kann etwa die Hälfte des Nahrungseiweißes durch Hefe ersetzt werden.

Entbitterte Trockenhefe kann nach 1—2 Stunden nach einfachem Aufkochen genossen werden und liefert als Nahrungsmittel 74,8% ihres Energiegehaltes als Nutzeffekt, d. h. von den in ihr enthaltenen 53,4% Eiweiß werden 86% resorbiert. Die Hefe ist daher zu den eiweißreichsten Nahrungsmitteln zu rechnen; 1 kg Hefe ist z. B. dem Nährwert nach 3,3 kg Fleisch gleichzusetzen. Dieser Nährwert kann deshalb nicht nach dem bloßen Caloriengehalt beurteilt werden, weil der Hefe wegen ihres hohen Gehaltes an organischen Phosphorverbindungen auch noch spezifische, diätetische Eigenschaften zukommen. (B. Völtz und A. Baudrexl, *Wochenschr. f. Brauer*. 1911, 85.) Vgl. E. Weinswurm, *Umschau* 19, 204; *Prometheus* 26, 105, ferner G. Graf, *Allgem. Ztg. f. Bierbrauer. u. Malzfabr.* 42, 54 und Fr. Hayduck, *Chem. Ind.* 36, 783, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 2256 und *Chem.-Ztg.* 1911, 643.

Die Nährhefe ist aber auch in reiner Form wesentlich billiger als die künstlichen Nährpräparate des Handels und ebensogut verwertbar. Bei einem Kleinhandelspreis von 5 Mark für 1 kg Nährhefe und 30 Mark für 1 kg Sanatogen, 25 Mark für 1 kg Ribamalz und sogar 48 Mark für 1 kg Somatose (vor dem Kriege) ist ersichtlich, welche Summen der Verbraucher aus Unkenntnis für der Nährhefe höchstens gleichwertige Produkte ausgibt. Als Fleischersatz wird die Trockenhefe jedoch erst dann Aufnahme finden, wenn es gelingt ihr den trotz der Entbitterung noch anhaftenden Geruch und Geschmack zu beseitigen. Bis dahin kann die Nährhefe nur in bescheidenen Mengen als Eiweißnährpräparat, d. h. als Zusatz zur Ernährung dienen. Vgl. P. Schruppf, *Münch. med. Wochenschr.* 63, 269.

Während des Krieges setzten die Bestrebungen wieder ein, die Hefe der Volksernährung nutzbar zu machen. Es entstanden die großen Mineralhefefabriken, die zwar einwandfreie Produkte lieferten, wegen der hohen Kosten und der Zuckerknappheit jedoch den Betrieb bald wieder einstellen mußten. Die während des Krieges in Betrieb gesetzte Nährhefefabrik zu Essen und die zugehörigen Anlagen sind in *Tagesztg. f. Brauer*. 15, 127 beschrieben.

Größere Bedeutung als die zum Fleischersatz bestimmte Nährhefe erlangte jedenfalls das N-Brot des Krieges, das Rossmann und Mayer erstmalig durch Zusatz von 2,5% Nährhefe zum Brotteig herstellten. Einige Backvorschriften für die Herstellung des Nährhefe- oder N-Brottes bringt Rossmann in *Zeitschr. f. Spiritusind.* 39, 108; vgl. ebd. 38, 357 und *Chem.-Ztg.* 1916, 617. — Vgl. [466 ff]

Die Bestrebungen den Eiweißgehalt des Brotes durch Hefezusatz zu erhöhen sind allerdings wie aus den folgenden Vorschriften hervorgeht, älteren Datums. So wurde z. B. in *D. R. P.* 140 863 vorgeschlagen zur Herstellung von Speisemehl Hefe zu verflüssigen, bei 70—80° Getreidemehl oder eine Stärkeart einzurühren, das Produkt zu trocknen und zu mahlen.

Zur Herstellung eiweißreichen Brotes versetzt man den Teig nach *D. R. P.* 178 535 mit mehlhaltiger Hefe, die man vorher nach Zusatz von Eiweiß, alkalischen Nährsalzen und durch Anrühren mit Wasser und Erwärmen zunächst einer alkalischen Fermentation und dann einer saueren Hefegärung unterworfen hatte.

Zur Herstellung eines cellulosereichen, längere Zeit frisch bleibenden Brotes versetzt man das Gemisch von Weizenschrotbrotteig, Salz und einem Zusatz cellulosehaltiger Stoffe nach *D. R. P.* 167 244 mit Hefe, die in einem wässrigen geklärten Johannisbrotauszug aufgelöst wird.

Nach L. Wagner kann man ein nahrhaftes, gut aussehendes, wohlschmeckendes Brot durch Zusatz von 20% durch Kochen getöteter und entbitterter Brauereihefe herstellen. (*Tagesztg. f. Brauerei* 18, 369.)

Auch mit einem Gemenge von 4—5 Tl. gewöhnlichem Brotteig und 1 Tl. frischen Biertrebern wurde unter Zusatz von Salz und Kümmel ein schmackhaftes schwarzes Bauernbrot erhalten. (*Österr. Bierbr.* 1917.) Über dieses Biertreberbrot siehe J. Schröder, *Brauind.* 1901.

Nach einer Abänderung der ursprünglichen N-Brotbereitungweise setzt man dem Mehl oder Teig statt der Nährhefe aktive Hefenzyme in Form von Hefepreßsaft oder frischer autolyseierter Hefe zu, trocknet das vollgesogene Mehl oder die Stärke vorsichtig bei niedriger Temperatur und erhält so ein trockenes Präparat, das beim Verarbeiten mit Weizenmehl auch von geringerer Backfähigkeit in dem Sinne günstig wirkt, als die aktiven Hefenzyme den Kleber und die Kohlenhydrate für die Gärung vorbereiten, wodurch das Gebäck voluminöser, feinporiger und rascher gar wird und überdies einen höheren Eiweißgehalt zeigt als nichtbehandeltes Mehl. (*D. R. P.* 291 161.)

Zu erwähnen ist, daß die Hefe schon in der Menge von 24 g in 300 g N-Brot eine deutliche Erhöhung des Harnsäuregehaltes bewirkt, so daß dieses Brot auf den gichtigen Organismus schädlich einwirkt. (E. Jalowetz, *Chem.-Ztg.* 40, 617.)

602. Hefeeiweiß, -extrakt, -nähr- und Fleischextraktorsatz-Präparate.

Nach **D. R. P. 111 915** gewinnt man Eiweißstoffe aus Hefe, wenn man letztere auf 91° erhitzt und die aus koaguliertem Eiweiß, Zellmembranen, Extraktivstoffen und phosphorsaurem Kali bestehende Masse abpreßt und auslaugt. Der Rückstand wird mit gespanntem Dampf behandelt, um die Eiweißkörper in nicht koagulierbare Form überzuführen. Siehe auch **D. R. P. 113 181**: Gewinnung des Hefeeiweißes mit Hilfe von Ätherdämpfen, ferner **D. R. P. 107 249** und **108 707**.

Zur Gewinnung des Protoplasmas der Hefe verrührt man sie nach **D. R. P. 122 168** bei niedriger Temperatur mit Gummi arabicum, Kochsalz, Soda oder einer anderen, die Hefe verflüssigenden Substanz und setzt der in Gärung befindlichen Mischung von Zeit zu Zeit neue Hefemengen zu. Ähnlich verfährt man nach **D. R. P. 117 303** und arbeitet verschiedenartig auf, je nachdem man eine trockene haltbare, gärkräftige Hefe oder ein Invertierungsmittel für Saccharose gewinnen will.

Zur Abscheidung der Albumosen oder des Peptons aus Hefe behandelt man sie zwischen 45–50° in mit essigsäurehaltigem Wasser gereinigtem Zustande mit 0,2–0,5 proz. wässriger Weinsäurelösung, die die Kalisalze der Hefe in unlösliche, leicht abscheidbare Bitartrate überführt und zugleich dem Endprodukt einen angenehmen Geschmack verleiht. (**D. R. P. 124 985**.)

Nach **D. R. P. 134 165** behandelt man Preßhefe zur Gewinnung des Zellsaftes zunächst mit Wasser, das mit Brenzweinsäure angesäuert wurde, dann mit 5 proz. Kochsalzlösung, wäscht schließlich mit reinem Wasser aus und dampft die Filtrate zur Gewinnung des Extraktes 8 Stunden bei 72–92° ein.

Zur Ausscheidung des Protoplasmas aus der Hefe behandelt man sie im abgepreßten feuchten Zustande mit einem indifferenten organischen Lösungsmittel (Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Glycerin usw.), in Substanz oder mit den Dämpfen der Flüssigkeiten, ähnlich, wie es für Äther in **D. R. P. 113 181** beschrieben ist. Nach einer Ausbildungsform des Verfahrens setzt man der Hefe vor Zugabe der etwa 5% des Lösungsmittels die Hälfte oder das gleiche Gewicht Wasser zu. (**D. R. P. 137 643** und **137 995**.)

Zur Abscheidung von Eiweiß aus roher Hefeextraktlösung dampft man diese bis auf 70–80% Trockengehalt ein, verdünnt bis auf 15,25% Trockensubstanz mit Wasser, setzt die Hälfte des Gewichtes dieser Trockensubstanz an Kochsalz zu, kocht auf und filtriert. Das erste Eindampfen der Lösung geschieht zu dem Zwecke der Spaltung der zusammengesetzten, anscheinend nucleinartig gebundenen Eiweißstoffe, die sonst vor der Spaltung nicht entfernbar sind, auch wenn man die Lösung völlig mit Kochsalz sättigt. (**D. R. P. 151 561**.)

Zur Herstellung eines zur Bereitung von Suppen oder Tunken geeigneten Hefeextraktes kocht man die entbitterte Hefe mit Kochsalz und Suppenkräutern, dickt das Filtrat ein und füllt es nach weiterem Salzzusatz auf Flaschen, in denen es sich unbegrenzte Zeit hält. (**R. Horch, Wochenschr. f. Brauerei 83, 171**.)

Zur Herstellung eines Nährpräparates aus Hefe kocht man das gepreßte Material nach **D. R. P. 107 737** kurze Zeit mit Wasser, läßt auf etwa 60° abkühlen, setzt der Masse etwa ein Sechstel bis die Hälfte ihres Gewichtes an Malzkeimen zu, läßt, um die wertvollen Bestandteile der letzteren in Lösung zu bringen, 2–3 Stunden stehen, kocht auf, neutralisiert mit Kalk, klärt und dampft den filtrierten Extrakt ein, dessen Geschmack und Geruch demjenigen des Fleischextraktes sehr nahe stehen soll.

Nach **D. R. P. 130 362** erhält man einen Nöhreextrakt durch portionenweises Eintragen der Bierhefe in eine größere Wassermenge, die so hoch erwärmt ist, daß die Hefezellen abgetötet werden, ohne daß jedoch Koagulation des Hefeeiweißes erfolgt. Das Produkt wird nach längerem Stehen filtriert und eingedampft.

Zur Herstellung des Hefeeiweißpräparates „Ovos“ rührt man Brauereihefe nach **A. Wolff, Pharm. Ztg. 1902, 210** zur Entfernung der Bitterstoffe mehrere Male mit Wasser an, preßt sie in Filtersäcken aus und kocht die ausgepreßte Hefe bis zum Platzen der Zellen und bis zum Herausquellen des Zellsaftes in offenen Gefäßen mittels Dampf. Dann preßt man aus, filtriert und dampft den Saft im Vakuum bis zum Extrakt ein. Er ist braun gefärbt, hat würzigen Geruch und kräftigen Geschmack und gibt mit Kochsalz versetzt in heißem Wasser eine wohlschmeckende Bouillon.

Zur Gewinnung von aromatischem Speisemehl aus Hefe und Stärke verkleistert man Stärkemehl beliebiger Art in verflüssigter, auf 70–80° erwärmter Hefe, läßt den Kleister erkalten, fügt dann abermals bis zur Gewinnung eines dicken Breies Stärke zu, breitet die evtl. unter weiterem Zusatz von Gewürzen im Geschmack veränderte Masse auf flache Schalen aus und trocknet sie bei höchstens 30°. (**D. R. P. 140 863**.)

Zur Herstellung eines fleischextraktartigen Hefeproduktes erhitzt man die gereinigte Hefe nach **D. R. P. 105 573** einige Zeit in offener Pfanne mit geschmolzenem Fett auf 150°. Vgl. **C. Dornmeyer, Wochenschr. f. Brauerei 1899, 557**: Verwertung der Bierhefe zur Herstellung von Pflanzenfleischextrakt.

Zur Herstellung eines eiweißarmen Hefeextraktes mit charakteristischem Fleischextraktgeschmack erhitzt man gereinigte Hefe nach **D. R. P. 112 099** einige Zeit auf 58–85°, wodurch der in den Hefezellen vorhandene Eiweißkörper koaguliert wird. Das erhaltene flüssige Gemisch wird zur Gewinnung des Hefeextraktes filtriert und eingedampft.

Ein fleischextraktartiges Genußmittel kann man aus Hefe dadurch erzeugen, daß man sie nach Abtötung durch Erhitzen mit den Sporen von Aspergillusarten impft und die Masse während 8–10 Tagen einer Bruttemperatur von 32–38° aussetzt. Man fügt dann 10% des Hefe-

gewichtetes Kochsalz zu, läßt 2 Tage stehen, behandelt die Masse mit heißem Wasser, filtriert und dampft zum Sirup ein. Man erhält 20% des Hefegewichtes eines Produktes, das vom Fleischextrakt im Aussehen, Geruch und Geschmack nicht zu unterscheiden sein soll. (D. R. P. 116 127.)

Zur Gewinnung von Hefeextrakten, die dem Fleischextrakt an Wohlgeschmack nahekommen, wird die gereinigte Hefe nach D. R. P. 120 346 durch Waschen mit einer 1proz. Lösung von kohlsaurem Ammonium entbittert, sehr trocken abgepreßt und mit 5–10% ihres Gewichtes Kochsalz vermischt, wodurch Verflüssigung eintritt und die Selbstgärung der Hefe zurückgehalten wird. Man läßt sie einige Zeit im Keller stehen, digeriert 2–3 Stunden bei 50° und bringt die Masse rasch zum Sieden, preßt nach 1–2 Stunden heiß ab und dampft bei niedriger Temperatur in offenen Gefäßen ein bis sich eine Salzhaut bildet. Die eingedampfte Flüssigkeit läßt man klären und filtriert den Extrakt, der durch Stehen an der Luft an Wohlgeschmack gewinnt.

Zur Gewinnung eines eiweißhaltigen Nährmittels entwässert man durch Verdampfen der Feuchtigkeit unter Zusatz von Alkali abgetötete Hefe, dampft dann weiter unter Zusatz von Saccharose zur Sirupdicke ein, invertiert den Zucker teilweise durch Zusatz frischer Hefe und erhitzt die Masse schließlich zur Geschmacksverbesserung zum Sieden. (Norw. P. 34 314.)

Über Herstellung eines Nährpräparates aus peptonisierter Preßhefe siehe F. P. 449 959.

Zur Herstellung von eiweißhaltigem Invertzucker erhitzt man Hefe evtl. mit ihrem Röstprodukt unter Zucker- und Wasserzusatz mit der mindestens fünffachen Säuremenge, die zur Inversion des Zuckers nötig ist, 1–3 Stunden auf 90–125° bis die Hefe gelöst ist. Das Verhältnis zwischen Hefe und Zucker soll etwa 40 (feuchte) bzw. 20 (Trockenhefe) zu 100 betragen. Man erhält, auch wenn man das fertige Produkt abermals mit Hefe verkocht, eine wohlschmeckende nahrhafte Eiweißmarmelade. (D. R. P. 328 260.)

Eiweiß- und Nährpräparate. (Nährsalze.)

603. Nährpräparate des Handels.

Deutsh. Chem. Nährmittel $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 3868; A.: 4618 dz.

Ruppel, W. G., Die Proteine. Marburg 1900.

Über den Wärmewert von einigen Nährpräparaten schreibt H. Langbein in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1922, 73 u. 85.

Die Fleischpeptone des Handels genügen nur in seltenen Fällen der Hauptanforderung, die man an diese Produkte stellt: leicht assimilierbar und wohlschmeckend zu sein. Besser entsprechen in dieser Hinsicht die Albumosenpräparate und jene aus nativen Proteinen. Diese Nährstoffe, die sich in großer Zahl unter den verschiedensten Namen im Handel befinden (Somatose, Alkarnose bzw. Nutrose, Sanose, Sanatogen, Plasmon, Tropon usw.) sind Produkte, bei deren Herstellung die künstliche Verdauung so geleitet wird, daß hauptsächlich Albumosen neben wenig Peptonen entstehen.

Unter den Nährmitteln unterscheidet A. Eichengrün die eigentlichen Genuß- und Anregungsmittel von Art des Fleischextraktes von den Präparaten, die gleichzeitig nähren und anregen, wie z. B. die Somatose, weiter die Eiweißnährpräparate löslicher Art, wie Nutrose aus leichtverdaulichem Eiweiß oder das unlösliche Tropon aus Fleisch und Pflanzenmehl, die nur eine vermehrte Stickstoffzufuhr bewirken sollen, und schließlich Gemische aus Eiweiß, Fetten und dextriniertem Mehl, zu denen die Kindermehle [525] gehören. Eine ganze Anzahl dieser Produkte, wie sie bis zu Beginn des Jahrhunderts im Handel vorlagen, sind in der Abhandlung in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 261 aufgezählt und zum Teil auch der Zusammensetzung nach beschrieben. Vgl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, 255 u. 1151, ferner Aufrecht, Pharm. Ztg. 1904, Nr. 80.

Tropon ist z. B. ein Produkt aus eiweißreichen tierischen und pflanzlichen Abfällen, denen durch 2proz. Natronlauge die Eiweißstoffe entzogen wurden. Nachfolgende Koagulation mit Säuren fällt das Eiweiß wieder aus, Riech- und Schmeckstoffe werden durch Oxydation entfernt. Tropon enthält rund 22% Rohprotein, ferner 9% Rohfett, 55% Extraktstoffe, 11% Wasser, wenig Asche und Rohfaser. Über Tropon und Troponfabrikate (Cakes, Schokolade, Leguminosenmehle) siehe die Angaben von Aufrecht in Pharm. Ztg. 1898, 759 und J. König in Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1898, 762.

Auch die auf verschiedenen Wegen hergestellten Pflanzeiweißarten, die in verdünnten Alkalien löslich sind und die Grundlage der modernen Nahrungsmittelindustriebilden, sind im Handel je nach ihrer Abstammung unter den verschiedensten Phantasienamen bekannt. So heißt beispielsweise das aus Reis abgeschiedene Eiweiß Energim, jenes aus Hefe Levurin, aus Weizen und Leguminosen Konglutin, aus Getreide Roburat usw. Nicht zu verwechseln mit dem Levurin ist der Hefeextrakt „Sitogen“.

Das Biocitin bildet ein geruchloses, in Wasser lösliches Pulver, das aus reinem Lecithin, den Nährstoffen des Eies und der Milch besteht und als Ergänzungsnahrungsmittel für verbrauchte Nerven Anwendung findet. In ähnlicher Weise sind zahllose ähnliche diätetische Nährpräparate zusammengesetzt, die, wie z. B. Ferrogen, neben Pepton, Eisen und Mangan enthalten oder wie Leciferrin ein gesüßtes, flüssiges Lecithineisenpräparat darstellen, denen oft noch aromatisierende Stoffe oder Spirituosen beigegeben sind. Die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten

zwischen Nährstoffsubstanzen, Fleischsalzen, Fleischbasen und Proteinstoffen des Fleisches mit Malzextrakt, Hämato-gen, glycerinphosphorsaurem Eisen, Lebertran usw. ist so groß, daß die Aufzählung der Vorschriften zur Bereitung dieser Präparate einen stattlichen Band ausfüllen würde. Im übrigen sind diese im Handel unter den verschiedensten Phantasienamen erscheinenden Produkte häufig uneinheitliche und zuweilen auch unbestimmbare Gemenge, denen die einzelnen Erfinder stets die besten Eigenschaften zusprechen, nicht selten sind sie den Geheimmitteln zuzuzählen und dann völlig unkontrollierbar auf ihre evtl. schädlichen Wirkungen. Nach Angaben von F. Müller in *D. med. Wochenschr.* 1922, 1183 war das Preisverhältnis verschiedener Nährpräparate pro Gramm Stickstoff, wenn der Milchstickstoff 2—3 Mark kostete, bei magerem Fleisch 3—5; Perleweiß 1,2; Plasmon 1,7; Sanatogen 2,7 und Nutrose 11,3. Die Zahlen bezogen sich auf Juli 1922, meist sind sie auf Grund einer Näreinheit berechnet viel zu teuer. Einige wenige Nähr- und Eiweißpräparate sind in den folgenden Kapiteln aufgeführt, umfangreiche Zusammenstellungen finden sich in der Spezialliteratur z. B. in *Königs Nahrungsmittelchemie*. Vgl. auch die Zeitschriften, so z. B. *Pharm. Ztg.* 1908, 260, 528, 778; 1909, 7 usw.

Tekal besteht z. B. aus 95% Weizeneiweiß sowie Lecithin und Nährsalzen. Faelaxin ist ein Hefepräparat, das durch Zuckergärung gewonnen wird und in Flockenform in den Handel kommt. Hämoxon besteht aus Magnesiumsuperoxyd, physiologischen Nährsalzen, Lecithinderivaten, Malzextrakt und Milchzucker. (*K. Feist, Apoth.-Ztg.* 29, 854.)

Franks Nervenahrung enthält nach W. Lenz im wesentlichen Eigelb und Zucker. (*Apoth.-Ztg.* 27, 1007.)

Die im Handel befindliche Eiweißnahrung „Urkraft“, die aus Milcheiweiß hergestellt sein soll, enthält nach Utz 7,46 Tl. Wasser, 4,12 Tl. Mineralstoffe, 1,76 Tl. Phosphorsäureanhydrid, 0,49 Tl. Calciumoxyd, 3,82 Tl. Ätherextrakt, 19,99 Tl. lösliche Kohlenhydrate, 4,23 Tl. Glycerin und 60,38 Tl. Eiweißstoffe, die zu 96,59% künstlich verdaut sind. (*Pharm. Zentralh.* 1920, 630.)

Tribolin, ein Nähr- und Kräftigungsmittel, besteht aus braunen Tabletten, in denen Magermilchpulver, Lecithinalbumin, Eisenglycerophosphat, Kartoffelstärke, Kakaopulver und Rohrzucker nachzuweisen waren. Venus-Lecithin ist etwa 30proz. Lecithinalbumin. (*Zeitschr. z. Unters. Nähr- u. Genußm.* 1916, 239.) Die Reihe ließe sich, wie gesagt, beliebig weit fortführen.

604. Animalische und vegetabilische Extrakte gewinnen, homogenisieren usw.

Zur Gewinnung der wertvollen Bestandteile extrahiert man z. B. gepreßte Ölsaaten, Fischmehl, Laub, Hefe u. dgl. in der Wärme mit einem organischen Lösungsmittel, das man nachträglich verdampft, worauf der Rückstand für sich verwandt oder anderen Nährmitteln zugesetzt wird. (*Norw. P.* 31 504.)

Zur Herstellung vegetabilischer Extrakte mischt man die zerkleinerten Vegetabilien nach *D. R. P.* 80 267 mit etwa 20% Kochsalz, preßt nach einiger Zeit aus, dampft die Sole im Vakuum zur Sirupkonsistenz ein, befreit sie durch Osmose von dem größten Teil des Kochsalzes und dampft abermals bis zur Extraktstärke ein.

Zur Abscheidung von Eiweißstoffen behandelt man tierische oder pflanzliche eiweißhaltige Materialien statt, wie in *D. R. P.* 98 042 beschrieben, mit Wasserstoffsuperoxyd, mit Chloraten in Gegenwart einer Säure, oder man reduziert die Stoffe mit phosphoriger Säure oder bewirkt schließlich Zersetzung und Löslichmachung der Nebenbestandteile durch Erhitzen mit Phosphorsäure. (*D. R. P.* 103 538.)

Zur Herstellung von Albumosen aus Eiweißstoffen setzt man diese nach *D. R. P.* 107 878 und 109 612 der Einwirkung schwefliger Säure oder schwefligsaurer Salze zwischen 80 und 120° aus.

Um Eiweißstoffe, die in Wasser unlöslich sind, in fein verteilte Form überzuführen, werden sie nach *D. R. P.* 108 401 in Wasser suspendiert, mit geringen Mengen anorganischer oder organischer Stoffe (Essig-, Wein-, Oxal-, Citronensäure) versetzt und zur Überführung in einen emulsionsartigen Zustand erhitzt. Man gießt sodann in Wasser und verstärkt die flockenförmige Ausscheidung des Eiweißes durch Aussalzen.

Zum Aufschließen von Heil- oder Nahrungsmittelkräutern (Bohnschalen, Maisnarben, Beerentrauben, Buccoblättern) digeriert man sie einige Zeit mit kohlenstoffhaltigem Wasser in der Kälte, dampft die Masse zur Trockne und vermag aus dem so vorbereiteten Material durch Einwirkung von heißem Wasser schon in wenigen Minuten einen Auszug zu erzeugen, der über 30% reicher an klar gelösten wirksamen Stoffen ist, als ein Produkt, das ohne vorhergehende Aufschließung durch stundenlanges Kochen gewonnen wird und wegen dieses langen Kochprozesses nur noch einen Teil der wirksamen harntreibenden und harnsäurelösenden Bestandteile enthält. (*D. R. P.* 236 988.)

Zur Herstellung homogener Massen aus Vegetabilien erhitzt man das gemahlene Material unter Zusatz von Alkohol, der aufschließend wirkende und geschmackverbessernde Stoffe, wie ätherische Öle, Pflanzenextrakte, Kohlenhydrate usw., enthalten kann, unter Druck, auf relativ niedrige Temperatur, jedenfalls nicht bis zum Siedepunkt des Alkohols, um das Aroma des Produktes nicht zu schädigen. Man gewinnt so nicht wie bei der Reinigung von eiweißhaltigem Material oder bei Verarbeitung von Hülsenfrüchten nur das Eiweiß bzw. Mehl, sondern ein Präparat, das Nähr-, Extraktiv- und aromatische Stoffe vereint enthält. (*D. R. P.* 163 662.)

Ein elektrolytisches Verfahren zur Reinigung von Zellkörpern und organischen kolloidalen Stoffen, z. B. Pflanzenmark, Fleisch- oder Fischbrei, mit Hilfe des elektrischen Stromes ist

in **D. R. P. 167 853** beschrieben. Bei genügend langer Einwirkung des hochgespannten Gleichstromes auf die in möglichst schwerleitender Flüssigkeit suspendierten Stoffe erfolgt völlige Abwanderung der auch elektrolytisch nicht dissociierbaren Verunreinigungen nach der negativen Elektrode und man erhält geruch- und geschmacklose Präparate. (**D. R. P. 167 853.**)

Zur Reinigung von Pflanzensäften (auch Kohlenwasserstoffen) sowie zur Absorption von hochmolekularen Stoffen und von Salzen aus Lösungen filtrierte man sie durch das nach **D. R. P. 286 428** aus porösem anorganischen Material mit eingelagerter Eiweißkohle hergestellte Filter (**Bd. I [671]**) bzw. bringt die Lösungen mit diesem Stoff in innige ausgiebige Berührung. (**D. R. P. 316 857.**)

Zur Veredelung und Verarbeitung von Milch, Blut und sonstigen Eiweißkörpern bildet man z. B. in der Milch, ohne sie vorher in Quark und Molken zu zerlegen, Lactate der biologisch wertvollen Eiweißverbindungen und erhält dann beim Eindicken und Trocknen der Milch Nährprodukte, die neben den Caseinaten auch den Milchzucker und die milchsauren Salze in löslicher biologisch aufgeschlossener Form enthalten. (**E. Rasch, Milchwirtsch. Zentralbl. 49, 61 u. 77.**) — Vgl. **[526]**.

Zur Herstellung von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften (z. B. Fleischsaft) für Nahrungs-, Erfrischungs- und Arzneimittelzwecke mischt man den Saft mit vom Krystallwasser befreiten Salzen in dem Verhältnis, daß der Wassergehalt des Saftes dem ursprünglichen Krystallwassergehalt des Salzes entspricht. Die erhaltenen Trockenpräparate können dann im Vakuum oder über wasserentziehenden Stoffen wieder vom Krystallwasser befreit und abermals mit Saft vermischt werden, wodurch Anreicherung der Präparate an organischer Substanz eintritt. (**D. R. P. 154 732.**)

Zum Trocknen wässriger, tierischer oder pflanzlicher Flüssigkeiten (z. B. Organbrei) mischt man das Material mit wasserfreiem Natriumsulfat und entzieht der griesartigen Masse das aufgenommene Krystallwasser durch Verwittern unterhalb der Schmelztemperatur des Glaubersalzes im luftverdünnten Raum über konzentrierter Schwefelsäure. (**D. R. P. 275 127.**)

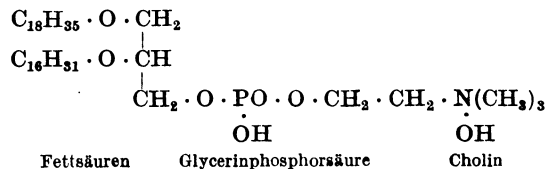
Nach einem anderen auch auf Öle, Harze, Wachse, Balsame und hygroskopische Stoffe anwendbarem Verfahren mischt man sie mit künstlicher kieselaurer Magnesia und künstlicher Kieselsäure, wodurch die Flüssigkeiten aufgesaugt und in pulverige, nicht staubende Form übergeführt werden. (**D. R. P. 303 122.**)

Zur Überführung von Ölen und Harzen, Extrakten usw. in trockene Pulver mischt man die Öle oder sonstigen Stoffe mit Kieselsäuregallerte, die etwa 10% trockene Kieselsäure enthält, und läßt das Gemisch an der Luft trocknen. (**D. R. P. 323 908.**)

Eine Vorrichtung zur Überführung von gelösten suspendierten oder geschmolzenen Substanzen in die Form feiner trockener Pulver ist in **D. R. P. 325 396** beschrieben.

605. Lecithin allgemein. Animalisches Lecithin, Nucleinsäure.

Das Lecithin findet sich als mit Cholin und Fettsäuren gebundene Glycerinphosphorsäure



im Gehirn, Eigelb, in den Blutkörperchen und Nerven. Nach Untersuchungen von **N. A. Barbieri** enthält übrigens das Eigelb überhaupt kein Lecithin, sondern der Phosphor ist als phosphorsaures Alkali, Erdalkali oder Magnesium vorhanden; die im Handel befindlichen sog. Eidotter-Lecithinpräparate enthalten demnach weder Glycerophosphorsäure noch Cholin. Es ist daher nach **E. Winterstein, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 496**, nicht statthaft, für die z. B. mit Hilfe von Alkohol und Äther extrahierten Phosphorverbindungen den Namen Lecithin zu gebrauchen, da dieses, wie gesagt, ein chemisch genau definierter Körper, nämlich eine esterartige Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure darstellt, die mit Stearin- und Palmitinsäure zu einem Glyceride verbunden ist; alle anderen Körper ähnlicher Art sollten als Phosphatide bezeichnet werden. Vgl. **Zeitschr. angew. Chem. 1918, 74.**

Das Lecithin ist jedenfalls als wohlcharakterisierte Verbindung ein wichtiger Bestandteil der Pflanzensamen, namentlich der Hülsenfrüchte, aus denen das sog. Pflanzenlecithin für Nährpräparate hergestellt wird. Es ist, wie das Cholesterin, ein Fettstoff (**Bd. III [326]**), wird jedoch, da es ausschließlich zur Erzeugung von Nährmitteln dient, hier abgehandelt. Als Nervenbaumaterial bzw. Phosphorträger ist das Lecithin völlig wertlos, da es durch die Verdauungssäfte gänzlich zerlegt wird, doch besitzt es seinen Wert als appetitanregendes Mittel und vor allem als Aphrodisiacum.

Zur Herstellung der Nucleinsäure eines ebenfalls Phosphor enthaltenden Bausteines der Nucleoproteide zentrifugiert man frischen Hefebrei, verrührt den Rückstand mit der dreifachen Wassermenge und setzt so viel 30proz. Natronlauge zu, daß, auf das Hefebreigewicht bezogen,

10% Natriumhydrat vorhanden sind. Nach 15 Minuten neutralisiert man die Hälfte der Natronlauge mit Salzsäure, säuert mit Essigsäure an, läßt 24 Stunden stehen, filtriert und setzt Salzsäure zu, so daß, wenn das Reaktionsgemisch 0,5% Salzsäure enthält, der Niederschlag der Nucleinsäure sich absetzt. (Chem.-Ztg. 1921, 887.)

Zur Herstellung eines Eiweißpräparates aus Eiern extrahiert man die Dotter nach D. R. P. 147 184 mit Aceton in der Kälte. Man schüttelt z. B. Eigelb mit dem mehrfachen Gewicht Aceton in der Kälte, trennt die tiefgelbe, das Wasser, die Salze, Zersetzungsprodukte und den Farbstoff enthaltende Lösung ab, zieht den Rückstand mehrfach mit Aceton aus, wobei Cholesterin, Fett und wenig Lecithin entfernt werden, und erhält so ein gelbliches trockenes Pulver, das Eiweiß, haltbares Lecithineiweiß, Hämatogen, Fett und freies Lecithin (s. o.) enthält und wegen seiner unbegrenzten Haltbarkeit und leichten Verdaulichkeit zur Herstellung von Nährpräparaten besonders geeignet ist. Lecithin, lecithinreiches Fett, Öl und Farbstoff werden als Nebenprodukte gewonnen.

Zur Verarbeitung von Eigelb auf Lecithin und Cholesterin extrahiert man das Eigelb erschöpfend bei 70–80° mit hochprozentigem Alkohol, läßt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und trennt die untere Ölschicht von der alkoholischen Lecithinlösung. (D. R. P. Anm. F. 28 568, Kl. 12 g.)

Zur Lecithingewinnung extrahiert man 100 Tl. trockenes Eigelb 24–48 Stunden unter Rühren mit 500–600 kaltem 96proz. Alkohol, filtriert den Extrakt, vermischt ihn bei gewöhnlicher Temperatur mit 33–35 Vol.-% einer 1–2proz. wässrigen Kochsalzlösung, hebt das nach längerem Stehen gelatinös ausgeschiedene Lecithin ab und trocknet es im Vakuum. Die Ausbeute beträgt bei Trockeneigelb 19–20%, bei Hülsenfrüchten 0,75–1,5%. (D. R. P. 261 212.)

Zur Herstellung von Lecithinpräparaten aus Eigelb verrührt man 10 Eidotter zunächst allein, dann nach Zusatz von 250 ccm 96proz. Alkohol, erhitzt dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 80°, destilliert den Alkohol soweit ab, daß eine dickbreiige Masse entsteht, preßt diese mit 200 g Staubzucker, etwas Schokoladenmehl und Vanille in Form dünner Stangen und trocknet rasch bei mäßiger Backhitze. Statt des Alkohols kann auch ein anderes, unschädliches, vollkommen entfernbares Spaltnittel verwendet werden. Die Präparate zeigen auch nach mehrmonatlicher Lagerung keinen Rückgang der ätherlöslichen Phosphorsäure, so daß das Lecithin unverändert vorhanden ist. (D. R. P. 286 907.)

Zur Gewinnung von Lecithin neben fettem Öl und Cholesterin extrahiert man die tierischen oder pflanzlichen Rohstoffe mit Essig- oder Buttersäurealkylester in der Kälte und behandelt den so erhaltenen lecithinreichen Rückstand mit demselben Ester in der Wärme. Durch die kalte Extraktion entzieht man die Farbstoffe, Fette und das Cholesterin, die man durch Stehenlassen trennt, worauf das Cholesterin durch Abschleudern oder Abpressen vom Öl befreit und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert wird. Das Lecithin geht erst in der Wärme in Lösung und kann somit im Zustande großer Reinheit gewonnen werden. (D. R. P. 223 598.)

Oder man schüttelt 100 Tl. Eigelb, das zur Gewinnung eines besonders reinen Endproduktes vorher von Öl und Cholesterin befreit wurde, mit 100 bzw. 60 Tl. Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur 3 bzw. 1–2 Stunden, läßt über Nacht stehen, gießt ab, wäscht mit derselben Menge Methylalkohol nach, hebt die Lösung vom Eieröl ab und destilliert sie unter stark vermindertem Druck. Der Rückstand wird wie üblich getrocknet. (D. R. P. 260 886.)

Zur Herstellung von Lecithinpräparaten, die in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind, kühlt man nacheinander mit Ammoniak, Natronlauge und Ätzkalk behandelte Buttermilch auf möglichst tiefe Temperatur ab, filtriert, dampft das Filtrat ein und extrahiert den Rückstand mit 50proz. Alkohol, um schließlich den klaren Auszug evtl. zu konzentrieren. Das unveränderlich haltbare und nicht ranzig werdende Produkt eignet sich seiner Löslichkeit wegen besonders zu medikamentöser Anwendung. (D. R. P. 287 743.)

606. Vegetabilisches Lecithin.

Zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindungen geht man von einem Extrakt aus, den man durch Behandlung der zerkleinerten Samen, Knollen oder Ölkuchen zuerst mit sehr schwachen Alkalilauge und dann mit verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Die Phosphorverbindung geht bei dieser Behandlung in Lösung, während die Eiweißstoffe im Rückstand verbleiben. (D. R. P. 147 968.) Nach dem Zusatzpatent verrührt man die aus den mineralsauren Auszügen durch doppelte Umsetzung mit einem Alkaliacetat gewonnenen essigsäuren Auszüge mit einem Calciumsalz und einem durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallsalz, wäscht den erhaltenen Niederschlag, entzieht ihm nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff das Schwefelmetall, engt die Lösung im Vakuum ein und erhält direkt oder nach vorheriger Behandlung mit starkem Alkohol die organische Phosphorverbindung in chemisch reiner Form zum Teil an Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan gebunden als Sirup. (D. R. P. 147 969.) Nach dem weiteren Zusatzpatent ersetzt man die Mineralsäuren durch organische Säuren (Citronen-, Ameisen-, Milch-, Oxalsäure, auch Benzolsulfosäuren), die als Normallösung auf Kongopapier mineralsauer reagieren. (D. R. P. 159 749.)

Zur Gewinnung von Lecithin schüttelt man den durch 1—1½ stündiges Kochen mit 96proz. Spirit aus Lupinensamen sirupös eingedampften Extrakt mit einer Mischung von 6—7 Vol.-Tl. einer aus 45 Tl. Alkohol, 40—45 Tl. Wasser und 10 Tl. Äther bestehenden Lösung, gießt nach längerem Stehen die Bitterstoffe enthaltende Lösung von dem in tropfenartigen Klümpchen abgeschiedenen Lecithin ab und trocknet es bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Einschrumpfung. Die Ausbeute an völlig entbittertem Material beträgt 1—1½% der geschälten Erbsen- oder Bohnensamen. (D. R. P. 200 258.)

Zur Gewinnung von Lecithin dampft man den durch Kochen der geschälten und getrockneten Samen von Hülsenfrüchten mit 96proz. Alkohol gewonnenen Auszug um 30—50%, jedenfalls soweit ein, daß der Alkohol noch mindestens die 4—5fache Menge der von ihm gelösten Stoffe beträgt, verdünnt sodann den Alkoholgehalt durch Zusatz von Wasser bis auf 80—85%, läßt absetzen, gießt die die Bitterstoffe enthaltende Lösung von dem gallertigen Niederschlag ab, verrührt diesen sofort mit 96proz. kalten Alkohol und zieht auch diese die letzten Spuren der Fett- und Bitterstoffe enthaltende Lösung ab, worauf das reine Lecithin als Rückstand zurückbleibt. (D. R. P. 210 013.)

Nach D. R. P. 236 605 wird Lecithin aus den Samen der Hülsenfrüchte gewonnen durch Extraktion mit der 1½fachen bis doppelten Menge 96proz. Alkohols unter Druck oder am Rückflußkühler. Man filtriert, kühlt ab und dekantiert nach 10 Stunden vom ausgeschiedenen Fett, von den Farbstoffen und vom Cholesterin. Das eingedampfte Filtrat scheidet nach kurzem Stehen das Lecithin als gelatinösen Niederschlag aus, der evtl. weiter gereinigt wird.

Zur Gewinnung von haltbarem, entfärbtem, geruch- und geschmackfreiem Pflanzeneiweiß behandelt man das neutrale eiweißhaltige Material in der Kälte mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd und hält während des ganzen Verlaufes der Reaktion den neutralen Zustand der Masse, die Neigung besitzt, saure Reaktion anzunehmen, durch gelegentliche Zugabe alkalischer Neutralisationsmittel aufrecht. (D. R. P. Anm. K. 45 684, Kl. 53 i.)

Nach einem anderen Verfahren verarbeitet man nicht die ganzen Hülsenfrüchte oder sonstigen pflanzlichen Rohstoffe auf Lecithin, sondern nur das unter der Schale des Kornes befindliche Mehl, das bei Erbsen dreimal, bei Mais 6—12mal soviel Lecithin enthält als das Erbsen- oder Mais Korn. Man braucht demnach die Pflanzenkörner nicht wie bisher zu zerkleinern, sondern schält sie nur und erhöht damit zugleich den Wert des weiter verwendbaren Kornes. (D. R. P. 304 889.)

607. Lecithin reinigen, Haltbarkeit erhöhen. — Hydrolecithin.

Zur Reinigung der in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindungen oxydiert man deren Lösungen, Salze oder Fällungen, z. B. mit Erdalkali- oder Metallsalzen elektrolytisch oder auch mit Permanganat oder Chlor und befreit die Phosphorverbindung so von den organischen Verunreinigungen. (D. R. P. 155 798.)

Zur Reinigung des aus Eigelb mit Aceton erhaltenen Lecithinpräparates durchfeuchtet man es mit Wasser oder Milch und trocknet es dann bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur. Man entfernt auf diese Weise den dem Präparat anhaftenden, vom Lösungsmittel herrührenden unangenehmen Geruch, der sich durch Auswaschen mit Wasser, das übrigens wertvolle Stoffe mit auslaugen würde, nicht beseitigen läßt. (D. R. P. 272 057.)

Zur Herstellung eines von Bitterstoffen völlig freien Lecithins mischt man 10 kg pflanzliches Rohlecithin mit 45 kg chemisch reinem Aceton, 5 kg Wasser und 50 g Natriumbicarbonat, gießt nach einer Stunde kräftigen Waschens, nach dem Absetzen, die überstehende Lösung ab, wäscht das Lecithin abermals 1 Stunde mit 45 kg chemisch reinem Aceton und 5 Tl. Wasser, gießt abermals ab und wäscht mit 100 kg chemisch reinem Aceton nach, worauf das Lecithin bei niedriger Temperatur im Vakuum getrocknet wird. Das so gewonnene Präparat ist fett- und alkaloidfrei und völlig geruch- und geschmacklos. (D. R. P. 291 494.)

Zur Reinigung des Rohlecithins kann man auch weniger als 1% Säure verwenden, die, ohne das Lecithin anzugreifen, die verunreinigenden Zucker- und Bitterstoffe auslockt. (D. R. P. 315 941.)

Zur Herstellung von Lecithinlösungen löst man frisch bereitetes Lecithin in Glycerin. Die erhaltene Lösung ist mit wässrigen und wässrig alkoholischen Flüssigkeiten außerordentlich leicht emulgierbar. (D. R. P. 231 233.)

Über die leichte Zersetzlichkeit des reinen Lecithins und den Vorteil der Einführung des citronensauren Lecithins in die praktische Pharmazie berichtet Laboschin in Pharm. Ztg. 59, 63.

Zur Gewinnung des citronensauren Lecithins verrührt man 25 Tl. einer 40proz. Tetrachlorkohlenstoff-Lecithinlösung mit 1,935, 1,071, 0,740 Tl. Citronensäure, dampft die Lösung im Vakuum bei 60° zur Trockne und erhält so ein- bzw. zwei- bzw. dreibasisch citronensaures Lecithinsalz. Analog erhält man aus derselben Lecithin-Tetrachlorkohlenstofflösung mit 1,761 bzw. 0,965 Tl. Glycerinphosphorsäure das ein- bzw. zweibasische glycerinphosphorsaure Lecithinsalz. (D. R. P. 268 108.)

Um Lecithin haltbar zu machen behandelt man es evtl. in Gegenwart eines Lösungsmittels mit Wasserstoffsuperoxyd. (D. R. P. Anm. D. 26 130, Kl. 12 q.)

Zum Haltbarmachen von aus tierischen Organen frisch vorbereitetem Lecithin dampft man es in einem Lösungsmittel mit Chinin oder seinen Salzen zur Trockne. (D. R. P. 189 110.)

Zur Darstellung von Hydrolecithin behandelt man eine Lösung von 20 Tl. Eigelblecithin in 200 Tl. Methylalkohol mit 0,2 Tl. Palladiumchlorür und einer Spur kolloidalem Palladium (letzteres, wenn man bei gewöhnlichem Druck arbeitet), mit reinem Wasserstoff unter Druck in gelinder Wärme, filtriert nach beendigter Reduktion, dampft das farblose Filtrat im Vakuum ein und erhält den Rückstand aus Essigester umkrystallisiert als weißes, krystallinisches, geschmack- und geruchloses Pulver, das im Gegensatz zum Lecithin nicht hygroskopisch ist. (D. R. P. 256 998.)

608. Leguminosen- (Lecithin-), Stärke-, Kartoffelfruchtwasser-Nährpräparate.

Die Nahrungsmittel, die aus fermentierten Sojabohnen hergestellt werden, bilden in den ostasiatischen Ländern den wichtigsten Nährstoff. Die Fermentation der Bohnen wird in der Weise bewirkt, daß man die gekochten oder gequollenen Bohnen schimmeln läßt und sie hierauf unter Zusatz von Cerealien und Salz einer Nachgärung unterwirft. Man erhält auf diese Weise feste Würzen oder Pasten.

Ähnlich wie die Bereitung der Sojasauce erfolgt auch, was den ersten Teil betrifft, die Herstellung des Sojabohnenbreies, der aus weißen, geschälten, gekochten Sojabohnen mit Reis- und Kleereismehl hergestellt wird [513]. Das geschimmelte, in einem Körbchen befindliche Gemenge wird getrocknet, in einem Topf mit Salzwasser völlig mit Salz imprägniert und zum Genuß mit Palmzucker gesüßt. Statt der Schimmelung mit Aspergilluspilzen kann man auch, wie dies in Java geschieht, aus Sojabohnen gekochte flache Kuchen mit einem Stückchen eines alten Kuchens geimpft der Gärung überlassen und erhält ein ähnliches, dem örtlichen Geschmack angepaßtes Nahrungsmittel. (H. C. Prinsen, Geerligs, Zeitschr. f. angew. Chem. 30, III, 256.)

Nach F. P. 452 082 bringt man das Sojakorn zur Herstellung eines Nahrungsmittels in schwacher Kalkmilch bei mittlerer Temperatur zum Weichen und Keimen und mahlt das erhaltene Sojamalz in gedörrtem oder ungedörrtem Zustande.

Zur Herstellung eines Nährpräparates, das als Pulver oder in Tablettenform in den Handel kommt, vermahlt man nach E. P. 14 505/1912 leicht geröstete Sojabohnen, gemahlene Roggen und Hafer und setzt, um das Produkt schmackhafter zu machen, das Mehl getrockneter Bananen zu.

Nach D. R. P. 226 805 werden scharf geröstete Cerealien, die sich, trotzdem sie günstig auf die Verdauungstätigkeit einwirken und die Resorption der übrigen Nährstoffe erhöhen, nicht zum täglichen Genuß eignen, mit hefehaltigem Mehlteig vermischt, worauf man das Ganze 12 Stunden in einem warmen Raume gären läßt und das gewonnene Produkt scharf röstet. Das gemahlene Endprodukt wird mit flüssiger Schokoladenmasse im Verhältnis 1 : 10 verarbeitet und es resultiert ein Nahrungsmittel, das die scharfen, empyreumatischen Substanzen der gerösteten Cerealien in einer für den Organismus leicht aufnahmefähigen Form enthält.

Zur Herstellung eines Fleischextraktersatzes aus Erbsen, Bohnen und Linsen überläßt man die zerkleinerten Samen nach Zusatz von Wasser bei 20–24° der Gärung, neutralisiert die abgepreßte, aufgekochte und filtrierte saure Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur schwachsauren, dann mit Ammoniak bis zur neutralen oder alkalischen Reaktion, filtriert und dampft die klare Lösung zum Extrakt ein. Die in 2–3 Tagen stürmisch verlaufende Gärung führt zunächst zu einem indifferent schmeckenden Produkt, das erst durch die Nachbehandlung mit Alkalien in jenes fleischextraktartige Präparat übergeht. (D. R. P. 274 959.)

Zur Gewinnung eines eiweißreichen Nährpräparates extrahiert man das bei höchstens 60° getrocknete Mehl der Reismelde mit wasserfreiem Äther, entfernt sodann mit Holzgeist bei höchstens 60° das Saponin, das nach Abdestillieren des Lösungsmittels als reines Nebenprodukt gewonnen wird, und erhält so mit dem weiteren Nebenprodukt, dem als Ätherrückstand verbleibendem Öl, ein wohlgeschmeckendes, zur Bereitung verschiedener Gerichte, wie Nährzwieback u. dgl., geeignetes Mehl. (D. R. P. 331 547.)

Zur Herstellung eines Nährpräparates vermischt man Eigelb mit soviel Hülsenfruchtmehl, daß ein Teig entsteht, der im Vakuum bei niedriger Temperatur getrocknet mit getrocknetem Eiweiß und mit im eigenen Saft gar gekochtem, zur staubigen Trockne gebrachtetem Gemüse evtl. nach Zusatz von gefällttem Calciumphosphat zusammen vermahlen wird. Letzteres soll ebenso wie das Hülsenfruchtmehl die Trocknung der Masse begünstigen; gewöhnliches Mehl ist zu diesem Zweck ungeeignet. (D. R. P. 202 741.)

Über Herstellung eines Nahrungsmittels, das freies Lecithin enthält, aus Eidotter ohne Stärkemehl siehe Ö. P. Anm. 2969/13.

Zur Gewinnung von Nährpräparaten als Nebenprodukt bei der Aufschließung der Typhafaser kocht man das Material vor Behandlung mit der Aufschließungslauge ersghöpfend mit Wasser aus, filtriert den wässerigen Auszug und dampft ihn im Vakuum zu einem hellbraunen, Kalk, Phosphorsäure, Salze, Stickstoffprodukte und Kohlenhydrate enthaltenden hellbraunen, etwas hygroskopischen Produkte ein. (D. R. P. 303 933.)

Zur Herstellung einer sirupösen, faserigen, süß schmeckenden Nahrungs- oder Futtermittels aus den Wurzeln von Asphodelusarten oder deren Extraktionsrückständen dampft man das zerkleinerte Material unter Zusatz von Soda bei niedriger Temperatur im Vakuum ein und bewirkt so die Entfernung übelriechender Stoffe. (D. R. P. 319 641.)

Über Herstellung eines Dextrin- und Maltose enthaltenden Nährpräparates aus Stärke siehe D. R. P. 422.

Nach **F. P. 413 425** werden proteinhaltige Stoffe wie z. B. Getreidemehle oder Gemische von Stärke mit Proteinen durch Erhitzen mit wässrigen Lösungen von Perboraten in alkalisch-lösliche Form übergeführt.

Nach dem Verfahren des **D. R. P. 342 309** wird Weizengriß durch Dampfeinwirkung unter Beibehaltung der Körnerform zu einer klebrigen Masse verarbeitet, der man pulverförmige Nahrungsmittel, wie Eipulver u. dgl., unter Schütteln zusetzt, so daß ein trockenes Produkt entsteht.

Zur Ausscheidung der Proteinkörper aus dem verdünnten Fruchtsaft der Kartoffeln bedient man sich nach **D. R. P. 7428** kolloidaler Kieselsäure, die man in der Masse selbst durch Fällung einer Wasserglaslösung mit Säure erzeugt.

Zur Gewinnung von Nährstoffen preßt man den ohne Zufuhr von Wasser hergestelltem Kartoffelbreifruchtsaft ab, dickt ihn ein, vermischt ihn mit abgepreßter oder getrockneter Pülpe und trocknet dieses Gemisch ebenfalls, während der Preßrückstand wie üblich auf Stärke verarbeitet wird. (**D. R. P. 301 679.**)

Zur Gewinnung von Acidalbumin bzw. Albumosen behandelt man Leguminosen, Reis, Reisabfall oder andere eiweißhaltige Stoffe pflanzlicher Abstammung mit verdünnter Säure allein oder im Gemisch mit Hefe, verrührt die Masse mit Malzzuckerlösung und digeriert die Bestandteile unter wiederholtem Umrühren bei 30–40°. Hefe und Zucker erhöhen die Ausbeute. (**D. R. P. 209 207.**)

609. Lupinen-(Drogen-)entbitterung und -entschälung, Lupinennährmittel.

Trillich, H., Rösten und Röstwaren. Band II, Heft 10: Die Lupinen in der Röstwarenindustrie. Hamburg 1921.

Über die vielseitige Verwendbarkeit der Lupinen berichtet **O. Reinke** in *Chem.-Ztg.* 1917, 878. Man erhält aus dem Lupinenstroh nach dem Einweichen im schwachsauren Bade ein Material, das mit schwacher Lauge gekocht etwa 8% reine, als Juteersatz verwendbare Faser und als Nebenprodukt ein Material liefert, das sich für Futterzwecke eignet. Man kann aber auch das ganze Stroh durch 4stündiges Kochen mit 6proz. Natronlauge unter 5 Atm. Druck zu 30% in Papiercellulose verwandeln und erhält eine Ablauge, die sich nach Entfernung der Lignin- und Pektinstoffe auf dem Wege der Osmose als Bohrlösung eignet. Die Lupinensamen selbst liefern nach ihrer Befreiung von den Bitterstoffen und Saponinen wohlschmeckende Extrakte, die als solche zur Herstellung von Nährpräparaten oder, mit Hopfen gekocht, zur Bereitung eines bierartigen Getränkes geeignet sind. Für die menschliche Ernährung bleibt die Lupine, z. B. die Wicke, stets nur ein Notbehelf, umso mehr, als sie, um sie für den menschlichen Genuß geeignet zu machen, durch 24stündiges Aufweichen in Wasser, 1stündiges Kochen mit 2proz. Sodalösung, mehrmaliges Waschen mit heißem Wasser und Trocknen auf umständlichem Wege entbittert werden muß. Es ist daher wirtschaftlicher, diese wertvollen Kraftfuttermittel ihrem Bestimmungszweck nicht zu entziehen. [391], [476.]

Der Versuch, die umständlichen Lupinenentbitterungsverfahren durch Züchtung alkaloidarmer Lupinen zu umgehen und so wenig oder gar nicht bittere Lupinen zu erhalten, haben bisher zu einem positiven Ergebnis noch nicht geführt. (**Th. Römer, Landw. Jahrb.** 1917, 433.)

Bei Anwendung der **Kellnerschen** Entbitterungsmethode [391] gleich nach dem Ausdreschen der Lupinenkörner läßt sich jede Lupinensorte verwerten, wobei Samen mit höherem Bitterstoffgehalt der Kaltwasserbehandlung zweckmäßig längere Zeit unterworfen werden. (**H. Voß, Zeitschr. f. Spiritusind.** 43, 129.) Vgl. **Brauer und Loesner, Chem.-Ztg.** 1917, 859.

Auch die nach dem Verfahren von **Brauer und Loesner** entbitterten Lupinen sind nach Untersuchungen von **M. Gonnermann** völlig frei von Alkaloiden und Saponinen und zeitigen auch nach monatelangem, täglichem Genuß in Form eines Kaffeeersatz-Aufgußgetränkes keine nachteiligen Folgen. (*Chem.-Ztg.* 1918, 296.)

Die nach der Methode von **K. Brauer** entbitterten Lupinen enthalten 6,09% Wasser, 7,35% Stickstoff, 18,85% Rohfaser, 2,56% Mineralstoffe (Asche), 6,58% Fett (Ätherextrakt), 45,94% Protein und 19,98% stickstofffreie Extraktivstoffe (Kohlenhydrate). Beim Entbittern gehen kaum 20% Trockensubstanz verloren. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1922, 192.)

Über den Stand der wissenschaftlichen und praktischen Lupinenentbitterung und Verwertung siehe **H. Thoms, Apothekerztg.** 34, 407.

Die bei der Lupinenentbitterung abfallenden Bitterstoffe, wie z. B. das **Lupinin** als Koffeinersatz, stellen wertvolle Arzneistoffe dar und auch die Eiweißkörper, die man durch Behandlung der Samen mit Kochsalzlösung gewinnen kann, sind zur Herstellung von Nährmitteln und ähnlichen Präparaten verwendbar. (**Brennereiztg.** 37, 8558.)

Zur Reindarstellung der die Giftigkeit der Lupinen bedingenden Alkaloide läßt man mit schwach salzsauren Alkoholen durchfeuchtetes Lupinenfuttermehl einige Stunden stehen, trocknet dann die stets sauer zu haltende Masse im Wasserbade, extrahiert sie während 8 Stunden mit Petroläther im Soxhletapparat, trocknet den Rückstand bei 80°, versetzt ihn mit 2% Ätzkali enthaltendem Alkohol, verdampft diesen und extrahiert die Masse abermals, jedoch mit Äther etwa 10 Stunden im Soxhletapparat. Das zurückbleibende dickflüssige Öl ist dann die Giftsubstanz, deren Wirkung übrigens auf die verschiedenen Haustiere nicht die gleiche ist. (**O. Moetzel, Pharm. Ztg.** 1918, 121.)

Nach **D. R. P. 329 201** eignen sich die nach einem der üblichen Verfahren bei der Entbitterung der Lupinen erhaltenen alkaloidhaltigen Laugen, die zugleich gummiartige Klebstoffe enthalten, nach der Neutralisation, Klärung und Eindickung bis zur Sirupkonsistenz, entweder in dieser Form oder mit Kieselgur in Pulver übergeführt oder mit Metallsalzen gemischt zur Vertilgung pflanzlicher und tierischer Schädlinge.

Durch Behandlung der Lupinen mit Permanganatlösung soll man sie völlig entbittern können. (**D. R. P. 62 961.**)

Zur Entbitterung von Lupinen und zur Gewinnung bitterstofffreier Eiweißstoffe aus den Lupinen entzieht man dem Material zuerst mit einem flüchtigen Alkali oder mit einem mit flüchtiger Säure versetzten Lösungsmittel das Fett, laugt dann den Rückstand mit Wasser aus und fällt in der Lösung durch Neutralisierung die Eiweißstoffe frei von den Bitterstoffen aus. Das Produkt stellt ein weißlichgelbes, rein nach Bohnen oder Erbsen schmeckendes Mehl dar. (**D. R. P. 122 690.**)

Nach **D. R. P. 306 430** unterwirft man die Lupine zwecks völliger Beseitigung der letzten Bitterstoffreste nach der üblichen Vorbehandlung mit Wasser einer Vakuumdestillation, bei der sich zugleich mit sämtlichem Wasser die Bitterstoffe verflüchtigen.

Zur Herstellung eines Nährmittels wässert man Lupinen 2—3 Tage bis zur völligen Klarheit des Waschwassers und dämpft das Material dann. Es kann als Streckungsmittel für Getreidemehl dienen. (**D. R. P. 307 180.**)

Ein haltbares, wohlschmeckendes bitterfreies Nährpulver, das nicht ranzig wird und sich für menschliche und tierische Ernährung eignet, erhält man durch Entfettung zerkleinerter Lupinensamen (Benzol) und folgende Behandlung des Mehles mit Alkohol, dem zur Bindung der Alkaloide eine Säure zugesetzt wird. Die so vorbehandelten Rückstände werden dann mit Alkalicarbonaten aufgeschlossen und nach dem Trocknen fein gepulvert. (**D. R. P. 307 007.**) Nach dem Zusatzpatent schließt man die Lupinensamen, um sie rascher entbittern zu können, vor der Entbitterung mittels Alkohols mit Alkali auf. (**D. R. P. 320 559.**)

Ein Verfahren zur gesonderten Gewinnung der Lupinenschalen von den Kernen mittels Quetschung, Quellung und Beförderung der Schwimmfähigkeit ist in **D. R. P. 334 771** beschrieben.

Ein mechanisches Verfahren zur Entschälung von Lupinenkörnern ist in **D. R. P. 330 708** beschrieben.

Zur Verarbeitung von Lupinen entfettet man die entschälten Samen mit Fettextraktionsmitteln, gewinnt so etwa 5% Fett, aus dem man nach Entfernung der Bitterstoffe mit Alkali ein Rohmaterial für die Margarinefabrikation herstellen kann, dämpft die Samen, so daß die in ihnen enthaltenen Eiweißstoffe gerinnen und behandelt sie mit 5proz., wässrigen Kochsalzlösungen, worauf man nach dem Waschen, Trocknen und Mahlen ein schmackhaftes, zur Brotherstellung dienendes Mehl erhält. (**D. R. P. 307 740.**)

Nach **D. R. P. 327 368** quillt man die Lupinen 6—12 Stunden in der doppelten bis dreifachen Wassermenge, laugt die Masse dann mit 20 Vol.-% des Lupinengewichtes salz- und säurehaltigen Wassers während 6—12 Stunden und wäscht das nunmehr völlig entbitterte Produkt neutral.

Nach einem anderen Verfahren schließt man die entfetteten grobgepulverten Lupinen durch Behandlung mit alkali- oder salzhaltigem Wasser auf, trocknet die aufgequollene Masse scharf und laugt sie mit säurefreiem, verdünntem Alkohol aus, der die Bitterstoffe vollständig aufnimmt. (**D. R. P. 312 948.**)

Zur völligen Entbitterung von Lupinen extrahiert man die Samen wiederholt mit 55—60° warmer 2proz. Kochsalzlösung, nachdem man sie vorher 3 Stunden in der doppelten Menge gleich warmen Wassers geweicht hat. Die völlig entbitterte Masse wird zuerst an der Luft und schließlich auf Darren bei mäßiger Erhitzung getrocknet. (**D. R. P. 335 646.**)

Bei der Lupinenentbitterung mit einem Fettextraktionsmittel in Gegenwart von Alkalien empfiehlt es sich das Material nach dieser Behandlung mit hochprozentigem Alkohol zu extrahieren, um so ein zur menschlichen Ernährung geeignetes außer Eiweiß noch die Kohlenhydrate und Salze der Lupinen enthaltendes Mehl zu gewinnen. (**D. R. P. 319 591.**)

Nach **D. R. P. 329 216** entbittert man Lupinen nach vorheriger Wasser- oder Dampfbehandlung der ganzen Körner durch Kaltextraktion mit wässriger Methylalkohollösung oder mit einem Gemisch von Holzgeist und Benzol.

Nach **D. R. P. 323 955** entbittert man die enthülsten oder unenthülsten Lupinensamen während des Einweichvorganges und auch während der Entbitterung unter Erhöhung der Temperatur durch stetiges Einblasen von Druckluft in die Flüssigkeit.

Die Lupinenentbitterungsverfahren der **D. R. P. 339 029, 335 646** und **363 545** vergleicht hinsichtlich ihrer Wirkungsweise einer der Patentinhaber (**E. Beckmann**) kritisch in **Chem.-Ztg. 1923, 301**, woselbst sich auch weitere Literatur findet.

Ein Verfahren zur Beschleunigung des Entbitterns amygdaminhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Fermentes in Gegenwart von Wasser ist in **D. R. P. 150 277** beschrieben.

Die Entbitterung von Cascara-Sagrada nach einer Methode der Erwärmung des Rindenpulvers mit Zinkoxyd und Wasser ist in **D. R. P. 206 467** beschrieben. Vermutlich ist diese

Methode auch geeignet, andere Extrakte, Rinden, Lupinen usw. zu entbittern und sei darum hier mit angeführt. Man kann nach einer Abänderung des Verfahrens auch so verfahren, daß man das Rindenpulver der Droge im Gemenge mit Zinkoxyd mit Wasser befeuchtet, die Masse nach 1–2 Stunden im Wasserbade auf 35–40° erwärmt, nach weiterem Verdünnen den erhaltenen Extrakt filtriert und im Vakuum eindampft. Man erhält auch so ohne längere Zeit erhitzen zu müssen, ein zinkfreies entbittertes Produkt. (D. R. P. 213 292.)

Alimapilzsuppenmehl ist ein aus entbitterten Reismeldesamen unter Zusatz von getrockneten Pilzen hergestelltes Nährpräparat. (Issleib, Apothekerztg. 1919, 350.)

610. Zucker-, Brauerei-, Brennereiprodukt-Nährpräparate. Schwefelgetreide.

G. E. Habich schlägt nach einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1868, 549 die Herstellung von Bierextrakt als Kraftnahrungsmittel vor. Man erhält ihn durch Vergären der an Proteinstoffen sehr reichen Würze, Abdestillieren des Alkohols und Eindampfen der filtrierten Schlempe zur Extraktstärke; bei gleichem Stickstoffgehalt stellt sich natürlich dieser Bierextrakt weit billiger als Fleischextrakt.

Zur Gewinnung von Protein aus Schlempe der Spiritus-, Preßhefe-, Zucker- oder Stärkefabrikation koaguliert man die in ihnen enthaltenen Eiweißstoffe durch Kochen mit 1,5proz. wässriger Tonerdesulfatlösung und schlägt das Koagulat durch Zusatz von Saturationskalk nieder. (D. R. P. 99 182.)

Zur Herstellung einer Nährmittelgrundlage mischt man Entzuckerungsschlempe mit Alkohol, Aceton oder einem anderen organischen Lösungsmittel in der Wärme und erhält nach dem Erkalten eine untere, die Nährstoffe enthaltende Schicht, aus der man nach Beseitigung der Oberschicht die aminosäuren Salze auskrystallisieren läßt. Aus diesen abgeschleuderten Salzen gewinnt man durch Säurezusatz die Aminosäuren, die man der eingedickten Nährlösung wieder zusetzt. Der erhaltene Sirup soll Nährzwecken, zur Fabrikation reiner Preßhefe oder zur Herstellung von Caramel dienen oder durch Vergärung in angenehm schmeckende alkoholische Getränke übergeführt werden. (D. R. P. 329 321.)

Zur Gewinnung eines stickstoffreichen Nährmittels für Kranke und Rekonvaleszenten unterwirft man Treber einer kräftigen Milchsäuregärung, baut in dem so von den Kohlenhydraten befreiten Material die Eiweißstoffe durch Säurehydrolyse bis zu Aminosäuren ab und dampft das Produkt zu einem Sirup ein, der mit einem Gehalt von 9–10% Stickstoff auch in großen Mengen genossen werden kann. (Efferon, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1137.)

Um aus Getreidetrebern menschliche Nahrungsmittel zu erhalten, wird das Material zuerst durch Extraktion entfettet, worauf man die Eiweißstoffe von der Cellulose abtrennt und zu Aminosäuren abbaut, die ein als Suppenwürze geeignetes Präparat ergeben. Der Schalenrückstand wird geröstet und dient in dieser caramelartigen Form als Kaffee-Ersatz. (D. R. P. 327 675.)

Über Herstellung von haltbarem, entfärbtem, geruch- und geschmacklosem Pflanzeneiweiß aus eiweißhaltigen pflanzlichen Abfällen der Brauereien, Zucker- oder Stärkefabriken durch Behandlung mit neutralem und während der ganzen Operation neutral gehaltenem Wasserstoffsperoxyd, siehe D. R. P. 244 100.

Zur Bereitung eines Nährmittels vermischt man Traubenzuckersirup mit 0,1% Diastase, die vorher während 2 Stunden mit 0,1proz. Citronensäure-, Weinsäure- oder Milchsäurelösung behandelt wurde, fügt dann 1% lösliches saures phosphorsaures Calcium zu, vermischt die etwa 15 Minuten gerührte Masse mit 2% geschlagenem Hühnereiß und Eigelb oder Pepton und setzt schließlich noch 0,2% Pepsin zu, das ebenfalls 2 Stunden mit 0,1proz. Citronensäurelösung vorbehandelt wurde. Das erhaltene Präparat ist wegen des gleichzeitigen Gehalts an amyolytischen und proteolytischen Fermenten besonders leicht verdaulich. (D. R. P. 128 881.)

Zur Herstellung des N-Sirups, eines nährstoffreichen, eiweißhaltigen und wohlschmeckenden Nährpräparates wird Zucker in Wasser bei 40° gelöst, und in die Lösung gutgewaschene dickbreiige Brauereihefe eingerührt. Die Mischung wird 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 53–54 gehalten und dann zu Sirupdicke eingedampft. Sehr wichtig sind hierbei die Mengenverhältnisse, da bei konzentrierten Zuckerlösungen die Inversionswirkung von der Hefemenge abhängig ist und selbst stark konzentrierte Lösungen bei Gegenwart genügender Hefenmengen weitgehend invertiert wurden, wie aus folgender Versuchsreihe ersichtlich:

40 g Zucker + 2 g Hefe in 100 ccm werden zu	97,2%	invertiert.
40 g „ + 6 g „ „ 100 „ „ „	100,0%	„
70 g „ + 2 g „ „ 100 „ „ „	85,8%	„
100 g „ + 20 g „ „ 30 „ „ „	77,8%	„

Zur Herstellung von Kohlensäureestern mehrwertiger Alkohole, Oxyaldehyde und Oxyketone aus der Gruppe der Kohlenhydrate erhitzt man 7 Tl. Rohrzucker, 18 Tl. Phenolcarbonat und 35 Tl. Resorcin oder 7 Tl. Traubenzucker, 21 Tl. Phenolcarbonat und 32 Tl. Brenzkatechin unter Rühren 1 Stunde auf 130°, destilliert das Phenol im Vakuum ab, extrahiert die Masse mit Alkohol und krystallisiert das zurückbleibende Zuckercarbonat aus Eisessig um. Die Produkte sollen zur Gewinnung diätetischer oder Nährpräparate dienen. (D. R. P. 268 452.)

Nach **D. R. P. 180 113** erzeugt man schwefelhaltige Teerprodukte für medizinische Zwecke aus Getreidekörnern durch deren Verschwelung bei Gegenwart von 10% Schwefel bis zur Teerbildung. Nach verschiedenen Ausführungsformen des Verfahrens, das auch der Erzeugung von Nährmitteln dienen soll, setzt man den Getreidekörnern feinpulverige Mineralsalze (Calciumphosphat, Eisenoxyd) zu, die vor ihrer Benützung zweckmäßig allein oder mit Schwefel, dann jedoch nicht bis zu seiner Verbrennung auf höhere Temperatur erhitzt werden und verschwelt dann bzw. erhitzt die Getreidekörner bis zur Teerbildung, bzw. setzt ihnen in dem nun einsetzenden Prozeß der Nachröstung bei allmählich sinkender Temperatur das Schwefel-Mineralsalzgemenge zu. Dadurch, daß der Schwefel nicht unmittelbar zugesetzt wird, wie nach dem Verfahren des Hauptpatentes wird seine teilweise Verbrennung vermieden und die mit dem Präparat bereiteten Nährstoffe bleiben frei von empyreumatischen Stoffen. (**D. R. P. 204 862.**)

611. Getreidekeim- und Malzextrakt-Nährpräparate.

Die Verwendung der Getreidekeime als Volksnahrungsmittel und Nährpräparat befürwortet **C. v. Noorden** in *Zeitschr. f. d. ges. Getreidewes.* 1917, 212.

Zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparates extrahiert man nach **D. R. P. 179 591** 4 Tl. bei etwa 70° getrocknete frische Weizenkeime mit 16 Tl. Aceton im Soxhletkühlapparat. Nach Abdestillieren des Acetons extrahiert man die zurückbleibende, helle, lockere Masse mit 10 Tl. 90—95proz. Alkohol, nach dessen Entfernung man eine Lecithin, Eiweiß und sonstige aromatische Stoffe enthaltende hellbraune, honigartige Zuckermasse erhält, die man ohne weiteres z. B. mit Malzextrakt zu Nährpräparaten verarbeiten kann. Zur Gewinnung des Lecithins aus diesem Gemenge verdampft man den Alkohol vollständig, löst 15 Tl. des erhaltenen Pulvers in der zehnfachen Menge 70proz. Alkohols, filtriert und fällt die alkoholische Lösung mit einer 10proz., warmen, wässrigen Lösung von Chlorbarium.

Zur Gewinnung eines Nährpräparates aus Getreidekeimen entbittert man sie zunächst in der Weise, daß man das Material nach **D. R. P. 256 919** in gemahlenem Zustande, während 3 bis 4 Stunden im Vakuum von maximal 20 mm Quecksilberdruck strahlender Wärme aussetzt, die durch geeignete Vorrichtungen (Unterlagen auf den Heizplatten) gemildert wird. Durch diese Behandlung verschwindet der bitterkratzende Geschmack, den die Getreidekeime sonst den Nährpräparaten verleihen.

Zur Gewinnung eines lecithinreichen zur Herstellung von Nährpräparaten oder Seifenzusatzmitteln dienenden Extraktes werden 100 kg Roggen-, bzw. Weizen-, Maiskeime in einem geeigneten Extraktionsapparat solange mit siedendem, 60—75proz. Äthyl- oder Methylalkohol unter Rückfluß extrahiert, bis eine herausgenommene Probe des Ablaufes nach dem Abdunsten des Lösungsmittels keinen Rückstand mehr hinterläßt. Der gewonnene Auszug wird nun im Vakuum ganz oder teilweise vom Alkohol befreit und kann direkt als Zusatz zu Nährmittelpräparaten verwendet werden. Das gelb gefärbte, würzig riechende und schmeckende Präparat ist auch als Schokolade- oder Malzextraktzusatz geeignet. (**D. R. P. 298 373.**)

Zur Bereitung eiweißreicher Nährmittel behandelt man weitgehend entölte Getreidekeime mit geringen, nach dem Gehalt der Keime an Fettsäuren und Bitterstoffen zu bemessenden Alkalimengen bei hoher Temperatur, trocknet und mahlt das Produkt. Das Präparat enthält 40% Eiweiß, ist unbegrenzt haltbar und eignet sich als Zusatz zu Speisen und Getränken sowie als gebrauchsfertiges Nahrungsmittel. (**D. R. P. 301 365.**) Nach einer Abänderung des Verfahrens kann man die ganz frischen, unbehandelten, evtl. konservierten und entfetteten Getreidekeime auch als Ersatz für Nuß- und Mandelkerne in der Zucker- und Konditoreiwarenindustrie verwenden. (**D. R. P. 309 144.**)

Bei der Herstellung von Malzextrakt für Kinder kann man, je nachdem ob er noch wirksame Diastase enthält oder ob ihm das Enzym fehlt, nach **Techn. Rundsch.** 1908, 281 und 1911, 377 zwei Wege einschlagen: Zur Gewinnung diastasefreien Malzextraktes vermaischt man 1 Tl. Braumalzschrot mit 4 Tl. warmem Wasser von 45°, läßt eine halbe Stunde stehen, kocht 15% der gesamten Maische in einem besonderen Gefäß 10 Minuten und brüht mit dieser verkochten Masse den Rest auf 56° auf. Dann wiederholt man dieses Verfahren und bringt die Gesamtmenge auf etwa 70°, läßt sie bei dieser Temperatur eine Stunde stehen, filtriert nachdem man sich mittels Jod überzeugt hat, daß keine Stärke mehr vorhanden ist, durch eine Seihvorrichtung, laugt die zurückbleibenden Treber mit Wasser aus und dampft den Extrakt bis zur gewünschten Zähflüssigkeit im Vakuum ein. (**Polyt. Zentr.-Bl.** 1868, 849.) Der diastasehaltige Malzextrakt wird ohne Kochung einzelner Partien aus der Gesamtmaische erhalten, wenn man sie bis zur vollkommenen Verzuckerung (die meist nach einer Stunde eingetreten ist) durch Dampf von unten her auf 70° erwärmt. Dann wird analog dem ersten Verfahren die Würze geläutert und im Vakuum von 558 mm entsprechend 70° C, das ist bei einem Druck von 0,32 Atm., der nie überstiegen werden darf, zur Extraktkonsistenz eingedampft. Richtig hergestellt ist dieser Extrakt bei genügender Konzentration ebenso haltbar wie jener, der keine Diastase enthält. Der Malzextrakt, der sich im Vakuum beliebig weit zu einer dicken Paste oder zu einer festen Masse oder auch beim Eindampfen in dünner Schicht zu einem zerreiblichen Pulver konzentrieren läßt, gelangt auch in gepreßter Würfelform in den Handel, doch muß das Präparat seiner Hygroskopizität wegen gute verpackt werden. (**D. R. P. 148 844.**) Vgl. *D. Industrieztg.* 1878, Nr. 20, u. [525].

Zur Herstellung eines keimfreien diastasereichen Nährpräparates behandelt man Malz mehrere Stunden mit einer 1proz. wässrigen Kochsalzlösung bei 60°, sterilisiert mit Hilfe eines Tonfilters und vermischt diesen diastasereichen Malzauszug mit Milch und dem Extrakt, den man aus den Malzrückständen durch Kochen mit Wasser erhält. Das Ganze wird bei niedriger Temperatur eingedampft. (D. R. P. 184 697.) — Das Präparat: Sauerstoff-Malzextrakt besteht z. B. aus 10 Tl. MgO₂ (gefunden wurden ca. 2,77%), 30 Tl. Milchzucker und 60 Tl. Malzextraktpulver.

Ein Verfahren zur Herstellung von Malzextrakt durch Auslaugung geschroteter Malzgetreidearten in einer besonderen Anordnung der Extraktionsgefäße ist in E. P. 16 887/1915 beschrieben.

Zur Konservierung von angebrochenem Malzextrakt verwendet man nach Techn. Rundsch. 1918, 179 etwa 1/2% Ameisensäure in der Weise, daß man diese zuerst mit wenig Wasser mischt, einen Teil des Malzextraktes unter Erwärmen hinzufügt und die Lösung der durch Erwärmung dünnflüssig gemachten Gesamtmenge unter Rühren zusetzt.

Über Gewinnung von Malzersatzprodukten siehe F. P. 456 391.

612. Ölkucheneiweiß- und -nährmittelgewinnung.

Der Eiweißgehalt nahezu aller Ölprefkuchen läßt sich soweit konzentrieren, daß sie nach dieser Raffination als Nahrungsmittel verwendet werden können. So kann z. B. aus frischem, vollkommen oder nahezu fettfreiem Rübölkuchen das Eiweiß durch Wasser herausgelöst und sodann wie gewöhnliches Eiweiß bei niedriger Temperatur eingetrocknet werden. Das gleiche gilt von Sesam-, Cocos- und Erdnußölkuchen. Das aus Baumwollsamenkuchen gewonnene stark gefärbte Eiweiß muß vor dem Eintrocknen durch Tierkohle usw. filtriert werden.

Die Anregung, Rückstände der Ölfabrikation auf menschliche Nahrungsmittel zu verarbeiten, stammt von Nördlinger, der schon im Jahre 1892 ein Reinigungsverfahren für Erdnußölrückstände angab und Fabrikate von Art der Erdnußgrütze, billiger nährstoffreicher Suppen, Pürees usw. in den Handel brachte. Die Erdnußgrütze wird in der Weise bereitet, daß man die Samenrückstände in lauwarmem weichem Wasser quellt und sie dann wie üblich mit Salz, Gewürz und Fleischbrühe gar kocht. Wenn kein weiches Wasser zur Verfügung steht setzt man dem harten Wasser zur Verhinderung des Ausfallens unlöslicher Kalk-Caseinverbindungen etwas Natriumbicarbonat oder kristallisierte Soda zu. Diese Erdnußgrütze ergibt beim Rösten ein Produkt, das als Kaffeesurrogat und zur Beimischung zu Kakao geeignet ist. (H. Spindler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 311; vgl. 1892, 689.)

Nach dem grundlegenden D. R. P. 52 310 werden die Preß- und Extraktionsrückstände der Ölfabrikation dadurch für den menschlichen Genuß verwendbar, daß man ihnen nach mechanischer Entfernung der Kleie die Fettsäuren mit Alkohol entzieht, worauf die Rückstände sterilisiert werden.

Zur Herstellung eines stärkefreien, eiweißreichen Nahrungsmittels behandelt man zerkleinerte Bockshornsameneiweisse zuecks Entfernung des den widrigen Geruch verursachenden Öles längere Zeit mit siedendem Äther oder Benzin, dann mit verdünntem Alkohol, entfernt in jedem Falle die Lösungsmittel und trocknet. (D. R. P. 98 081.)

Zur Gewinnung von Eiweißstoffen aus Rückständen der Ölfabrikation digeriert man z. B. 100 g Sonnenblumenkucheneiweisse nach D. R. P. 121 439 1–2 Tage bei Sonmertemperatur mit 1 l einer 4–5proz. Natriumbisulfidlösung, filtriert und fällt im Filtrate das Eiweiß durch Salzsäure (spez. Gewicht 1,07) aus. Man filtriert, wäscht neutral, trocknet im Vakuum und erhält ein schwach gelbliches Pulver in der Menge von 11% des Ausgangsmaterials. Das zurückbleibende Sonnenblumenmehl wird getrocknet und bildet ein vorzügliches Futtermittel.

Zur Eiweißgewinnung aus Baumwollsameneiweisse behandelt man das Material zur Entfernung färbender und schmeckender Bestandteile mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure oder Oxalsäurelösung, wäscht, löst die Eiweißstoffe mittels stark verdünnter Salzsäure aus der Masse heraus und fällt sie aus der Lösung durch Neutralisation. (D. R. P. 124 371.)

Zur Gewinnung von Eiweiß aus Samen oder Preßrückständen der Baumwollsameneiweisse Ölgewinnung verrührt man 100 kg Baumwollsameneiweisse mit einer höchstens 0,05% Calciumoxydhydrat enthaltenden Kalkhydratlösung während einer Stunde, erwärmt dann auf 30–40°, filtriert, wäscht mit 30–40° warmem Wasser bis zur Farblosigkeit des Ablaufes, bzw. solange als das Filtrat sich mit starkem Alkali färbt, verrührt die Masse in der Kälte während einer Stunde mit 500 l einer 0,5–1proz. Orthophosphorsäurelösung, schließt das Gefäß, erhitzt 15–30 Minuten auf 50–60°, filtriert die Lösung der Eiweißstoffe und fällt das Eiweiß im Filtrat mit Schwefel- oder Salpetersäure aus. (D. R. P. 148 410.)

Zur Gewinnung der in den pflanzlichen Nahrungsstoffen vorhandenen assimilierbaren Phosphorverbindungen rührt man nach D. R. P. 147 968 100 kg Ölkucheneiweisse mit 300 l Wasser an, das 0,3% Ätznatron enthält. Nach etwa 2 Stunden fügt man unter kräftigem Rühren 6 bis 7 l rohe Salzsäure zu, filtriert nach einigen Stunden und extrahiert den Rückstand wiederholt mit 150–200 l schwach angesäuertem Wasser. Das Produkt, das sich unmittelbar zur Verwendung für Nährpräparate eignet, enthält etwa 22% Phosphor. Vgl. D. R. P. 147 969 und 155 798: Reinigung der erhaltenen organischen Phosphorverbindungen mit Hilfe von Chlor.

Ein hochprozentiger Eiweißstoff wird aus Raps oder Rapskuchen nach **D. R. P. 110 792** hergestellt durch Anrühren mit Wasser von niedriger Temperatur als zur Koagulation des Eiweißes und zum Austritt des noch vorhandenen Öles erforderlich ist. Das Eiweißstoffe enthaltende Wasser wird nach Trennung von den Rückständen zur Fällung der Eiweißstoffe erhitzt. Vgl. auch **D. R. P. 107 528**: Herstellung eines Nährextraktes aus Pflanzenteilen mit Hilfe von phosphorsaurem oder schwefelsaurem Magenauzug oder einer entsprechend angesäuerten Pepsinlösung.

Zur Abscheidung des Sojabohneneiweiß (Pflanzencasein) behandelt man die Preßkuchen mit verdünntem Alkali, filtriert, wäscht den Rückstand mit Alkali nach, bis alles Casein aus dem Kuchen entfernt ist und fällt es aus der erhaltenen Lösung durch Lab oder Ansäuern aus. Hierauf filtriert man und trocknet den Eiweißstoff. (**O. Nagel, Zeitschr. f. angew. Chem. 27, I, 208.**)

Zur rationellen Verwendung von Ölpreßkuchen unterwirft man das Material einem besonderen Reinigungsprozeß und erhält so unter Entfernung aller unangenehm riechenden und schmeckenden Begleitstoffe ein geruch- und geschmackloses Produkt, das 60% Eiweiß, 15% Rohfaser und bedeutende Mengen Stärke enthält und von gehacktem Fleisch nicht zu unterscheiden ist. Daneben entsteht Seife als wertvolles Nebenprodukt. Der Nährstoff eignet sich nicht nur als Fleischersatz, sondern auch zur Herstellung von Keksen oder Suppenwürze und als Futtermittel. (**Seife 1917, 1, Nr. 29.**)

Zur Gewinnung von Eiweißstoffen aus Ölkuchen behandelt man diese zur Verseifung der Ölrreste und zur Befreiung unerwünschter Beimengungen mit Alkalien in der Wärme, neutralisiert ohne zu filtrieren (oder nach der Filtration) zwecks Ausfällung der gelösten Proteine mit Säure, filtriert nun die Seifenlösung ab und wäscht den festen Rückstand der aus Eiweiß und Rohfaser besteht, jedoch keine Öle, Fettsäuren und stickstofffreien Extraktivstoffe mehr enthält, erschöpfend mit Wasser aus. Man erhält ein geruch- und geschmackloses fast farbloses Produkt, das man für die Herstellung von Fleischersatz oder nach Reinabscheidung des Eiweißes zur Gewinnung von Eiweißpräparaten verwenden kann. (**D. R. P. 291 032.**)

Zur Darstellung von Eiweiß aus Preßrückständen der Ölfabrikation werden die gemahlene und gesiebte Ausgangsstoffe mit Wasser zu einem Brei aufgeschwemmt, worauf die überstehende Suspension von den sich zu Boden setzenden Schalen abgezogen wird. Nun werden zur Abbindung der freien Fettsäuren etwa 5% Alkalicarbonat und zur Verseifung des Öles 0,5% Alkalihydroxyd in den Brei gebracht, man preßt zur Entfernung der gebildeten Seifen ab und wäscht sorgfältig mit Wasser aus. Die entfetteten Preßrückstände werden mit reduzierend wirkenden Mitteln desodoriert, entfärbt und zwecks Gewinnung der Eiweißstoffe mit eiweißlösenden Agenzien wie Salzlösungen, Laugen u. dgl. extrahiert, worauf man endlich aus dem Extrakt das Eiweiß durch Dialyse der Fällung rein darstellt. (**A. P. 1 169 634.**)

Nach **Norw. P. 32 309** entzieht man getrockneten Ölpreßkuchen, um ein menschliches Nahrungsmittel zu erhalten, das Fett mit einem Lösungsmittel, zerkleinert die Masse abermals und entfernt nunmehr mit absolutem Alkohol die Bitterstoffe.

Nach einer Abänderung des Verfahrens des **D. R. P. 250 144** in [407] zur Erzeugung eines Futtermittels erhitzt man den schwach angesäuerten wässrigen Brei der *Bassiasamen*-Preßrückstände zur Zersetzung der Bitterstoffe evtl. unter Druck, wandelt so gleichzeitig die vorhandene Stärke in Zucker um und kann das Material dann nach dem Trocknen durch Behandlung mit verdünntem kaltem Alkohol von Fettsäuren Bitterstoff und Sapogenin und durch Behandlung mit starkem warmem Alkohol vom Neutralfett befreien. Man filtriert, neutralisiert die Flüssigkeit, dampft sie zur Gewinnung eines Sirups oder (nach dem Rösten) eines Caramel- oder Kaffeeersatzes ein und verwendet den Preßrückstand als Futtermittel. In ähnlicher Weise lassen sich Roßkastanien, Eicheln, Bohnen oder andere Bitterstoffe und Saponin enthaltende Ölfrüchte aufarbeiten. (**D. R. P. 318 413.**)

613. Eisenalbuminatverbindungen.

Über Eisenalbuminate, ihre Herstellung und Untersuchung siehe die Abhandlung von **W. Grüning in Pharm. Zentrh. 1912, 1235 u. 1264.**

Die off. Eisenalbuminatlösung (Liqu. ferri albuminati) enthält 0,4% Eisen und bildet eine schwach alkalisch reagierende rotbraune Flüssigkeit. Man erhält sie durch Fällung von Eisenoxychlorid mit Eiweiß. Ein ähnlich leicht resorbierbares Präparat ist das Eisenpeptonat, das man aus Eisenoxychloridlösung und mit Salzsäure und Pepsin peptonisiertem Eiweiß erhält. Zur Reinigung des Niederschlages, den man durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge erhält, löst man ihn in Salzsäure, fügt Kognak hinzu und verdünnt auf 0,4% Eisengehalt.

Eine leichtverdauliche Eisenverbindung erhält man nach **D. R. P. 72 168** durch Versetzen einer Lösung von 100 Tl. Eiweiß in 2000 Tl. kaltem destillierten Wasser nacheinander mit 25 Tl. weinsaurem Eisen (gelöst in 250 Tl. destilliertem Wasser und neutralisiert mit 10proz. Natronlauge), 100 Tl. einer 10proz. Lösung von neutralem, weinsaurem Natron und 38 Tl. 10proz. Natronlauge. Man läßt nun die 90° warme, gelbbraune Lösung bis der schwarze Farbton sich aufgehellt hat, mehrere Stunden stehen, neutralisiert nach dem Erkalten mit 25proz. Weinsäurelösung, beseitigt deren Überschuß mit 25proz. Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion und fällt die Lösung nach 48 stündigem Stehen bei 90° mit 25proz. Weinsäure. Die Reinigung des so ausgeschiedenen Eisenalbuminates ist in der Schrift beschrieben.

Zur Herstellung eines konzentrierten Eisenalbuminates (Liquor Ferri albuminati) fällt man wie üblich Eisenalbuminat aus, wäscht es, preßt ab und versetzt es mit Umgehung der üblichen Natronlaugebehandlung mit Spiritus. Das leicht trocknende Präparat braucht dann zur Herstellung einer klaren Lösung nur in Wasser, Natronlauge und Spiritus gelöst zu werden. (D. R. P. 150 485.)

Zur Herstellung eines in Wasser und Sprit leicht löslichen Eisenpräparates vermischt man trockenes oder feuchtes Eisenalbuminat mit Eisenhydroxyd oder Eisenoxydsaccharat und Zucker und erhält so eine wohlschmeckende neutrale Lösung, die sich ohne zu gelatinieren dauernd hält. Die Unterschiede der verschiedenen ähnlichen Präparate, besonders was ihre Haltbarkeit betrifft, sind in der Schrift tabellarisch zusammengestellt. (D. R. P. 173 013.) Nach dem Zusatzpatent setzt man dem trockenen oder feuchten Eisenalbuminat neben Eisenoxydsaccharat oder Eisenhydroxyd und Zucker neutrale Salze der Glycerinphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure zu. Nach dem zweiten Verfahren versetzt man das Eisenalbuminat mit neutralen Salzen der Pyrophosphorsäure und erhält so in Wasser und Sprit leichtlösliche zur Herstellung haltbarer Eisenalbuminatlösungen geeignete Eisenpräparate, die im Gegensatz zu jenen, die mit Alkalien hergestellt werden keinen seifigen Geschmack zeigen. (D. R. P. 194 940 und 195 120.)

Alkalilösliche Tricalciumphosphat-Eiweißverbindungen, die als Nahrungsmittel für therapeutische Zwecke und zur Herstellung von Kunstmassen und Klebstoffen Verwendung finden sollen, erhält man aus Eiweißkörpern, deren Abbauproduktion oder Verbindungen durch Behandlung mit Alkaliphosphaten und wasserlöslichen Kalksalzen in wässrig-alkalischer Lösung, die jedoch weder zu konzentriert, noch zu alkalireich sein darf. (D. R. P. 253 839.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man die wasserlöslichen Kalksalze durch wasserlösliche Erdalkali-, Metall- und Schwermetallsalze und die Alkaliphosphate durch Alkalisulfate oder -silicate und fällt die neuen Verbindungen gegebenenfalls durch Säure, Salze oder organische Lösungsmittel aus. (D. R. P. 272 517.) Eine Abänderung des Verfahrens zur Herstellung alkalilöslicher Calcium- und Eisenpyrophosphat-Eiweißverbindungen ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß man Eiweißkörper wie Casein, Caseose oder ein Gemisch von aus Kuhmilch gewinnbarem Lactalbumin und Globulin oder deren Abbauprodukte oder Halogenverbindungen mit Pyrophosphorsäure und Calcium- oder Ferrisalzen unter Zusatz einer zur Neutralisation genügenden Menge von Alkali zur Wechselwirkung bringt. (D. R. P. 312 221.)

Ein lösliches, eisenhaltiges Eiweißpräparat erhält man durch Kochen einer Lösung von 100 g Eiweiß in 5 l Wasser mit einer Lösung von 30 g Eisenglycerinphosphat in 250 g Wasser. Die bräunliche Ausscheidung wird filtriert, getrocknet und mit der 12fachen Menge 1proz. Sodalösung zur Trockne gedampft, worauf man ein leicht wasserlösliches braunrotes Pulver gewinnt, das 9,5% Wasser, 1,55% Phosphor und 4,28% Eisen enthält. (A. P. 1 025 466.)

614. Eisensaccharat, -lactat, Bluteisenpräparate.

Die Herstellung von Eisensaccharatsirup nach Hager ist in Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 5 beschrieben. Man fällt 12 Tl. einer Eisenchloridlösung (Sesquichlorid, spez. Gewicht 1,480—1,484) und 120 Tl. destilliertes, kaltes Wasser mit 14 Tl. 10proz., vorher mit 140 Tl. destilliertem, kaltem Wasser verdünnter Ammoniaklösung, wäscht den Niederschlag völlig mit kaltem, destilliertem Wasser aus, trocknet ihn auf Löschpapier ausgebreitet, bis zur breiartigen Beschaffenheit und verreibt ihn mit 85 Tl. gepulvertem Zucker. Die Mischung wird nun unter öfterem Umrühren einige Stunden beiseite gestellt und dann unter Ersatz des verdampften Wassers so lange erwärmt, bis ein herausgenommener Tropfen, mit Wasser verdünnt, eine klare, braune Flüssigkeit liefert. Zuletzt wird mit warmem, destilliertem Wasser auf 136 Tl. aufgefüllt. Der so erhaltene Sirup hat eine braune Farbe, mit mehr Wasser verdünnt, stellt er eine klare Flüssigkeit dar; er muß in Flaschen, vor der Einwirkung des Lichtes geschützt, aufbewahrt werden. Je 100 Tl. Sirup enthalten 2 Tl. Eisenoxyd.

Nach E. P. 22 059/1911 wird ein anderes Nahrungsmittel hergestellt aus Rohrzucker, Calciumsalz, einem Eisensalz, Glycerinphosphaten und einem Cerealienextrakt.

Nach A. P. 1 171 739 wird eine klarlösliche Eisenverbindung für Nahrungsmittel, Arzneien oder Getränke durch Erhitzen einer sorgfältig neutralisierten Eisensaccharatlösung (85%) auf 100—175° bereitet.

Nach F. Music, Pharm. Ztg. 1910, 833 wird ein Eisenmanganlactat-Sirup hergestellt wie folgt: Man löst 24 g Milchsäure in 43 ccm kochendem Wasser unter Zusatz von 10 g Kreide, setzt nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung 22 g Phosphorsäure zu und filtriert. Man löst ferner 5 g Eisenlactatpulver in 70 ccm und 1 g Manganlactat in 35 ccm kochendem Wasser und filtriert nacheinander in die erste Lösung hinein. Dann kocht man einen Sirup aus 540 g Zucker und 270 ccm Wasser, filtriert, läßt erkalten, setzt die Milchsäurelösung nebst etwas Citronenöl zu, bringt das Gewicht auf 1 kg und bewahrt möglichst an der Sonne, in weißem Glase auf.

Zur Herstellung eines Milch-Eiseneiweißpräparates versetzt man nach Erf. u. Erf. 1911, 32 1 l Magermilch mit 1 l Wasser und fügt 500 ccm eines Eisenpräparates hinzu, welches das Eisen in kolloidaler Form enthält (z. B. Liquor ferri oxydati dialysati). Man läßt 15 Minuten stehen, filtriert den Niederschlag, wäscht ihn mit destilliertem Wasser und trocknet ihn bei möglichst niedriger Temperatur. Das Produkt enthält etwa 50% Eisenoxyd.

Ein Nährpräparat erhält man, wenn man die Lösung des Liquor ferri oxyd. mit der 2proz. Lösung der nach (Bd. I [472]) hergestellten kolloidalen Kieselsäure versetzt und damit Vollmilch oder Magermilch ausfällt. Das Präparat enthält dann Eisen, Kieselsäure und Casein in leichtresorbierbarer Form. (D. R. P. 268 888.)

Über die Einwirkung der Kieselsäure auf den Organismus und ihre Resorption im Organismus siehe die Angaben von F. R. Schuhbauer, *Biochem. Zeitschr.* 1920, 304.

Ein eisenhaltiges Nährpräparat stellt man nach A. P. 1 027 844 her aus 100 l entrahmter, etwa 3proz. Casein enthaltender, mit Alkali neutralisierter Milch, die man mit einer Lösung von 282 g frisch bereiteter Lösung von Eisenglycerinphosphat oder dessen neutralem Calciumsalz in 3 l Wasser zur Trockne dampft. Man erhält ein gelblichweißes angenehm schmeckendes und wohlriechendes Produkt.

Ein wasserlösliches Eiweißpräparat erhält man, wenn man einer Mischung von Eiweißlösung und glycerinphosphorsauerem Eisen ein geeignetes glycerinphosphorsaures Salz, wie Natriumglycerinphosphat, zusetzt. (D. R. P. 339 537.)

Zur Gewinnung einer Verbindung von Milcheisencalcium mit glycerinphosphorsauerem Eisen löst man dieses in frischer Milch, die durch etwa gleiche Raumteile absoluten Methylalkohols noch nicht gefällt wird und fällt sodann die Lösung mit Methylalkohol. Man erhält so eine hellbräunliche, gequollene Fällung, die nach dem Waschen mit 50proz. Methylalkohol ein lockeres, in Wasser völlig lösliches Pulver herstellt, vorausgesetzt, daß nur völlig frische Milch Verwendung fand. (D. R. P. 309 843.)

Durch Behandlung von Blut mit Pyrogallussäure, Zink oder Eisen und Befreiung des erhaltenen Niederschlages von den Metallen bzw. Metalloxyden durch geeignete Lösungsmittel kann man ebenfalls ein leichtverdauliches Eisenpräparat erhalten. (D. R. P. 70 841.)

Das bekannte Hämatogen, ein eisenhaltiges Blutpräparat erhält man durch Ausschütteln von defibriniertem Rinderblut mit der Hälfte seines Volums Äther. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade bei höchstens 81° auf $\frac{3}{4}$ des Volumens eingedampft und mit 30% Glycerin und 10% Kognak verrührt. Ein derartiges eisenhaltiges Nährpräparat ist auch das Fersan, eine Paranaucleinverbindung, die in Wasser leicht löslich ist, beim Kochen nicht koaguliert und neben 88,8% Acidalbumin leicht resorbierbares Eisen und Phosphor enthält. (Jolles, *Naturforschertag, Aachen 1900.*)

615. Nährsalze.

Die sog. Nähr- und Nervensalze des Handels, die dem Organismus die fehlenden anorganischen Bestandteile zuführen sollen, werden durch Mischen von Salzen in bestimmten Verhältnissen hergestellt. Man vermählt z. B. 40 Tl. phosphorsauren Kalk, 5 Tl. phosphorsaure Magnesia, 2,5 Tl. schwefelsaures Kali, 60 Tl. künstliches Karlsbadersalz, 20 Tl. phosphorsaures Natron, 10 Tl. amorphe Kieselsäure, 5 Tl. präzipitierten Schwefel, 2,5 Tl. Fluorcalcium, 60 Tl. Kochsalz. In *Pharm. Ztg.* 1910, Nr. 4, 13, 41, 91 findet sich ferner die Zusammensetzung der Nährsalze von Bilz, Winter, Hensel, Schäffer.

Alle anorganischen Nährsalzpräparate besitzen höchstens als Reizmittel einen geringen Wert, als Bausteine für den Organismus sind sie völlig unbrauchbar. (Berg, *Zeitschr. f. angew.* 1910, 1849.)

Das unter dem Namen „Makrobion“ bekannte, gegen den Wert der Bestandteile 20fach überzahlte Kräftigungsmittel für Menschen und Tiere besteht nach A. Beythn, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1904, 287 zu 75% aus Kochsalz, Kieselgur, Glaubersalz und Soda, zu 20% aus Phosphaten der Alkalien und Erden und enthält 7,5% Wasser, während andere ähnlich zusammengesetzte Mittel neben diesen Salzen auch noch Calciumfluorid, Kieselsäure, Sulfate des Eisens usw. häufig in dem Verhältnis enthalten, wie es im Blute vorhanden ist. Nach Angaben der Firma, die das Henselsche Makrobion herstellt, enthält dieses Präparat Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Eisen, Mangan gebunden an Phosphor-, Schwefel-, Kohlen- und Kieselsäure, wobei einzelne der Alkali- oder Erdalkalimetalle auch als Chloride und Fluoride vorhanden sind. Als geeignetes Mischungsverhältnis für entwässerte Salze gilt z. B.: 36,4 NaCl, 6,37 MgSO₄·2 aq, 6,54 Ca₃PO₄, 1,48 MgO, 9,02 KH₂PO₄, 16,6 Na₂HPO₄·7 aq, 2,77 NaHCO₃, 20,40 Kieselgur. — Für kristallwasserhaltige Salze: 33,5 NaCl, 9,25 MgSO₄·7 aq, 6,03 Ca₃PO₄, 1,36 MgO, 8,30 KH₂PO₄, 20,30 Na₂HPO₄·12 aq, 2,55 NaHCO₃, 18,8 Kieselgur. Die Zusammensetzung dieser Henselschen Salze ist übrigens nicht konstant, da auch andere Analysenzahlen vorliegen.

Das unter dem Namen „J. Schäfers physiologisches Nährsalz“ in den Handel kommende Präparat läßt sich nach Aufrecht, *Pharm. Ztg.* 1911, 826 durch Vermischen von 19,5% Kochsalz, 0,5% Natriumsulfat, 39,5% Natrium-, 40,0% Calcium-, und 0,5% Eisenglycerophosphat nachahmen. Man erhält es nach *Apoth.-Ztg.* 27, 672 aus 40 Tl. Calc., glycerinphosphoric., 30 Tl. Natr. glycerinophosphoric. und 20 Tl. Natr. chlorat. mit geringen Mengen Eisensalz.

Metzgers physiologisches Nährsalz besteht aus 40 Tl. Calc. phosphoric., 5 Tl. Magnes. phosphoric., 20 Tl. Natr. phosphoric., 2,5 Tl. Kal. sulfur., 60 Tl. Sal. carolin. factit., 10 Tl. Acid. silicic. amorph., 5 Tl. Sulfur praecipit. (e solut praecipit.) und 60 Tl. Natr. chlorat.

Das sog. echte physiologische Normalsalz, hygienisches Nährsalz I, besteht aus 4,2% Ammoniumphosphat, 11,2% Kaliumphosphat, 10,8% Kaliumtartrat, 25,0% Natriumsulfat, 18,7% Natriumchlorid, 30,1% Krystallwasser. Das echte hygienische Nährsalz II ist zusammengesetzt aus: 1,7% Siliciumdioxid, 0,2% Schwefel, 9,2% Ammoniumphosphat, 2,0% Ammoniumchlorid,

10,6% Kaliumnatriumtartrat, 23,3% Natriumchlorid, 43,5% Natriumsulfat, 1,0% Magnesiumsulfat, 4,2% Calciumsulfat, 4,3% Krystallwasserreste. (Apoth.-Ztg. 1912, 699.)

Nerven - Kraft - Nährsalz besteht aus 6 Tl. MgO_2 (gefunden wurden 1,2%), 13 Tl. Milchsucker, 2 Tl. Dr. Riegels Nährsalz, 12 Tl. Calcium Tonol, 7 Tl. Puderzucker, 60 Tl. Malzextrakt-pulver.

Nach J. Pardeller erhält man ein billiges und zuträgliches Nährsalz durch Mischen von 38 kg phosphorsaurem Natrium, 30 kg phosphorsaurem Calcium, 10 kg phosphorsaurem Magnesium, 12 kg Natriumsulfat, 2 kg weinsaurem Kali, 0,20 kg Manganalbuminat und 8 kg Soda calc. (Erf. u. Erf. 1915, 295.)

Das Nährsalz Urkraft I enthält neben 58,3% Kochsalz, 30,29% Natriumsulfat und 9,58% Kaliumphosphat, 1,7% Sand und Tonerde, während das Nährsalz II außer den löslichen Salzen und Bicarbonat 46,72% Kieselgur enthält. Sauerstoff-Nährsalz Nr. 2 besteht aus 25 Tl. Magnesiumsuperoxyd und 75 Tl. Milchsucker. Brausendes Sauerstoff-Nährsalz Nr. 3 besteht aus 25 Tl. MgO_2 (gefunden wurden bei der Untersuchung 4,76%), 28 Tl. Natriumbicarbonat, 15 Tl. Puderzucker, 26 Tl. Weinsäure und 6 Tl. Cremor tartari. Sauerstoff-Eiweiß ist zusammengesetzt aus 8 Tl. MgO_2 (gefunden wurden bei der Untersuchung 1,62%), 4 Tl. Dr. Riegels Nährsalz, 25 Tl. Milchsucker, 65 Tl. Dr. Kloppers Pflanzeneiweiß. (K. Feist, Apoth.-Ztg. 29, 354.)

Nach D. R. P. 222 716 werden leicht resorbierbare Fluorpräparate in der Weise erhalten, daß man 1 kg trockenes in Wasser gelöstes Eiweiß mit einer Lösung von 100 g Fluornatrium in 5 l Wasser versetzt, eine Lösung von 500 g kristallisiertem Chlorcalcium in 1 l Wasser hinzufügt und das Eiweiß durch Ansäuern mittels Essigsäure und Erhitzen auf 95° koaguliert. Das flockig ausgeschiedene Hühnereiweiß reißt das Fluorcalcium mit, der Niederschlag wird filtriert, gewaschen, getrocknet und gemahlen und enthält 8% Fluorcalcium in feinsten Verteilung.

Zur Herstellung eines lecithinhaltigen Nährsalzes von Art des Schloß-Bergfried-Nährsalzes vermahlt man nach Techn. Rundsch. 1910, 597, 50 g Kakaoapulver, 30 g Milchsucker, 10 g Kartoffelmehl, 2 g glycerinphosphorsaures Natrium, 2 g Hämoglobin, 3 g aufgeschlossenes Calciumphosphat, 2 g Kaliumphosphat und 1 g Kochsalz.

Zur Herstellung eines Eiweiß-Lecithin-Nährsalzpräparates fällt man Eiweiß und Lecithin gemeinsam aus der Emulsion durch elektrolytische, für sich die Kolloide nicht verändernde Nährsalze, evtl. gleichzeitig mit der Einwirkung eines Wechselstromes aus. (D. R. P. 228 876.)

Auch diese Reihe ließe sich wie jene der Nährpräparate beliebig verlängern. In Neueste Erf. u. Erf., Wien veröffentlicht L. Heß Angaben über die Zusammensetzung der verschiedenartigsten Nährsalzpräparate des Handels. Ein ausführliches Referat mit Angabe der Präparate, ihrer Namen und der Zusammensetzung findet sich in Seifens.-Ztg. 1913, 128.

OBST, FRÜCHTE, GETRÄNKE.

Obst, Früchte, Fruchtpräparate.

616. Rohobstkonservierung ohne Chemikalien. Reifebeschleunigung.

Plank, R. und V. Gerlach, Über die Konservierung von frischen Beeren-, Kern- und Steinobst in Kühlräumen. München und Berlin 1917. — Baumann, J., Gärungslose Früchteverwertung. Stuttgart 1922. — Semler, H., Die gesamte Obstverwertung. Wismar 1895. — Jacobsen, E., Handbuch der fabrikativen Obstverwertung. Berlin 1922.

Auf rohem Obst halten sich pathogene Keime je nach der Obstart verschieden lange Zeit. So bleiben z. B. Cholerabacillen auf sauren Früchten 1–3 Stunden, auf Aprikosen 20 Stunden, auf Birnen 5 Tage und auf Gurken bis zu 7 Tagen lebensfähig. Im Zusammenhang damit wurde von A. Pick festgestellt, daß Typhus- und Cholerabacillen sich in unverdünntem Moselwein nur kurze Zeit entwicklungsfähig halten. Das bloße Waschen des Obstes oder der Gemüse bringt demnach wenig Erfolg, ängstliche Personen sollten daher, namentlich zur Zeit von Epidemien, roh zu genießende Früchte, z. B. durch Eintauchen in kochendes Wasser, sterilisieren.

Zur Konservierung des Obstes im großen Maßstabe für den Versand oder für die Einlagerung bedient man sich wie bei allen Lebensmitteln (siehe den Einführungsabschnitt [423]) der Kälte, der Trocknung, verschiedener Umhüllungsmassen und chemischer Stoffe. Sehr günstige Erfahrungen hat man bei der Konservierung des Obstes mit dessen Aufbewahrung in Kühlräumen erzielt, deren Temperatur etwa auf 0° gehalten wird. Eine bestimmte Feuchtigkeit und Belebung der Kühlhausluft ist von Vorteil. Eine gewisse Lagerzeit darf nicht überschritten werden, da die Früchte sonst ohne ihr Aussehen zu verändern an Geschmack einbüßen. Nach H. Becker eignen sich nur Äpfel und Birnen, die nach 64 bzw. 70 Tagen bei kalter Aufbewahrung ihre Vollreife erreichen, zur Lagerung in Kühlräumen, während Pflirsche und Zwetschen keinesfalls länger als 4 Wochen haltbar sind. (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1917, 66.)

Nach einem Referat in **Pharm. Zentrh. 1911, 180** sind Tafeläpfel am schmackhaftesten, wenn sie eine bestimmte Temperatur besitzen; so tritt z. B. das Aroma des weißen Winterkalvilleapfel am besten bei 12,5° hervor, während die Landsberger Renette bei 9° genossen werden soll.

Um Früchte zu konservieren, entzieht man ihnen nach **D. R. P. 106 055** durch Vorbehandlung mit wasserdampfgesättigter Luft von + 2° C einen Teil ihres Wassergehaltes und setzt sie sodann der Einwirkung trockener Luft von mindestens 4° C unter 0° aus. Sie halten sich dann mehrere Tage in unverändertem Zustande.

Mit Alkohol gewaschene und durch Eintauchen in dünne Kautschuklösung mit einem Überzug versehene Früchte sind nahezu unbegrenzt haltbar. (**Pharm. Zentrh. 1860, Nr. 32.**)

Um frische Citronen zu konservieren und vor dem Eintrocknen zu bewahren, überzieht man sie mit alkoholischer Schellacklösung. Man kann auf diese Weise zu jeder Jahreszeit frischen Citronensaft erhalten; wenn man die Schale selbst als Würze braucht, entfernt man den Schellack durch einfaches Abreiben. (**Polyt. Zentr.-Bl. 1867, 86.**)

Nach **D. Ind.-Ztg. 1875, 169** taucht man die Früchte in die aus reinem Glycerin und Speisegelatine hergestellte Buchdruckwalzenmasse. Die Schicht erhärtet, hält Luft und Gärungsreger ab, läßt sich leicht entfernen, wiederum im Wasserbade schmelzen und zu demselben Zwecke verwenden.

Über Konservierung von Trauben durch Einlagern in Steintöpfe und Ausfüllen der Zwischenräume mit trockener Hirse oder einem ähnlichen Material siehe **Dingl. Journ. 123, 167**. Bedingung ist die völlige Abdichtung des Deckels mit Glaserkitt, außerdem soll man Deckel- und Gefäßrand noch mit Papier luftdicht überkleben.

In solchen gänzlich angefüllten Töpfen halten sich die Trauben länger als 2 Jahre wohl-schmeckend und frisch. Es ist bekannt, daß man Weintrauben, wenn sie ohne Verletzung abgenommen worden sind, nach Versiegelung der Stielenden, an luftigen Orten aufgehängt, sehr gut bis Weihnachten im frischen Zustande konservieren kann.

Nach einem anderen in **Dingl. Journ. 1851, IV, 399** beschriebenen Verfahren hängt man die Trauben in einer Grube auf, in der mit starkem Rauch verbrennende Stoffe angezündet werden, worauf man nach der Verbrennung die Öffnung der Grube luftdicht abschließt.

Zur Konservierung von Weintrauben und anderen Früchten wird der Stiel, der die Trauben tragenden Ranke feucht gehalten, während die Trauben selbst durch Einbetten in Korkpulver oder Holzmehl gegen den Zutritt von Luft, Wärme und Feuchtigkeit abgeschlossen werden. (**D. R. P. 208 477.**) Vgl. die Einbettung in Kleie nach **Polyt. Zentr.-Bl. 1869/356**, in Gips nach **ebd. 1873, 1565**.

Zur Konservierung und Frischhaltung westafrikanischer Ananasfrüchte empfiehlt sich nach **Tropenpflanzer 1910, Nr. 8** die Verpackung in Torfmull; aus den nicht ausfuhrfähigen Früchten wird Saft gepreßt, der durch Eindampfen im Vakuum in ein vorzügliches Marmeladenerzeugnis verwandelt wird.

In **Dingl. Journ. 126, 79** wird empfohlen, Äpfel nach dem ersten Frost abzunehmen und in Fässern zwischen scharf getrocknetem Sand aufzubewahren. Oder: Klarer, weißer Sand wird so lange gewaschen, bis das Wasser auf ihm ganz hell stehen bleibt; man gießt es ab, trocknet den Sand an der Sonne und begießt ihn mit Kognak oder Franzbranntwein. Die Früchte, die nicht zu reif sein und nicht zu vorzeitig abgenommen werden dürfen, legt man in irdene oder hölzerne Behälter, doch so, daß die Früchte einander nicht berühren und streut den präparierten Sand in das Gefäß. Es ist zu bemerken, daß das irdene Gefäß nicht zu feucht, das hölzerne nicht zu warm stehen darf. Obst, das in dieser Weise aufbewahrt wird, soll in der Mitte des nächsten Jahres noch so frisch und aromatisch sein, als wäre es eben gepflückt worden.

Mit sehr gutem Erfolg kann man Lebensmittel aller Art durch Einlegen in steriles mineralisches Pulver, z. B. Kieselsäure oder das Vioxpräparat des Handels konservieren. Es eignen sich geräucherte Fisch-, Fleisch- und Wurstwaren (frische Fleischwaren nicht) und vor allem Obst. Namentlich Äpfel nehmen dadurch, daß ihre Transpiration und ebenso die intramolekulare Atmung verhindert wird, an Saft- und Zuckerreichtum zu, da die Umwandlung von Zucker in Kohlensäure nicht erfolgen kann. (**Landw. Jahrb. 52, Erg.-Bd. 1, 108.**)

Nach **A. E. Vinson, Chem.-Ztg. Rep. 1910, 53** wird das Reifen der Früchte beschleunigt, wenn man sie bei Sonnenwärme oder höherer Temperatur 12–15 Stunden lang Essigsäuredämpfen aussetzt. Die Behandlung hat außerdem den Vorteil, daß der in der unreifen Frucht vorhandene Rohrzuckergehalt (15–20%) der Frucht erhalten bleibt, während er bei der Naturreife abnimmt. Ähnlich wie Essigsäure wirken Kaliumacetat, auch Bernstein-, Benzoe- und Salicylsäure, Salzsäure muß man sehr lange einwirken lassen, Oxalsäure, Ammoniumacetat und Kaliumsulfat haben keine Wirkung.

Vgl. auch die ausführliche Abhandlung von **E. Frey** über das Reifen der Früchte in **Journ. f. prakt. Chem. 45, 385** und die Arbeit von **F. Mach** in **Dingl. Journ. 233, 167**.

Über das Bemalen, Bedrucken und Signieren von Früchten und Pflanzenteilen siehe **Bd. III [582]**.

617. Roh- und Dörrobstkonservierung mit Chemikalien. Trockenfrüchte.

Zum Konservieren der Früchte mit Alkohol bedient man sich nach **Ber. 1874, 660** eines verdünnten Branntweines von höchstens 20% Alkoholgehalt, da stärkerer Weingeist die Früchte nicht mehr konserviert, sondern sie extrahiert (Fruchtliköre oder Ratafias), während auch Alkohol

von so niedriger Konzentration trotzdem jede Gärung verhindert. Um nun zu vermeiden, daß auch bei der niedrigen Konzentration des Alkohols aromatische Stoffe aus den Früchten in den Alkohol übergehen, setzt man sie mit 4–5 Tl. Wasser, 10 Tl. 80proz. Weingeist und 1 Tl. Zucker an und erreicht so, daß die Früchte ihren natürlichen Wohlgeschmack behalten. Ein wenig bekanntes Mittel zur Konservierung von blanchierten oder nichtblanchierten Früchten (je nach der Reife) ist auch das Glycerin, das man mit der etwa 4–5fachen Wassermenge verdünnt, worauf die Früchte eingelegt werden. Sie halten sich unverändert und bekommen einen ebenso süßen Geschmack als wenn sie in Zuckerlösung eingelegt worden wären. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1873, 1311.) Das Einlegen der Früchte in eine Zuckerlösung oder in Pulverzucker oder das Überziehen mit geschmolzenem Zucker (Kandieren) hat den Vorteil, daß man das konservierte Obst lange Zeit aufbewahren kann und daß auch Früchte Verwendung finden können, die verletzt sind oder kleine Schäden aufweisen.

Zur Veredlung von Dörrfrüchten werden sie nach **D. R. P. 201 429** sortiert, in Trommeln gewaschen, getrocknet und bei 40° mit reinem Spiritus, der 5% Glycerin enthält, behandelt. Durch Behandlung mit Spiritusdämpfen in der Wasch- und Trockentrommel selbst wird das Verfahren beschleunigt. Schließlich wird in einem mehr als 40° warmen Luftstrom getrocknet.

Um frische Früchte zu konservieren, bringt man sie nach *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 889 5 Minuten in frisches Wasser, dem 3% 40proz. Formaldehydlösung zugesetzt sind. Dann werden die Früchte nach dem Abtropfen getrocknet und sind so 4 (Erdbeeren) bis 10 Tage (Birnen) haltbar. Das Verfahren ist einfach ausführbar und ohne jede Gefahr, da geräucherte Fische oder Fleischwaren ebenfalls relativ große Mengen Formaldehyd enthalten (0,03–2,6 mg auf 100 g), die ebenfalls genossen werden, ohne den Organismus zu schädigen.

Zur Sterilisierung frischer Erdbeeren legt man sie nach *Pharm. Zentrh.* 1911, 112 20 bis 60 Minuten in Rotwein oder eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsperoxyd und spült sie mit abgekochtem und wieder abgekühltem Wasser ab. Auch der Erdbeersaft selbst besitzt keimtötende Wirkung.

Zur Sterilisation von rohem Obst oder roh genossenen Gemüsen wird empfohlen, das auch zum Keimfrei machen von Trinkwasser bestimmte Desinfektionsmittel Desazon zu verwenden. Wenn das Mittel auch nur die Keimzahl verringert, ist es doch immerhin besser als das sonst geübte völlig wirkungslose Spülen z. B. von Trauben oder Kirschen in kaltem Wasser. (*A. Adam, Münch. med. Wochenschr.* 1917, 1580.)

Nach **A. Hausner, S. 180** kann man Früchte in rohem Zustande dadurch konservieren, daß man sie in Gläser schichtet und mit einer kaltgesättigten wässrigen Salicylsäurelösung übergießt, der man nach Abgießen von den ungelösten Salicylsäurekrystallen je nach dem gewünschten Geschmack eine bestimmte Zuckermenge zusetzt. Die Früchte sollen, nach diesem Verfahren konserviert, unbegrenzt haltbar sein und ihren Wohlgeschmack voll bewahren, doch dürfen sie nicht in den Handel gebracht werden, da die Salicylsäure als Konservierungsmittel für Nahrungsmittel nicht verwendet werden darf.

Walnüsse werden, um vorjähriger Ware das Aussehen frischer zu geben, in betrügerischer Weise oft gefeuchtet und geschwefelt. Bei geschickter Ausführung der Manipulationen werden die Nüsse hellfarbig und nehmen bis zu 45% an Gewicht zu. (*Arnou und N. und L. Rigotard, Referat in Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 342.)

Die fabrikatorische Herstellung der Ringäpfel (getrocknete Apfelscheiben) ist in **Techn. Rundsch.** 1911, 274 beschrieben. Es sei hier nur erwähnt, daß die gleichmäßige helle Farbe des gedörrten Obstes durch halbstündiges Bleichen oder Schwefeln in einem gut verschließbaren Schwefelkasten erzielt wird. Doch kann man durch sofortiges Einlegen der geschälten Scheiben in Wasser, das 0,5% Alaun oder 0,1% Kochsalz bzw. Citronensäure gelöst enthält, das Verfahren der Apfelscheiben von vornherein verhindern. In dieser Flüssigkeit wird die Ware bis zur Weiterbehandlung, also zur Trocknung auf Drahtgeflechten in einem Raum, der auf 70–110° geheizt ist, aufbewahrt.

Oder: Die Früchte werden zunächst mit Schwefel behandelt, gewaschen und sodann in eine Natriumbisulfidlösung gebracht, die mit Kochsalz, für Aprikosen mit Calciumsulfid versetzt ist. Empfehlenswert ist ein Zusatz von schwefliger Säure zur Bisulfidlösung. (**E. P. 5999/1913.**)

Weintrauben werden zur Konservierung an einem trockenen sonnigen Tag abgeschnitten, von etwa faulen Beeren gereinigt, eine nach der anderen mit Benzin geräuchert und zwischen die trockenen Hülsen der Maiskolben in Schubladen so eingelegt, daß sie sich nicht berühren. Die Läden werden dann sorgfältig geschlossen und abgedichtet, damit Staub und Luft nicht eindringen können. (**D. Weintg.** 1874, 93.)

Auch durch lagenweises Einlegen der in Papier gehüllten Früchte in staubförmig mit etwas Kreosot enthaltendem Wasser gelöschten Kalk soll man sie, in Kisten verpackt, mindestens ein Jahr frisch erhalten können. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1862, 960.)

Als Orangetrockenfeigen bezeichnet man ganze Apfelsinen, die von Außenschale und Pulpa befreit an der Luft getrocknet und mit der Hand etwas gepreßt werden. Das schwach säuerlich schmeckende leicht abführend wirkende Trockenprodukt enthält etwa 39% Zucker und 14% Wasser. Aus 10 000 kg frischer Apfelsinen erhält man durch Auspressen neben der aus den Schalen gewinnbaren Essenz und neben den als Futtermittel dienenden Kernpreß-

rückständen 1200 kg Trockenapfelsinen, 30 kg fettes Öl und 200 kg von dem aus dem Saft gewonnenen Gelée. (P. Gordan, Zeitschr. f. Bakt. II, 52, 45.)

Unter dem Namen Vierka-T-Weinhefe-Obst kommen durch Sterilisation von anhaftenden Wildhefen befreite und nachträglich mit Weinhefen geimpfte und dann getrocknete Früchte in den Handel, die zu Genuß- und therapeutischen Zwecken empfohlen werden. (Pharm. Ztg. 65, 802.)

Zur Überführung von Bananen in dauerhaft trockene Pulverform mischt man den Brei reifer, entschälter Bananen mit aus unreifen Früchten gewonnenem, aufgeschlossenem, stärkehaltigem Mehl, das man dadurch gewinnt, daß man den Brei der Walzentrocknung unterwirft und das Gemenge im Vakuum eintrocknet. Das Präparat behält den charakteristischen Geruch und Geschmack der frischen Bananen, da es nur geringe Mengen des aufgeschlossenen, veränderten Mehles enthält. (D. R. P. 290 840.)

Eine Vorrichtung zum Trocknen von Früchten, Kräutern und ähnlichen Stoffen in geneigten Trockenschichten ist in D. R. P. Anm. T. 18 529, Kl. 82 a beschrieben.

618. Obsterzeugnisse und ihre Konservierung, allgemein.

Jacobsen, E., Handbuch der fabrikativen Obstverwertung. Berlin 1912. — Lippold, E., Obstkonserven, Fruchtsäfte, Marmeladen. Leipzig 1914. — Hausner, A., Die Fabrikation der Konserven und Kanditen. Eine Darstellung der Verfahren zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmittel und der Fabrikation von Kanditen. Wien und Leipzig 1912. Über moderne Marmeladenfabrikation siehe E. Walter, Umschau 23, 277.

Über Obst und Obstverwertung, die einzelnen Obstarten, ihren Anbau, Chemie und Analyse des frischen Obstes, den Nachreifungsprozeß und die Verarbeitung der Produkte siehe die sehr eingehende Arbeit von H. Rühle in Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1852, 1892 u. 1941. Bei der Verarbeitung und Haltbarmachung der Obstprodukte kann man im wesentlichen die 3 Verfahren der Saftkonzentration durch Wasserentziehung, des Erwärmens unter Luftabschluß und des Zusatzes von Pilzgiften unterscheiden. Die Wasserentziehung beruht auf osmotischen Vorgängen und wird erreicht durch Trocknen (Dörrobst), Einkochen ohne oder mit Zucker (Mus und Marmeladen), Einkochen von Fruchtsäften ohne oder mit Zucker (Kraut, bzw. Gelee oder Sirup), durch Zuckerzusatz allein (kandierte Früchte) und schließlich durch Einlegen in Glycerin.

Nach einer Abänderung dieser üblichen Wasserentziehungsverfahren bringt man die Früchte, das Obst oder Gemüse bei möglichst niedriger Temperatur auf einen Wassergehalt von etwa 20 bis 25%, so daß zur völligen Konservierung 1,5% Kochsalz bzw. je nach dem vorhandenen Zuckergehalt 3—9% Rohrzucker (berechnet auf das erhitzte Material) also solche Mengen an Zusatzmittel genügen, als sonst nötig wären, um die Nahrungsmittel zuzubereiten. (D. R. P. 305 840.)

Die Erwärmung unter Luftabschluß, also das Abtöten der vorhandenen und die Verhinderung des Zutretens neuer Mikroorganismen, wird bei der Herstellung des Dunstobstes (Einmachen ganzer Früchte) und bei der Bereitung sterilisierter Fruchtsäfte oder Moste (alkoholfreie Getränke) ausgeführt. Als Pilzgifte kommen schließlich bei der Obstkonservierung in Betracht: Alkohol (Rumobst und Ratafia, das ist gespritteter Fruchtsaft), Essig (Essigfrüchte mit Zuckerzusatz), Senf (Obstsenf und Senfobst), Salz, Gewürze oder Öl (eingemachte Oliven). Hierher gehört wohl auch die Herstellung von Trauben- und Obstwein, von Obstessig und Fruchtbranntwein.

Praktisch teilt man jedoch die Methoden der Obstverwertung besser nach dem Grundsatz ein, ob die erzielten Erzeugnisse noch die gesamte Masse des Ursprungsmaterials enthalten oder ob sie dessen Umwandlungsprodukt sind. Dementsprechend unterscheidet man die Verarbeitung des ganzen Obstes auf Dörr-, Dunst-, Einkoch- und kandierte Obst von der Verarbeitung des Obstsaftes durch Einkochen, Sterilisieren oder durch Zusatz von Alkohol und schließlich von der Verarbeitung der Obstmaische oder des Obstsaftes durch Vergärenlassen. Vom Standpunkt der Volksernährung ist bei weitem die wichtigste Verarbeitungsart des Obstes jene auf Dörr- und Dunstobst, auf Marmeladen und Obstmus, da nur diese Produkte vollwertige Umwandlungsstoffe des natürlichen Obstes darstellen. Obstsaft, besonders die ohne Zucker eingemachten, ebenso wie reell hergestellte alkoholfreie Getränke sind ebenfalls wertvolle Erzeugnisse, während der Vergärungsprozeß der Obstsaft zu Produkten führt, die nahezu ausschließlich Genußwert und nur geringen Nährwert besitzen.

Es ist stets wirtschaftlicher die Früchte mit Zucker einzukochen, als sie nachträglich zu süßen, besonders aus dem Grunde, weil beim bloßen Einkochen der wässrigen Lösung Citronen-, Wein- und Apfelsäure, wohl infolge Lactonbildung eine Säureverminderung eintritt, die bei Zuckerzusatz eine weitere Steigerung erfährt, ein Vorteil, der beim späteren Zuckern der Früchte wegfällt. (R. Berg, Münch. med. Wochenschr. 1917, 1165.) Die Konzentration der zum Einmachen und Konservieren von Früchten dienenden Zuckerlösung ist nicht nur abhängig von dem Säuregehalt der Früchte, sondern sie muß auch um so stärker sein, je aromatischer das Fruchtmaterial riecht. Im allgemeinen genügen 8—10% Zucker (bezogen auf das Obstgewicht) um Gärung wirksam zu verhindern.

Marmeladen, Jams, Konfitüren, Mus sind breiige Obst- und Fruchtzubereitungen mit oder ohne Zuckerzusatz mit mindestens 45% Fruchtgehalt der Gesamteinwage. Das Wort „Mar-

melade stammt von dem portugiesischen marmedo = Quitte und bedeutet Quittengelee; es wird heute allgemein für breiige Fruchtzubereitungen gebraucht. Im englischen Jam ist die verwendete Obstart noch in einzelnen Bruchstücken vorhanden und sichtbar; Marmelade bezeichnet dort ausschließlich Orangenmarmelade. Latwerge ist eingekochter Birnensaft mit Äpfeln.

Sind Früchte besonders sauer und bitter (Orangen, Citronen), infolge ihres größeren Gehalts an Fruchtsäuren oder Bitterstoffen, so ist man an obgenannte Grenze des Fruchtgehalts und Zuckerzusatzes nicht gebunden. An Fruchtsäuren enthalten die Früchte: Apfelsäure $C_4H_6O_5$, Weinsäure $C_4H_6O_6$, Citronensäure $C_6H_8O_7$, an anderen Säuren Benzoesäure $C_7H_6O_2$, Salicylsäure $C_7H_6O_3$, Borsäure $B(OH)_3$. In vergorenen Fruchtsäften findet man Essigsäure $C_2H_4O_2$, Milchsäure $C_3H_6O_3$, Bernsteinsäure $C_4H_4O_4$.

Unter Gelee versteht man den eingedickten und gelierten Saft frischer oder getrockneter Früchte mit 20proz. Zusatz von Zucker oder Stärkesirup (Apfel-, Birn-, Obstkraut). Rübenkraut (-sirup, -mende) wird direkt aus eingedickten Zuckerrüben, bzw. ihrem Saft gewonnen und mit Stärke- oder Melassesirup gemischt. Pasten sind in Täfelchen oder dünne Platten ausgedrückt, gewalzt, mit Zucker oder Sirup versetzte, eingedickte verschiedene Fruchtarten. Kompotts werden aus eingekochten, gezuckerten Früchten, Dessertfrüchte mit Zucker, Spirituosen, Essig, Senf, Zimt, Nelken usw. eingemacht.

619. Literatur und Allgemeines über Fruchtsäfte.

Timm, H., Die Gewinnung der Fruchtsäfte und ihre weitere Behandlung, speziell zur Herstellung von Limonaden und alkoholfreien Getränken. Wien und Leipzig 1905.

Über die Fortschritte in der Chemie der Früchte, Geschmacks- und Aromastoffe, Fruchtsäfte und Getränke in den Jahren 1913—1919 siehe J. Großfeld, Zeitschr. f. Kohlensäureind. 26, 547 ff.

Über die Bereitung von Fruchtsirup siehe R. Cohn, Pharm. Ztg. 1913, 828.

Alkoholfreie Fruchtsäfte gewinnt man durch Auspressen frischer Früchte. Sie bilden das Ausgangsmaterial für Fruchtsirupe, Gelees (Apfelkraut, Rübenkraut), Marmeladen und Pasten, das sind Bezeichnungenweisen für Produkte gleicher Abstammung, jedoch verschiedener Konzentration der Fruchtsubstanz.

Im Saft frischer Früchte sind vorhanden: zahlreiche Zuckerarten, die in [619] angeführten Fruchtsäuren, in kleinen Mengen Bor-, Salicyl- und Benzoesäure, ferner aromatische Schmeck- und Riechstoffe, Eiweißkörper, von Mineralstoffen besonders Kaliverbindungen. Die Pressung vergorener Früchte liefert ein alkoholhaltiges Produkt, das den Fruchtweinen wesensähnlich ist. Bei alkoholfreiem Saft sollen 100 g des trinkfertigen Getränks nicht mehr als 0,5% Alkohol enthalten. Entweder werden derartige Fruchtsäfte aus ungegorenen filtrierten Säften frischer Pressung gewonnen und durch Sterilisation haltbar gemacht oder es sind schon gegorene Säfte, denen ihr Alkoholgehalt künstlich entzogen wurde (sog. „alkoholfreie Weine“). Die nicht unerheblichen Saftmengen, die den Preßrückständen anhaften, können durch Ansetzen derselben mit Wasser und „Nachpressen“ als wässrige verdünnte Lösung unveränderten Fruchtsafts erhalten werden.

Die Güte eines Fruchtsaftes ist ausschließlich durch die Verwendung guter Beeren, bzw. Früchte und durch die Verarbeitung des reinen Preßsaftes ohne Zusatz von Wasser oder Nachpreßsaft bedingt. Solche Säfte lassen sich auch ohne lange Lagerung bei Gegenwart von Konservierungsmitteln direkt zu Sirup verkochen. (F. Eger, Pharm. Ztg. 1904, 916.) Vgl. ebd. 61, 33 u. 518.

Zur Herstellung konzentrierter Fruchtsäfte, die alle Aromastoffe der Früchte enthalten, extrahiert man das Preßprodukt nach D. R. P. 184 760 mit einem bekannten Lösungsmittel für Aromastoffe (Benzin, Benzol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat) evtl. bei Gegenwart von Alkohol, destilliert im Vakuum getrennt das Extraktionsmittel ab und dickt den extrahierten Fruchtsaft ein; man erhält so getrennt die Aromastoffe und die geruchlosen Fruchtsäfte, die nachträglich miteinander vereinigt werden.

Behandelt man Dörrobst mit Wasser, so erhält man durch diese Auslaugung (Mazeration) (Bd. III [484]) infolge der bei der Obstdarrung erfolgenden stofflichen Veränderungen der spezifischen Riech- und Schmeckstoffe ein von frischem Fruchtsaft wesentlich verschiedenes Produkt, daß mehr als wässriger Auszug denn als Saft zu bezeichnen ist.

Fruchtsirupe sind aus Muttersaft und Nachpreßflüssigkeit mit Zuckerzusatz und Weinsäurebeigabe hergestellt. Beimischungen von über 10% Stärkesirup sind zu kennzeichnen. Citronensirup erhält man z. B. aus 40 g frischem Citronensaft mit 60 g Zucker. Ein englischer Lemon squash besteht aus kohlensaurem Wasser, Citronensaft und Eis.

620. Herstellung, Konservieren, Sterilisieren, Dialysieren der Fruchtsäfte.

Zur Herstellung von Fruchtsäften im Großen preßt man die zerquetschten Beeren nach 2—3tägigem Stehen ab, läßt den Saft bis zur Bildung der sog. Rahmschicht, eines ganz schwachen Häutchens, 3—4 Tage selbständig gären und filtriert unmittelbar darauf zur Vermeidung der Entfärbung des Saftes schnell durch einen aus nicht zu dichter Leinwand gefertigten 30×60 cm

großen Spitzbeutel, dessen Innenwand mit einem eigens hergestellten Papierbrei umkleidet ist. Zur Herstellung dieser Papiermasse zerzupft man während einer halben Stunde heiß gewässertes, dann wieder abgepreßtes Filtrierpapier, rührt den Faserbrei in einen 60 l fassenden Topf mit 3 l des vom Gärfasse vorsichtig abgeschöpften Succus an und vermischt weiter mit dem ganzen oberhalb der Schlammschicht befindlichen Saft. Man gießt nun die Saftmenge, die ständig dazu ausreicht, das Filter bis oben anzufüllen, mit dem Papierbrei solange wiederholt auf, bis das Filtrat klar abläuft, hebert dann den gesamten Saft in die Mitte des gedichteten Saftfilters und sorgt dafür, daß die Flüssigkeit stets bis zum Filterrande steht. Man erhält so binnen 2–3 Stunden das völlig klare Filtrat von 50 kg Succus, läßt über Nacht abtropfen und zieht den Saft auf Flaschen. Das im Beutel zurückbleibende Saftrest-Papierbreigemenge wird getrennt, wobei man das Papier auf einem Haarsieb bis zum klaren Ablauf mit Wasser wäscht und den Saftrest neu zu filtrierendem Saft zusetzt, während der im Gefäß verbleibende rötliche Schlamm für sich filtriert wird. Für 50–60 Zentner Succus braucht man nur 3–4 Buch Filtrierpapier. (E. Goede, Pharm. Ztg. 1905, 685.)

Zur Herstellung von vorzüglichen Fruchtsäften werden die zerquetschten, mit 5–10% Zucker und Bäckerhefe (auf 25 l ca. 20,0 g Hefe) gemischten Früchte an einem warmen Ort unter täglichem Rühren vergoren, bis die Masse nicht mehr steigt, also ca. 10–12 Tage lang. Der Fruchtbrei wird nun gepreßt, der Saft nach 24stündigem Absetzen blank filtriert und entweder mit Zucker eingekocht oder durch einen Zusatz von 200,0 Flußsäure auf 10 kg Saft konserviert. Die Flußsäure wird vor Gebrauch durch Beigabe von 450,0 g Calciumcarbonat neutralisiert. Nach erfolgter Neutralisation läßt man 24 Stunden absetzen, filtriert und kocht mit Zucker, wie üblich. (Fr. G. Sauer, Pharm. Ztg. 330.)

Im allgemeinen erhitzt man Fruchtsäfte oder Extrakte, um sie zu konservieren, mit sehr verdünnter Säure unter Druck auf über 100° bis eine Probe klar filtrierbar ist, oder man erhitzt das Material unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft auf 60–70°, leitet sodann Kohlensäure ein und konserviert die Flüssigkeit durch Pasteurisieren und Sterilisieren. Schließlich kann man die Alkoholbildung auch unterbinden, wenn man die Fruchtsäfte in geschlossenen Gefäßen der Einwirkung eines besonderen Gärungserregers (*Leuconostoc dissilius*) überläßt. Man erhält nach einer dieser Methoden die im Handel befindlichen unvergorenen Fruchtsäfte (Frada) durch Imprägnierung mit Kohlensäure unter evtl. Zusatz einer geringen Alkoholmenge oder die zwischen den unvergorenen und den vergorenen Säften stehenden alkoholfreien Fruchtsäfte. (Techn. Rundsch. 1907, 706.)

Zur Herstellung haltbarer blanker Fruchtsäfte scheidet man durch einmalige Sterilisation bei 90–95° sämtliche Pektine und Eiweißstoffe aus und saugt die Säfte unmittelbar ohne Luftzutritt durch ein Filter. (D. R. P. 153 561.)

Eine Vorrichtung zum Sterilisieren von Fruchtsäften in Holzfässern mittels eines heizbaren Zirkulationskörpers ist z. B. in D. R. P. 299 287 beschrieben.

Nach D. R. P. 250 028 werden die Fruchtsäfte zur Herstellung haltbarer Getränke vor dem Pasteurisieren mit etwa 1/2% Kaolin, spanischer Erde oder dgl. bei Temperaturen über 30° behandelt; um die gelösten Stoffe, die den Kochgeschmack erzeugen, die Gärung befördern und nachträglich Trübungen verursachen, zu zerstören oder unschädlich zu machen.

Nach einer Angabe im Polyt. Notizbl. 1872, Nr. 7 soll kohlen-saures Eisenoxydul ein sehr geeignetes Material zum Entfärben von Sirup aus geringwertigen Zuckersorten, Fruchtsäften, Ölen ja sogar Gasen sein.

Beim Dialysieren der sauren Fruchtsäfte gehen die Aromastoffe und die Fermente nicht durch die Membranen, sondern nur ein großer Teil der Säuren, so daß man den Säuregehalt z. B. des Ananassaftes von 0,9% auf 0,3–0,2% herunterzudrücken vermag. (D. R. P. 285 304.)

Über die Beschleunigung der Dialyse von Fruchtsäften zur Verhütung der Gärung der Fruchtsäfte mittels eines geeigneten rotierenden Apparates siehe H. Thoms, Ber. 50, 1235 und 1917, 1240. Vgl. Bd. I [878].

Um von sterilisierten Fruchtsäften, die wegen ihres geringen Zuckergehaltes noch vergärungsfähig sind, die Luft abzuhalten, bedeckt man sie mit einer Ölschicht. Die Einrichtung eines geradwandigen Gefäßes, aus dem man den ölfreien Fruchtsaft entnehmen kann, ist in D. R. P. 269 201 beschrieben.

621. Traubensaft (Most), Traubenkonserven.

Zur Herstellung konzentrierten Weinmostes dampft man nach einer in Sicilien üblichen Methode den frischen Most im Vakuum bei höchstens 50° ein und erhält so ein Produkt, das wegen seines hohen Zuckergehaltes beliebig lange Zeit aufbewahrbar ist. Man kann diesen Most dann durch Verdünnung in den ursprünglichen Wein überführen, kann ihn aber auch zur Verbesserung von Weinmosten und zur Veredlung fertig gegorener Weine in der Weise verwenden, daß man letztere unter Zusatz des konzentrierten Mostes mit Wasser noch einmal vergären läßt. Mit deutschen Weinmosten wurden keine günstigen Erfahrungen gemacht, da der Weinmostsirup eine Temperatur von 25° braucht, um den Zucker wieder in Gärung zu bringen. Überdies verloren auch die mit sicilianischem Konzentrat aufgebesserten einheimischen Weine ihren spezifischen Geschmack. (Phillip, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 37.)

Most, der über 50% Zucker enthält, ist auch bei der Lagerung in wärmeren Räumen unbeschränkt haltbar, wenn man Glasgefäße oder innenparaffinierte Holzfässer als Behältnisse wählt.

So oder mit anderen Mitteln konservierter Most ist ein ausgezeichnetes Genuß- und Erfrischungsmittel und bietet einen vollen Ersatz für die Traubenkur, die dann unabhängig von einem bestimmten Ort und einer bestimmten Jahreszeit gebraucht werden kann. Auch für die Kellerwirtschaft, zur Erzeugung von Süß- und Dessertweinen, als Rosinenersatz, ferner in allen Fällen, wo fehlerhafte Weine umgegoren werden können, ferner zur Gewinnung von Reinzuchthefer ist der Most verwendbar, so daß seine Bereitung, Konservierung und Aufbewahrung empfohlen werden kann. (J. M. Merz, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 1917, 495, 501 u. 531.)

Um Traubensaft haltbar zu machen, wird er in ungekochtem, durch Filtrieren geklärtem Zustande nach D. R. P. 98 386 der Einwirkung von Kohlensäure unter einem Druck von etwa 5 Atm. ausgesetzt.

Zur Gewinnung unvergorener, eingedickter Traubenmoste dampft man den Traubensaft nach D. R. P. 187 376 mit 0,2–0,3% Ameisensäure zur Sirupdicke ein, wobei sich der Überschuß der Säure verflüchtigt. Diese Art der Konservierung ist deklarationspflichtig.

Zur Konservierung frischen Traubensaftes in kleinen Betrieben werden die Moste nach Techn. Rundsch. 1910, 387 während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70° pasteurisiert in der Weise, daß man die mit nicht gärendem Most gefüllten und verkorkten Flaschen in einem Waschkessel mit Wasser auf 70° anwärmt. Die Stopfen werden schließlich durch einen Paraffinüberzug gegen die Luft abgedichtet.

Unter den orientalischen Traubensaftkonserven sind zu nennen: Pekmes, auch Dibs genannt, ein dickflüssiger, dem Melassesirup gleichender, süß und angenehm schmeckender Sirup, der durch Aufkochen des Traubensaftes mit Kalksteinpulver und Eindampfen des geklärten Saftes über freiem Feuer gewonnen wird. Diese Konserve dient außer zum unmittelbaren Genuß auch zur Darstellung des Scherbets (Hoschaf) und verschiedener Süßspeisen, wie z. B. der Halwa, einer rahmartigen, aus Pekmes und Sesamsamen durch Zusammenreiben gewonnenen Paste oder des Bulama (Ahg, ein Einkochungsprodukt des Pekmes mit Vanille, Rosen, aromatischen Kräutern und anderen Früchten, Äpfel, Birnen, Pfirsiche), evtl. gemischt mit Nüssen oder Pistazien. Durch Eindampfen des Traubensaftes an der Sonne gewinnt man Gün-Pekmes, ein nicht nach Caramel schmeckendes Genußmittel, das den feinen Traubenbukettgeruch und den Geschmack der frischen Trauben besitzt. Bastik (Traubenleder) gewinnt man durch Trocknen einer in sehr dünner Schicht auf Baumwolltücher ausgegossenen, dicken Flüssigkeit aus mit Kalkstein geklärtem Traubensaft und weißer Stärke. Die Masse wird nach Befeuchtung der Tücher in $\frac{1}{2}$ –2 mm dünnen Blättern abgezogen; die einzelnen Platten werden, um das Zusammenkleben zu verhüten, mit Stärke eingepudert. Über ähnliche Konserven mit Namen Sudschuk und Tschek-Tschek siehe G. Bredemann und Chr. Schätzlein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1919, 16.

Die Herstellung der kleinasiatischen Traubensaftkonserven schildert J. Grossfeld in Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1920, 747.

Ein unter dem Namen „Vinose“ im Handel befindliches Fruchtsaftprodukt besteht nach Pharm. Ztg. 1911, 536 aus einem im Vakuum eingedampften Gemenge von Traubensaft und Citronensaft.

622. Beeren- und Citronensaft.

Über Himbeeren und Himbeersaft siehe J. Grossfeld, Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1920, 763.

Zur Herstellung haltbarer, blanker Fruchtsäfte werden weiß- oder gelbschalige Früchte sofort, farbige Früchte nach dem Zerkleinern und 24stündigen Lagern in warmen Räumen abgepreßt, in einen Sterilisator eingesaugt und daselbst unter Luftabschluß bei 90–95° sterilisiert. Dann zieht man den Saft durch ein möglichst stoßfrei arbeitendes, direkt an den Sterilisator angeschlossenes Filter und füllt direkt in Gläser. Um z. B. Himbeersaft herzustellen, zerkleinert man die frischen Früchte, läßt den Brei einen Tag zugedeckt in warmen Räumen stehen, preßt dann den Saft ab, sterilisiert ihn bei 90–95° unter Luftabschluß mit Dampf, filtriert und füllt den Saft unter Luftabschluß auf Flaschen. (D. R. P. 153 561.)

Nach einem älteren bewährten Verfahren werden die Beeren in irdenen Gefäßen zerquetscht und 2 Tage unter öfterem Umrühren stehengelassen, worauf man den Saft abpreßt und gären läßt. Man kann sich statt der irdenen Gefäße auch emaillierter oder aus Aluminium angefertigter Kochkessel bedienen, letztere werden durch Fruchtsäuren in keiner Weise angegriffen. Schließlich kocht man den Saft mit der halben Gewichtsmenge Zucker 5 Minuten in kupfernen Kesseln, schäumt gut ab und füllt ihn auf Flaschen. Es ist vorteilhaft, den Himbeeren vor dem Pressen etwa 8–10% entkernte Süßkirschen zuzusetzen, die dem Saft eine schöne rote haltbare Farbe verleihen. Oder: die Himbeeren werden zerquetscht, 2–3 Tage stehengelassen, ausgepreßt, der Saft in Glasretorten gefüllt, deren Halsöffnung durch Eintauchen in Wasser abgeschlossen wird; die Gärung des Saftes soll dabei rasch verlaufen, der Saft sich schnell klären und leicht filtrieren. (Polyt. Zentr.-Bl. 1870, 158.)

Nach S. v. Ehrenstein, Techn. Rundsch. 1907, 220 kann man einen jahrelang die Farbe und das Aroma bewahrenden Beerensaft auch in folgender Weise herstellen: Man vermischt $2\frac{1}{2}$ l Walderdbeeren (oder Himbeeren usw.) mit einer Lösung von 50–75 g Weinsteinsäure in $1\frac{1}{2}$ l kaltem Brunnenwasser, läßt die Masse in einem irdenen Geschirr 1–2 Tage an einem kühlen Orte stehen, füllt sie auf ein poröses Leinentuch und läßt den Saft ohne jede Pressung abtropfen. Zu je 100 Tl. des klaren Saftes setzt man 160 Tl. Raffinadezucker, rührt durch bis alles gelöst ist

(der evtl. nicht gelöste Zucker wird durch vorsichtiges Anwärmen für sich in Lösung gebracht und dem Saft beigegeben), und läßt die Masse stehen, bis sich die oben stehende Geleeschicht von dem klaren Saft getrennt hat, den man nunmehr in helle Glasflaschen abhebert, worauf man diese, mit leichten Wattepfropfen verschlossen, stehend aufbewahrt. Die Rückstände werden im Großbetriebe in gleicher Weise unter Zusatz geringerer Mengen von Weinstensäure nochmals behandelt, und man erhält ein dem ersten vollkommen gleichartiges Produkt, das sich von ihm nur durch den geringeren Geleehalt unterscheidet.

Haltbarer Erdbeersirup läßt sich nur dadurch herstellen, daß man die Früchte kalt mit Zucker extrahiert, da die Aromastoffe bei der Gärung völlig zerstört werden bzw. sich mit der Kohlensäure der Gärung verflüchtigen oder durch Kondensation in andere Aromastoffe übergehen. (Lohmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, 268.) Vgl. Wiebelitz, Pharm. Ztg. 58, 677.

Über Darstellung von Erdbeersaft durch bloßes Ansetzen der Beeren mit Zucker und die Konservierung des Saftes mit 20% Alkohol siehe Polyt. Notizbl. 1871, Nr. 12.

Den Citronensaft gewinnt man nach B. Stock, Chem.-Ztg. 1908, 476 nicht mehr durch Pressung, sondern durch Abschleudern des Fruchtbreies, da man auf diese Weise reineren und klaren Saft erhält, der keine trübenden Bestandteile enthält und nicht bitter schmeckt, weil die Kerne nicht mit zerquetscht wurden. Vgl. Hensel und Prinke, Pharm. Ztg. 50, 81.

Zur Konservierung des Citronensaftes für Handelszwecke darf man sich, solange als die Frage der chemischen Konservierung noch nicht einwandfrei gelöst ist, nur der Pasteurisierung bedienen, wobei man in der Weise verfährt, daß man die mit dem Saft gefüllten Flaschen zunächst in einem Wasserbade auf 70° erhitzt, dann von den ausgeschiedenen Eiweißstoffen filtriert und in frischen Flaschen abermals bei 70° pasteurisiert, wodurch der Saft sich jahrelang hält. (Techn. Rundsch. 1910, 429.)

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Citronensaftes sowie des citronensauren Kalkes empfahl Perret die Verarbeitung des Saftes an Ort und Stelle mit Magnesiumcarbonat, zwecks Bildung von haltbarem dreibasisch-citronensaurem Magnesium. Dieses Salz könnte als solches schon als Handelsartikel versandt werden, zweckmäßiger ist es jedoch, eine an Citronensäure reichere Verbindung darzustellen; zu diesem Zweck löst man das Salz in der gleichen Menge frischen heißen Citronensaftes, wie man zuerst angewandt hat, läßt die so erhaltene Lösung des zweibasischen Salzes absetzen, dekantiert und verdampft in flachen Gefäßen bis zur Krystallisationskonzentration von 23° Bé. (Dingl. Journ. 180, 247.)

623. Marmeladen, Gelees, Pasten, Mus.

Rapp, C., Die Marmeladenfabrikation nach englischem Verfahren. Magdeburg und Wien 1906.

Zusammenfassende Angaben über Marmeladenerzeugung von E. Weiwurm finden sich in Prometheus 1918, 455.

Eine kritische Besprechung der Darstellung und Beurteilung der Marmelade sowie der zu ihrer Bereitung nötigen Materialien in Deutschland von B. Block findet sich in Zentralbl. f. Zuckerind. 1919, 935.

Im Chem.-Ztg. Rep. 1909, 351 findet sich ein Referat über die Herstellung von Gelees aus Fruchtsäften, Zucker, Pektin, Säure und Wasser. Die Konsistenz der Gelees ist abhängig von dem Gehalt an Pektin und Säure.

Marmeladenfrüchte und Fruchtpasten sind Obsterzeugnisse, die durch Einkochen von Fruchtmark oder von Fruchtsaft und Zucker bis zu einer Konsistenz hergestellt werden, daß sich die Masse in Formen schneiden oder pressen läßt. Diese Erzeugnisse, ebenso wie die nur aus Fruchtsaft und Zucker gewonnenen Geleefrüchte, können mit unschädlichen Farbstoffen gefärbt werden, sofern dadurch nicht ein bestimmter Fruchtgehalt vorgetäuscht werden soll. Künstliche Gelatinierungsmittel sind unzulässig, der Zusatz von Stärkesirup und künstlichen Fruchtäthern ist zu kennzeichnen. (F. Härtel und J. Sölling, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 20, 708.) Über Dörrfrüchte und Marmeladen siehe auch Pharm.-Ztg. 1916, 322.

Bei der Sterilisierung der marmeladeartigen Fruchterzeugnisse sind hohe Temperaturen möglichst zu vermeiden und besonders helle Obsterzeugnisse dürfen nur bei Wasserbadtemperatur behandelt werden. Manche hochehitze Fruchtkonserven zeigen veränderten Geschmack, andere verfärben sich, wie z. B. Apfelmus, das bei hoher Temperatur einen roten Farbstoff abscheidet. (H. Serger und B. Hempel, Konservend. 1914, 811.)

Nach A. Herzfeld, Zeitschr. d. Ver. d. Rübenz.-Ind. 1908, 405 werden Jams und Marmeladen in England aus mit Zucker verrührten oder eingekochten Früchten hergestellt. Sie sind fast immer frei von Stärkezucker und enthalten zusammenhängende Fruchtteile, sind also nicht zerrieben wie ein großer Teil der deutschen Ware, auch sind sie im Gegensatz zu dieser bei nicht zu hoher Temperatur während kürzerer Zeit stärker eingekocht und daher aromatischer.

Über Bereitung und Untersuchung des serbischen Pflaumenmuses, das im Ursprungslande ohne Zusatz von Zucker, Stärkesirup oder anderen Stoffen durch einfaches Verkochen des entkernten Materials mit etwas Wasser unter ständigem Umrühren mit Holzspaten hergestellt wird, siehe Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, 408.

Zur Bereitung von Erdbeermarmelade von unbegrenzter Haltbarkeit erwärmt man 1 kg des Materials nach D. R. P. 271 088 mit 1,25 l einer 60—70 proz. Zuckerlösung unter verminder-

tem Druck (100 mm) während 30 Minuten auf 80° und erwärmt das Material sodann mit einer 20–25proz. Zuckerlösung bei 150–200 mm Luftverdünnung noch einmal während 20 Minuten auf 80–90°.

Ein einfaches Mittel zur Verhütung der Schimmelbildung auf Fruchtgelees besteht darin, daß man auf die Oberfläche des Gelees eine etwa $\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht gepulverten Zuckers streut und die Gläser zubindet; so vorgerichtet und geschützt, halten sich die Fruchtgelees jahrelang, ohne zu verderben und ohne daß sich eine Schimmelhaut bildet. (Polyt. Zentr.-Bl. 1858, 351.)

Über die Verwendung der Früchte von Ebereschen, Weißdorn, Mispel, Schlehen, Hagebutten, Holunder-, Moos-, Rauschbeeren, Berberitzen und Judenkirschen zur menschlichen Ernährung siehe C. Griebel, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1917, 225. Zu menschlichem Genuß eignen sich die zwar sehr sauren, aber nicht herben und bitteren rosinenartigen Eberescheneeren der Art *Sorbus aucuparia dulcis*, während die gewöhnliche Eberesche auch zu Marmeladen nicht geeignet ist, wohl aber ein gutes Geflügelfutter liefert. (Mach, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 1917, 307.)

In Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, 350 beschreiben Hertel und Kirschner die Herstellung und Untersuchung des Citronats, das aus den Früchten von *Citrus medica macrocarpa cedra* hergestellt wird. Die in Salzwasser eingelegten, von Korsika, Kreta, Sizilien und anderen Orten kommenden Früchte werden zunächst mit Wasser ausgelaugt, um sie vom Salz zu befreien, worauf man sie in Kupferkesseln mit Wasser je nach der Größe 1–2 Stunden kocht; dann kühlt man sie in kaltem Wasser rasch ab, entfernt die Kerngehäuse, wässert nochmals einen Tag, trocknet, bleicht sie an der Sonne und beginnt mit der eigentlichen Verzuckerung. Man legt die Früchte zu diesem Zweck in eine Zuckerlösung, die etwa 20% Zucker enthält und dann in eine Lösung von Zucker und Stärkesirup, die im Gehalt von 15° Bé bis auf 38 und 40° Bé steigt, wobei der Gehalt der Lösung an Stärkesirup (letzterer ist zur Erzielung eines geschmeidigen durchsichtigen Produktes unbedingt nötig) 15–25% der Gesamtzuckermenge betragen soll. In der letzten stärksten Lösung bleiben die Früchte 4 Wochen und werden dann vor dem Versand noch mit einer starken Zuckerlösung glasiert. Vgl. auch Konserv.-Ztg. 1910, 877.

Zur gleichzeitigen Herstellung von Säften und Gelees neben Marmelade laugt man Früchte in evtl. hintereinander geschalteten Gefäßen, die eine Diffusionsbatterie bilden, mit zuckerhaltigen evtl. gereinigten und verdünnten Ablaugen der Zuckerfabriken, z. B. mit Melasse, aus. (D. R. P. 303 995.) Nach dem Zusatzpatent leitet man den aus der Diffusionsbatterie kommenden Saft zur Erzeugung eines Fruchtgelees von bestimmtem Zuckergehalt unter Innehaltung einer bestimmten Geschwindigkeit und Temperatur durch ein mit groben Zuckerkrystallen gefülltes Gefäß. (D. R. P. 318 266.) Nach einer Abänderung des Verfahrens erhitzt man die aus dem frisch mit Früchten gefüllten Diffusionsgefäß kommende fruchtsafthaltige Zuckerlösung, reichert sie dann wieder bis zur Konzentration des ursprünglich verwendeten Zuckersaftes an und führt diese Lösung in das Diffusionsgefäß zurück, das die am weitesten ausgelaugten Früchte enthält. (D. R. P. 318 768.)

Ein Verfahren zur selbsttätigen Herstellung von Marmeladen und die zugehörige Vorrichtung, mittels der fein verteilter Zucker- oder Farbstofflösungen zugeführt werden, ist in D. R. P. 324 964 beschrieben.

Über die zur Vermeidung des Schrumpfens der Früchte bei Dosenkompott zu treffenden Maßnahmen siehe H. Blaschke, Konserv.Ind. 1920, 74.

624. Rohrzuckerersatz, zuckerlose und chemische Fruchtkonservierung.

Die Schwierigkeit der Zuckerbeschaffung während des Krieges führte zu dessen ganzem oder teilweisem Ersatz durch Glucose, deren Verwendung für gewisse Zwecke jedoch dadurch eingeschränkt war, daß sie sich wegen ihres Gehaltes an schwefliger Säure (0,160–0,350%), besonders in Sirupen, dadurch unangenehm bemerkbar macht, daß bei Zusatz phosphorsäurehaltiger Stoffe Schwefelsäure abgespalten wird.

W. Donselt befürwortet in D. Essigind. 23, 233 die Verwendung von Stärkezucker und Stärkesirup im Haushalt zur Herstellung von Marmeladen, Gelees, Fruchtsäften, Obstsuppen, Kompotts, Saucen, Bonbons usw. Allerdings zeigen die mit Stärkezucker bereiteten Marmeladen einen wesentlich weniger reinen und feinen Geschmack als die mit Rohrzucker eingekochten Früchte, doch läßt sich ein Teil des letzteren immerhin mit Erfolg wenigstens in Zeiten des Zuckermangels durch Stärkesirup ersetzen.

Die Behandlung pektinhaltiger Flüssigkeiten, die man zwecks Herstellung von Marmeladen aus Äpfeln oder anderen Früchten gewinnt, zur Entfernung der Stärke ist in Norw. P. 33 069 beschrieben.

Über die Herstellung von Fruchtsäften mit Saccharin siehe Pharm. Ztg. 1916, Bd. 61, 491. Vgl. Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 1916, 347. Das Saccharin wirkt bei der Obstverarbeitung als Süßstoff und zugleich als Konservierungsmittel, jedoch nur, wenn es als solches, nicht aber als Natriumsalz zur Verwendung gelangt. (Motschmann, D. Essigind. 23, 153.) Vgl. F. Jacob, Chem.-Ztg. 41, 746 und [493].

Auf die Verwendung des Saccharins als Konservierungsmittel weist schon C. Scheibler in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1886, 467 hin.

Nach Angaben von G. Bertrand kann man Früchte kalt, ohne Zucker, Alkohol oder keimwidrige Stoffe dadurch konservieren, daß man sie vollständig mit Wasser bedeckt unter Luft-

abschluß dicht in Gefäße verschließt. Es tritt hierbei wohl alkoholische, gelegentlich auch Milchsäuregärung, niemals jedoch faulige oder Buttersäuregärung ein. Diese Konservierungsmethode ist besonders dann erfolgreich, wenn man die Früchte nicht ganz läßt, sondern sie zerschneidet. Dadurch wird der schnellere Austausch der gelösten Substanzen zwischen Wasser und Zellsaft bewirkt, so daß die schützenden Stoffe vor der Entwicklung der trotz des Waschens mit den Früchten eingeführten Keime einen Vorsprung erlangen. (Zentr.-Bl. 1919, IV, 379.)

Zur zuckerlosen Konservierung von Beerenfrüchten ist nach Fr. G. Sauer folgendes Verfahren zu empfehlen: Beliebige Arten von Flaschen werden in Wasser gereinigt, dem man 1% Salzsäure zusetzt. In eine gleiche Salzsäurelösung werden die Früchte vor dem Reinigen 3–15 Minuten lang eingelegt. In die Flaschen, deren Boden ca. 2 cm hoch mit gut abgekochtem erkaltetem Wasser bedeckt ist, schichtet man die rohen Früchte ein, stellt die Flaschen in einen mit kaltem Wasser gefüllten Kessel, daß die Hälse hervorsehen, erwärmt auf 70°, verschließt die Flaschen mit Korken, verbindet und versiegelt sorgsam und bringt sie wieder in das heiße Wasser, das die Flaschen nun vollkommen bedecken muß. Man hält die Flaschen bei einer Temperatur von 65° 50–60 Minuten lang, läßt sie dann an der Luft abkühlen und bewahrt sie im Keller auf. (Pharm. Ztg. 61, 322.)

Zur Bereitung von Fruchtgelees oder Marmeladen ohne Zucker werden die knapp mit Wasser bedeckten Früchte 1 Stunde auf 35–40° erwärmt, eine Viertelstunde gekocht, dann auf einen Spitzbeutel gebracht. Den abgelaufenen Saft dampft man auf $\frac{1}{3}$ ein und pasteurisiert ihn. Das so bereitete Gelee wird vor dem Gebrauch kurz mit Zucker aufgekocht. (Pharm. Ztg. 1916, 322.)

In Journ. f. prakt. Chem. 77, 489 schlägt A. Vogel vor, saure Früchte während der Herstellung der Marmeladen und Fruchtkonserven mit Ammoniaklösung zu versetzen und den Überschuß des Ammoniaks während des Kochens zu neutralisieren, um so an Zucker zu sparen. Durch dieses Verfahren bilden sich Ammoniaksalze organischer Säuren, deren große Menge jedenfalls von Einfluß auf den Geschmack der Früchte sein dürfte.

Um ungezuckertes Apfelsinenmus in Glasgefäßen zu konservieren, genügt der Zusatz von 0,1% Natriumbenzoat, während in Holzfässern, auch bei Zusatz von 0,2% dieses Mittels oder schwefliger Säure die Schimmelbildung nicht verhindert wird. Die Konservierung von Apfelsinenschalen erfolgt am besten in Holzfässern mit Salz. Über das Einkochen von Früchten ohne Zucker mit Verwendung von Ameisensäure als Konservierungsmittel siehe Die Zuckerindustrie 1917, S. 539.

Gelegentlich der Prüfung zahlreicher chemischer Konservierungsmittel auf ihre Wirksamkeit hinsichtlich der Schimmelbildungsverhütung in Rübensäften stellt Kochs fest, daß organische Säuren, wie Wein-, Milch-, Citronensäure, die Konservierungsfähigkeit der Zuckerlösung bedeutend steigern. (Landw. Jahrb. 52, Erg.-Bd. 1, 115.)

Zur Konservierung von Fruchtsäften setzt man z. B. dem Himbeersaft 0,2 Tl. eines Gemenges von 45% Benzoesäure und 55% Kalium-Natriumtartrat zu. Das ähnliche Präparat Cordin enthält 11,47% Benzoesäure, 55,37% Natriumbenzoat, 25,69% Weinsäure und 7,19% Natriumtartrat. (A. Juckenack, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1908, 730.)

Nach Arch. f. chem. Mikrosk. 1908, 24 braucht 1 hl Himbeersaft zur Konservierung mindestens 50 g Salicylsäure oder 14 l 95proz. Spiritus, während für Weichselsaft nur die Konservierung mit Alkohol und zwar in der Menge von 18 l pro Hektoliter in Betracht kommt.

Über Konservierung von Fruchtsäften mit Flußsäure siehe Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1910, 17, 1, 2.

Zur Klärung und Konservierung frischer, unvergorener Obstsäfte setzt man ihnen nach D. R. P. 197 458 Chloroform zu, so daß sich die Eiweiß- und Schleimstoffe ausscheiden. Während des Eindickens der Säfte verflüchtigt sich das zugesetzte Chloroform und zugleich wird auch die Masse sterilisiert.

Unter den chemischen Konservierungsmitteln für Fruchtsäfte, Marmeladen usw. sind ferner hervorzuheben die Microbinsäure (Microbin), das ist p-Chlorbenzoesäure bzw. ihr Natronsalz, ferner die Hydrinsäure, ein Gemenge gleicher Teile Benzoe- und m-Kresotinsäure (m-Methylsalicylsäure). (K. B. Lehmann, Chem.-Ztg. 40, 725.)

Die Microbinsäure ist geruch- und geschmacklos, völlig unschädlich und in Mengen von 0,1% bezogen auf das Saftgewicht hinreichend wirksam. Sie löst sich leicht in Öl, Alkohol und Alkalien (Microbin), ist jedoch durch ihre außerordentlich schwere Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Nach R. Otto genügen 25 000 Tl. Wasser noch nicht, um die Säure zu lösen, sie ist darum auch in den Säften nicht nachweisbar. (Konservenztg. 18, Nr. 1.) Vgl. H. Serger, Konservenzind. 1914, 179 und O. Lüning, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 30, 466. Zur Sterilisierung von Fruchtsäften verrührt man sie mit dem Präparat, läßt die Masse unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen und filtriert sie dann sorgfältig; Marmeladen u. dgl. vermenget man nach stetigem Kochen und Abkühlen innig mit dem Microbin. In ersterem Falle wird das Sterilisierungsmittel völlig entfernt, die Kennzeichnung des Zusatzes ist demnach nicht erforderlich, wohl aber bei Marmeladen, aus denen es nicht abgetrennt werden kann. (R. Otto, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 1917, 66.) Vgl. Essigind. 1917, 86.

Die nach D. R. P. 316 015 Bd. III [558] erhaltenen festen Desinfektionsmittel eignen sich in Kochsalz- bzw. Zuckerlösung verteilt zum Konservieren von Gemüse bzw. Obst. Man versetzt z. B. 100 Tl. aktivierte Glaskörper oder Quarzsand mit 50 Tl. 4% Kochsalzlösung und läßt unter mehrmaligem Umschütteln 48 Stunden einwirken. (D. R. P. 317 185.)

625. Marmeladeersatz, Brotaufstrichmassen u. dgl.

Nach **D. R. P. 169 911** erhält man ein auf Brot streichbares Nahrungsmittel durch separates Eindampfen von Magermilch und Obstsaft im Vakuum; man mischt die beiden sirupösen Extrakte und dampft sie weiter zu einer geleeartigen Masse ein.

Zur Herstellung streichbarer, gezuckerter Fruchtpräparate konzentriert man nach **D. R. P. 169 650** Invertzuckerlösungen bis zur Krystallisation der Dextrose und versetzt die erhaltenen krystallreichen Sirupe mit höchstens 25% Wasser enthaltenden, sauren Früchten. Bei Verwendung von Citronen erweist sich ein Fruchtzusatz von 6–10% zu der konzentrierten Invertzucker- als vorteilhaft.

Zur Herstellung eines Ersatzes für Obstmarmelade unterwirft man 15 kg eiweißreiches, enthülstes Gerstenmalzmehl mit 90 l Wasser einer kalten Maischung, zieht 30 l klaren Extrakt ab und verzuckert den Rest der Maische durch Infusionsverfahren und Kochen nach Möglichkeit. Nach dem Abkühlen auf etwa 40° mischt man Maische und kalten Extrakt, verdünnt bis zu einem Extraktgehalt des Ganzen von 10% mit Wasser und führt nun unter Mitbenützung der Malzpeptase, mit Anwendung des aufsteigenden Infusionsverfahrens bis zum Verhältnis von 80% Zucker und 20% Dextrin eine Hochverzuckerung durch, trennt die ungelösten Proteine von der Malzwürze, unterwirft die Würze selbst einer reinen Joghurt-Milchsäuregärung und tötet die Joghurtbakterien nach genügender Säuerung durch Wärme ab. Inzwischen mischt man die ungelösten Proteine mit der fünffachen Wassermenge und 0,2% Glycerinphosphorsäure, preßt bis zum Druck von 2 Atm. Luft ein und hält die Masse unter diesem Druck, bei gelegentlichem Rühren, 10 Stunden bei 80°. Schließlich wird der Druck aufgehoben, die Säure neutralisiert, die Würze hinzugesetzt und das Ganze im Vakuum eingedampft. Nach diesem Verfahren erhält man ohne Zusatz von Süßstoffen ein eiweißreiches, wohlschmeckendes Produkt. (**D. R. P. 285 152.**)

Aus Rübensirup und Äpfeln kann man eine schmackhafte gewöhnliche Marmelade bereiten, für Erdbeermarmelade ist Rübensirup jedoch nicht zu brauchen. (**B. Block, Zentralbl. f. Zuckerind. 28, 448.**)

Zur Bereitung eines Brotaufstriches dämpft man Zuckerrüben zur Entfernung des Rüben- geruches 45 Minuten unter 4 Atm. und 5 Minuten bei 6 Atm. Druck im Henze-Dämpfer, bläst ab und aromatisiert die Masse nach dem Abkühlen mit Himbeersaft, Heidehonig oder Honigaroma unter gleichzeitigem Zusatz von 0,1% benzoesaurem Natron zur Konservierung. Das nicht aromatisierte Rübenmus liefert außerdem nach **H. C. Müller** zu 30–100% mit Mehl verarbeitet ein kuchenartig riechendes und schmeckendes Brot. (**D. Zuckerind. 1917, 766.**) Vgl. **A. Herzfeld, ebd. 1918, 2.**

Zur Vorbereitung von Zuckerrübenbrei für die Marmeladefabrikation reinigt man die verzuckerte Pülpemasse und desodoriert sie zugleich durch Einleiten von 100–104° heißem Dampf. (**E. P. 147 718.**)

Zur Herstellung eines als Brotaufstrichmittel geeigneten Produktes kocht man geröstete und gemahlene Schwarzwurzel mit leicht geröstetem Hafermehl, Zucker, gerösteten Mohnsamen und Gewürz unter Zusatz von Wasser ein und läßt die Marmelade dann in verschlossenen Gefäßen wenigstens 7 Monate im Keller lagern. (**D. R. P. 324 545.**)

Nach **A. P. 1 361 238** und **1 361 239** erhält man ein Nahrungsmittel aus Fruchtsaft und einer Lösung von Traubenzucker und Dextrin, die man durch Spaltung von Stärke gewinnt, durch Verstäuben des Gemisches im trockenen Luftstrom, so daß sich das Präparat als Trockenpulver niederschlägt.

626. Natürliche Frucht- und Pflanzenessenzen.

Gaber, A., Die Likörfabrikation. Wien und Leipzig 1905. — **Popper, H.**, Die Fabrikation ätherischer Essenzen. Wien und Leipzig 1905. — **Horatius, Th.**, Fabrikation der Äther und Grundessenzen. Ebd. 1910.

Über die Aromastoffe der Fruchtgetränke schreibt **J. Grossfeld** in *Zeitschr. f. Kohlensäureind.* **1921, 283.**

Bei der Fabrikation der Kunstlimonaden, Ersatzmarmeladen usw. unterscheidet man die eigentlichen riechenden und schmeckenden Fruchtaromastoffe oder Essenzen von den geruchlosen Geschmacksstoffen und Fruchtsäuren. Zur Herstellung von Fruchtessenzen extrahiert man die Früchte nach **Frauentorffer Blätter 1867, Nr. 19** zweckmäßig in der Weise, daß man die Pflanzenteile zuerst mit hochprozentigem Spiritus und dann mit Wasser auszieht, wodurch man erreicht, daß letzteres den in den Pflanzen noch zurückgehaltenen Spiritus verdrängt. Man erhält so zwei Auszüge, die zusammengewaschen und zur Klärung stehen gelassen werden. Oder man geht von vornherein, da die Anwendung hochprozentigen Alkohols allein zu Produkten führt, die sich trüben, von etwa 70proz. Alkohol aus, den man in der Menge von etwa 6 l z. B. auf die fein geschnittenen Schalen von 100 frischen Citronen einwirken läßt.

Zur Bereitung von Waldmeisteressenz übergießt man 4 Tl. des blühenden Krautes mit 10 Tl. wasserfreiem Alkohol in einem, mit einer Tierblase verschließbarem Glase, und filtriert nach 4–6 Tagen. Das grünlich gefärbte Filtrat besitzt einen angenehmen, starken Geruch und ist frei von jedem unangenehmen Beigeschmack, wenn man wasserfreien Weingesit zum Aufguß angewendet hat. Für einer Flasche Wein ist ein Zusatz von 1–2 Teelöffel der Essenz ausreichend. (**Dingl. Journ. 178, 80.**)

Zur Bereitung einer haltbaren Maiweinessenz setzt man einen leichten Tischwein mit der etwa sechsfachen Menge vollblühenden Waldmeisters an und läßt eine halbe Stunde ziehen. Die Kräuter geben in dieser Zeit nur das feinste Aroma ab. Eine Flasche dieser Essenz, ohne Zuckerzusatz aufbewahrt, reicht hin, 5—6 Flaschen Maitrank darzustellen. (Dingl. Journ. 184, 460.)

Zur Gewinnung einer nicht grasig schmeckenden Waldmeisteressenz zerkleinert man die von den Stengelteilen befreiten blühenden, über Nacht etwas abgewelkten Spitzen, preßt den unangenehm schmeckenden Pflanzensaft in einer geeigneten Presse so stark wie möglich ab, setzt die Rückstände mit dem gleichen Gewicht Alkohol 2 Stunden an, preßt wieder stark ab und dampft nunmehr den Sprit auszug ein. Von dem Waldmeistergeruch geht nahezu nichts in das Destillat über, das nach Behandlung mit Holzkohle (zur Entfernung des grasartigen Geruches) wieder neu benützt werden kann. Der nur noch wenig Sprit enthaltende Auszug setzt nach weiterem Stehen noch trübende Bestandteile ab und kann nach 14tägiger kühler Lagerung abgezogen und als fertige Essenz in den Handel gebracht werden. Sie eignet sich in diesem Zustande zur Bereitung von Bowle während sie bei Herstellung limonadenartiger Getränke nur dazu dient, um eine Cumarinlösung zu aromatisieren. (Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 25, 231.)

Über das Aroma des Waldmeisters siehe Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1921, 840.

Kreolenwasser (zusammengesetzte Waldmeisteressenz): Man digeriert zerschnittene Veilchenwurzeln 14 Tage mit Alkohol, filtriert nach 14 Tagen, fügt zum Filtrat Pomeranzenblüten- und Geraniumöl, verdünnt mit Weingeist, destilliert und vereinigt das Destillat mit dem alkoholischen Auszug der Tonkabohne. (Polyt. Notizbl. 1858, 63.)

Das bis zum September auf den Wiesen massenhaft wachsende Ruchgras (*Anthoxanthum odoratum*) eignet sich nach R. Heinze (D. Ind.-Ztg. 1868, Nr. 43) wegen seines Cumaringehaltes wie der nur kurze Zeit gedeihende Waldmeister zur Herstellung von Getränken von Art der Maibowle. Es ist bekannt, daß der angenehme Geruch des Heus von manchen Wiesengründen vorzugsweise von dem *Anthoxanthum odoratum* herrührt.

Die zur Herstellung künstlicher Limonaden viel verwendete Apfelessenz wird nach Techn. Rundsch. 1911, 693 aus frischen, geschälten Äpfeln in der Weise gewonnen, daß man 50 kg Apfelpulver mit 7 l Weingeist und 25 l Wasser in einem Destillierapparat destilliert, das Destillat mit den von den Äpfeln gewonnenen Apfelschalen ansetzt und dieses Gemenge abermals destilliert. Die erhaltene Essenz (etwa 12 l) wird nach mehrtägigem Stehen in der Kälte, also nach Abscheidung der im Saft noch vorhandenen trübenden Substanzen, filtriert und im Dunklen aufbewahrt. Aus 2 kg dieser Apfelessenz, 2 1/2 kg kristallisierter Citronensäure (gelöst in 2,5 l Wasser), ferner aus 0,8 kg 5 proz. Farblösung und etwas Schaummittel erhält man so 6 kg Apfelimonadenextrakt, den man mit 95 kg Zuckersirup zu Apfelimonadensirup verarbeitet. Der Zuckersirup wird durch Kochen, Abschäumen und Filtrieren einer 60 proz. Zuckerlösung gewonnen. 30—40 g dieses Apfelsirups genügen für eine mit kohlensaurem Wasser gefüllte Flasche.

Zur Reinigung von Extrakten aus Kaffee, Tee, Kakao, aber auch aus Chinarinde, Waldmeister u. dgl. erhitzt man sie nach D. R. P. 148 906 mit Kohlensäure unter Druck und filtriert von den ausgeschiedenen Eiweiß- und Pektinstoffen.

Über Herstellung von Fruchtessenz-Konserven durch Eindampfen der Essenzen in einer Kohlensäureatmosphäre unter Druck und Einpressen des dicken Rückstandes mit festem Zucker in geeignete Formen siehe D. R. P. 263 635.

627. Künstliche Fruchtessenzen.

Deutshl. Fruchttäher (Kognaköl) 1/2 1914 E.: 25; A.: 2508 dz.

Die künstlichen Fruchtessenzen oder Fruchttöle sind alkoholische Lösungen verschiedener Fruchttäher, die synthetisch aus aliphatischen oder aromatischen Säuren und Alkoholen erhalten werden. Von Bedeutung sind: der Apfel-, Birnen-, Ananas-, Erdbeer-, Aprikosen- und Kirschäther, die in der nötigen großen Verdünnung der reinen Produkte den betreffenden charakteristischen Geruch zeigen. Zur Erhöhung des Aromas der verschiedenen in Alkohol gelösten Mischungen setzt man häufig etwas Chloroform, zur Verbesserung auch Macerationsprodukte der betreffenden Früchte zu. Die verschiedenen Fruchtessenzen, wie sie als Ersatz natürlicher Fruchtprodukte in der Industrie der Zuckerwaren, der Limonaden und ähnlichen Genußmittel verwendet werden, enthalten als wesentlichen Bestandteil zumeist Valeriansäureamylester oder andere Ester organischer Säuren.

Nach D. R. P. 225 703 werden zur Herstellung alkoholfreier, hochkonzentrierter Extrakte für die Likörfabrikation die Kräuter und Wurzeln mit verdünntem Alkohol erschöpfend ausgezogen, die Auszüge zur Entfernung des Alkohols und der größten Menge des Wassers im Vakuum eingedampft und mit den notwendigen ätherischen Ölen versetzt, um die mitabdestillierten Öle zu ersetzen. Die so hergestellten Extrakte sind etwa 10 mal so stark wie die sonstigen Essenzen und stellen sich daher beim Versand billiger.

Obwohl die künstlichen Fruchttäher am besten fertig gekauft werden, sei doch erwähnt, wie Fruchtgeruch und -geschmack durch verschiedene Mischungen erzeugt werden können, es kommt jedoch hierbei ganz besonders auf die richtigen Mengenverhältnisse an, in denen die Mischung vorgenommen werden muß, worüber nur feine Geruchsorgane und eine geübte Zunge die Entscheidung zu treffen vermögen. Ananas: Buttersäureäther mit einem geringen Zusatz

von Citronen- und Orangenschalenöl. (Über die Darstellung des Buttersäureäthers aus Johannisbrotschoten siehe *Dingl. Journ.* 182, 403.) Eine andere Ananasessenz zur Herstellung von Limonaden besteht z. B. aus 10 Tl. Buttersäureäthylester, 100 Tl. 90proz. Spiritus, 20 Tl. Rosenwasser und 1 Tl. Farbstoff. Für 1 l Limonade genügen 15–20 Tropfen; die Essenz kann nur einige Tage aufbewahrt werden. Zur Herstellung von Quittenessenz vermischt man 1 Tl. Pelargonsäure-Äthyläther mit 20 Tl. Weingeist oder Butter- und Valeriansäureäthyläther. Zur Herstellung künstlicher Himbeeressenz als Ersatz der natürlichen Fruchtextrakte färbt man ein Gemenge von 30 Tl. Birnenäther, 8 Tl. Chloroform, je 2 Tropfen Rosenöl und Portugalöl, 4 Tl. Essigäther, 50 Tl. Veilchenblütenessenz, 1 Tropfen Citronenöl, 300 Tl. Himbeerspiritus und 650 Tl. Spiritus bis zur Erreichung des gewünschten Tones mit Himbeerfarbe. Birnöl: Amylacetat. Himbeere: Veilchenwurzeltinktur mit einem sehr geringen Zusatz von Butteräther. Erdbeere: Birnöl und Veilchenwurzeltinktur. Reineclaud: Birnöl, Bittermandelöl, Bergamottöl. Reinette: Birnöl und Baldrianäther. Johannisbeere: Himbeeressenz, Birnöl und Citronenöl. Banane: Birnöl und Baldrianäther. Kognakessenz: Pelargonäther, Vanille-tinktur, Bittermandelöl und Äthylnitrit. London-Gin: Wachholder-, Koriander-, Angelika- und Bittermandelöl. Whiskyessenz: Cedernöl mit einem sehr geringen Zusatz von Kreosot. Jamaica-Rumessenz: Butteräther, Neroli und Bergamottöl. Nektar: Birnöl, Ananas- und Himbeeressenz. Ratafia: Bittermandelöl mit Nelkenöl usw. Diese Angaben können wenigstens als Anhaltspunkte für die Darstellung solcher künstliches Riech- und Geschmackstoffe dienen. (*Pharm. Zentrh.* 1863, Nr. 22.)

Eine zum Aromatisieren von Fruchtbonbons und Fruchtsäften verwendbare Melonenessenz besteht nach *Döbereiner, Dingl. Journ.* 88, 366 aus Essigsäureamyl- oder -äthylester.

Zur Herstellung der sog. Sellerieessenz, die als Kräftigungsmittel viel verwendet wird, destilliert man ein Gemenge von 12 Tl. Spiritus und je 4 Tl. Pomeranzenblütenwasser und Rosenwasser mit je einem Teil Wacholderbeeren, Angelikawurzel und Liebstöckelwurzel, bis man ein Destillat erhält, das der Menge nach 20 Tl. entspricht und vermischt dieses mit 12 Tl. gereinigtem Honig. (Elixier of Celery von *Dr. Wilkinsons* nach *Techn. Rundsch.* 1907, 535.)

Als Bierbukett wurde in der Gegend von Gotha und Hildburghausen eine goldgelbe Tinktur verwendet, die aus einer Auflösung von Citronenöl und ätherischem Vulkanöl in fuseligem Weingeist bestand und mit Curcuma gefärbt war. (*D. Gewerbeztg.* 1870, Nr. 33.)

Den sog. Orgiatsirup, der allerdings Spuren von Blausäure enthält und daher nur zur Aromatisierung von Brauselimonaden dienen darf, erhält man nach *Techn. Rundsch.* 1911, 515 durch Auspressen einer Paste aus 280 Tl. süßen Mandeln, 90 Tl. geschälten bitteren Mandeln, 70 Tl. Wasser und 520 Tl. Zucker, worauf man den mit 850 Tl. Wasser verdünnten Preßsaft mit 1000 Tl. Zucker zu einem Sirup verkocht, dem man noch 150 Tl. Orangenblütenwasser zusetzt.

Über die Darstellung des Kognaköles (Drusen- oder Weinöles) durch Destillation von Weinhefe bei Gegenwart sehr verdünnter Schwefelsäure mit Wasserdampf siehe *Dingl. Journ.* 143, 71.

Um die bei der Mostgärung mit der Kohlensäure entweichenden Bukettstoffe zu gewinnen, füllt man nach *A. dal Piazz, Weinlaube* 1893, 338 den sonst mit Wasser abgeschlossenen Gärspond mit reinem Spiritus, so daß die durchstreichende Kohlensäure die Stoffe, die sich zur Verbesserung von gewöhnlichem Kognak eignen, an den Spiritus abgibt.

Zur Klärung von Fruchtölen verrührt man das Material nach *Techn. Rundsch.* 1912, 65 mit 2% Glaubersalz, rührt gut durch, läßt über Nacht stehen und filtriert am nächsten Tage durch ein Tuch- oder Papierfilter.

Zur Herstellung einer haltbaren Essenz für alkoholfreie Getränke, konzentriert man die milchzuckerhaltige Molke nach der Vergärung mit Milchsäurebakterien, in geklärtem Zustande, durch Ausfrierenlassen bis auf 5% Milchsäuregehalt und setzt eine genügende Menge Invertzucker zu oder erzeugt ihn in der konzentriert milchsäurehaltigen Flüssigkeit durch Zusatz von Rohrzucker und dessen nachfolgende Inversion. Der hohe Gehalt an Milchsäure ermöglicht die Mitverwendung der die Haltbarkeit bedingenden, sehr großen Zuckermenge des Präparates, ohne daß der Geschmack weichlich wird. (*D. R. P.* 285 090.) — Vgl. [539].

Getränke.

Mineralwässer, Limonaden, alkoholfreie(-arme) Getränke.

628. Natürliche und künstliche Mineralwässer. Sprudelsalze.

Deutshl. Mineralwasser (nat.) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 54 032; A.: 235 366 dz.

Goldberg, A., Die natürlichen und künstlichen Mineralwässer. Weimar 1892. — Hirsch, D. und P. Siedler, Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer und moussierenden Getränke. Braunschweig 1897. — Evers, F., Der praktische Mineralwasserfabrikant. Auskunfts- und Vorschriftenbuch für die Mineralwasserfabrikation und deren Nebenzweige nebst einem Anhang über Nebenindustrie. Selbstverlag, Düsseldorf 1905.

Beiträge zur Geschichte der Mineralwässer und ihrer Salze finden sich in *Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1922, 619 u. 639.

Die Mineralwasserfabrikation im Felde beschreibt O. Köster in *Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind.* 23, 3 u. 15.

Über den Einfluß kohlenaurer Getränke auf Bakterien, die zwar nach langem Aufenthalte in der kohlenäurehaltigen Flüssigkeit stark geschädigt werden, jedoch keinesfalls verschwinden siehe C. Young und N. P. Sherwood, Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 2412.

Über die Kohlensäure als Genußmittel schreibt J. Grossfeld in *Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1921, 899.

Ferner sei auch auf weitere Veröffentlichungen von J. Grossfeld über Tafelwässer, künstliche Mineralwässer usw. z. B. in *Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1921, 379, 359 usw. verwiesen.

Natürliches Mineralwasser ist das direkt von der Quelle abgefüllte, unveränderte Wasser, das meist unter Benennung des Ursprungsortes in den Handel kommt.

Die natürlichen Mineralquellen treten als Thermen mit höherer Temperatur als die mittlere Temperatur der Gegend zu Tage (Aachen, Karlsbad) oder als Schwefelwässer mit Schwefelwasserstoff und Sulfiden (Nenndorf, Aachen) oder reich an Kohlensäure als Sauerlinge (Überkingen, Selters) oder stark magnesiumsalzhaltig als Bitterwasser (Mergentheim, Saidschütz, Ofen) oder als eisenhaltiges Stahlwasser (Karlsbad, Ems) oder als bicarbonathaltiger alkalischer Sprudel (ebendort) usw. Außerdem finden sich folgende Verbindungen in Mineralwässern: NaCl, KCl, LiCl, NH₄Cl, CaCl₂, MgCl₂, KNO₃, Ca(NO₃)₂, CaSO₄, BaSO₄, SrSO₄, CaH₂(CO₃)₂, MgH₂(CO₃)₂, FeH₂(CO₃)₂, Na₂S, Na₂CO₃, Na₂SO₄, MgCO₃, SiO₂ u. a. m., absorbierte Gase wie N, CO₂, O, H₂S und humusartige Stoffe. Mineralquellen stehen bezüglich ihrer hygienischen Beschaffenheit (Gehalt an NH₃, HNO₃, organische Stoffe, Keimgehalt), Reinlichkeit der Abfüllung usw. unter behördlicher Kontrolle.

Künstliche Mineralwässer werden aus einwandfreiem, gewöhnlichem oder destilliertem Wasser und Kohlensäure mit Zusätzen von Mineralsalzen hergestellt; sie sind entsprechend gekennzeichnet in den Handel zu bringen. Ebenso ist eine künstliche Enteisung der Mineralwässer zu deklarieren.

Zur Bereitung haltbarer Flüssigkeiten, die sich zur Herstellung kohlenaurer Getränke eignen, setzt man ihnen einschließlic der Kohlensäure alle gewünschten Zusätze in dem Verhältnis zu, daß beim Verdünnen mit reinem Wasser unmittelbar ein gebrauchsfertiges Getränk erhalten wird. (D. R. P. 269 234.)

Zur Herstellung keimfreier Mineralwässer und Limonaden macht man alle Einzelbestandteile wie das Wasser, die Salzlösung und z. B. die aromatische Zuckerlösung wie in D. R. P. 272 271 beschrieben ist (Bd. III [620]) dadurch keimfrei, daß man sie mit einer Sterilisierflüssigkeit aus Brom, Bromkalium, Salz und Phosphorsäure sterilisiert und für die Entbromung und Kohlensäurebildung Tabletten aus einem Gemisch von trockenem Natriumsulfit, Natriumbicarbonat, Milchzucker und etwas Äthylalkohol herstellt. Die zur Aufnahme der Limonaden dienenden Gefäße werden, um sie ebenfalls keimfrei zu machen, während 15–30 Minuten in eine brom- und salzsäurehaltige Lösung gelegt und dann wiederholt mit keimfreiem Wasser ausgespült. (D. R. P. 273 134.)

Zur Gewinnung eines kieselsäurehaltigen Mineralwassers vermischt man eine Lösung von Citronensäure und Soda oder Bicarbonat mit der nach (Bd. I [472]) erhaltenen löslichen Kieselsäure. (D. R. P. 263 388.)

Zur Herstellung künstlicher Eisenwässer mit höheren Eisenmengen als man sie bei gleicher Wasserzufuhr dem Körper in natürlichen Wässern zuführen kann, löst man 6 Tl. Natriumsulfat in 750 Tl. Wasser entlüftet die Lösung, sättigt sie mit Kohlensäure und setzt dann 1 Tl. Ferrosulfat und 1 Tl. Natriumbicarbonat zu. Der Zusatz des Natriumsulfates hat den Zweck die stopfende Wirkung des Eisens aufzuheben. (D. R. P. 276 145.)

Künstliches Emsersalz besteht aus einem eingedampften Gemenge der wässerigen Lösungen von 67,122% Natriumbicarbonat, 33,267% Kochsalz, 1,707 wasserfreiem Natriumsulfat, 0,703% Kaliumsulfat, 0,090% Natriumphosphat, 0,081% Lithiumcarbonat, 0,013% Ammoniumcarbonat, 0,01% Natriumbromid und 0,007% Natriumjodid.

Das Original-Thüringerquellsalz enthält im Liter 160 g Calciumchlorid, 14 g Kochsalz und 0,63 g freie Kohlensäure.

Wiesbadner Quellsalzbombons enthalten 98% Bombonsmasse und etwa 2% Salze, darunter vorwiegend Kochsalz.

Künstliches Karlsbader Salz erhält man durch Eindampfen der wässerigen Lösung von 47,495% wasserfreiem Natriumsulfat, 34,080% Natriumbicarbonat, 17,154% Kochsalz, 0,976% Kaliumsulfat, 0,244% Lithiumcarbonat, 0,061% wasserfreiem Borax. (J. Koch, Apoth. Ztg. 1906, 897.)

Die Technik der Sprudelsalzgewinnung beschrieb Sipöcz auf dem Naturforschertag Karlsbad 1902.

629. Limonaden, Brauselimonaden (-pulver).

Timm, H., Limonaden und alkoholfreie Getränke. Wien und Leipzig 1909. — Luhmann, E. nach O. Meitz, Die Fabrikation der moussierenden Getränke. Praktische Anleitung zur Herstellung aller moussierenden Wasser, Limonaden, Weine usw. und gründliche Beschreibung der hierzu nötigen Apparate. Wien und Leipzig 1907.

Über die Herstellung von Brauselimonaden unter Verwendung der natürlichen Mineralwässer siehe Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 1916, 261.

Die Möglichkeit der Herstellung haltbarer Limonaden aus natürlichen Fruchtsäften erörtert W. Rossee und v. Morgenstern in Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 28, 89.

Über Qualitätslimonaden und ihre geschmackliche Verbesserung durch Zusatz größerer Mengen Essenzen siehe E. Walter, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 18, 4, 25 u. 43.

Limonaden, Brauselimonaden und alkoholfreie Getränke sind Gemenge von Fruchtsäften mit Wasser und Zucker (Rohrzucker) mit oder ohne Kohlensäure. Die Zusatzstoffe werden dem Wasser bzw. kohlensäurehaltigem Wasser gemischt als sog. Brauselimonadensirup zugegeben, der sich aus Zuckersirup, Essenzen, Fruchtsäuren, Farbstoffen und Schaummitteln zusammensetzt. Solche Essenzen werden teils durch Ausziehen aromatischer, Schmeck- und Riechstoffe enthaltender Pflanzenteile auf natürlichem Wege erhalten, teils bestehen sie aus synthetisch hergestellten Nachahmungen, die mehr oder weniger den natürlichen Produkten gleichkommen. Schaumbildende Mittel sind Saponin (Bd. III [440]), Glycyrrhizin [492]. Zur Vermeidung von seuchenerzeugenden Infektionen ist, besonders bei kleineren ländlichen Betrieben, Augenmerk auf die einwandfreie Beschaffenheit des zu alkoholfreien Getränken, Mineralwässern und Brauselimonaden verwendeten Wassers zu richten.

Besonders bei Herstellung tropensicherer alkoholfreier Erfrischungsgetränke muß für peinlichste Keimfreiheit des Wassers, der Flaschen und der Korkstopfen gesorgt werden und ebenso muß man den zu verwendenden Fruchtsaft, der ebenfalls Keimträger ist, vorher pasteurisieren oder aufkochen. Chemische Zusätze antiseptischer Art sollen hingegen keine Verwendung finden. (Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureind. 25, 579.)

Zur Sterilisation von Brauselimonaden und Mineralwässern wird nach D. R. P. 184 643 ein Präparat benützt, das 30% Magnesiumsuperoxyd enthält. Die baktericide Kraft des Mittels äußert sich zwar nach Zeitschr. f. Hyg. 1908, 487 schon bei Zugabe von 0,67%, das Präparat ist aber hygienisch nicht einwandfrei.

Nach Dingl. Journ. 205, 580; vgl. Seifens.-Ztg. 1911, 723 erhält man ein Limonadepulver aus 50 g gepulverter Citronensäure, 950 g gemahlenem Zucker und 5 Tropfen Citronenöl oder 15 g Citronenessenz. Letztere wird erhalten, wenn man die Schalen von 100 Stück frischen Citronen mit 61 70proz. Spiritus übergießt, 8 Tage stehen läßt und filtriert. Die erhaltene Essenz (man kann auch 10 Tropfen Himbeeräther oder 15 Tropfen Waldmeisteressenz usw. verwenden) wird mit dem Zuckerpulver gemischt, der Spiritus wird abgedunstet, man vermahlt die Masse mit der 1½fachen Menge Natriumbicarbonat und der gleichen Menge Weinsteinpulver und verpackt das Pulver in feuchtigkeitsundurchlässige Hülsen.

Fruchtbrausepulver werden nach Polyt. Zentr.-Bl. 1864, 188, vgl. Drogenhändler 1911, 508 aus einer Grundmasse hergestellt, die aus 13 Tl. Natriumbicarbonat, 12 Tl. Weinsäure und 25 Tl. Zucker besteht. Aromatisiert wird mit alkoholischen Essenzen von Früchten (niemals mit sog. Fruchtäthern), gefärbt wird mit alkoholischen Tinkturen. Man verrührt das fertige Gemisch mit absolutem Alkohol, nicht mit wässrigem Weingeist, zu einem zähen Teig und granuliert durch ein Sieb von mittlerer Maschenweite. Wässriger Weingeist würde einen Teil der Bestandteile lösen und zu vorzeitiger Kohlensäureentwicklung führen. Vgl. D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 2. — Pastillen gegen den Durst bestehen aus 25 Tl. Citronensäure, 1000 Tl. Zucker, 10 Tl. Spiritus, 1,5 Tl. Citronenöl und 0,5 Tl. Tragant.

Stollwerks Brauselimonadenbonbons bestehen aus viereckigen Kästchen von leichtlöslicher aromatisierter Zuckermasse, die mit Kügelchen aus Natriumbicarbonat und Weinsäure gefüllt sind. (Hager, S. 35.)

Als Ersatz für die in Genußmitteln wie Bonbons oder Limonaden fast ausschließlich verwendeten Säuren (Citronen-, Wein- und Essigsäure) wird die Milchsäure empfohlen, die in der Menge von nicht mehr als 5% den Genußmitteln zugesetzt, nützlicher wirkt als die genannten Säuren, da sie antiseptisch und baktericid ist, weniger reizende und ätzende Eigenschaften hat als Essigsäure und als im Darm entstehendes milchsaures Natrium leicht abführend wirkt. Als später im Kriege auch die Milchsäure nicht mehr zur Verfügung stand, mußte wieder Essigsäure (4,5% von 12% Essiggehalt) zugesetzt werden. Sie hat den Vorteil, die Haltbarkeit der Sirupe zu erhöhen, so daß sich der Zusatz von Benzoesäure erübrigt. (E. Luhmann, Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1917, 327 ff.)

Die Verwendung des Milchserums als Rohstoff für Limonadengenötrenke empfiehlt Grossfeld in Zeitschr. f. Kohlens.-Ind. 1920, 274. Vgl. ebd. S. 5 u. 305 u. [539]. Vgl. E. St. Faust, Chem.-Ztg. 1910, 57 und Chem.-Ztg. 1916, 530: Verwendung von Phosphorsäure für limonadeähnliche Getränke an Stelle von Wein-, Citronen- oder Milchsäure.

Als Ersatz der Säuren und sauren Salze in Limonadenmischungen, Back- und Puddingpulvern eignet sich das phosphorsaure Carbamid, das dem sauren Ammoniumphosphat bei niederer

Temperatur an Acidität überlegen ist und erst oberhalb 110° Ammoniak entwickelt, während das genannte Ammoniumsals schon unterhalb dieser Temperatur Ammoniak abgibt. (D. R. P. 809 988.)

Die Schaummittel, die man den Limonaden zugibt, bestehen nach Techn. Rundsch. 1912, 575 aus Seifenwurzelextrakten, die man beispielsweise durch Extraktion der weißen Seifenwurzel auf kaltem Wege (Perkolation) mit der doppelten Menge Wasser erhält. 200 Tl. des Auszuges werden nach Zusatz von 1% 25proz. Ameisensäure (zur Vermeidung von Trübungen) auf 30 Tl. eingedampft, worauf man dem Extrakt nach dem Erkalten 30 Tl. 96proz. Spiritus zusetzt, nach einiger Zeit von den abgeschiedenen Eiweißstoffen filtriert, im Destillierapparat den Spiritus wieder abdestilliert, den Blasenrückstand mit Wasser auf 45 Tl. ergänzt und zur Konservierung schließlich 6 Tl. 96proz. Spiritus zusetzt. Für 10 kg Limonadenextrakt genügen 200 g des Extraktes, so daß auf die Flasche Limonade nicht mehr als 0,004 g schaum erzeugendes Mittel kommen. Die teure Seifenwurzel kann übrigens auch durch die Seifennüsse ersetzt werden. Die Verarbeitung von Saponinen in Genußmittelpräparaten ist nach J. Großfeld, Zeitschr. f. Kohlensäureind. 26, 615 nicht unbedenklich. — Vgl. (Bd. III [440]).

Über die Süßholzwurzel als Süßstoff in der Getränkeindustrie siehe E. Walter in Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1917, 486.

630. Literatur und Allgemeines über alkoholfreie Getränke.

Müller - Thurgau, Die Herstellung unvergorener und alkoholfreier Obst- und Traubenweine. Frauenfeld 1902. — Luhmann, E., Fabrikation alkoholfreier Getränke. Leipzig 1912.

Über alkoholfreie Getränke siehe die Arbeit von O. Mezger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2116.

In Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1920, 19, 481, 729, 829, 893 u. 909 erörtert J. Grossfeld verschiedene für die Praxis der Getränkeindustrie wichtige Fragen, so z. B. die Herstellung von Erfrischungsgetränken aus Maté, den Wert von Obstweinen als Getränke, die natürlichen Farbstoffe von Fruchtgetränken, die Fruchtsaftbereitung unter Anwendung der Vergärung mit Reihefen, den Wert echter Fruchtsäfte gegenüber den künstlichen Zubereitungen usw.

Die Erzeugung tropensicherer, alkoholfreier Getränke beschreibt H. Kühl in Zeitschr. f. d. ges. Kohlens.-Ind. 1914, 215 u. 248.

Einzelheiten über die Fabrikation alkoholfreier Getränke und Fruchtgetränke, so z. B. über die Bedeutung der Gerbstoffe in ihnen, die Verwertung von Nebenprodukten des Gärungsgewerbes für die Getränkeindustrie, die Ursachen des Aufbrausens kohlensaurer Getränke usw. bringt J. Grossfeld in Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1921, 51, 267, 299, 199 ff.

Über die Fortschritte in der Chemie der Früchte und Getränke in den Jahren 1919 und 1920 unterrichtete eine Arbeit von Grossfeld in Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1920, 565 ff.

In Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 9, 267 berichten R. Otto und B. Tolmacez über die von ihnen untersuchten alkoholfreien Getränke Bilz-Limetta, Donaths Naturmost, Pomril, Apfelsin, Frutil, Agaton usw. Die meisten dieser Getränke sind aus Dörrobst hergestellt und häufig nur mit Kohlensäure imprägnierte Mischungen von Wasser, Zucker, Säure und aromatischen Stoffen, die keineswegs als Naturmoste oder Weine, wenn auch mit dem Beiwort „alkoholfreie“ bezeichnet werden dürfen. Zu ihrer Herstellung (Sinalko, Alkonone, Zukunftsperte, Pfirsichperle oder Cerilbrause) bereitet man unter Verwendung von Essenzen und Farbstoffen sowie Wein- oder Citronensäure und Rohr- oder Invertzucker einen nachgemachten Fruchtsirup und vermischt diesen mit kohlensäurehaltigem Wasser. Alle diese Getränke enthalten etwas Alkohol, der aus den Essenzen stammt oder durch Nachgärung in den fertigen nicht sterilisierten Produkten entsteht. Auch die Fruchtsäfte selbst werden häufig während des Erntebetriebs bis zum Einkochen mit Zucker durch Alkoholzusatz vorläufig haltbar gemacht. Besonders Citronensaft-Kunstgetränke enthalten häufig 10% Alkohol und mehr zur Konservierung, da sie beim Pasteurisieren an Geschmack verlieren. In Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 2118 bringt O. Mezger tabellarisch angeordnet die Analysenresultate von 44 derartigen Produkten mit gleichzeitiger Angabe des Geschmackes der einzelnen mit ihrem Phantasienamen bezeichneten künstlichen Getränke. Zur Entfernung des Alkohols kann man die Flüssigkeiten entweder im Vakuum erhitzen und mittels eines durchgeleiteten Luft- und Wasserdampfstromes den Alkohol verjagen oder man kann durch Einimpfung der Reinkulturen gewisser Pilze (Leuconostocarten) den vergärbaren Zucker in Kohlensäure und Dextrose spalten ohne Alkohol zu erzeugen. Die bloße Pasteurisierung verleiht, wie gesagt, den Getränken häufig einen unangenehmen Geschmack und Geruch.

Über alkoholfreie Gärung zur Herstellung alkoholfreier Getränke mit Hilfe eines Fermentes aus Leuconostoc dissiliens siehe Zeitschr. f. Biech- u. Geschm.-Stoffe, Jahrg. 1, 229.

Über die Eigenschaften und die technische Verwertung des Weinbukettschimmels (Sachia suaveolens) zur Herstellung eines alkoholfreien Getränkes aus Äpfelsaft siehe P. Lindner, Zeitschr. f. Spiritusind. 1906, 55.

Ein Apparat zur Herstellung alkoholfreier Getränke ist in D. R. P. 215 820 beschrieben.

Zur Behandlung von Steinzeugfiltern, die bei der Herstellung haltbarer alkoholfreier Brauselimonaden aus Weinen und Fruchtsäften verwendet werden sollen, imprägniert man die Filter mit einem sich mit der Kieselsäure des Steinzeugfilters verbindenden Fluorsalze und mit Kochsalz, um die mikroskopisch kleinen Risse des Filters unter Erhaltung der erforderlichen

Porosität zu verengen. Der so keimfrei filtrierte Wein kommt vom Filter direkt in das Destillationsgefäß und wird in ihm entgast, worauf man das Aufkochen der Schlempe mit Zucker und die Sterilisierung des Saftes, der schließlich durch das pasteurisierte Saffilter zu den Abfüllvorrichtungen geleitet wird, wie üblich bewirkt. In den Flaschen wird dann nach Absaugen der Luft die Vermischung mit kohlen-saurem Wasser vollzogen. Auch die derart behandelten Fruchtsäfte und alkoholfreien Brauselimonaden sind frei von Hefekeimen und deshalb haltbar. (D. R. P. 291 848.)

Zur Bereitung klarbleibender Getränke aus Fruchtsäften rührt man letztere in frischem oder vergorenem Zustande mit Asbest, Kohle, Hefe oder Entfärbungspulvern so lange, als noch kolloidale Stoffe vorhanden sind, läßt absetzen oder filtriert und zieht die Säfte auf Flaschen, in denen sie dann ohne sich zu trüben oder an Geschmack zu verlieren, pasteurisiert werden können. (D. R. P. 812 769.)

Über Herstellung von Erfrischungsgetränken aus Zuckerrübensaft (vgl. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 88, 287) siehe J. Grobfeld, Zeitschr. f. Kohlensäureind. 26, 379.

631. Weinartige alkoholfreie Getränke.

Wenn man dem Wein den Alkohol im Vakuum bei höchstens 30° entzieht, so behält die zurückbleibende Flüssigkeit sämtliche Eigenschaften des Weines, hält sich zum ursprünglichen Volumen verdünnt monatelang klar und verändert sich nur in der Farbe, etwa so wie alter Wein, und kann nach Zusatz von 15–20% Zucker als sehr gutes alkoholfreies Getränk, ferner zum Verschneiden sehr alkoholreicher Weine, zur Herstellung von Schaumwein und Weinessig oder nach abermaliger Vergärung zur Bereitung von neuem Wein dienen. (Ch. Girard und Truchon, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 894.)

Zur Herstellung eines Getränkes aus alkoholfreien Weinen vermischt man nach F. P. 451 526 verschiedene vom Alkohol durch Destillation befreite Weine, z. B. Burgunder und Muskat, und pasteurisiert das Gemenge.

Über Entalkoholisierung von Fruchtsäften in einem mit Wassermantel umgebenen Behälter, der auf 40–60° angewärmt wird und Vorrichtungen besitzt, um die Alkoholdämpfe aufzusaugen zu können, siehe Chem.-Ztg. Rep. 1909, 641.

Nach Techn. Rundsch. 1907, 489 besteht „Bilz Limetta“ aus einer künstlich gelb gefärbten Lösung von 1,5% Weinsäure und etwa 70% Zucker in Wasser, die mit etwas Ananas- oder Himbeeressenz parfümiert ist. Der Extrakt wird zum Gebrauch mit Wasser verdünnt.

Zur Herstellung alkoholfreier Getränke behandelt man sterile, vergorene oder nichtvergorene Fruchtsäfte nach D. R. P. 162 486 mit Kulturen der Pilze *Saccharomyces membranaefaciens* oder *Mycoderma cerevisiae* bei Zutritt sterilisierter Luft. Der aus der Frucht gewonnene Saft wird sofort nach dem Kelttern sterilisiert und nach Verschließung der Gefäßöffnung mittels eines Luftfilters mit der Reinkultur des Pilzes geimpft. Nach Beendigung der Spaltung, also nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung bzw. bei dem gewünschten Gehalt des Saftes an Zucker und Alkohol unterbricht man die Gärung durch Erhitzen der Flüssigkeit auf mindestens 60°. Vgl. D. R. P. 162 622.

Über Herstellung eines alkoholfreien Getränkes aus Wein, das die Aromastoffe des Naturweines enthält und die zugehörigen Apparate siehe D. R. P. 193 879.

Zur Herstellung alkoholarmen Getränke setzt man den zu vergärenden Flüssigkeiten nach D. R. P. 242 144 Blüten zu, die Nektarien führen oder die in diesen Blüten enthaltenen Hefestoffe, führt kurze Zeit Luft zu, um die Hefen zu entwickeln und bewirkt die Gärung bei Luftabschluß unter dem Einflusse der sich entwickelnden Kohlensäure. Über dieses fast alkoholfreie sog. „dritte Getränk“, das den Namen „Boa-lie“ führt und nur 0,6% Alkohol enthält, der durch die Gärung zerkleinerter, an Gärungserregern reichen Blüten hervorgerufen wird, berichtet P. Siedler in Pharm. Ztg. 59, 283.

Zur Herstellung eines kohlen-säurereichen Erfrischungsgetränkes kocht man Hopfendolden längere Zeit mit Wasser, filtriert, fällt durch Zuckerzusatz die noch vorhandenen Harz- und Öleste, filtriert abermals und mischt diesen Hopfenextrakt kalt mit gut vergorenem Apfelwein, eingedickter Zuckerlösung, Apfelschaumextrakt (Auszug aus getrocknetem Obst) und kohlen-säurehaltigem Wasser. (D. R. P. 245 833.) Nach dem Zusatzpatent ersetzt man den Apfelwein durch Birnenwein bzw. Birnenschaumextrakt, den man aus frischem Obst bereitet. (D. R. P. 263 999.)

Verfahren und Apparatur zur ununterbrochenen Herstellung kohlen-saurer Getränke durch Gärung mit Hilfe mehrerer Gefäße sind in D. R. P. 255 898 beschrieben.

Der an Zucker arme, aber an Äpfelsäure reiche oberirdische Teil der Rhabarberpflanze eignet sich nach Zusatz von Zucker und nach Entfernung der vorhandenen Oxalsäure durch Calciumlactat zur Bereitung angenehm schmeckender Getränke. (J. Grossfeld, Zeitschr. f. Kohlensäureind. 1921, 489.) Vgl. Angerhausen, Chem.-Ztg. Rep. 1920, 237.

Zur Herstellung alkoholfreier Weine unterwirft man entalkoholisierten Wein ohne Zuckerzusatz nach entsprechender Verdünnung der Gärung durch eine Hefeart, die keine Alkoholbildung bewirkt. Die so erhaltenen Weine, deren letzte Alkoholspuren durch diese Hefegärung ebenfalls noch entfernt werden, zeichnen sich durch vorzügliche Haltbarkeit in Fässern und einen weinblumigen Gärungsgeschmack aus, der sich im Fasse und später auch noch in der Flasche weiter ausbaut. (D. R. P. 283 641.)

In *Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1921, 67 empfiehlt J. Grossfeld die Erzeugung alkoholarmen schaumweinartiger Getränke durch Vergärung von reinem Fruchtsaft mit Weinhefe und folgende Mischung mit Mineralwasser.

Die Herstellung von Erfrischungsgetränken aus Zuckerrübensaft beschreibt J. Grossfeld in *Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1920, 379.

632. Bierartige alkoholfreie Getränke.

Alkoholfreies Bier läßt sich nach *Techn. Rundsch.* 1908, 63 nach drei Methoden herstellen: 1. Man läßt Bier vergären und entzieht ihm nach vollendeter Gärung durch Destillation oder Durchleiten lufthaltigen Wasserdampfes den Alkohol, kühlt ab und imprägniert die Flüssigkeit mit Kohlensäure. 2. Man destilliert oder pasteurisiert Malzwürzen unter Zugabe von Hopfen und leitet ebenfalls Kohlensäure ein. 3. Man behandelt die Würze mit gewissen Enzymen, die gleich der Hefe eine Zerlegung des Zuckers der Malzwürze bewirken, den entstandenen Zucker jedoch nicht in Alkohol und Kohlensäure, sondern in andere Gärungsprodukte (z. B. Milch- und Citronensäure neben Kohlensäure) spalten.

In *Chem.-Ztg.* 1911, 1253 empfiehlt O. Reinke zur Herstellung alkoholarmen und alkoholfreier Biere zunächst nach dem Dickmaischverfahren 6proz. ober- oder untergärrige Biere herzustellen, diese auf dem Bottich zu vergären und sie dann im Keller 14 Tage unter starker Spundung zu lagern. Die so erhaltenen Biere sollen dann mit ebenso hergestellter, frischer, jedoch unvergorener Würze gemischt werden, worauf man carbonisiert, auf niedrige Temperatur abkühlt, filtriert, in Flaschen füllt und bei 63° pasteurisiert. Diese Biere enthalten immer noch 1% Alkohol, sollen jedoch im Geschmack wesentlich angenehmer sein als die parfümierten, faden Zuckerlösungen, die unter den verschiedensten Namen als alkoholfreie Getränke in den Handel kommen. Völlig alkoholfreie Biere erhält man aus Danziger Joppenbier oder Braunschweiger Mumme durch Verdünnen, Imprägnieren mit Kohlensäure und Pasteurisieren in Flaschen.

Zur Herstellung eines alkoholfreien Getränkes aus Bier, das natürlich kein Bier mehr ist, entfernt man durch geeignet geleitete Destillation den Alkohol und imprägniert die verbleibende Flüssigkeit, der die aromatischen Substanzen erhalten blieben, mit Kohlensäure. (D. R. P. 88 340.)

Nach D. R. P. 149 342 erhält man sog. alkoholfreies Bier durch Vergären ungesäuertes Würzen mit den Pilzen der Gattung *Sachsia*, besonders *Sachsia sarcolens*, mit oder ohne Zusatz von Milchsäurebakterien und erzielt so eine Spaltung des Zuckers ohne Alkoholbildung. Nach D. R. P. 151 123 säuert man zu demselben Zweck eine 6–8% Extrakt enthaltende sterile Malzwürze oder einen Fruchtsaft durch Zusatz von Milchsäurebakterien-Reinkulturen bei 45–50° bis etwa 1% Säure vorhanden ist, sterilisiert dann, stumpft den Milchsäureüberschuß mit Soda ab, so daß etwa noch 0,2% Säure in dem Getränk verbleiben und imprägniert das Produkt mit Kohlensäure. Alle diese sog. alkoholfreien Biere unterscheiden sich jedoch wesentlich von den normalen Produkten, so daß es immer vorzuziehen ist, wie es in manchen Gegenden heute noch vielfach geschieht, ein alkoholarmses Bier mit einem Alkoholgehalt von 2–3% herzustellen, um ein dem Normalbiere ähnlicheres Getränk zu erhalten.

Zur Herstellung eines alkoholfreien bierartigen Getränkes unterwirft man die von der ungekochten verzuckerten Maische abgezogene und gekühlte Würze nach D. R. P. 160 496 und 160 497 der Gärung, entfernt die Hefe, hopft, kocht zur Vertreibung des Alkohols, kühlt ab und leitet Kohlensäure ein oder unterwirft zu demselben Zweck einer gelinden Nachgärung.

Zur Bereitung eines gegorenen alkoholfreien Getränkes mit bierartigem Aroma vergärt man sterile gehopfte oder ungehopfte 8proz. Würze unter Abschluß der Außenluft in sterilen Gefäßen mit einer Reinkultur von *Citromyces* bei etwa 18°, leitet evtl. Kohlensäure in die Flüssigkeit, entfernt die Pilzfäden durch Filtration und zieht das bierartige Getränk in Flaschen, in denen es sich nicht pasteurisiert über zwei Wochen hält. (D. R. P. 162 622.)

Über Hopfenapfelbräu, ein alkoholarmses Getränk mit 0,8–1,9% Alkohol, 2,5–5,6% Zucker, 0,5–0,9% Extraktstoffen, 0,09–0,14% Äpfelsäure und 0,05–0,1% Mineralstoffen, siehe das ungünstige Urteil von K. Windisch in *Wochenschr. f. Brauerei* 30, 13.

Über Herstellung von alkoholfreiem oder alkoholarmem Bier durch Herbeiführung einer Eiweißgärung ohne wesentliche Alkoholbildung siehe D. R. P. 202 771.

Zur Herstellung eines nahezu alkoholfreien, weder übertrieben süßlich, noch sauer schmeckenden Bieres, unterwirft man die Würze z. B. mit Joghurtmilchbakterien einer Milchsäuregärung, die man durch Zusatz von Hopfen unterbricht, wenn der zur Verdeckung des Zuckergeschmackes nötige Säuregrad erreicht ist, worauf man eine kurzdauernde alkoholische Gärung anschließt. Die während der letzteren gebildete Kohlensäuremenge genügt zur Erzeugung des nötigen Schaumes. (D. R. P. 295 200.)

Zur Herstellung eines Getränkeextraktes kocht man stärkehaltiges Material bis zur Umwandlung der Stärke in Dextrin, röstet das Produkt hierauf und mischt es mit Caramelzucker. (A. P. 1 204 358.)

Weitere Verfahren zur Herstellung sog. alkoholfreier Getränke finden sich in D. R. P. 180 103, 180 625, 167 491, 173 898 u. a.

Alkoholische Getränke: Wein und Bier.

633. Literatur und Allgemeines über Wein und Weinsorten.

Dahlem, H. W., Die Weinbereitung. Braunschweig 1882. — Maier, K., Die Ausbrüche, Sekte und Südweine. Wien 1895. — Anleitung zur sachgemäßen Weinverbesserung einschließlich der Umgärung der Weine. Für Winzer und Weinhändler. Bearbeitet von P. Kulisch. Berlin 1909. — Henneberg, W., und G. Bode, Die Gärungsgewerbe und ihre naturwissenschaftlichen Grundlagen. Leipzig 1913. — Günther, A., Der Wein, seine Bereitung, Behandlung usw. Leipzig 1918. — Rheinsberg, H., Die Herstellung von Schaumwein und Obstschaumwein. Leipzig 1913. — Heide, C. v. d., und Schmitthenner, F., Der Wein, Weinbau und die Weinbereitung. Braunschweig 1922. — Walter, V. E., Betriebspraktikum für die Getränkeindustrie und verwandte Branchen. Leipzig 1921. — Grünhut, L., Chemie des Weines. Stuttgart 1897. — Meißner, R., Technische Betriebskontrolle im Weinfach. Stuttgart 1920. — Heide, C. v. d., und F. Schmitthenner, Wein, Weinbau und Weinbereitung. Braunschweig 1922.

Die gesamte, bis 1905 erschienene Literatur über Wein ist in der von K. Windisch 1905 bei Springer, Berlin, herausgegebenen Festschrift „Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines“ zusammengestellt; jene über Bier in Lintner, Grundriß der Bierbrauerei. Zur Orientierung können die betreffenden Kapitel in König, Elsner, Röttger u. a. dienen.

Über den chemischen Teil der Weinbehandlung und Weinbeurteilung siehe Möslinger, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1086.

Ausgedehnte chemisch-analytische Untersuchungsergebnisse über das Reifen von Trauben und über die Entwicklung des gewonnenen Weines bringen J. Baragiola und Ch. Godet in Landwirtsch. Jahrb. 47, 249.

Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung der Tokaierweine von L. Rösler findet sich in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1882, 816.

Über die Weinindustrie der Vereinigten Staaten siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 330.

In Industriellblätter 1881, 265 findet sich eine Besprechung der Kunstweinfrage von J. Neßler.

Über die Mistellweine, das sind gespritzte Moste, siehe die Abhandlung von H. Mastbaum, Chem.-Ztg. 1913, 1556.

Nach dem Weingesetz vom 7. April 1909 ist Wein „das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der Weintraube hergestellte Getränk“. Bei allen alkoholischen Getränken versteht man unter Alkohol den Äthylalkohol C_2H_5-OH . Bei natürlichem Mangel an Zucker darf dem Traubenmost bzw. der Traubenmaische zu bestimmter Zeit technisch reiner, nicht färbender Rüben-, Rohr-, Invert- oder Stärkezucker zugesetzt werden. Die Zuckerung ist ebenso wie Weinverschnitt durch Mischen verschiedener Weinsorten dem Käufer kenntlich zu machen. Bei der Kellerbehandlung darf zur Einleitung und Beförderung der Weingärung dem Moste frische, gesunde Weinhefe beigegeben werden. Entsäuern mit kohlen-saurem Kalk und Schwefeln mit reinem Schwefel ist erlaubt. Die Klärung kann mit Hausen-, Stör- oder Welsblase, durch Gelatine, mit Tannin (10 g auf 1000 l Wein), Eiweiß, Casein, Asbest, gewaschener Knochenkohle erfolgen. Schaumwein muß nach Ursprungsland, Abfüllort und Kenntlichmachung des zu seiner Herstellung verwendeten Mostes benannt und etikettiert sein. Dasselbe gilt für Trinkbranntwein und Kognak (Weinbrand).

Weißweine sollen nach Deutsch. Weintzg. 1911, 649 bei 11° und alle Rotweine bei 16,5° genossen werden. Geringe Abweichungen nach unten treten weniger störend hervor als nach oben. J. Wortmann hat ein Weinkostthermometer konstruiert. Nach seinen Angaben im Landw. Jahrb. 35, 741 liegt die Kosttemperatur bei sehr herben Rotweinen sogar bei ungefähr 30°, während Schaumweine zum Genuß auf 7–9° abgekühlt werden müssen; zu starkes Abkühlen vernichtet jedenfalls alle guten Eigenschaften des Weines.

Fruchtweine (Obst- und Beerenweine) sind weinähnliche, durch alkoholische Gärung aus frischem Obst- und Beerensaft gewonnene Getränke. Je nach Eigenart und Reife des verwendeten Materials ist ihnen ein angemessener Zusatz von Wasser und Zucker beigegeben. Der Zuckergehalt der bei der Fruchtweinherstellung verwendeten Fruchtsäfte ist in der Hauptmenge Invertzucker, zum geringeren Teil Rohrzucker, an freien Säuren enthalten sie Apfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Bor-, Salicyl- und Benzoesäure.

Apfel- und Birnweintrester enthalten nach dem ersten Auspressen noch 10–25% Saft, und wertvolle, unausgenutzte Duftstoffe. Die Preßrückstände werden in eigenen Bütten mit wenig Wasser (etwa 16–20% des Trestervolumens) übergossen, und nach 24stündigem Stehenlassen nochmals gepreßt. Dieser zweite Saft wird zusammen mit dem reinen Obstsaft im Faß vergoren. Die Kellerbehandlung des Mostes ist wie die des Weines. Äpfeltreber enthalten 0,2 bis 1,2% freie Säure und 5–10% Zucker, Birntreber 0,1–0,6 freie Säure und 5–9% Zucker.

Der säurereiche Beerensaft ist zuckerarm, weshalb er zur Beerenweinerzeugung gezuckert werden muß. Der mittlere Säuregehalt der Fruchtsäfte, als Weinsäure berechnet, und ihr mittlerer Zuckergehalt sind für

	Säure	Zucker
Apfel	0,7%	7,5%
Birne	0,3%	7,0%
Johannisbeeren	2,0%	6,4%
Stachelbeeren	1,4%	7,0%
Heidelbeeren	1,6%	5,0%
Brombeeren	0,4%	4,0%
Himbeeren	1,4%	3,9%
Erdbeeren	0,9%	6,3%
Preißelbeeren	2,3%	1,5%

Als gutschmeckendes, haltbares Getränk soll der Most im Mittel 0,6% Säure und 16–25% Zucker enthalten. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Säurekonzentration der Fruchtsäfte auf das genannte Maß gebracht; die Zuckerzugabe regelt sich danach, daß 2% Zuckerzusatz 1% Alkohol geben.

Das als Met bezeichnete Getränk wird durch Vergärung einer Honiglösung mit oder ohne Hefe und Malzschrotzusatz gewonnen. Nach örtlichem Gebrauch wechseln die Gewürzzusätze an aromatisierenden Stoffen wie Hopfen, Anis, Nelken, Schlüsselblumen usw.

634. Allgemeines über Bierbrauerei.

Deutschl. Malzgerste $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 728 563; A.: 22 162 dz.

Deutschl. Malz $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 326 025; A.: 105 909 dz.

Deutschl. Bier $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 584; A.: 589 805 dz.

Leberle, H., Die Bierbrauerei. 1921.

Bier ist das durch alkoholische Gärung aus Gersten- oder Weizenmalz mit oder ohne Rohfrucht, Stärkemehl und Zucker oder deren Surrogaten mit Hilfe von Wasser, Hopfen und Hefe hergestellte Getränk. Neben Alkohol und Kohlensäure enthält es noch gewisse Mengen vergärbare, die sog. Nachgärung verursachender Substanzen. Untergärige Biere werden in der Regel aus Gerstenmalz, obergärige dürfen auch aus Weizenmalz gebraut werden.

Die verschiedenen, durch Farbe, Geschmack und sonstige Zusammensetzung charakterisierten Biertypen sind bedingt 1. durch die Beschaffenheit der zum Brauen benützten Gerste und des Hopfens, auch des Brauwassers und der zur Vergärung dienenden Hefe; 2. durch Mälzungs- und Darverfahren, die für den Biercharakter, besonders der Farbe, von grundlegender Bedeutung sind. Zur Korrektur der Farbe dienen Farb-, Caramelmalz- und Zuckercouleur; 3. vom Sudprozeß, Stammwürzegehalt und der Hopfengabe. Der Sud bezweckt die Umwandlung und Auflösung einzelner Malzbestandteile. Der Stammwürzegehalt ist gegeben durch das Verhältnis Wasser zu Malz und das mehr oder weniger starke Einkochen der Würze; 4. durch das Gärverfahren und den Vergärungsgrad. „Obergärige“ Biere (Weißbier) gären bei höheren Temperaturen in kürzerer Zeit, wobei sich die Hefe an der Oberfläche abscheidet. „Untergärige“ Biere setzen bei tieferen Temperaturen und längerer Zeitdauer ihre Hefe am Faßboden ab. Der den Alkoholgehalt des Bieres bedingende Vergärungsgrad hängt von Konzentration und Gehalt der Stammwürze ab; 5. durch die Kellerbehandlung, die dem Biere Klärung und Reife gibt; 6. durch die Nachbehandlung und evtl. Zuckerzusatz.

Der Zweck der Malzbereitung ist die Bildung der Diastase und die Auflösung der Stärkekörner. Sie zerfällt in das Putzen, Sortieren und Waschen der Gerste, in den Weich- und Keimungsprozeß und schließlich das Schwelken und Darren des Grünmalzes. Das gedarrte, entkeimte und geputzte Malz wird nach etwa siebenwöchiger Lagerung dem eigentlichen Brauprozess zugeführt, bei dem die Stärke unter dem Einflusse der Diastase zu Zucker und Dextrin abgebaut und die so entstandene Würze durch Kochen mit Hopfen in Bier verwandelt wird. Der Brauprozess zerfällt in die Einzelschritte: Brechen und Schrotten des Malzes, Maischen, Abläutern (Würzeziehen), Kochen der Würze mit Hopfen und Köhlen der Würze. Schließlich wird die alle Bestandteile des Bieres enthaltende Flüssigkeit durch Vergärung in Bier übergeführt. Die durch Zugabe von 0,4–0,6% dickbreiiger Hefe eingeleitete Hauptgärung verläuft mit einer 10–14proz. Würze innerhalb 8–12 Tagen in vier durch äußere Erscheinungen gekennzeichneten Perioden (das „Kommen“ des Bieres, Auftreten der niederen und der hohen Kräusen und das Zurückgehen der Kräusen) und führt bei normalem Verlauf zum Jungbier, das nach Entfernung der Decke in die Lagerkellerfässer abgezapft werden kann. Hier erlangt das Bier erst durch die Nachgärung Konsumreife.

Bei der Bierbrauerei spielen klimatische Einflüsse und gewisse Temperaturen eine erhebliche Rolle. Ein deutsches Bier soll gewissen Kohlensäuregehalt und 1,3–4,8% Alkohol aufweisen; sein Geschmack soll durch saure oder abstoßend schmeckende Bestandteile nicht verdorben sein.

Von den drei auf Grund der Farbe unterschiedenen Hauptbiertypen (hell, weinfarbig, dunkel) gibt es in weiterer Abstufung Winter- und Sommer-, Schänk- und Lagerbier, Märzen-Bock-, Salvatorbier usw., die durch den Stammwürzegehalt gekennzeichnet sind. Er beträgt bei Winter- und Schänkbieren 10–12%, bei Sommer-, Lager-, Export- und Märzenbier 13–15%, bei Bock- und Doppelbier 16–18%, Salvator enthält bis zu 22% Stammwürze.

Bier ist sowohl Genuß- wie Nahrungsmittel; ersteres durch die anregend, erfrischende Wirkung von Alkohol und Kohlensäure im Verein mit spezifisch aromatischen Stoffen, die teils aus dem Gärprozeß, teils aus Malz und Hopfen stammen. Als Nahrungsmittel wirken die im Bier enthaltenen Eiweißstoffe, Kohlenhydrate und Salze.

Über die während des Krieges erzeugten Dünn- und Ersatzbiere unterrichten die einschlägigen Zeitschriften der Jahre 1917 und 1918, z. B. *Wochenschr. f. Brauerei* 1917, 195, 202 u. 218.

Praktische Erfahrungen über die Verarbeitung von Reis und Mais in der Brauerei veröffentlicht *W. Coblitz* in *Wochenschr. d. Brauerei* 1921, 29.

635. Weinbukett. — Komprimierte Gase zur Weinbehandlung.

Über die deutschen Ausleseweine und die bedeutsame Rolle, die bei der Wein- bzw. Bukettstoffbildung gewisse Pilze, z. B. der Edelfäulepilz, spielen, siehe *Kulisch*, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1895, 411.

Siehe auch die ausführliche Abhandlung von *Schnell* über Erfahrungen bei der Hefereinzucht und die Verwendung reingezüchteter Hefen zur Weinvergärung in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 416.

Über die wichtigsten Verbindungen, die dem Wein und ähnlichen Getränken das Bukett verleihen, berichtet *K. Löfl* in *D. Parfüm.-Ztg.* 1917, 180.

Schon *Pasteur* stellte fest, daß die Blume des Weines wesentlich von der Hefenart abhängt, und in der Tat kann man den sog. Gerstenweinen mit verschiedenen Weihen die charakteristische Blume des betreffenden Traubenweines geben und durch Vergärung von Malzauszug mit Apfelweihen ein apfelweinartiges Getränk erhalten. Unter den Hefearten, die die Stärke des Buketts bedingen, während seine Natur von der Traubensorte abhängt (vgl. *G. E. Habich*, *Dingl. Journ.* 153, 65), gibt es besonders kräftig wirkende sog. anthogene Hefen, die das Anthophor (das ist ein Mostbestandteil, der in den verschiedenen Traubensorten in verschiedenen Mengen vorkommt und für sie charakteristisch ist), aufzuschließen vermag. Jedenfalls ist die Hefe ein Produkt der besseren Weinlagen und entwickelt sich auf der Beere während des Wachstums in verschieden hohem Maße. Um daher einen bukettreichen Wein herzustellen, vergärt man den Most bei einer Temperatur möglichst unter 20° mit solchen anthogenen Hefen. (*A. Rosenstiehl*, *Chem.-Ztg.* 1908, 865.)

Wenn man gewöhnliches Weizenmehl mit Wasser zu einem dicken Teig anrührt und an einem gleichmäßig warmen Orte stehen läßt, so entwickelt sich am dritten Tage etwas Gas; die Masse riecht sauer. Allmählich nimmt die Gasmenge zu (Kohlensäure), jener Geruch verschwindet und am sechsten bis siebenten Tage tritt ein deutlicher weiniger Geruch ein. In diesem Zustande bildet der Teig ein zur Erregung der Weingärung gut geeignetes hefenartiges Ferment. (*Pharm. Zentrh.* 1866, Nr. 50.)

Nach *Strache* läßt sich in jeder in geistiger Gärung begriffenen Flüssigkeit durch Zusatz einer Ölemulsion (z. B. aus Traubenkernen, Nüssen oder Mandeln) der Weingeruch hervorbringen; je selbst Stearinsäure (Stearin) in Stücken aufgelöst und der in geistiger Gärung begriffenen Flüssigkeit hinzugesetzt, soll den charakteristischen Weingeruch erzeugen. Der spezifische Geruch alter Weine rührt hingegen von Acetal her, von dem wenige Tropfen genügen, diesen alten Weinen eigentümlichen Geruch zu erzeugen; ebenso wird erwähnt, daß durch Mitgärung von Hollunderblüten im Weinmost der Muskateller Geruch, durch Mitgärung von Traubenblüten das Rheinweinkukett nachgeahmt werden kann. *Strache* bezog sich damals schon auf die Bildung eigentümlicher Riechsubstanzen (Fermentöle), die durch Gärung der verschiedenartigsten Pflanzenstoffe entstehen, wie z. B. in Gärung begriffene Lindenblätter Teegeruch, gärende Buchenblätter Erdbeergeruch entwickeln usw. (*Dingl. Journ.* 147, 230.)

Zur künstlichen Verstärkung des Weinbuketts vermischt man den Wein (300 l) nach Beendigung der Hauptgärung mit der Emulsion von je 100 g bitteren und süßen Mandeln. (*D. Ind.-Ztg.* 1869, Nr. 48.)

Die künstliche Verstärkung des Weinbuketts durch Mandelmilchzusatz ist in *D. Gewerbeztg.* 1869, Nr. 10 beschrieben.

Um das Bukett, den eigentümlichen Geruch der verschiedenen Weinsorten, nachzuahmen, wandte *Maumène Önanthäter* oder vielmehr das Destillat von 60 l frischer Weihen und 60 l Wasser an; ferner das Gemisch aus 1 Tl. valeriansaurem Amylätler und 6 Tl. Weingeist von 36° (sog. Birnessenz); endlich den gewöhnlichen Butterätler. Der Geschmack solcher künstlichen Gemische ist jedoch jenem der echten Weine weniger ähnlich als ihr Geruch. (*Journ. f. prakt. Chem.* 93, 192.)

In der Gegend von Nancy pflegt man den Most 48 Stunden lang mit großen eisernen Schaufeln durchzuarbeiten. Während dieser Zeit ist die Gärung natürlich unterbrochen, aber nachher vergärt der Most um so rascher, so daß nach 12 Stunden die Schalen auf seiner Oberfläche schwimmen. Der so behandelte Wein (vin de pelle) hat einen reinen, reifen Geschmack und ist um einen 20% höheren Preis verkäuflich, als ein auf gewöhnliche Weise vergorener Wein von demselben Jahrgang und Gewächs. Durch Einblasen von Luft in die gärende Masse soll derselbe Effekt erzielt werden. (*Industrieblätter* 1878, Nr. 22.)

Über die gärungshemmende Wirkung des Senfs und der Senfsamen und die Süßerhaltung der Weine durch Zusatz von gestoßenem Senf siehe das Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1856, 238, woselbst sich auch weitere Literaturangaben vorfinden.

Die Anwendung komprimierter Gase in der modernen Weinbereitung, und zwar der flüssigen Kohlensäure, zum Spritzigmachen schalen Weines, zum Haltbarmachen von Faßweinen während des Ausschanks und als Druckmittel zum Umfüllen von Wein, des flüssigen Schwefeldioxydes an Stelle der durch Verbrennen von Schwefel erzeugten schwefligen Säure, die auch durch verdichteten Stickstoff ersetzt werden kann, und schließlich des komprimierten Sauerstoffes zur Geschmacksverbesserung des Weines bespricht *J. L. Merz* in *Zeitschr. f. Kohlen-säureind.* 1917, 159 u. 171.

636. Wein- und Spirituosenklärung mit anorganischen Mitteln.

Ausführliche Mitteilungen über das Schönen des Weines brachte *v. Babo* in *Industrieblätter* 1876, 33.

Die Trübung der Weine in Flaschen ist nicht, wie bisher angenommen wurde, der Ausscheidung von Eiweißgerbstoffen, sondern der Bildung von Ferriphosphat, seltener von Ferritannat oder Organismen zuzuschreiben. Eisenphosphattrübung beseitigt man durch Zusatz von Tannin und Gelatine und spült die Flaschen vor dem Umfüllen mit schwefeldioxydhaltigem Wasser. Wenn Organismen-trübung vorliegt, muß man filtrieren, schwefeln, unter Umständen auch pasteurisieren. (*K. Krömer, Landw. Jahrb.* 52, Erg.-Bd. 1, 107.)

Versuche von *K. Windisch* und *Th. Roettgen* über Weinschönungsmittel führten zu dem Ergebnis: Durch das Schönen mit Casein wird der Aschengehalt etwas erhöht, Gerbstoff und Stickstoffgehalt bleiben unverändert. Ähnlich verhält sich Milch, doch vermindert sie den Gerbstoffgehalt, was in bedeutend hohem Maße Tierkohle, und zwar nur bei Weißwein tut, während Rotwein im Gerbstoffgehalt weniger verändert wird. Auch Holzkohle vermindert, wenn auch schwächer, den Gerbstoffgehalt der Weißweine in höherem Maße als jenen der Rotweine, sie verändert den Stickstoffgehalt nicht. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 8, 279.)

Zum Klären trüber, wässriger Abwässer, eisenhaltiger Grundwässer, Seifenlösungen, trüber Weine, pektinhaltiger Fruchtsäfte oder Molken, vermischt man sie mit feinverteilten kohlenstoffhaltigen Feststoffen, und leitet gleichzeitig Luft oder Sauerstoff durch die Flüssigkeit. Man vermischt z. B. 1 cbm Wein mit 1 kg aktiver Kohle, die man durch Trockendestillation einer Mischung von feingemahlener Kohle und Ton unter Luftabschluß gewonnen hat, nach ihrer An-teilung mit Wasser, leitet nach inniger Mischung etwa 30 Minuten möglichst feinverteilte Preßluft ein und fügt schließlich 200 g in Wasser gelöster schwefelsaurer Tonerde hinzu, um die Suspensionen bzw. die fällbar gemachten Verunreinigungen auszufällen. (*D. R. P.* 254 295.)

In *Dingl. Journ.* 164, 76 wird wiederholt mit Wasser ausgekochtes Blumentopfscherben-mehl als vorzügliches Klärmittel für Wein empfohlen.

Über die Verwendung von mit Salzsäure und Wasser vorbehandeltem Kaolin zur Wein-klärung siehe *Hoff, Dingl. Journ.* 213, 451.

Die Klärung der Weine durch gebrannten Gips bespricht *Hessel* in *Dingl. Journ.* 141, 149.

Das Verfahren der Phosphotage besteht in der Behandlung des zu klärenden Weines mit Dicalciumphosphat, das gegenüber dem sonst verwendeten Gips den Vorteil hat, den Schwefel-säuregehalt des Weines nicht, wohl aber seinen Phosphorsäuregehalt zu erhöhen. *Hoff* empfiehlt in *Industrieblätter* 1877, 345 die phosphorsaure Tonerde als ausgezeichnetes Konservier-, Klärungs- und Entsäuerungsmittel für Wein.

Nach *F. P. Siebel, Chem.-Ztg.* 1912, 1307 eignet sich kolloidale Kieselsäure in Form ihrer dialysierten Lösung in hervorragendem Maße zur Klärung von Bier oder Wein; doch ist es vorteilhafter, die Lösung selbst zuzusetzen, statt, wie es auch verschiedentlich anempfohlen wird, Lösungen löslicher Silicate beizugeben, die dann durch die in den Getränken enthaltenen freien Säuren ausgefällt werden.

Zum Reinigen, Klären und Entfärben von Flüssigkeiten und Gasen behandelt man sie mit einer nach *D. R. P.* 233 281 erhaltenen, von fremden Bestandteilen befreiten Kieselsäure in feinst verteilter Form. Sie hat die Eigenschaft, alle Verunreinigungen, Farbstoffe, Toxine usw. festzuhalten, so daß beim folgenden Filtrieren eine klare Flüssigkeit abläuft. (*D. R. P.* 268 057.) — Vgl. Bd. I [472].

Die Klärmittel „Heinz Schnellklärung“ und „Blitz“ sind nach *K. Windisch, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1903, 452, unzulässig; ersteres besteht aus einem Paket Gelatine, einer Zinksulfat- und einer Ferrocyaniumlösung, letzteres aus einer wässrigen Lösung von Zinksulfat, Hausenblase, Salicylsäure und einer organischen Säure mit einer zweiten Lösung von Ferrocyanium und Kaliumcarbonat. In beiden Fällen geht Zink in dem Wein in Lösung. Auch das ebenfalls aus Zinksalz, Gelatine und Ferrocyanium bestehende „Universal-Schnellklärmittel“ ist demnach schädlich. (*E. Meyer, Apoth.-Ztg.* 1910, 210.)

Nach den Angaben des *D. R. P.* 188 062 soll jedoch das Blutlaugensalz die völlige Ausfällung des Zinks als Cyaneisenzink bewirken. Kaliumferrocyanid ist überdies zur Klärung des Weines deshalb nicht zu verwenden, da das Salz mit den geringen Eisenmengen des Weines Berlinerblau liefert, das sich als blauer pulveriger Niederschlag absetzt. (*L. Monnier, Zentr.-Bl.* 1920, IV, 823.)

637. Wein- und Spirituosenklärung mit organischen Mitteln.

Zur Schönung trüb gewordener Weine empfiehlt Halden, Württemb. Gew.-Bl. 1867, 55, im Gegensatz zu Sommer, Polyt. Notizbl. 1867, 161, eine Abkochung von schwarzem Tee und Hausenblase.

Zum Klären von Wein setzt man ihm nach D. R. P. 126 041 Caseinnatron zu, das durch die freie Säure zerlegt wird; das freiwerdende Casein reißt die trübenden Bestandteile zu Boden.

Nach D. R. P. 181 870 verwendet man zu demselben Zweck eine Caseinboraxlösung. Diese bewirkt besser als die sonst verwendeten Klärmittel (Eiweiß, Gelatine, Hausenblase), die wegen ihres Gehaltes an ungebundener organischer Substanz Anlaß zur Entwicklung von Fäulnisernregern geben, eine feinere Körnung des zu Boden gehenden Weinniederschlags. Die Casein-Boraxlösung hat überdies den Vorteil, daß sie dem Weine nicht Stoffe, die ihm erhalten bleiben sollen, wie z. B. Tannin, entzieht.

Zur Beschleunigung des Filtrierens zuckerhaltiger alkoholischer Flüssigkeiten sättigt man sie mit Filterpapierstückchen und gießt den dünnen Brei, der nunmehr glatt filtriert, durch einen Flanellsack. Auch ein mit Papierbrei bestrichenes Flanelltuch gibt ein gutes Filter. (Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 470.)

Zum Klären alkoholhaltiger Getränke wird in D. R. P. 21 591 vorgeschlagen, einer bestimmten Menge der zu klärenden Flüssigkeit ein bestimmtes Format ungeleimten Papiers oder in Platten geformter Cellulose zuzusetzen, die mit Eiweiß, Hausenblase, Gelatine oder Tannin getränkt sind.

Zum Filtrieren von Weinen, besonders Bukettweinen, bedient man sich eigens konstruierte Filter mit schwach gewölbttem Anschwemmsieb auf das Asbest und darüber auf einem ähnlichen Sieb Cellulose angeschwemmt werden. (D. R. P. 286 211.)

In D. R. P. 246 710 wird empfohlen, dem Wein, um ihn zu klären, gemahlene Sojabohnen zuzusetzen. Die Wirkung des Sojabohnenmehles beruht jedenfalls darauf, daß seine Eiweißstoffe ebenso wie bei Bereitung des Bohnenkäses aus Sojabohnenmehlbrei und Milchsäure durch die Säuren des Weines zum Gerinnen gebracht werden.

Zur Klärung und Entfäulung von Likören schüttelt man sie mit wenigen Prozenten eines Gemisches von reiner Stärke, präpariertem Eiweiß in feinstem Pulverform und Milchsäure (2:1:1) mehrere Male stark durch und läßt 24 Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit klärt sich der Likör, bedarf keiner Filtration mehr und erhält einen eigentümlichen Glanz, so daß er die durch Destillation bereiteten Liköre an Feinheit und Wohlgeschmack weit übertrifft. (Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1874, 349.)

Zur Klärung von Branntwein oder Likör verwendet man mit bestem Erfolg ein mit etwas Wasser eingekochtes Gemenge von 4 Tl. Stärke und 8 Tl. Zucker. Letzterer kann fortfallen, wenn mit dem zum Likör überhaupt nötigen Zucker zugleich die aufgelöste Stärke mitgekocht wird. (Dingl. Journ. 168, 467.)

Über die Anwendung des Tannins zur Behandlung des Weines siehe Dingl. Journ. 202, 310; vgl. ebd. 201, 376. Es sei hervorgehoben, daß zum Klären des Weines und anderer gegorener Getränke stets reinstes Tannin verwendet werden muß, da die billigen Sorten durch ihre Verunreinigungen den Geschmack des Getränkes nachteilig beeinflussen.

Nach D. R. P. 224 532 werden Weine, Liköre oder Fruchtsäfte gereinigt, geklärt oder alt gemacht, wenn man sie bis nahe an ihrem Gefrierpunkt abkühlt, nunmehr mit Luft sättigt, filtriert und langsam auf 25–35° erwärmt. Hierbei setzen sich die abzuschcheidenden Stoffe ab, man filtriert abermals und wiederholt das Verfahren.

638. Wein entsäuern, entfärben.

Das beste Entsäuerungsmittel für Most ist nach L. Moreau und E. Vinet reiner kohlen-saurer Kalk, von dem man dem Hektoliter 300 g zusetzt, wenn der Säuregehalt des Mostes 12 g im Liter nicht übersteigt. Dann behält der Wein sein Bukett und sein Aschen- und Kalkgehalt bleiben im Gegensatz zu den Angaben von P. Kulisch normal wie jene der Naturprodukte von guten Jahren. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 675.)

Über die wissenschaftliche Grundlage dieses Prozesses der „Chaptalisierung“ siehe Th. Paul, Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, III, 615. Der Vorgang ist keine einfache Neutralisation der Säure des Weines durch den Marmorstaub, sondern er bildet eine Reihe von chemischen Reaktionen und Gleichgewichtsverschiebungen.

Die Entsäuerung der Weine (jene des Mostes soll tunlichst vermieden werden, da das Kali des Weinstein in Lösung bleibt, wodurch sich der Aschengehalt erhöht) bedingt keine nennenswerte Erhöhung des Aschengehaltes noch eine Kalkanreicherung und auch geschmacklich übt die Entsäuerung bei Anwendung reinen, gefällten kohlen-sauren Kalkes keine ungünstige Wirkung aus, so daß sie unter Umständen auch für wertvolle Weine empfehlenswert ist. (P. Kulisch, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 419.)

Um den Geschmack säuerlicher Weine zu verbessern, wurde statt des Zusatzes einiger Tropfen einer schwachen Lösung von neutralem, weinsauerm Kali empfohlen, Kalihydrat in einer Lösung vom spez. Gewicht 1,34 zu verwenden. Der Wein soll dadurch an Bukett gewinnen und

einige Jahre älter erscheinen. Durch die Behandlung mit Ätzkali bleibt ferner eine geringe Menge freier Weinsäure im Wein, was zu dem charakteristischen Geschmack leichter, einfacher Rheinweine gehört. (Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 16.)

Nach Th. Paul ist das geeignetste Mittel zur Entsäuerung des Weines das Dikaliumtartrat, dessen Entstehung auf dem chemischen Gleichgewicht zwischen Weinsäure und ihrem neutralen Salze etwa im Sinne der Gleichung



beruht. Mit diesem Entsäuerungsmittel werden keine Fremdkörper in den Wein gebracht und überdies besitzt es den Vorzug gegenüber dem kohlensauen Kalk, daß es keinen so tiefen Eingriff in das Wesen des Weines bedeutet, und das auch nach der Entsäuerung keine längere Lagerung nötig ist. Einzelheiten finden sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1917, III, 44.

Zur Entherbung der Weißweine eignet sich, wenn nur Säure bis zu 2 g im Liter vermindert werden soll, neutrales Tartrat, während bei sauren Weinen mit 10–12 g Säure Calciumcarbonat verwendet werden muß. (Rousseaux und M. Sirot, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 285.)

Die in der Praxis verwendete Eigenschaft der herben Weine unter dem Einfluß der Kälte ihren Säuregeschmack zu verlieren, beruht nach P. Carles auf einer Verbindung der physikalischen Wirkung der Kälte mit der chemischen Einwirkung des Luftsauerstoffs und wird wahrscheinlich durch Bewegung des Weines begünstigt. Man erhält so Weine, die infolge dieser Doppelwirkung den Charakter alter Weine annehmen. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 204.)

Weißwein aus weißen Trauben hat einen höheren Handelswert als solcher aus roten, so daß man diesen letzteren meistens, und zwar durch Behandeln mit Schwefeldioxyd, Luft, aber besonders mit Tierkohle entfärbt. Auch Permanganat wurde als wirksames, jedoch unzulässiges Präparat zur Weinentfärbung und künstlichen Alterung der Weine vorgeschlagen. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 531.)

Es genügen zur Entfärbung von nicht zu dunkeln Rotweinen 600–800 g, bei Schillerweinen 100–150 g und bei hellrotem Weinessig 400–600 g Blutkohle pro Hektoliter. Das Verfahren, das zwar teuer ist und bei zu dunklen Rotweinen versagt, ist immerhin den fast wirkungslosen Entfärbungsverfahren mit Gelatine oder Milch vorzuziehen. (W. Seifert, *Zentralbl. f. Agrikulturechem.* 34, 143.)

639. Wein und Spirituosen künstlich altern; Gas-, Licht- und Elektrizitätsbehandlung.

Qualitätsweine, bei denen die Zeitdauer des Reifens nicht in Betracht kommt, werden durch längeres Lagern der vergorenen Moste gewonnen, billige Konsumweine werden durch Zusatz chemischer Mittel künstlich gereift. Diese gehen mit dem Gerbstoff des Weines unlösliche Verbindungen ein, welche die trübenden Teilchen im Weine umhüllen und zu Boden reißen.

Über das künstliche Altern alkoholischer Getränke durch willkürlich gesteigerte Oxydationswirkung innerhalb der Flüssigkeit (Zusatz von Magnesium- und Calciumsuperoxyd) siehe F. H. Fuhrmann, *Techn. Rundsch.* 1910, 286 und das folgende Kapitel.

Nach P. Rumine, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1872, 124, kann man das künstliche Altern von Wein oder anderen alkoholischen Flüssigkeiten durch Behandlung mit Ozon oder ozonhaltiger Luft bewirken.

Zum Klären und Altmachen von Spirituosen sollen die weingeisthaltigen Getränke nach D. R. P. 12 838 mit heißer Luft behandelt werden.

Über das Altmachen alkoholhaltiger Flüssigkeiten durch Einleiten von Sauerstoff in der Wärme siehe D. R. P. 56 305.

Um Wein im Faß zu konservieren, soll man nach D. R. P. 121 050 mit Alkoholdämpfen gesättigte Kohlensäure einleiten.

Zum künstlichen Altern und Verbessern von Wein zerstäubt man die alkoholische Flüssigkeit im Sauerstoffstrahl durch ein entgegengesetzt gerichteten Kohlensäurestrahl unter Druck in einen mit Sauerstoff gefüllten Raum und regeneriert so das Bukett des Weines, das durch die Sauerstoffbehandlung allein leiden würde. (D. R. P. 237 281.)

Eine Vorrichtung zum Altern und Verbessern von Likören, Wein, Bier oder Öl durch Zerstäuben der Flüssigkeit in einer Gas unter Druck enthaltenden Kammer durch besonders konstruierte Düsen ist in D. R. P. 237 280 beschrieben.

Durch Behandlung von Wein, auch milderer Art, mit 0,5–1 g Kohlensäure pro Liter bei einer Temperatur von 15° kann man das Getränk mundgerechter machen, und es gelingt sogar nach J. L. Merz leichte Geruchsfehler zu verdecken. (*Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1918, 255.)

Nach *Techn. Rundsch.* 1883, 4 werden Wein, Rum oder andere alkoholhaltige Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Bieres, durch Einwirkung des Sonnenlichtes um 75% verbessert. Besonders die Strahlen der Morgensonne sollen geeignet sein, diese Verbesserung zu bewirken. Zweckmäßig läßt man die Flüssigkeiten zwischen parallelen Glasplatten, die von der Sonne bestrahlt werden, durchfließen.

Über Konservierung und Verbesserung des Weines durch Einwirkung der Elektrizität siehe H. Richter, *Polyt. Zentr.-Bl.* 1870, 368.

Nach Untersuchungen von G. Foth übt der elektrische Strom auf gegorene Getränke und die in ihnen verteilte Hefe keinen Einfluß aus, so daß er, wenn man den Strom nicht zur Erwärmung,

also Pasteurisierung der Getränke, benützt, keine konservierende Wirkung auszuüben vermag. (Wochenschr. f. Brauerei 1890, 51.)

Zur Verbesserung des Geschmacks und zur Konservierung alkoholischer Getränke setzt man sie bei Gegenwart unlöslicher Manganate, die man in der Menge von 20–100 g pro Hektoliter zusetzt, der mittels beliebiger Elektroden verteilten Wirkung eines elektrischen Stromes von 1–5 Amp. Dichte pro qm Elektrodenfläche aus. Nach 5–10 Minuten kann man die von sämtlichen Schmarotzergärstoffen befreite Flüssigkeit abziehen. (D. R. P. 118 048.)

Zum Altern und Veredeln von Weinen, Spirituosen und Likören erzeugt man im Innern der zu behandelnden Flüssigkeit mittels Hertz'scher Wellen eine molekulare Erschütterung, wobei der die Wellen erzeugende Apparat zweckmäßig ganz in die Flüssigkeit eintaucht. (D. R. P. 289 800.)

Ein mit der in D. R. P. 208 281 beschriebenen Vorrichtung ausführbares Verfahren des künstlichen Alterns von Wein mit hochgespannter Elektrizität und Sauerstoff ist bei herben Weinen schon wegen der Gefahr einer Entwicklung von Essigstich nicht brauchbar. Außerdem wird eine Alterung nur insoweit erzielt, als dadurch einzelne Bestandteile des Weinbuketts schneller als bei der natürlichen Reifung gebildet werden, sie verschwinden aber dann wieder beim Flaschenlager. Schließlich widerspricht die Benutzung des Verfahrens dem Weingesetz. (R. Murdfield, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 27, 286.)

Ein Verfahren zum künstlichen Altern von Wein und anderen alkoholischen Flüssigkeiten auf elektrostatischem Wege ohne Erwärmung ist ferner in D. R. P. 320 534 beschrieben.

Verfahren und Vorrichtung zur Veredelung und schnellen Alterung von Spirituosen sind durch die Anwendung einer depolarisierenden Kathode gekennzeichnet, die die Entfernung des gesamten freiwerdenden Wasserstoffes sichert, dessen Wiederverbindung mit den Aldehyden hindert und die Gesamtausnützung des freiwerdenden Sauerstoffes gestattet. Gleichzeitig dient der elektrische Strom dazu, um die für die Veredelung nötigen löslichen Stoffe des Eichenholzes der Fässer zu extrahieren. (D. R. P. 322 239.)

640. Weinkrankheiten und -fehlgeschmack. Chemische Weinbehandlung.

Der Korkgeschmack der Weine beruht nach den Untersuchungen von Bordas, Südd. Apoth.-Ztg. 1911, 224 auf der Tätigkeit gewisser Schimmelpilze, die schon in der Rinde der Kork-eiche anzutreffen sind. Es wird empfohlen, infizierte Korke gar nicht zu verwenden (man erkennt sie an kleinen eingeschrumpften Höhlungen, in denen sich nach Aufschneiden des Korkes das Pilzlager befindet) oder die fertiggeschnittenen Korke mit strömendem Wasserdampf zu behandeln.

Nach D. R. P. 18 944 behandelt man alkoholische Getränke, um sie von üblem Geschmack und Geruch zu befreien, mit Wasserstoffgas, das man in dem Getränk selbst aus Metall und Säure oder aus Amalgamen der Alkalimetalle oder durch Kontakt der Metallpaare Zink–Kupfer, Eisen–Kupfer, Zink–Blei, Eisen–Blei oder Zink–Quecksilber erzeugt. (!)

Auch Holzkohlenpulver oder Olivenöl wurden als wirksame Mittel empfohlen, um Wein vom Kork- oder Schimmelgeschmack zu befreien. (Dingl. Journ. 181, 450.)

Das „Brechen“ oder Umschlagen eines Weines beruht auf einer Weinkrankheit oder besser auf einem Fehler, der durch das Vorhandensein von zuviel blauem Farbstoff, der sich allmählich ausscheidet, bedingt ist. Der betreffende Wein trübt sich, entwickelt Kohlensäure und wird weinsäurereicher. Als Gegenmittel setzt man nach Chem. Zentr.-Bl. 1912, 368 pro Liter 0,5–1 g Weinsäure zu und sticht den Wein mehrere Male um. In schwereren Fällen wird er leicht geschwefelt und hierauf pasteurisiert.

Als Universalmittel gegen die Krankheiten des fertigen Weines wurde statt der sog. Traubenkerntinktur von Seckendorf, eines alkoholischen Gerbstoffextraktes der Kerne, ein eigenartiges Präparat empfohlen, das man durch Extraktion einer Verkochung von käuflichem Tannin mit Glycerin (unter Rückfluß im Sandbade) mittels Weinsprites, Kognaks oder Rums erhielt. Die Tinktur „zeigt nach wenigen Tagen einen sehr feinen Geruch, eine wahre Blume, und einen zwar sehr herben, aber rein weinigen, durchaus nicht fremdartigen Geschmack, und stellt ein vollständiges Äquivalent Seckendorf'scher Traubenkerntinktur dar“. (Elsners Chem.-techn. Mitt. 1865/66, S. 206.)

Über Weinverbesserung durch Zusatz von Glycerin (Scheelisieren), siehe Polyt. Notizbl. 1869, Nr. 14.)

Ein einfaches Mittel, um sog. böcksernden Wein, der seines Schwefelwasserstoffgehaltes wegen ungenießbar ist, wieder verwendbar zu machen, zieht man ihn nicht durch einen hölzernen sondern durch einen kupfernen Trichter ab und entfernt zeitweise das abgeschiedene Schwefelkupfer mittels eines reinen Leinwandlappens. Zweckmäßig wird diese Operation nach einem Monat wiederholt. (R. Dolène, Zentrabl. f. Agrikulturchem. 32, 576.)

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes, der zuweilen während der Weinbereitung im Weine auftritt, rührt man in 1 hl des Weines 15 g Kupferspäne ein und zieht nach 24 Stunden die mit Schwefelkupfer überzogenen und nach dem Waschen mit Salpetersäure wieder verwendbaren Kupferspäne mit dem Korb, in dem man sie in den Wein gesenkt hatte, heraus. (Gimel, Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1189.)

Als eines der wichtigsten Chemikalien der Weinbereitung gilt die schweflige Säure. Es ist gleichgültig, ob man flüssiges Schwefeldioxyd oder festes Metabisulfit verwendet, doch verdient letzteres den Vorzug, da es bequem und einfach zu handhaben ist und keine besondere Apparatur erfordert. Keinesfalls läßt sich die schweflige Säure durch ihre Salze, besonders Calciumsulfit, ersetzen, da dieses Anlaß zur Bildung von im Wein gelöst bleibenden Kalksalzen gibt, die den Wein dadurch verändern, daß sie ihm gewisse aromatisierende Stoffe entziehen. (E. Rotondi, *Industrieblätter* 1879, 21.) Vgl. *Dingl. Journ.* 163, 393. Dagegen eignet sich der saure schweflige Kalk, der Schimmelbildung in Fässern verhütet, zum Reinigen von Wein- oder Bierflaschen; es wird auch vorgeschlagen, dem Bier, das in Flaschen exportiert werden soll, einige Tropfen der 10–11grädigen Salzlösung zuzugeben, ehe man die Flaschen verkorkt.

In Form des Kaliummetasulfites eignet sich die schweflige Säure besonders zur Bekämpfung des Braunwerdens der Weine, das durch die Önoxydgase verursacht wird. Als Folge der Einwirkung der auf allen Teilen des Weinstockes vorkommenden Fäulnispilze wird der blaue und grüne Traubenfarbstoff beim Überhandnehmen der Pilze unter Bildung einer mißfarbenen bräunlichen Färbung zerstört, so daß der Wein völlig ungenießbar erscheint. Die Behandlung mit dem Sulfit muß mit der Pasteurisierung des Weines verbunden werden. (K. Windisch und Th. Roettgen.)

Eine Vorrichtung zur ununterbrochenen Verdampfung von schweflige Säure enthaltendem Most oder Wein ist in *D. R. P.* 249 236 beschrieben.

Gute Erfahrungen wurden speziell bei Bier mit der Salicylsäure als Konservierungsmittel gemacht. Bei obergärrigem Bier genügen für 1 hl Würze 1,5 g, für untergärriges Bier 3–4 g Salicylsäure, um es auch für den Übersee-Export völlig haltbar zu machen. Um Flaschenbier zu konservieren, braucht man die Flaschen nur vor der Füllung mit einer Lösung von 10–15 g Salicylsäure in 1 l Weingeist auszuspülen. Auch bei Most und Wein gab die Verwendung von Salicylsäure gute Resultate.

Das Weinkonservierungsmittel Alacet besteht zu 87,82% aus reiner Ameisensäure und vermag in der Menge von 0,15–0,2% die Gärung während eines Monats zu verhindern und in der Menge von 0,2–0,3% Schimmelbildung zu verhüten. Diese Mengen sind auch nötig, um die Entwicklung des Kahmpilzes und das Wachstum anderer Bakterien im Wein und Essig zu verhindern. (W. Seiffert, *Österr. Landw. Versuchsbes.* 1904, Sonderabdruck.)

Über die Verwendung des Wasserstoffsperoxydes als Konservierungs- und Klärungsmittel in der Kellerwirtschaft siehe E. Mach, *Industrieblätter* 1884, 289.

Nach *D. R. P.* 184 643 werden Getränke durch Behandlung mit Calcium- oder Magnesiumsuperoxyd bei Gegenwart milder Säuren keimfrei gemacht.

Über die Konservierung des Weines mit Fluor ammonium und die Einwirkung dieses Salzes auf Weinhefe siehe die Ausführungen von W. Seiffert, *Österr. Chem.-Ztg.* 1899, 881. 20 g Fluor ammonium vermögen auch bei Anwesenheit größerer Hefemengen die Gärung von 1 hl Wein zu verhindern.

Zur Konservierung des Weines verwendet man in Algier Abrastol, das ist 2-Naphtholsulfosäure bzw. ihre Calciumverbindung, das Asaprol. (Ref. in *Jahresber. f. chem. Techn.* 1893, 875.)

Nach *E. P.* 143 506/1920 läßt sich Bier durch Zusatz von 0,01–0,02% Hexamethylen-tetramin nach der Gärung konservieren.

641. Alkoholische Getränke pasteurisieren, konzentrieren.

Zur Konservierung von Wein oder Bier genügt es, die in den Flaschen befindlichen Getränke auf eine gewisse Temperatur zu erhitzen (sie zu pasteurisieren), um die Fermentwirkung aufzuheben. Rotwein verändert sich bei diesem Erwärmen nicht und man braucht die Flaschen daher nur kurze Zeit im Wasserbade auf 60–70° zu erhitzen. (*Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1884, 937.) Weißwein hingegen scheidet, wenn er erwärmt wurde, nach einigen Tagen eine größere Menge unlöslich gewordener Eiweißstoffe aus, so daß derart pasteurisierter Weißwein zunächst einige Tage in Fässern bleiben muß, ehe man ihn auf Flaschen zieht. Bier darf nur auf niedrige Temperatur erwärmt werden, wodurch sich die Erwärmungsdauer entsprechend verlängert. Es genügen jedoch 1–1½ Stunden und eine Temperatur von 45–48°, um das in den Flaschen auf diese Weise pasteurisierte Bier 1–1½ Jahre haltbar zu machen.

Nach *D. R. P.* 213 150 werden Bier und andere alkoholische Flüssigkeiten in Flaschen derart pasteurisiert, daß man sie in Blechbüchsen stellt, deren Wände die Flaschen nicht berühren und die in verschlossenem Zustande in das Heizbad gebracht werden. Nach genügender Sterilisierung bringt man die Büchsen mit ihrem Inhalt zum Abkühlen in freie Luft und kann nunmehr das Heizbad gleich wieder verwenden.

Das Pasteurisieren des Bieres für den Export beschreibt Vogel in *Techn. Rundsch.* 1912, 693.

Verfahren und Vorrichtung zum Pasteurisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Bier in Flaschen, sind in *D. R. P.* 273 807 beschrieben.

Ein Verfahren zur Pasteurisation von Wein in sog. Homothermenöfen, die durch Flüssigkeitsdampf einer bei bestimmter Temperatur siedenden Flüssigkeit geheizt werden, so daß Grenztemperaturen, über denen der Wein verderben würde, nicht erreicht werden können, beschreibt M. C. Mariller in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 1253.

Beim Ausfrieren des Weines oder Bieres besteht der gefrorene Teil nicht aus reinem Wasser, sondern er enthält im Gegenteil mehr Alkohol, Farbstoffe und Säure als die Flüssigkeit.

Läßt man den gebildeten Eisblock stehen, so wandern die gelösten Stoffe nach unten, und oben verbleibt reines Eis, so daß man schließlich 80% des reinen Wassers entfernen kann und eine konzentrierte Lösung erhält, die verdünnt in Geschmack gegenüber dem Ursprungsprodukt keine Änderung zeigt. Auch durch Gefrierenlassen des Bieres kann man so konzentrierte bzw. lange Zeit schmackhaft bleibende Produkte erhalten. Zum Konzentrieren durch Gefrierenlassen eignen sich nur junge, mit Kohlensäure gesättigte Weine, da der Sauerstoff, der sich bildet, sie reift und verbessert. Gutes Bier kann, da es sehr wenig Säure enthält, bis auf ein Drittel seines Volumens konzentriert werden, ohne seinen Geschmack zu ändern. Es ist dann haltbar und man kann aus dem Extrakt das Originalbier wiederherstellen, wenn man es mit reinem Wasser unter Kohlensäuredruck verdünnt, da die Geruchs- und Geschmacksstoffe, die Farbstoffe, ebenso wie die Alkaloide, sich vollständig in dem vorhandenen Alkohol lösen. (Monti, V. Kongr. f. angew. Chem. 1908.)

Zum Konzentrieren von Bier und Wein arbeitet man nach diesem Gefrierprozeß in der Weise, daß man die zwischen den Eiskristallen haftende, konzentrierte Lösung des Getränkes allmählich durch mehr und mehr verdünnte Lösungen dadurch verdrängt, daß man diese auf den Schmelzpunkt der Eiskristalle abgekühlten Flüssigkeiten durch die Eiskristalle filtrieren läßt und nach der fraktionierten Sammlung nach entsprechender Abkühlung systematisch zu den folgenden Operationen verwendet. (D. R. P. 163 101.) Nach dem Zusatzpatent gewinnt man einzelne Teile der Eiskristallmasse durch systematisches Auftauen in Fraktionen immer verdünnter werdender Lösungen, die zur Verdrängung der löslichen Bestandteile bei den folgenden Operationen notwendig sind. (D. R. P. 164 499.)

Ein völlig analoges Verfahren beschrieb schon Melsens in *Industrieblätter* 1874, 238 wie folgt: Man bringt den Wein in eine Kältemischung, worin er zu einer halbfesten Masse erstarrt, die man in einem Drahtkorb ausschleudert. Das zurückbleibende Eis war nach dem Schmelzen geschmacklos, enthielt fast keinen Alkohol und nur einige Tausendstel in Wasser löslicher Stoffe. Aus rotem und weißem Burgunder wurden so über 40% Wasser als Eis abgeschieden und der Alkoholgehalt des Weines von 12 auf 18,5% gebracht. Die Methode sollte vor allem dazu dienen, um die Weine zur Ausfuhr geeignet zu machen und das Spritzen (Versetzen mit Weingeist) ersetzen zu können.

642. Alkoholische Spezialgetränke: Süd-, Ausbruch-, Medizinalwein.

Maier, K., Die Ausbrüche, Sekte und Südweine. Wien 1895.

Über Dessertweine siehe L. Grünhut, *Chem.-Ztg.* 1913, 888.

Ausbruchweine von Art des spanischen Malaga, Xeres, Alikante oder des portugiesischen Portweines, der Weine des Kaplandes und der afrikanischen Inseln (Madeira, Canaria) usw. sind nach dem Wortlaute der gesetzlichen Weindeinition sämtlich Kunstprodukte, oft allerdings edelster Art, die aus Weingeist, Zucker, Glycerin, Rosinen, Honig und verschiedenen Essenzkörpern, das sind alkoholische Extrakte chemischer oder pflanzlicher Produkte, gewonnen werden. Diese Extrakte, z. B. aus Chinarinde, Gewürznelken, Mandeln, Hopfen, Muskatblüte usw., aber auch die alkoholischen Lösungen von Teer- und Teerölbestandteilen, Tannin, Salpeter-, Erdbeer-, Himbeer-äther usw. geben dem aus reifem Wein, Rosinen, Zucker, Glycerin und Spiritus hergestellten Normalwein als sog. „Sèves“ den Charakter. Schließlich wird das Produkt mit Caramelzucker, Kirschsafte, Oenolin [487] usw. gefärbt und zur Reife längere Zeit in Fässern gelagert.

Fassonnierte Kunstweine unterscheiden sich von den Strohweinen, die aus überreifen, künstlich getrockneten Trauben gewonnen werden, durch ihren geringen Zuckergehalt. Man stellt sie aus Rotwein mit 4–10% Weinkörper (aus Essenzen, Glycerin und Weingeist) her. Hefewein wird z. B. bereitet durch Versetzen einer mit 400 kg unausgepreßter Hefe vergorenen Zuckerlösung (160 : 1000) mit 5 kg Weinsäure, 7 kg Glycerin und 1 kg Caramel (K. Maier, S. 168). Über Kunstweine aus stärkemehlhaltigen und zuckerhaltigen Materialien von Art des verzuckerten Stärkekleisters bzw. der Melasse siehe ebd. S. 176 ff.

Bei den hauptsächlich in den östlichen Pyrenäen erzeugten Likörweinen wird die Gärung durch Zusammentreffen natürlicher Umstände, insbesondere durch die Lähmung der Hefe als Folge der Einwirkung des natürlichen Alkohols unterbrochen und man erhält dann Produkte, deren Alkoholgehalt oft 15% überschreitet und deren Zuckergehalt zwischen 30–80 g im Liter schwankt. Dementsprechend erzeugt man Mistellen durch Alkoholzusatz von etwa 15% zum frischen Most und verhindert so die weitere Gärung. Man erhält ein Produkt mit hohem Muskat- aroma, das beim Altern einen besonders feinen Fruchtgeschmack entwickelt. Zur Gewinnung des natürlichen Muskatweines läßt man den Most bis zu einem Alkoholgehalt von 5% vergären und setzt dann 10% Alkohol zu. (E. Hugues, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, 531.) Vgl. G. Bataille, ebd. S. 343.

Auch im Samoswein ist der Alkohol nur zum geringen Teil (verlangt sollte werden bis zu 6%), durch Gärung entstanden, und die Hauptmenge wird ihm bei der Bereitung erst zugesetzt, so daß er in Summe 12–14% Alkohol enthält. (G. Graff bzw. A. Straub, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 23, 445 bzw. 596.)

Nach *Deutsch-amer. Apoth.-Ztg.* 1910, 40 wird ein Wermutwein hergestellt aus 30 g Angelikawurzel, 15 g Baldrianwurzel, 200 g Benediktenkraut, 20 g Chinarinde, 10 g Kardamomen, 30 g Guajakholz, 60 g Orangenschalen, 100 g Pfefferminzkraut, 100 g Tausendgüldenkraut und

120 g Wermut; man kocht 15 Minuten in 5 l Wasser, fügt nach dem Erkalten 5 l Weingeist zu, läßt 3 Tage stehen und filtriert. Von diesem Extrakt nimmt man $\frac{1}{2}$ l auf 9 l Samoswein.

Die Herstellung der Malagaweine, und zwar der reinen aus dem unter dem Eigengewicht der Trauben ausfließenden Saft gewonnenen Lacrimae-Christisorten und der Schwarzweine beschreibt A. Zweifel in *Industrieblätter* 1881, 225.

Über die Herstellung der Tokayerweine siehe L. Rösler, Ref. in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1882, 816.

Zur Beurteilung der Medizinal-süßweine siehe J. Pinette, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 433.

Zur Herstellung von Medizinalweinen mischt man das zu extrahierende Drogenpulver mit vergärbaren Kohlenhydraten, deren etwa vorhandenen nicht vergärbaren Teile durch Inversion, z. B. mittels Diastase, ebenfalls in vergärbare Zucker umgewandelt werden, überläßt die Mischung der alkoholischen Gärung und dampft sie wie üblich ein. (D. R. P. 151 208.)

Zur Herstellung von China-Eisenwein behandelt man Wein nach D. R. P. 204 488 bei Gegenwart von metallischem Eisen und gefälltem Eisenhydroxyd mit Chinarinde oder Chinarenextrakt. Das kolloidale Eisenhydroxyd reißt die Gerbstoffe an sich und wird zum Teil durch den durch das metallische Eisen entbundenen Wasserstoff reduziert. Dieser Wein ist völlig frei von Gerbsäure und enthält das Eisen nicht in Form von Doppelsalzen fremder Säuren und Basen, während die üblichen Präparate, die man in der Weise gewinnt, daß man den mit einem Chinarindenauszug oder mit Chinarinde versetzten Wein weiter mit Eisencitrat und mit Ammoniumnitrat behandelt, stark gerbstoffhaltig sind.

643. Trester- und Kunstweine, Rosinenwein.

Über die vorteilhafte Ausnutzung der Obst- und Weintreber zur Gewinnung von Tresterwein siehe Th. Haas, *Polyt. Notizbl.* 1866, Nr. 11.

Zur Herstellung von Tresterweinen vergärt man entweder die ausgepreßten, noch Most enthaltenden Treber und preßt dann das Gärprodukt aus, oder man zerkleinert die Trester, übergießt sie mit Wasser und preßt von neuem aus. Der so gewonnene Most enthält etwa 6–8% Zucker und gibt bei der Vergärung einen 3–4% Alkohol enthaltenden, zwar nicht haltbaren, jedoch kohlen-säurereichen Wein, der als Erfrischungsgetränk unter dem Namen Hansel bekannt ist. (E. Spaeth und J. Thiel, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1896, 721.)

Über Kunstweinbereitungsversuche berichtet ferner C. Weigelt in *Landwirtsch. Versuchsstat.* 82, 397. So wurden z. B. im Elsaß sog. Trinkweine dadurch hergestellt, daß man abgepreßte Trester mit dem halben Volum (bezogen auf die abgelaufene Mostmenge, mit 14% Zucker) Zuckerwasser von 14% vergären ließ. Es soll so ein völlig normaler Elsässerwein erhalten werden.

Der Zuckerwasserwein ist nach Peñot bei 13% Alkoholgehalt weniger sauer, geistiger, lieblicher und angenehmer zu trinken, ist haltbarer und hat mehr Blume als der natürliche Wein. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1858, 92.)

Zur Herstellung von Rosinenwein aus den 60–70% Traubenzucker und 3–4⁰/₀₀ Säure enthaltenden Malagarosinen, zerquetscht man sie in ausgelesenem und gewaschenem Zustande, preßt aus, bringt den erhaltenen Most auf 25% Traubenzucker, wenn es nötig ist, indem man Stärke oder Rohrzucker zusetzt und durch Zusatz von Weinsäure auf 6–7⁰/₀₀ Säure, und läßt dann bei 10–20° gären, wobei man wie beim Traubenwein verfährt. Es ist nicht zweckmäßig, die zerquetschten Rosinen mit den Trebern gären zu lassen. Der Rosinenwein besitzt, wenn die Gärung bei höherer Temperatur vor sich gegangen, also Obergärung war, viel Ähnlichkeit mit Madeira- oder Teneriffawein. Ein Zusatz von 4–5% Zucker oder Honig zu dem völlig ausgegorenen Weine verwandelt ihn in Muskatlunel oder auch in süßen Malaga. Manche unter diesem Namen verkaufte Weine sind in Deutschland aus Rosinen dargestellte Getränke. (*Polyt. Notizbl.* 1871, Nr. 24.)

Die Vorschrift zur Bereitung eines guten Rosinenweines, der den spanischen Weinen an Geschmack gleichkommt, von L. Leibach, findet sich in *Industrieblätter* 1873, Nr. 14: Man gießt auf 10 kg auserlesene, von den Stielen befreite, große, gut ausgekernte und etwas zerstampfte Rosinen 150 l kleinen Landwein und rührt tüchtig um. Dann bereitet man eine Auflösung von 4 kg feinstem Farinazucker (nicht Runkelrübenzucker) in 4–5 l Wasser unter beständigem Kochen und rührt sie, wenn sie erkalte ist, in den mit den Rosinen versetzten Wein. Hierauf gießt man eine Auflösung von 9 g doppelkohlen-säurem Kali in der erforderlichen Menge Wasser in die Masse und gleich darauf eine Lösung von 6 g Weinsteinsäure in wenig Wasser. Das Faß spundet man lose zu, bewegt es tüchtig durch Hin- und Herschütteln, bringt es an einen mäßig warmen Ort und entfernt den Spund. Nach Ablauf von 4 Wochen setzt man noch 2 kg Farinazucker, und nach weiteren 6 Wochen das gleiche Quantum hinzu. Nach 8–10 Wochen ist die Gärung beendet. Man kann den Wein dann mit Gelatine, Hausenblase oder Eiweiß schönen und auf Flaschen ziehen.

Zur Herstellung eines wohl-schmeckenden Kunstweines löst man 20 Tl. Stärke-zucker in 100 Tl. heißem Wasser, fügt unter Umrühren $\frac{1}{4}$ Tl. phosphorsaures Natron, $\frac{1}{2}$ Tl. Weinsäure, $\frac{1}{4}$ Tl. weinsaures Kali, $\frac{1}{2}$ Tl. Kochsalz, ferner $1\frac{1}{2}$ Tl. kleingehackte, gärende Rosinen zu und stelle das Gefäß, lose verschlossen, in einen Raum, dessen mittlere Temperatur 15° beträgt. Unter den gewöhnlichen, den Zustand der Gärung bezeichnenden Anzeichen tritt alsbald die Umwandlung des Zuckers in Alkohol usw. ein, die in Zeit von 8–10 Wochen bei nicht zu stürmischem Verlaufe beendet ist. Ist die Zersetzung der Flüssigkeit bis zu diesem Punkte vorgeschritten, so fügt

man der Flüssigkeit unter Umrühren $\frac{1}{8}$ Tl. in einer kleinen Quantität der gegorenen Flüssigkeit gelöstes Tannin hinzu, läßt dann einige Tage absetzen und bringt schließlich die abgelassene klare Flüssigkeit auf ein anderes, beständig vollzuhaltendes Faß, in einen kühlen Raum; die weitere Behandlung des nunmehr bis zu einer gewissen Reife gediehenen jungen Weines schließt sich ganz der an, welcher die ersten Naturweine unterworfen werden. (Polyt. Zentr.-Bl. 1868, 1340.)

Zur Herstellung von Most, Wein, Spirituosen, Sirupen, Kunsthonigarten verarbeitet man den von den Stengeln und Kernen befreiten getrockneten Preßrückstand von Weintrauben, der aus Fleisch und Schalen mit 50–60% Most besteht, zusammen mit Zuckerlösungen. (E. P. 8202/1916.)

Über Herstellung eines weinähnlichen Getränkes aus Backobst und Rüben, deren Abkochung zusammen vergoren wird, siehe Elsners Chem.-techn. Mitt. 1859/60, S. 168. Vgl. Dingl. Journ. 153, 223, 300 u. 303.

644. Birken-, Palm-, Reis-, Rüben-, Malzwein. Weinartige Getränke.

Zur Herstellung von Birkenwein zapft man die Bäume im zeitigen Frühjahr an, kocht den durch eingebohrte Röhren gewonnenen Saft (aus einem Baume von mittlerer Größe rechnet man pro Stunde 1 l, im Ganzen etwa 30 l Saft mit 1,6% Dextrosegehalt), weil er sehr leicht in Gärung kommt, schäumt ab, setzt ihm nach dem Abkühlen so viel Zucker zu, daß die Mostwage 20–25° angibt, stellt den Säuregehalt durch Zusatz von Weinsäure, Citronensäure oder auch Weinstein auf 6–7‰ und überläßt den Most der Gärung, nach deren Beendigung man den Wein auf andere Gefäße oder auf ein kleines Gebinde abfüllt, wo er die Jungweingärung durchmacht, und wo er, wenn dies auf starken, gut verschlossenen Flaschen geschieht, moussierend wird wie Champagner. Sehr häufig läßt man den Birkensaft ganz für sich vergären und erhält dann ein weniger geistiges als vielmehr säuerliches Getränk, das, mit Zucker versetzt, ganz angenehm schmeckt und erfrischt. (Polyt. Notizbl. 1871, Nr. 24.) Vgl. Kalkstein, D. Essigind. 1916, 170.

Über die Gewinnung des Cocosnuß palmweines aus dem abgezapften Saft 20–30jähriger Bäume, die Bereitung von Zucker, einem Erfrischungsgetränk, Branntwein und auch Essig aus dem eingedampften Saft siehe K. C. Browning und C. T. Symons, J. Soc. Chem. Ind. 1916, 1138. Vgl. H. C. Prinsen-Geerligs, Zeitschr. f. angew. Chem. 30, III, 257.

Zur Bereitung von Reiswein oder Zucker, Alkohol oder Essig verfährt man in Ostasien in der Weise, daß man die an Amylodextrin reichen Kleereiskörner kocht und in flachen Schalen mit einem Ferment bestreut, das man aus Reismehl, Zuckerrohr und einigen aromatischen Kräutern durch Zusammenstampfen gewinnt. Die mit Blättern zugedeckte Masse erwärmt sich es entweicht Wasserdampf und man erhält nach einigen Tagen eine direkt genießbare, süßsauer schmeckende Masse, die man zur Zuckerbereitung auspreßt, worauf der Saft an der Sonne zu einem klebrigen Sirup eingedampft wird. Durch längeres Stehenlassen der Kleereismaische bis zur völligen Verflüssigung erhält man nach dem Abpressen und Absetzen der Trübung den Reiswein, der um Säuerung zu verhüten, mit Alkohol versetzt werden muß. Je nach der Weiterbehandlung des Weines durch Abdestillieren oder Stehenlassen bis zur Säuberung kann man dann Arrak bzw. Essig erhalten. (H. C. Prinsen-Geerligs, Zeitschr. f. angew. Chem. 30, III, 257.)

Über die Herstellung einiger exotischen Getränke: Omeira (ein Getränk der Herero aus Kürbis), Palmwein, Kava, Pulque usw. berichtet J. Wiese in Blätt. f. Volksgesundheitsplf. 1912, 129.

Über Gewinnung und Beschaffenheit des Feigenweines berichtet J. H. Vogel in Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 641. Die durch Vergärung zerdrückter Feigen unter Zusatz von etwas Weinsäure erhaltene rote weinartige Flüssigkeit zeigt nach völligem Abschluß der in etwa 24 Stunden beendeten stürmischen Gärung keinen Feigengeruch, sondern läßt sich im Aussehen und im Geschmack vom Traubenwein kaum unterscheiden. Seine Gewinnung in halbtropischen Ländern wäre um so mehr zu empfehlen, als das Getränk billiger kommt als der Traubenwein, dessen Preis überdies ständig wachsen muß, da die Kultur des Weinstockes mit den Jahren wegen der zahlreichen Weinkrankheiten immer kostspieliger wird.

Entsäuerter Honig läßt sich nach Dzierdzon, Industrieblätter 22, 262, zur Bereitung von Honigwein verwenden. Man löst 12,5 kg Honig in 55 l Wasser, entsäuert mit Calciumcarbonat, entfernt mit 3 kg Holzkohlepulver den Wachsgeschmack, klärt mit Eiweiß und überläßt die filtrierte Flüssigkeit der Selbstgärung.

Zur Herstellung eines weinartigen Getränkes unterwirft man nach D. R. P. 174 770 eine wässerige, mit Zucker versetzte Hämoglobulinlösung mittels einer geeigneten Hefenart der Gärung und setzt ihr im letzten Drittel der Gärung Weinsäure zu.

Nach D. R. P. 136 006 wird ein kohlenensäure- und alkoholhaltiges Getränk durch Vergärung eines zuckerhaltigen Teeabsudes mit Hefe erhalten.

Zur Herstellung alkoholischer Getränke kann man auch Kohlrübensaft verwenden, den man durch Behandlung gemahlener Kohlrüben mit heißer Luft von 100–104° erhält. Die Rückstände können als Streckmittel für Marmeladen oder als Viehfutter Verwendung finden. (D. R. P. 825 469.)

Nach E. P. 196/1882 erhält man ein weinartiges Getränk aus dem Saft gekochter, zerriebener und ausgepreßter roter Rüben, den man nach Zusatz von Hefe bzw. Malzaufguß oder Äpfelsaft unter Zufügung von Gerbsäure vergären läßt. Nach dem Absetzen wird filtriert und

man behandelt das Produkt, das sich seiner schönen roten Farbe wegen besonders zum Verschneiden roter Traubenweine eignet, wie gewöhnlichen Traubenwein. Aus weißen Rüben erhält man ein ähnliches hellgefärbtes Produkt, doch ist es zweckmäßig, bei Beginn der Gärung etwas Salpetersäure zuzusetzen. (Vgl. *Dingl. Journ.* 222, 376.)

In D. R. P. 245 798 ist ein Verfahren zur Herstellung von Traubenbier beschrieben. Man kocht den verdünnten Traubensaft mit Hopfen, setzt dieser Würze Stärke oder stärkehaltige Substanzen und einen Malzauszug zu, den man kurze Zeit auf 80° erhitzt hat und vergärt.

Auf ähnliche Weise erhält man nach D. R. P. 245 833 ein kohlenensäurereiches Erfrischungsgetränk aus vergorenem Apfelwein und Hopfen. Vgl. Zusatz D. R. P. 263 999: Verarbeitung von Birnensaft und Hopfenextrakt.

Zur Herstellung von Malzwein unterwirft man Malzwürze nach D. R. P. 58 161 bei etwa 50° einer Milchsäuregärung, vergärt weiter unter Zusatz von Rohr-, Trauben- oder Fruchtzucker und lagert bei Temperaturen über 50° bei Luftzutritt oder unter Behandlung mit ozonisierter Luft oder Wasserstoffsperoxyd.

Bei der Herstellung der Malzweine wird relativ wenig Malz und viel Rohrzucker verwendet, d. h. man benützt das Malz gewissermaßen nur als Gärungsferment, während der Alkohol zu 80% aus dem zugesetzten Rohrzucker stammt. Je größer übrigens der Malzgehalt ist, desto größer ist auch die Neigung des Weines zum Umschlagen, so daß der Malzcharakter des fertigen Getränkes kaum in Erscheinung tritt. Doch sind die einzelnen Malzweine des Handels sehr verschieden, so daß es kaum möglich ist, zu bestimmen, ob ihre Herstellung nach dem Weingesetz zulässig ist. Der durchschnittliche Wert ergab bei 16 untersuchten Proben einen Gehalt an Alkohol von 4,71 bis 7,66%, an zuckerfreiem Extrakt 1,13–3,15%, an Asche 0,056–0,136%, an Gesamtsäuren (vorwiegend Milchsäure) 0,27–0,61%, an flüchtiger Säure 0,01–0,15%. (P. Kulisch, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 26, 705.)

645. Bierartige Getränke: Kwaß, Braga, Eisenbier usw.

Kobert, R., Über den Kwaß und dessen Bereitung. Halle 1896. — Derselbe, Der Kwaß ein unschädliches billiges Volksgetränk. Halle 1913.

Über den Kwaß bzw. das Hirsegetränk Braga siehe auch die Ausführungen von H. Fischer bzw. E. P. Häussler in *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 1917, 276 bzw. 242.

Man erhält den Kwaß, ein russisches bierähnliches Getränk von hohem Nährwert und ausgezeichneter Bekömmlichkeit, z. B. durch Verkochen von 1,5 kg Malz mit Wasser zu einem Brei, den man stark mit Wasser verdünnt und 24 Stunden stehen läßt. Dann wird die Flüssigkeit vorsichtig dekantiert, mit 1 kg Zucker, 0,5 kg Weizenmehl und etwas Hefe versetzt, worauf man das Getränk nach 12 Stunden in Flaschen füllt. Bessere, zum Teil sehr wohlschmeckende Getränke werden unter Zusatz von Fruchtsäften hergestellt.

Die Kwaßsorten variieren nach der örtlichen Herstellungsart außerordentlich, und bieten ebensowohl sehr billige, als auch mit wertvolleren Stoffen versetzt, kostspieligere Erfrischungsgetränke für die verschiedenen Bevölkerungsklassen. Der sog. Brotkwaß des Petersburger Leibgarderegimentes, der als anerkannt gut gilt, wird in der Weise hergestellt, daß man auf den mit Bastfiltermaterial bedeckten durchlochenden Doppelboden einer Holztonne Stücke gutgebackenen Kommisbrottes austretet, diese mit heißem Wasser bedeckt 2 Stunden festverschlossen stehen läßt, sodann mit abgekochtem kaltem Wasser bis oben auffüllt und schließlich den Tee aus 2 russischen Pfund Pfefferminzkraut samt dem Kraute zugießt. Man schließt dann den Bottich, läßt 24 Stunden stehen und zieht nach dieser Zeit das direkt genießbare säuerliche Getränk ab. In ähnlicher Weise arbeitet man, wenn man von Roggenmehl, Malz und Zucker ausgeht.

Braga, ein fast alkoholfreies Getränk, gewinnt man durch Auskochen geschroteter Hirse und anschließendes Durchquetschen des Rückstandes durch ein Sieb. Man läßt die Brühe dann 24 Stunden stehen, setzt eine durch Caramel gelb gefärbte Zuckerlösung zu, kühlt die Braga durch Zusatz von Eisstückchen ab und erhält ein erfrischendes, billiges, 2--3 Tage haltbares Getränk, das einen gewissen Nährwert besitzt und nicht berauschend wirkt. (E. P. Häussler, *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 1917, 242.)

Über das etwa 0,4–0,7% Alkohol enthaltende, in Nachgärung befindliche, trübe, mit Zucker oder Honig versüßte serbische Getränk Bosa und seine Herstellung durch Vergärung von Mais- oder Hirsemehl mit oder ohne Zusatz von Weizenmehl und Weizenkleie berichtet W. Brunetti in *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 20, 638.

Einen löslichen Extrakt für Erfrischungsgetränke erhält man aus einer gebackenen und gerösteten Mischung von 3 Tl. Getreidemehl, 2 Tl. Kleie und 3 Tl. Malz bzw. man trocknet einen Teig aus Algarobabohnen, Malzkeimen und stärkehaltigen Stoffen nach zweistündiger Behandlung bei 60–71°, pulvert das Produkt, röstet das Pulver, extrahiert es mit Wasser und dampft den Extrakt zur Trockne ein. (A. P. 1 199 387.)

In *Dingl. Journ.* 127, 286 findet sich die Beschreibung eines Präparates (Zeolithoid, Getreide- oder Bierstein) das 1845 von einer mährischen Fabrik in den Handel gebracht wurde und dazu dienen sollte, mit Wasser angerührt nach einigen Stunden ein sehr gutes Bier zu liefern. Es sollte sogar möglich sein, mit schlechtem, sonst unverwendbarem Wasser aus dieser, der Analyse nach stark zuckerhaltigen Masse (eingedampfte Bierwürze) ein vergorenes Getränk zu erhalten. Man dampft zur Herstellung dieses Getreidesteines Malzextrakt völlig ein, so daß beim Erkalten

eine feste Masse von muscheligen Bruch entsteht; sie soll mit Wasser und Hopfen gekocht das bierähnliche Getränk geben. Das Präparat wurde damals sehr günstig beurteilt. (*Dingl. Journ.* 142, 75.)

Über die Bereitung des Ingwerbieres, eines alkoholischen Getränkes aus Zucker, Ingwer, Weinsäure und Wasser, siehe *R. Jacobsen, Chem.-techn. Rep.* 1864, 2. Halbjahr, S. 42.

Über die Herstellung des Eiweißbieres siehe *E. Moufang, Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauer.* 43, 145.

Die Bereitung eines Schokoladebieres ist in *D. R. P.* 28 819 beschrieben.

Das sog. Eisenbier enthält im Liter 2–140 mg Eisen, also relativ recht viel, im Vergleich zu den natürlichen, eisenhaltigen Mineralquellen, die im Liter 1–40 mg Eisen enthalten. Der Zusatz des Eisens bewirkt die Bildung verschiedener Eisenverbindungen, die durch Umsetzung der Bierbestandteile, besonders der Gerbsäure, aber auch der Phosphorsäure zustandekommen, so daß das Eisenbier phosphorärmer ist als das ursprüngliche Bier. Jedenfalls ist der Eisenzusatz zum Biere, sei es in Form von Ferrum lacticum oder von Ferrum oxydatum sacharatum nach behördlicher Verfügung zulässig. Das Eisenbier wird in Norddeutschland bereitet, wobei man sich als Zusatz des alkalisch reagierenden Eisenzuckers bedient und nur mit Zucker versetzte dunkle Süßbiere verwendet. Helle Biere sind völlig ungeeignet. (*F. Schönfeld, Wochenschrift f. Brauerei* 31, 321.)

Nach *D. R. P.* 164 245 läßt man auf Bier unter Luftabschluß mit Alkohol oder Äther keimfrei gemachte kleine Kugeln aus chemisch reinem metallischen Eisen einwirken, und erhält nach 8–10tägigem Lagern bei etwa 15° ein Getränk, das 0,025–0,06 g Eisen auf Eisenoxyd berechnet enthält. (*D. R. P.* 164 245.)

Über Herstellung von eisenhaltigem Bier durch Behandlung des durch reichliche Hefezugabe stark milchsäurehaltigen Bieres mit Eisenhydroxyd oder einer anderen Eisenverbindung siehe *D. R. P.* 261 305.

646. Schaumwein, Schaumweinflaschen.

Luhmann, E., Die Fabrikation der moussierenden Getränke. Wien und Leipzig 1907. — Rheinberg, H., Die Herstellung von Schaumwein und Obstschäumwein. Leipzig 1912. — Regner, A. v., Die Bereitung der Schaumweine. Wien und Leipzig 1899. Ebd. die Arbeiten von A. dal Piaz über Champagnerfabrikation, Obstwein-, Kognak-, Weinspritzbereitung usw.

Eine anschauliche Schilderung der Schaumweinerzeugung findet sich in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1896, 147.

Über die Herstellung des Asti-Muskatschaumweines (Asti spumante) berichtet *P. Süß in Deutsch. Weinztg.* 1912, 30.

Über die Herstellung moussierender Weine nach den älteren Verfahren, wie sie auch in Deutschland vor 1860 üblich waren, siehe *Journ. f. prakt. Chem.* 65 (alte Folge), 312.

Die Herstellung des Schaumweines unterscheidet sich von jener des stillen Weines dadurch, daß letzterer durch Vergärung des Mostes erhalten wird, bei der die Kohlensäure entweicht, während Schaumwein aus bereits vergorenem Wein entsteht, den man unter Zusatz von Zucker in verschlossener Flasche einer nochmaligen Gärung unterwirft. Nach Beendigung dieser Gärung entfernt man die entstandene Hefe, setzt dem Wein den sog. Likör zu, der dem Produkt den charakteristischen Geschmack gibt, und verschließt die Flasche nunmehr endgültig.

Natürliche Schaumweinbildung liegt in der Nachgärung gewisser alter Weine vor. Sie erfolgt auf Kosten der vorhandenen Apfelsäure, unter Bildung von Milch- und Kohlensäure und kann bis zum deutlichen Brausen des Weines führen, wobei der Gesamtsäuregehalt des Weines erniedrigt wird. Diese Nachgärung ist nicht die Folge fehlerhafter Kellerbehandlung, sondern hängt von der Art des Weines ab; sie wird durch warmes Lagern der Weine nach der Hauptgärung begünstigt, durch kalte Lagerung, namentlich aber durch sehr frühzeitiges Ablassen unter Anwendung starker Schwefelmengen verzögert. (*P. Kulisch, Landw. Ztg.* 1908, Nr. 49.)

Über das Lüften der zur Schaumweinbereitung bestimmten Moste, wodurch der rötliche Stich blauer, zur Erzeugung von weißem Schaumwein dienender Burgundertrauben beseitigt wird, ferner über das Lüften der Hefe berichtet *J. L. Merz in Zeitschr. f. Kohlensäureind.* 1917, 447.

Die Entfernung des Niederschlages aus Wein und das Enthefen und Klären von Champagner auf mechanischem Wege durch besondere Anordnungen an dem Stopfenkörper ist in den *D. R. P.* 138 162, 142 503, 143 692, 144 147 beschrieben.

In einem Referat in *Jahr.-Ber. f. chem. Techn.* 1859, 391 findet sich eine Beschreibung der Herstellung von Champagnerwein von Mauméne und vor allem die Angabe der Zusammensetzung jener zuckerreichen Liköre, die bei der Fabrikation dieser Weine den wesentlichsten Bestandteil bilden. Man erhält einen solchen Likör, den man nachträglich mit Hausenblase schön und zur weiteren Verbesserung des Geschmacks mit Portwein, Madeira, Kirschwasser, Himbeersaft u. dgl. versetzt, aus 150 kg weißem Kandiszucker, 125 l Wein und 10 l Kognak; der Flüssigkeit, die man selten rein verwendet, werden für je 10 hl 2 l eines Gemenges von 6 l Wasser, 2 l gesättigter Alaunlösung; 4 l Weinsäurelösung und 8 l Tanninlösung zugesetzt. Ein anderer solcher Schaumwein-Zusatzlikör besteht nach *P. Duplais* aus 5 kg weißem Kandiszucker, 5 l weißem Wein, 3,5 l weißem 58grädigem Kognak und 5 g Vanillentinktur, die man durch Behandlung von 200 g Vanille mit 1 l Alkohol erhält.

Die Art der sog. Dosierung, also der aromatisierenden Zusätze zum Champagnerwein, ist außerordentlich verschieden. Nach **Luhmann** (l. c.) besteht dieser Zusatz in den einfachsten Fällen aus einer Lösung von reinem Kandiszucker in Kognak, während anderen, zumeist älteren Vorschriften zufolge diese Zusätze häufig eine recht komplizierte Zusammensetzung haben. (Siehe oben.)

Die Bereitung von Schaumwein durch Einpressen von Kohlensäure ist in **D. R. P. 7042** beschrieben.

Zur Herstellung von Schaumwein löst man den zur Erzeugung der Kohlensäure nötigen Zucker in einem Teil der nötigen Weinmenge, bringt diesen zur Gärung und schichtet den Rest des Weines über den angegorenen zuckerhaltigen Teil, wobei sich zwischen beiden eine den Durchgang der Kohlensäure, nicht aber des Gärungsferments gestattende Membrane befindet. Der gärende Wein kann dann nach Entfernung des nichtgärenden Teiles sofort zur Einleitung einer neuen Gärung benutzt werden. (**D. R. P. 52 500.**)

Ein Material für die Sektfabrikation und für die Umgärung von Obstweinen gewinnt man nach **D. R. P. 10 945** in der Weise, daß man die zerdrückten Trauben oder Preßrückstände zur Sprengung der Zellen bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt, die färbenden und aromatischen Stoffe mit Weinmost oder Wasser auslaugt und die ausgelaugten Häute dann wie Hefe als Gärungserreger verwendet, die keinen üblen Hefegeschmack zeigen. Nach einer Abänderung des Verfahrens wäscht man die Häute und Kerne der Trauben mit frischem Most, trocknet sie und verwendet das Material zur Bereitung von Wein, Obstwein und Sekt oder zur Schöning reifen Mostes. (**D. R. P. 14 033.**)

Um Schaumweinflaschen, die längere Zeit, etwa 3–6 Jahre, unter dem Druck mehrerer Atmosphären standen und so Veränderungen im Gefüge erlitten, die bei ihrer Wiederverwendung Ursache des Springens sind, wieder aufzuarbeiten, erhitzt man sie bis zum Weichwerden, und kühlt sie darauf kunstgerecht ab. Nach diesem Verfahren werden nicht nur die Spannungen beseitigt, sondern es werden auch die letzten Reste organischer Körper, besonders Hefe, die mittels der gewöhnlichen Reinigungsmethoden nicht entfernbar waren, vernichtet. (**D. R. P. 284 515.**)

647. Obstwein allgemein.

Barth, M., Die Obstweinbereitung. Stuttgart. — **Piaz, A. dal**, Die Obstweinbereitung. Wien und Leipzig 1894. — **Barth, M.**, Die Obstweinbereitung mit besonderer Berücksichtigung der Beerenobstweine. Bearbeitet von **C. v. d. Heide**. Stuttgart 1922. — **Meißner**, Die Obstweinbereitung. Stuttgart 1921. — **Timm, H.**, Der Johannisbeerwein und die übrigen Obst- und Beerenweine. Stuttgart 1892.

In der heute noch sehr lesenswerten Schrift „Obstweinkunde“, erschienen 1859 in Weimar, ist die Bereitung der Wirtschaftsweine aus Äpfeln, Birnen (Cider), Aprikosen, Pfirsichen, Quitten, Orangen, Pommeranzen, dann Zwetschen, Schlehcn, Kirschen, Rosinen, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren, Erdbeeren, Maulbeeren, Brombeeren, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Wacholderbeeren usw., als auch aus Ingwer, Pastinak, Runkelrüben, Blüten und Blättern der Schlüsselblume, Melissen und die Darstellung der Metarten (Honigwein), des Birkenweines usw. nach den damals bewährtesten deutschen, englischen und französischen Verfahren beschrieben.

Für die Obstweinbereitung kommen Äpfel, Birnen, Kirschen, Erd-, Heidel-, Stachel- und Johannisbeeren in Betracht. Die gewaschenen, zerquetschten bzw. auch entsteinten Obstsorten geben beim Pressen 63–74% Saft, der im Kleinbetrieb in Glas- oder Steingutgefäßen, bei der Großfabrikation in Eichenholzbütten mit genügendem Steigraum aufgefangen wird. Auf Grund seiner Versuchsergebnisse kommt **K. Baumgart** zu dem Resultat, daß Obstwein ohne Schaden in Aluminiumgefäßen vergoren und gelagert werden kann. (**Chem.-Ztg. 35, 1343.**) In den ersten Tagen der stürmischen Gärung wird das Faß oder die Flasche nicht geschlossen, erst bei Eintritt der ruhigen Gärung, die 2–5 Monate dauert, legt man Watte oder einen Gärverschluß vor und spundet schließlich bei der Nachgärung fest zu. Bei der modernen Bereitung der Obstweine verwendet man ausschließlich Reihefe, die aus besonders gut gelungenen Obstweinen eigens zum Zwecke neuer Anstellung rein gezüchtet werden, oder auch Traubenweihen, die sich zur Vergärung sehr gut eignen. Diese rein gezüchteten Hefen sind heute von jeder Weinbauversuchsstation ebenso wie vom Institut für Gärungsgewerbe zu beziehen. Man bereitet das Impfmateriale 4–5 Tage vor der Saftgewinnung in der Weise vor, daß man die Hefe mit 1–2 l abgekochtem, auf 25° abgekühltem Saft in einem nichtmetallischen, mit Deckel verschließbaren Gefäß ansetzt und nach 2 bis 3 Tagen 2–3 hl frischgekelterten Saft zufügt. Die Hefe braucht nur bei größeren Fässern über 1 hl Inhalt abgetrennt zu werden. Wenn der Wein blank ist, sticht man sie bei niedriger Temperatur, also am besten im Winter, unter gleichzeitiger Durchlüftung des Weines ab. Nach 2–3jähriger Lagerung ist der Wein flaschenreif, darf jedoch dann nicht direkt vom Gärfäß, sondern erst nach mindestens einmaligem Abstich der Hefe abgefüllt werden. (**W. Henneberg, Zeitschr. f. Spiritusind. 36, 385 u. 399.**)

Die schwere Vergärbarkeit mancher Obst- oder Beerenmaischn hängt mit ihrem natürlichen Gehalt an Benzoesäure bzw. Salicylsäure zusammen. 1 l Preiselbeersaft enthält z. B. nach **E. Mach** und **K. Portele**, **Landwirtsch. Versuchsstat. 38, 69**, zwischen 600 und 900 mg Benzoesäure.

Durch Zusatz von Salmiak kann man die Gärung gerbstoffreicher, langsam arbeitender Obstsäfte beschleunigen oder zu Ende führen, also dadurch, daß man die an und für sich nicht

günstige Beschaffenheit jener Hefeflora durch Stickstoffzufuhr verbessert. Bei Traubensäften wurde eine ähnliche Wirkung nicht beobachtet. (Müller-Thurgau, Zentralbl. f. Agrik.-Chem. 48, 204.)

Die Verfälschung von Wein mit Obstwein läßt sich durch Glühen der Extraktasche leicht nachweisen: Nach Entfernung der Schale von der Flamme tritt bei Verwendung von Obstwein der Geruch gekochter Äpfel oder Birnen deutlich hervor. (Essigindustrie 1819, 2.)

648. Beerenwein.

Die Herstellung von Kirschwein ist in Pharm. Zentrh. 1867, Nr. 1 beschrieben.

Über die Bereitung von Stachelbeerwein (Gooseberry-wine der Engländer), über Stachelbeerwein-Champagner sowie über Bereitung von Johannisbeerwein finden sich sehr ausführliche praktische Mitteilungen in Polyt. Zentrh. 1857, 506, nach denen es möglich ist, solche Kunstweine auch im großen darzustellen.

Über die Herstellung von Johannis- und Stachelbeerwein finden sich im Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1214, einige Angaben, ohne deren Berücksichtigung es nie gelingt, ein dauerhaft gutes Produkt zu erzielen. Der Grund des Mißlingens liegt vor allem in dem gänzlich verschiedenen Säuregehalt der Früchte, und demzufolge auch des notwendig verschieden hohen Zuckerzusatzes. Gall hat eine Tabelle entworfen, nach der es sehr leicht ist, aus dem gefundenen Säuregehalt des frisch ausgepreßten Saftes die zur Bereitung eines Weines von 9, 10, 11, 12% Alkoholgehalt nötige Zucker- und Wassermenge zu bestimmen.

Zur Bereitung von Johannisbeerweinen empfiehlt L. Kuntze, Zuck.-Ind. 1907, 442 folgendes Verfahren (vgl. die Originalvorschrift in Industrieblätter 1868, Nr. 30): Man preßt reife, von den Stielen getrennte rote Johannisbeeren nach 5–6tägigem Stehen in warmem Raume in einer Holzpresse und versetzt 21 l des Saftes in einem Säureballon mit einer Lösung von 20 kg Zucker in 36 l heißem Wasser. Vorteilhaft setzt man diesem Saft der roten Beeren außerdem noch 1½ l Saft von schwarzen Beeren zu. Man verkorkt dann den Ballon durch einen mit Siegelack eingedichteten Kork, der die Gärröhrchen enthält, füllt ihre Kugeln mit Wasser halb voll und konstatiert am zweiten Tage die Entwicklung der Kohlensäure. Sollte dies nicht der Fall sein, so muß der Kork nachgedichtet werden. Der Wein bleibt bis Mitte Juli des nächsten Jahres bei 15–20° ruhig stehen, wird wenige Tage vor der Bereitung des neuen Weines auf Flaschen gezogen und ist im Dezember genießbar. Seine Qualität verbessert sich von Jahr zu Jahr. Für einen zuckerreicheren Dessertwein nimmt man einen Ansatz von 17 l Saft von roten Beeren, 2 l Saft von schwarzen Beeren, 22 kg Zucker und 32 l Wasser. Auf ähnliche Weise wird nach Utz, Pharm. Zentrh. 1907, 972 Zwetschenwein hergestellt, nach Chem.-techn. Rep. 1868, II, 43 auch der Erdbeerwein.

Bei der Bereitung von Beerenweinen (Johannisbeerwein) für den Hausbedarf mit Hefe läßt sich in Ermangelung von Reinhefe nach einem Referat in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1901, 399 Bierhefe verwenden (50 g für 1 hl). Preßhefe soll nur verarbeitet werden, wenn sie sehr rein ist und weder säuerlich riecht, noch schmeckt (20 g auf 1 hl). Ein vollständiges Vergärenlassen mit den Trestern ist nicht zu empfehlen, da der Wein hart, unreif schmeckend und braun wird.

In Dingl. Journ. 154, 149 veröffentlicht E. F. Anthon die Resultate eingehender Untersuchungen über die Bereitung des Stachelbeerweines. Er fand, daß dieser Wein um so besser wird, je größer die Dichte des angewendeten Mostes ist. Zum Ansatz des besten Weines verwendete der Verfasser 6 Tl. reinen Saft und 4 Tl. Nachsaft (beide aus 10 Tl. reifer, grüner Stachelbeeren) und unterwarf den Most 10 Wochen lang bei 18° der Gärung, die er dann durch Abziehen der Hefe unterbrach.

Zur Herstellung von Holunderbeerwein überläßt man 1 l des ausgepreßten Holunderbeersaftes mit 2 l Wasser und 1 kg Zucker der freiwilligen Gärung, wobei der erste Preßrückstand mit dem zuzusetzenden Wasser nochmals angemaischt und erneut abgepreßt wird. Nach 8 Wochen macht man das Gefäß mit Zuckerwasser 1 : 2 spundvoll, dichtet mit dem Gärspond ab und überläßt das Ganze mehrere Monate ruhig lagernd der Nachgärung. Der fertiggestellte Holunderwein enthält recht viel Citronensäure, dagegen wenig Weinsäure und Gerbstoff. (G. Maue, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 30 231.)

Mostbereitung aus Obst: Wenn das Obst gemahlen ist, bringt man Trester und Brühe, in Bütten, wie dies auch bei der Weinbereitung geschieht, läßt 2 oder mehrere Tage an der Luft stehen, bis sich die Flüssigkeit etwas zu heben anfängt, preßt aus und zieht gleich darauf die Flüssigkeit in Fässer ab. Man setzt pro 100 l 1–2 kg ganz reife Schlehen zu und erhält so ein wohlgeschmeckendes, in guten Kellern jahrelang haltbares Getränk. (Württemb. Gew.-Bl. 1868, Nr. 28.)

649. Apfel- und Birn-(Quitten-)wein.

Unter dem Begriff Cider sollen nach P. Fortner nur jene natürlichen gegorenen Getränke verstanden werden, die aus dem Saft von Obst und Beerenfrüchten, mit Ausnahme der Weintrauben, mit oder ohne Zusatz von Zucker und Wasser hergestellt werden. Der zu geringe Säuregehalt derartiger Birnen- und Brombeerenweine soll nur durch Mischen mit säurereicherem Säften

der gleichen oder einer anderen Fruchtgattung, nie aber durch Zusatz von Wein- oder Citronensäure auf die gewünschte Höhe gebracht werden. (Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, 222.) Früher war diese Säuerungsart, wie aus den Angaben von Neßler im Landwirtsch. Zentralbl. 1867, 372 hervorgeht, allgemein üblich.

Die spätreifen Apfelsorten enthalten stets größere Stärkemengen, die bei der Lagerung früher oder später in Zucker übergehen. Trotzdem empfiehlt es sich nicht, die Äpfel vor der Kelterung allzulange zu lagern, da sie sich im überreifen Zustande nur schwer pressen lassen und einen schleimigen, kaum klärbaren Most liefern. Auch bei den spätreifen Wintersorten soll übrigens nach P. Kulisch die Lagerung bis Ende Oktober genügen, um eine nahezu völlige Umwandlung der Stärke zu erzielen. (Landw. Jahrb. 21, 871.)

Der in der Picardie und Normandie viel getrunkene eigentliche Cider ist ein durch Selbstgärung aus Apfel-, seltener aus Birnensaft, gewonnenes alkoholisches Getränk. Die ungeschälten Äpfel werden in einer Mühle mit Handbetrieb zwischen zwei Eisenwalzen zerquetscht und fallen in einen Kübel, in den auch der Saft abtropft. Die nach dem Zerquetschen des Obstes beim Stehen rotbraun werdende, ohne Zusatz von Wasser gewonnene Masse gibt, wenn die Äpfel oder Birnen sehr reif waren, beim Auspressen direkt vergärbaren Saft, sonst setzt man die entsprechende Menge Traubenzuckerlösung zu, die man zweckmäßig mit den Trestern zusammen vergären läßt. Das Preßgut wird in einer Spindelpresse gepreßt, aus der der Saft in ein Ciderfaß von 220 l läuft. Der Preßrückstand wird in einem Bottich zum weiteren Auslaugen mit 20–30° warmem Wasser versetzt, dessen Menge sich nach der Art der Früchte richtet. Gewöhnlich werden 100 kg Preßrückstand mit 30 l Wasser versetzt, man läßt die Mischung 12 Stunden stehen, preßt und vermischt den ablaufenden Saft mit dem zuerst gewonnenen, worauf man ihn im Fasse der Selbstgärung überläßt, die bei warmem Wasser ca. 4 Wochen dauert. Die Spundöffnung wird mit Filtrierpapier verschlossen, auf das man reinen, trockenen Sand schichtet. Nach beendeter Hauptgärung zieht man den Cider unter der emporgestiegenen Schmutzschicht weg in ein anderes reines Faß, worauf man ihn lagern läßt. Ist der Cider zu sauer ausgefallen, so werden auf 100 l Flüssigkeit 2–3 kg Zucker zugegeben. Zieht man die so gesüßte Flüssigkeit auf dickwandige Flaschen mit festem Verschuß und läßt diese in aufrechter Stellung die Nachgärung durchmachen, so erhält man den Schaumcider (cidre mousseux). (A. Diederichs, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1917, 103.)

Die Bereitung des echten Cider (Apfelwein) beschreibt ferner G. du Tays in Dingl. Journ. 123, 181. Die edelfaulen, schwammigen Äpfel werden nach sorgfältiger Entfernung der schwarzgefauten oder schimmlichen Stücke gemahlen, worauf man den Brei in Kufen 24 Stunden stehen läßt und die weichgewordene Masse keltert. Der ablaufende Saft wird nun durch ein Haarsieb gegossen und in ein Faß gefüllt; das volle Faß wird gut verspundet und in den Keller gerollt; neben dem Spund wird ein Loch gebohrt, in das man, die Ähren nach oben gerichtet, einen Strohwisch steckt; dieses Büschel wird alle 3–4 Tage gelüftet, um die Entwicklung der Kohlensäure zu befördern, die sonst das Faß sprengen würde; etwa nach 2 Monaten wird der Wein, sobald er klar ist, abgezogen und neuerdings verspundet. Um moussierenden Apfelwein zu bereiten, wird er vor Ende Februar auf Flaschen gefüllt; der auf Fässer gezogene hält sich kaum 18 Monate, der auf Flaschen gezogene ist haltbarer.

Über Herstellung des Apfelweines in Frankreich siehe ferner E. Saillard, Ref. in Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1905, 293.

In einem Referat in Pharm. Zentrh. 1910, 626 wird empfohlen, die zur Bereitung von Apfelwein bestimmten Äpfel vor dem Pressen mit einer schwachen Chlorkalklösung zu waschen (40–60 g pro 100 l); man vermeidet dadurch die Entwicklung aller fremden Keime, begünstigt dagegen das Wachstum von Saccharomyces mali. Der so hergestellte Apfelwein schmeckt reiner und ist haltbarer.

Die Darstellung eines guten und billigen Hausweines, nach E. Richard, ist in D. Gewerbeztg. 1857, 359 wie folgt beschrieben: 75 l saure Äpfel und 25 l süße Birnen werden nach Entfernung der angefaulten oder angegangenen Stellen in Stücke zerschnitten und in eine Tonne geschüttet, die früher zur Aufbewahrung von Wein gedient hatte und einen reinen Weingeruch besitzt. Man fügt dann 1½ kg Farinzucker und 30 l bis zum Sieden erhitztes Wasser hinzu; der Spund wird locker aufgesetzt und die Mischung der Gärung überlassen. Nach etwa 5 Tagen, wenn ein deutlicher Geruch nach gärendem Wein bemerkbar ist, füllt man mit reinem gewöhnlichen Wasser auf, läßt die Mischung bei offenem Spundloch 10 Tage ruhig unter Nachfüllen des verdunsteten Wassers stehen und zieht den fertigen Wein nach 14 Tagen ab. Ebenso werden Kirschen, Johannisbeeren usw. verarbeitet.

Nach Neueste Erf. u. Erf. 1910, 86 u. 87 stellt man Quittenwein her durch Kochen und Zerquetschen der Früchte in Wasser und Auspressen des Saftes. Zu dem Saft fügt man vor der Gärung Zuckerwasser, das man mit der Quittenbrühe herstellt, ferner Citronensaft, Weinstein- und reine Hefe. Ähnlich wird ein Kirschen- und Schlehenwein hergestellt, während man einen Holunderbeerwein erhält, wenn man die mit 10 Tl. Wasser 2 Stunden lang gekochten, entstielteten und entkämmteten Beeren auspreßt und pro 100 Tl. Saft, 50 Tl. Zucker, 10 Tl. zerquetschte Rosinen, 2 Tl. Weinstein und 140 Tl. Wasser hinzufügt. Man würzt mit Ingwer, Nelken und Zimt und bringt mit Reinhefe in rasche Gärung.

Alkohol und Spirituosen.

650. Allgemeines über Spiritusbrennerei.

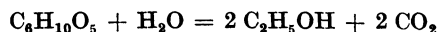
Deutshl. Weingeist $\frac{1}{3}$ 1914 E.: 86 101; A. (auch in Flaschen) 50 808 dz.

Lüder, E., Die Technologie der Spiritusindustrie. Braunschweig 1920. — Bücheler, M. und Rüdiger, M., Der landwirtschaftliche Brennereibetrieb, ein Lehrbuch für Landwirte und Techniker. Stuttgart 1920.

Die Spiritusbrennerei ist direkt oder indirekt mit der Landwirtschaft verbunden dadurch, daß der Alkohol nur ein Teilprodukt der Vergärung stärkemehlhaltiger Stoffe (Kartoffel, früher auch Roggen) darstellt und nach seiner Abtreibung die gesamten Nährstoffe mit Ausnahme der Kohlenhydrate in den Rückständen verbleiben. Der Verlust an Rohnährstoffen bei der Kornbrennerei beträgt nur 3,2%, und es kommt daher den Kornbrennereien nach Ansicht von V. Völtz die gleiche wirtschaftliche Bedeutung zu wie den Kartoffelbrennereien, da nicht nur der Alkohol ausgeführt wird, sondern auch die in der Schlempe und den Malzkeimen enthaltenen, dem Boden entzogenen Stoffe, teils in tierische Körpersubstanz übergeführt, teils in Form von Dünger, dem Boden wieder zugeführt werden. (Zeitschr. f. Spiritusind. 38, 245.) Die Brennerückstände ermöglichen daher eine zur Menge des Brenngutes im geraden Proportionalitätsverhältnis stehende Viehhaltung, die ihrerseits wieder durch den großen Düngeranfall den Großanbau der Rohmaterialien für die Brennerei gestattet.

Heute herrschen demnach noch die Spiritusbetriebe, die einen gewaltigen Teil von der menschlichen Ernährung dadurch entzogenen Stärkemehlfrüchten (so z. B. 1913/14 in Deutschland rund 2,6 Mill. t. Kartoffeln neben $\frac{1}{3}$ Mill. t. Getreide) verbrauchen, um in etwa 50 000 Arbeitsstätten rund 3,8 Mill. hl. (100 Proz.) Alkohol zu erzeugen, von dem ein etwa gleicher Teil für Trink- und für gewerbliche Zwecke (chemische und Sprengstoffindustrie, Äther-, Essigsäure-, Farben-, Riech- und Arzneimittelfabrikation, Treibmittel-, Lack-, Firniszerzeugung) dienen. Daneben erhält sich, besonders in den nordischen holzreichen und relativ nahrungsmittelarmen Ländern die Holz- und Sulfitspiritusindustrie (Bd. II [107]) als Folge der diesen Verhältnissen angepaßten Steuergesetzgebung, während die z. B. in der Schweiz aufgenommene synthetische Darstellung des Alkohols aus Calciumcarbid aus den obengenannten Gründen und wegen des großen Energieverbrauches in ackerbau- und viehzuchtireibenden Ländern vorläufig nicht aufkommen kann: in diesen ist nicht der Alkohol das Haupterzeugnis, sondern die Schlempe, die den Fleischbedarf des Landes deckt, d. h. die Spiritusbrennerei der kleinen landwirtschaftlichen oder der großen gewerblichen Betriebe deckt die Kosten des Verfahrens und der aus ihm erwachsenden Steuerbelastung, das zur Bestreitung eines hochwertigen Futtermittels dient.

Die Kartoffelbrennerei bezweckt im Gegensatz zur Bierbrauerei die möglichst weitgehende Umsetzung der in der Frucht enthaltenen Kohlenhydrate, sie bedarf daher nur geringer Malzmengen zur Bildung der die Stärke verzuckernden Diastase und zur Ernährung der Hefe (4% Gerste gleich 5–6% Grünmalz, bezogen auf das Kartoffelgewicht), da die Würzebildung in Wegfall kommt. Das wie in der Brauerei auf Tennen oder in pneumatischen Trommel- und Kastenmälzereiapparaten erzeugte diastasereiche „Langmalz“ (langgestielte Gerste) dient dann zur Überführung der Kartoffelstärke in Maltose. Man arbeitet zu diesem Maischprozeß in sog. Hense-Dämpfern, d. s. mit dem Maischbottich verbundene, nach unten konische Druckkessel, in denen das Kartoffelgut mit evtl. Zusatz von etwas Mais unter 2–3 Atm. gekocht wird, um sodann als feiner Brei in die im Maischbottich befindliche Malzmilch einzufließen. Man rührt die Masse bei etwa 60° während etwa 1 Stunde, kühlt sie als dünnen, süß schmeckenden Brei auf die Gärtemperatur von 17–20° ab und vergärt in großen Bottichen [431], und zwar zur Vermeidung von stürmischer Gärung, die mit Zuckerverlusten verbunden wäre, unter Kühlung. Als Hefe dient eigene, im Nebenbetrieb gezüchtete obergärige Brennereihefe; die Gärdauer beträgt 2–3 Tage und verläuft bei höchsten 28–30° zur Vermeidung der Bildung von Nebenprodukten (Essig-, Milchsäure, Glycerin, Glykogen) und der Alkoholverdunstung. Man gewinnt aus 100 kg trockener Stärke theoretisch



71,61, praktisch 65 l Alkohol und daneben 45 kg = 23 cbm Kohlensäure, die neuerdings für Kohlensäuredüngung [231] Verwendung findet.

Während des Krieges, als alle stärkemehlhaltigen Naturprodukte der menschlichen Ernährung zugeführt werden mußten, standen nur die oben erwähnten drei Wege der Spritgewinnung offen: Die Branntweinerzeugung aus Sulfitablauge, die nach der entsprechenden Vorbehandlung der Lauge in 72stündigem Gärungsprozeß pro Kubikmeter 9–10 l reinen Alkohol liefert, ferner die Bereitung des Alkohols aus Holz, wobei nach dem Verfahren von Classen und Windesheim auf das Holz berechnet 6 Vol.% Alkohol resultieren und schließlich seine Gewinnung aus Carbid über den aus dem Acetylen gewonnenen Aldehyd. Die ersten beiden Verfahren können nur dann in Betracht kommen, wenn die Sulfitmaische gleichzeitig durch trockene Destillation auf ihre wertvollen Bestandteile (Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Zellpech) bzw. das nach der Entgeistung zurückbleibende, vom Zucker befreite Holz auf ähnliche Weise oder als Futtermittel

verwertet wird. Aber auch dann wird der Grundsatz, daß die Natur stets am billigsten arbeitet, noch lange Zeit Geltung behalten, was sich bis jetzt bei allen diesen Produkten der Synthese, besonders bei jener des Kautschuks und Zuckers, erwies.

Eine interessante Abhandlung über die Darstellung von Alkohol aus Leuchtgas findet sich in *Cosmos*, *Rev. encyclop.* 1862, 196; vgl. *Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem.* von Justus Liebig und Hermann Kopp 1855, 602 und Berthelot, *Journ. f. prakt. Chem.* 1865, 274.

Die Spiritusgewinnung aus Holz und Sulfitablauge findet sich im II. Bande [107], [103].

Eine kurze Darstellung der Geschichte des Alkohols und des Destillierens bringt O. Lange in *D. Parfüm.-Ztg.* 1917, 30.

651. Melasse-, Maisbrennerei. Acetongewinnung durch Gärung.

Zur Verarbeitung der nur geringe Mengen stickstoffhaltiger Hefenährstoffe enthaltenden Melasse, muß man sie zwecks Vernichtung vorhandener Bakterien und gärungsfeindlicher Stoffe zuerst verdünnt mit Mineralsäure kochen. Man impft mit mehreren Reinzuchtheften die getrennt in Darmmalz-, Melasse- und Nährsalzmaischen gezüchtet werden und vergärt die 13grädige, etwa 16% Zucker enthaltende Maische innerhalb dreier Tage. Die Melasseschlempe kann ihres Kalireichtums wegen nicht direkt verfüttert werden; man verarbeitet sie auf Dünger [218], oder Kalisalze oder Schlempekohle. (S. die Register.)

Über die vorteilhafte Darstellung des Alkohols aus der Melasse der Zuckerfabriken siehe T. H. P. Heriot, *Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem.* 29, 31.

Ein Verfahren zur Herstellung von Butylalkohol durch Vergärung von Melasse mittels des *Bacillus butyricus* ist in *D. R. P.* 289 687 beschrieben.

Eine Abart der gewöhnlichen Spritgewinnung ist das Amylo- oder Pilzmaisverfahren, bei dem man Maismaische mit ostasiatischen, dort zur Reibierzeugung dienenden Schimmelpilzen der *Aspergillus*- und anderen *Amylomyces*arten impft. Die durch Kochen sterilisierte Maismaische, die einen Zusatz von 1% Gerstenmalz erhält, wird bei 38° mit der Pilzreinkultur versetzt, worauf man unter gleichzeitigem Einblasen eines sterilen Luftstromes während etwa 5 Tagen vergärt.

Zu erwähnen sind auch noch neuzeitliche Brennverfahren, die zur gleichzeitigen Bildung von Alkohol und Aceton führen. Die Hauptmenge dieses als Bestandteil der Kautschuksynthese (*Bd.* III [6]) und zur Gelatinierung der Schießwolle [297] wichtigen Lösungsmittels wird jedoch nach wie vor durch Erhitzen des Graukalkes unter schließlichem Einleiten von Dampf oder durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über erhitztes Calciumcarbonat hergestellt.

Unter dem Einflusse des Gärungserregers *Bacterium acetoaethylicum* erhält man aus 2proz. Lösungen verschiedener Zuckerarten, wenn man gleichzeitig 1% Pepton und 2% die Bindung entstehender Ameisensäure bewirkender Kreide zusetzt, Ausbeuten von 4–10% Aceton und 14–43% Alkohol, je nachdem ob Galaktose, Maltose, Stärke, Dextrin, Lävulose, Glycerin usw. zur Vergärung gelangen. Als Ausgangsmaterial verwendet man zweckmäßig Melasse. Die Apparatur beschreiben J. H. Northrop und Mitarb. in *Journ. Ind.-Eng. Chem.* 1919, 723.

Zur Gewinnung von Aceton und Alkohol vergärt man eine Lösung von 90 Tl. Rohrzucker in 3000 Tl. Wasser, der man 60 Tl. Birtreber (Asbest, Filtrierpapier) als indifferente Substanz und 45 Tl. Kreide zugesetzt hat, nach der unter 2 Atm. Druck während 20 Minuten ausgeführten Sterilisation durch Einimpfung einer Reinkultur des *Bacillus macerans* bei etwa 40°. Nach 5 Tagen ist der Rohrzucker verschwunden, und man erhält eine Maische, die etwa 30 Tl. Alkohol und Aceton enthält. Ohne Zusatz der indifferenten Körper dauert die Gärung 7 Tage und liefert nur 10 Tl. Ausbeute. (*D. R. P.* 283 107.) Nach dem Zusatzpatent setzt man außer den indifferenten Stoffen noch stickstoffreiche, organische Nährstoffe (Preßhefe, Hefeextrakt oder Malzkeime) der Gärmasse zu und arbeitet dann in der Weise, daß man ein mit einer Maceranskultur geimpftes Gemenge von 200 Tl. neutralisierter Melasse (90 Tl. Rohrzucker), 20 Tl. Kreide, 100 Tl. Filtrierpapierschnitzel, 25 Tl. Hefeautolysat und 3000 Tl. Wasser bei 40° 6 Tage gären läßt und sodann destilliert. Man gewinnt 40 Tl. eines Gemenges von Alkohol und Aceton, deren Mengenverhältnisse im Verhältnis von 2,5 : 1 stehen, während ohne Nährstoffe dieses Verhältnis etwa 10 : 1 beträgt. (*D. R. P.* 286 148.)

Zur Herstellung von Alkohol und Aceton durch Gärung arbeitet man in der Weise, daß man 1000 Tl. Kartoffeln mit einer Kultur des *Bacillus macerans* versetzt, die auf einem Nährboden erzeugt wurde, der aus 10 Tl. Kartoffeln, 1,5 Tl. Preßhefe, 0,5 Tl. Kreide und 25 Tl. Wasser besteht, oder man sterilisiert ein Gemenge von 5000 Tl. Wasser, 250 Tl. Maisschrot, 100 Tl. Preßhefe und 50 Tl. Kreide einige Male bei etwa 2 Atm. Druck, impft das Material nun mit *Bacillus macerans* und erhält so dauernd gärkräftige Kulturen, die schnelle Gärung und eine vorzügliche Ausbeute an Alkohol und Aceton herbeiführen, da die dem Maischmaterial vor der Hauptgärung zugesetzten stickstoffhaltigen Substanzen wie Preßhefe, Hefeextrakt, Hefeautolyse oder Malzkeime nicht schädlich wirken können. (*D. R. P.* 291 262.)

652. Zuckerrüben- und Zuckerbrennerei.

Zur Verarbeitung von Zuckerrüben in der Kleinbrennerei verfährt man nach K. Windisch in folgender Weise: Die gewaschenen, evtl. in einer Obstmühle mit Steinwalzen möglichst

feingeschnitzelten Rüben werden während $2\frac{1}{2}$ Stunden im Kartoffeldämpfpaß gedämpft, worauf man unter möglichst verlustloser Gewinnung des Dampfkondenswassers, das bis zu 17% Zucker enthält, die zerquetschte Masse mit dem Kondenswasser im Vormaischbottich bei 30° mit Hefe versetzt und dann auf die Anstelltemperatur von höchstens $25-27,5^\circ$ heruntergeht. Jedenfalls sollen 30° nicht überschritten, aber doch erreicht werden. Nach 48stündiger Gärung frischt man mit warmem Wasser auf $31,25^\circ$ auf und erhält so Maischen, die 14–15% Extrakt anzeigen. Man rechnet auf 100 l Bottichraum 50–60 kg Rüben und auf 100 kg Rüben 0,33 kg gepreßte Bierhefe. Die Destillation vollzieht sich in derselben Weise wie bei den Maischen aus mehligem Stoffen, und man gewinnt aus 22–25 Zentner Rüben 1 hl reinen Alkohol und eine Schlempe, die der Kartoffelschlempe an Nährwert fast gleichwertig ist. Der Rübenbranntwein eignet sich nicht für Trinkzwecke, kann jedoch mit Holzkohlenpulver im Geschmack verbessert werden. Beim Zusammenverarbeiten der Rüben mit Kartoffeln oder Mais ist zu beachten, daß die mehligem Stoffe niemals zusammen mit den Rüben gedämpft werden dürfen. (Zeitschr. f. Spiritusind. 88, 88.)

Der Übelstand, daß sich während der Hauptgärung der Rübenmaischen große Mengen lästigen Schaumes bilden, läßt sich nach Lühder in der Weise vermeiden, daß man einer Maischung von 50 Zentner Rüben und 90 Pfund Malz eine gleichmäßige Emulsion von 1,5 kg Wollfett mit 5 l heißem Wasser zusetzt. (Zeitschr. f. Spiritusind. 88, 88.)

Das Verbrennen reiner Zuckerröschung zu Spiritus unter Zuhilfenahme von Salmiak als Hefenährmittel ist ein so einfaches Verfahren, daß auch der kleinste Brenner gute Resultate zu erzielen vermag. Man verfährt nach K. Windisch in folgender Weise: Der Zucker wird bei mindestens 75° gelöst und mit 1,5 bzw. 1 ccm arsenfreier, 60grädiger Schwefelsäure pro Kilogramm Rohmaterial versetzt. Die so völlig keimfreie Lösung erhält nun einen Zusatz von Hefenahrung, die bei gemischten Maischen, also bei gleichzeitiger Verarbeitung von Zucker, z. B. mit Kartoffeln, am besten aus Chlorammonium (20 g auf 100 l) oder bei reiner Rohzuckermaische aus Grünmalz, Hefenährextrakt, Malzkeimen oder ebenfalls Chlorammonium besteht. Man verbraucht dann 375 g dieses Salzes auf 100 kg Rohzucker, vergärt nun die höchstens 16proz. Maische mit guter Bierhefe bei möglichst hoher Temperatur und sorgt dafür, daß diese Höchsttemperatur von 30° bald erreicht wird. Zur Vermeidung von Alkoholverlusten wird in geschlossenen Bottichen gearbeitet. Das Arbeiten mit Bierhefe ist so billig, daß eine Weiterführung der Hefe nicht nötig ist, wenn man Grünmalz-, Malzkeim- oder Nährextraktzuckerhefe führen will. Die Weiterführung der Salmiakhefe dürfte überhaupt kaum möglich sein.

Auch M. Bücheler kam bei Verarbeitung von Rohzucker allein oder im Gemisch mit verschiedenen Mengen von Kartoffelmaische zu einer Ausbeute von 59 l Alkohol auf 100 kg Rohzucker, als er abgebaute Abfallbierhefe zur Ernährung der Hefe verwendete. C. Nagel gelang es auch aus konzentrierten Rohzuckerlösungen mit 1,5% des Gemisches von 0,9 Tl. Ammoniumsulfat, 0,3 Tl. Ammoniumbiphosphat, 0,6 Tl. Kaliumsulfat, 0,4 Tl. kryst. Magnesiumsulfat und 0,3 Tl. gebranntem Gips als Nährsalzlösung in 20 Tl. lauwarmem Wasser (der Gips wurde mit 10 Tl. Wasser aufgeschlämmt) bei befriedigend verlaufender Gärung 48,58 l Alkohol aus 100 kg Rohzucker zu erhalten. Zugleich wurden für 1000 l Gärraum durch Absitzenlassen und Abpressen 12,5 kg Hefe, d. i. eine Ausbeute von 7,81% des Zuckers gewonnen. Überhaupt stellt sich die Spiritusausbeute nach Zaglerski bei einem Zuckergehalt der Rüben zwischen 14,5 und 19% durchschnittlich auf 4,85 l reinen Sprit aus 1 Zentner Zuckerrüben. Schließlich beschreibt A. Rühlow die Verarbeitung eines während einer halben Stunde bei blasendem Lufthahn, dann einviertel Stunde unter 2 Atm. Druck im Henze-Apparat gedämpften Gemenges von 3 Tl. Zuckerrüben und 1 Tl. Kartoffel. (Zeitschr. f. Spiritusind. 88, 121, 122, 129, 162, 169 und 170.)

653. Andere Rohstoffe zur Spriterteuerung.

Die gleichzeitige Gewinnung von Spiritus und einem Futtermittel aus Rohzucker mit getrockneten Rübenblättern, Rübenköpfen und Heu als Zumaischmittel ist in Zeitschr. f. Spiritusind. 88, 169 beschrieben.

Über die Verarbeitung von Wruken, am besten gemeinsam mit Kartoffeln auf Spiritus siehe die Angaben von Lühder in Zeitschr. f. Spiritusind. 42, 343.

Die Verarbeitung von Äpfeln auf Spiritus ist in Zeitschr. f. Spiritusind. 89, 189 beschrieben. Vgl. ebd. S. 226: 10% Rübenzusatz.

Über die Verarbeitung von Rüben mit Zusatz von 25% Äpfeln auf Spiritus siehe Zeitschr. f. Spiritusind. 89, 188.

Für Kleinbrennereien eignet sich als Ausgangsmaterial für die Spirituserzeugung auch die Topinamburknolle, die, wie üblich, angemaischt wird, worauf man die Maische vor der Gärung etwa 1 Stunde auf 55° erwärmt. Der Branntwein ist für Genußzwecke direkt verwendbar. (M. Rüdiger, Zeitschr. f. Spiritusind. 43, 203.)

In Zeitschr. f. Spiritusind. 43, 292 bringt K. Windisch Anweisungen zur Spirituserzeugung aus Topinambur in kleinen Obstbrennereien. Es empfiehlt sich, die Knollen roh einzuschlagen und kein Malz beizumaischen, da die Enzyme des Gerstengrünmalzes die Kohlenhydrate des Topinamburs nicht abzubauen vermögen. Man erhält aus 100 kg gewaschenen, naßgewordenen Frühjahrsknollen nach viertägiger Gärung 8 l Spiritus.

Über die Verarbeitung von Topinamburknollen auf Spiritus siehe auch K. Windisch bzw. B. Maaß, vgl. ferner Zeitschr. f. Spiritusind. 89, 314 bzw. 359.

Über die Darstellung von Branntwein aus Roßkastanien siehe **D. Ind.-Ztg. 1865, 508.**

Zur Herstellung von Spiritus aus Flechten wird das Moos mit 6–7% Schwefelsäure oder salzsäurehaltigem Wasser ungefähr 8 Stunden lang gekocht, dann die Flüssigkeit mit Kalk neutralisiert, Hefe zugesetzt und nach vollendeter Gärung destilliert. Man erhält hierbei aus 8½ kg des lufttrockenen Moores 5,23 l Branntwein von 50 Vol-% Alkoholgehalt. Bei diesem Prozeß geht die Flechtenstärke (Lichenin) in Glykose über, worauf die Alkoholbildung beruht. (**D. Ind.-Ztg. 1869, Nr. 14.**)

Zur Alkoholgewinnung aus Flechten (zur Verarbeitung gelangte *Cladonia rangiferina*) kocht man das Material 1 Stunde unter 3 Atm. Druck mit 0,85 proz. Salzsäure, gewinnt so 71,7% des Flechtengewichtes als Extrakt, der 54,5% Glykose enthält, neutralisiert und vergärt die unvermischte Masse bei 28–30°. Es wurden so 28–28,5 Vol-% Alkohol gewonnen. (**G. Ellrodt und R. Kunz, Brennereiztg. 1918, vom 5. 11.**)

Über die Gewinnung von 10,7–11,5 l Alkohol aus 100 kg Schilfrohrwurzeln neben einem aus der rückbleibenden Schlempe gewinnbaren wertvollen Futtermittel siehe **D. R. P. 311 217.**

Über den wirklichen Zuckergehalt der Schilfrohr- und Rohrkolbenwurzeln schreibt **Ph. Sabalitschka** in **Chem.-Ztg. 1923, 80.**

Auch aus den *Laminaria*algen, die bei Ebbe in großen Massen gewonnen werden können, ebenso wie aus Kastanienmehl wurden durch Vergärung der wässrigen Auszüge in ersterem Falle etwa 3,5% Alkohol (auf Trockengewicht bezogen) gewonnen. Die Ausbeute ließ sich durch vorherige Behandlung des Materiales, und zwar der Algen mit 7% Schwefelsäure unter 2 Atm. Druck bzw. des allein träge vergärenden Kastanienmehles mit Salzsäure, und zwar wesentlich bei der Verarbeitung der Algen bis auf 12% erhöhen. (**E. Kayser, Zentr.-Bl. 1919, IV, 224; vgl. Brennereiztg. 36, 8283.**)

Die Herstellung von Alkohol und Hefe aus wässrigem Tangeextrakt, den man hydrolysiert und dann wie üblich vergärt, ist in **Norw. P. 31 105** beschrieben.

Zur Aufarbeitung von Algenextrakten oder anderen Kalisalze enthaltenden Flüssigkeiten setzt man ihnen nach **A. P. 1 376 662** vor der Vergärung zwecks Verhinderung unerwünschter Gärvorgänge Kieselfluorwasserstoffsäure zu, destilliert nach vollzogener Gärung den Alkohol ab und arbeitet die Schlempe wie üblich auf Kalisalze auf. **Vgl. [29].**

Zur Gewinnung von Alkohol aus Seetang erhitzt man ihn unter dem Druck von 7–8 Atm., zieht die nach dem Abkühlen der Masse erhaltene Oberschicht, die die vergärbaren Produkte enthält, ab, mischt diese Flüssigkeit mit dem Salzsäureextrakt, der die Salze enthaltenden Unterschicht, stumpt mit Kalk ab, vergärt mit Hefe und gewinnt den Alkohol wie üblich. Der Rückstand der Säurebehandlung wird trocken destilliert. (**E. P. 171 479.**)

Die Bereitung von Weingeist aus Quecken beschreibt **Rabourdin** in **Polyt. Zentr.-Bl. 1855, 1342.**

Zur Herstellung von Alkohol aus Kaktuspflanzen behandelt man sie zerkleinert unter Wasserzusatz mit überhitztem Dampf, bläst dann die freigewordene Ameisensäure ab und vergärt den aus den Rückständen abgepreßten Saft in üblicher Weise mit der Reinzucht von *Sacharomyces cerevisiae*. Zum Hefeansatz verwendet man gleiche Teile gemahlener Roggen und Malz, denen man auf 1000 Tl. zu vergärender Masse 1 Tl. gärungsförderndes phosphorsaures Ammon zusetzt, das etwa zurückgebliebene Ameisensäurereste vernichtet. Die Gärung ist nach 72 Stunden beendet, die Rückstände bilden ein nahrhaftes Viehfutter. (**D. R. P. 291 074.**)

Auch die Abfälle der Steinnußknopfverarbeitung eignen sich zur Vergärung und liefern wegen ihres hohen Gehaltes an Mannocellulose, die beim Kochen mit Salzsäure Mannose gibt, 10–15 Vol-% Alkohol.

Es wurde auch empfohlen Eicheln, die etwa 40% leicht verzuckerbare Stärke enthalten, auf Spiritus zu verarbeiten, doch gilt hier dasselbe wie für die Roßkastanien und andere zwar reichlich, jedoch an vielen Orten in kleinen Mengen verstreute Stoffe dieser Art: Die Sammelorganisation der Samen ist nicht durchführbar, um so mehr als speziell die Eichel an Orten größeren Vorkommens als Schweinefutter verwendet wird. (**Chem.-Ztg. 1922, 891.**)

654. Rohspritaufarbeitung; Trink- und Industriespiritus.

Bei der geistigen Gärung entstehen neben Alkohol noch Aldehyde (im „Vorlauf“) und andere Alkohole (Fuselöle im „Nachlauf“). Diese Nebenprodukte vermindern die Qualität der Handelspritsorten, indem sie ihnen ihren spezifischen Geschmack und Geruch geben. Die allgemein als „Fuselöl“ bezeichneten Nebenprodukte bestehen, qualitativ und quantitativ schwankend, aus den z. T. giftigen Propyl-, Amyl-, Butyl- und Vinylalkoholen.

Wie oben erwähnt wurde, muß man bei der Herstellung des Alkohols aus vergorenem Zucker, der aus stärkemehlhaltigen Stoffen stammt, die Erzeugung des Trinkbranntweines von der gewerblichen Kartoffelsprittfabrikation unterscheiden. Erstere erfolgt meist in kleinen landwirtschaftlichen Betrieben vom Selbstverbraucher, der Obst (Kirschen, Zwetschen, Weintrauben) mit der auf der betreffenden Fruchtart wachsenden Hefe vergärt und aus der Maische Kirsch- und Zwetschenbranntwein oder Kognak destilliert. Diese Destillation ist einfach, da weder weitgehende Entwässerung noch Entfuselung des Maischproduktes angestrebt wird; der abdestillierte Branntwein soll nur zwischen 20 und 50% Alkohol enthalten, und die Fuselöle sind die Aromaträger der Erzeugnisse. Dasselbe gilt für die mit Getreidearten arbeitenden mittleren

und großen Kornbranntweinbrennereien (Kümmel-, Wacholder-, Whiskybranntwein), deren Erzeugnisse ihren Geschmack ebenfalls den Fuselölen bzw. ätherischen Ölen verdanken, mit denen man jene dadurch verstärkt, daß man den gewöhnlichen Korn über Kümmel oder Wacholder (Génévrebrenntwein) destilliert oder ihn durch Lagern in Eichenholzfässern gewisse Aromastoffe aus dem Holz aufnehmen läßt (Whisky).

Verfahren und Vorrichtung zur Destillation von Fruchtbranntwein und anderen aromatischen Lösungen bei niedriger Temperatur unter Benutzung einer Flüssigkeitskolbenluftpumpe sind z. B. in **D. R. P. 153 000** und **160 907** beschrieben.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Kartoffelbrennerei. Hier soll nicht Trinkbranntwein, sondern zunächst ein 80–90proz. Rohsprit erzeugt werden, den man dann raffiniert, um 96proz. Feinsprit zu erhalten. Während für die Destillation der Trinkbranntweine einfache Blasen mit Kühlschlangen genügen, sind für die Feinspritzerzeugung kompliziert gebaute Rektifizierapparate nötig, in denen man in einer Operation im kontinuierlichen Betrieb aus vergorener Maische eine sehr weitgehende Trennung von Alkohol, Wasser und einem Großteil der Fuselöle bewirkt.

Für viele Zwecke genügende Entfuselung des Feinsprits wurde früher durch Holzkohle erreicht, die im frisch ausgeglühten Zustande vermöge des in ihren Poren aufgespeicherten Sauerstoffgehaltes oxydierend auf die Nebenalkohole wirkt, so daß Säuren entstehen, die von der Kohle zurückgehaltene Ester bilden. Heute arbeitet man ohne Kohle, auch ohne Chemikalien, ausschließ- lich durch Rektifikation (auch mit Feinspritautomaten), die neben 96,4proz. Prima-Weinsprit noch (auf sein Gewicht bezogen) je etwa 10% Sekundaware und Vorlauf geben. Als Nachlauf fallen rund 3% Fuselöle und Fuselwasser an die früher wertlos waren, jedoch in dem Augenblick eine Wertsteigerung um 800–1000% erfuhren, als man in ihnen Ausgangsmaterialien für Frucht- äther [627] erkannte.

Man bestimmt die in einer wässrigen Alkohollösung vorhandene Menge absoluten Alkohols durch Alkoholmesser nach **Talles**, die volumetrisch bestimmen oder durch Gewichtsalcohol- messer, an denen man ablesen kann, wieviel Gramm absoluten Alkohols in 100 g Spiritusmischung vorhanden sind. Die Ziffer wird dann für 15° Normaltemperatur an Hand von Tabellen richtig- gestellt.

Zur Feststellung der Grädigkeit des Alkohols kann man sich in einfacher Weise des Cedern- öles bedienen, das bei gewöhnlicher Temperatur mit absolutem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist, in einem Sprit von 98,2% jedoch bei einer Temperatur auch nur wenig unter 5° deutliche Trübung erzeugt. (**Pharm. Jahrb. 1918, 127.**)

655. Spiritreinigung mit Chemikalien.

Das zur Reinigung von Rohspiritus verwendbare Verfahren der Anwendung von Bleioxyd und Bleisuperoxyd in Verbindung mit Basen bei Gegenwart von Glycerin eignet sich auch zur Reinigung des denaturierten Sprits, da die Oxydationswirkung der beigegebenen Bleiverbindungen alle Fremdkörper beseitigt. Die nähere Beschreibung des Verfahrens findet sich in **D. R. P. 30 848** und **35 510**.

Zur Reinigung von Rohspiritus kann man auch **Fehlingsche Kupferlösung** oder eine Lösung von essigsäurem oder weinsäurem Kupferoxyd oder Kupfernitrat in Natronlauge oder eine Lösung von Kupferoxydhydrat in weinsäurem Kali verwenden. Nach einem anderen Vorschlag verarbeitet man zu demselben Zweck 1 hl Spiritus mit 60–75 Tl. Kalkmilch oder auch mit etwas Chlorkalk. (**D. R. P. 39 146.**)

Zur Entfuselung von Rohspiritus behandelt man ihn unter beständigem Rühren so lange mit Ätznatron oder Kalk, bis die ständig alkalisch reagierende Masse nach etwa 24 Stunden keinen unzersetzten Aldehyd mehr enthält. Zur Abscheidung der harzartigen Zersetzungsprodukte führt man den Spiritus dann nach **D. R. P. 30 902** und **37 355** durch Erdöl. (**D. R. P. 39 785.**)

Zur völligen Reinigung des Äthylalkohols des Handels erhitzt man den Sprit mit 6–7% Ätz- kali während 8–10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden und destilliert dann das aldehydfreie Produkt ab. Zur Entwässerung erwärmt man 1 l des käuflichen absol. Alkohols mit 20 g geraspel- tem Calcium mehrere Stunden unter Rückfluß im Wasserbade und destilliert, wenn die Wasser- stoffentwicklung beendet ist, ab. Für Zwecke der Fett- und Seifenanalyse genügt es, den ver- gällten Spiritus zur Beseitigung der störenden Verunreinigungen zweimal über Ätzkali zu destil- lieren. Vgl. **W. Plücker, Zeltschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1909, 454.**

Eine Entfuselungsmethode des Weingeistes beruht auf der Verwendung von harter Natron- seife, die besser wirken soll als ausgeglühte Holzkohle. (**Dingl. Journ. 148, 150.**)

Ein Verfahren zur Reinigung von Spiritus ist dadurch gekennzeichnet, daß man ihn bei Gegenwart von 50–100 Kalkmanganat pro Liter während 10–20 Minuten unter beständigem Rühren elektrolysiert. (**D. R. P. 116 693.**)

Zur Spiritusreinigung verrührt man das denaturierte Material pro Hektoliter mit 100–500 g Natriumsuperoxyd, läßt 24 Stunden stehen und rektifiziert sodann. (**Rév. chim. 1893, 14.**)

Zur Entfernung der im Rohspiritus aus Lüftungswürze neben dem Fuselöl enthaltenen empy- rheumatischen Stoffe behandelt man den Rohsprit gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd und Tierkohle. (**D. R. P. 170 121.**)

Zur Regenerierung von für medizinische und bakteriologische Zwecke gebrauchtem Alkohol behandelt man die z. B. salzsaure oder gefärbte Flüssigkeit mit 30proz. Wasserstoffsuperoxyd

und klärt sie dann vorsichtig mit Tierkohle und Eiweiß. Es lassen sich so etwa 70% des Alkohols wiedergewinnen. (W. Schürmann, Münch. med. Wochenschr. 1917, 397.)

Zur Reinigung von Rohspiritus durch Schichtenbildung (vgl. D. R. P. 41 207 u. 53 486) verwendet man konzentrierte Kochsalz- oder Kaliumchloridlösungen unter Zusatz von Salzen mit zwei- oder mehrbasischen Säuren und Basen, die die sonst unwirksamen billigen Salze erst zur Schichtenbildung befähigen. (D. R. P. 233 209.)

Zur Entfernung des Pyridingeruches aus denaturiertem Spiritus behandelt man 1 l des Materiales mit etwa 10 g konzentrierter Schwefelsäure und neutralisiert nach kräftigem Durchschütteln mit einer Lösung von 10 g Soda in 20 g Wasser. Der Spiritus wird zwar auf diese Weise nicht zu Genußzwecken verwendbar, was auch unzulässig wäre, doch eignet er sich in dieser Form für viele Zwecke der chemischen Kleinindustrie. (D. Mal.-Ztg. [Mappe] 31, 406.)

Nach D. R. P. 247 689 kann man rohen Kartoffel- oder Kornspirit durch Behandlung mit einer besonders präparierten Kohle, die man durch trockene Destillation von Brikettstaub, Ton, Schlammkreide usw. erhält, für Genuß- und kosmetische Zwecke verwendbar machen. Die Kohle eignet sich auch zur Umwandlung des rohen Leuchtöles (Waschpetroleum) in reinstes „Salonpetroleum“.

656. Alkoholentwässerung. Feste Alkoholpräparate. Leuchtsprit.

Zur Feststellung des Wassergehaltes von käuflichem absoluten Alkohol verrührt man ihn mit einem Gemisch von Anthrachinon und Natriumamalgam. Wasserfreier Alkohol färbt sich dunkelgrün, Spuren vorhandenen Wassers bewirken Rotfärbung des Gemenges. Absoluter Alkohol darf ferner wasserfreies reinweißes Kupfersulfat nicht blau färben, mit trockenem Calciumcarbid kein Acetylen entwickeln und eine Mischung von flüssigem Paraffin und Benzol nicht trüben.

Zur Entfernung auch der letzten Reste von Aldehyd und Wasser aus käuflichem absolutem Äthylalkohol verreibt man einen Teil des zu reinigenden Sprits mit bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetem, aus Silbernitrat und überschüssiger Natronlauge gewonnenem Silberoxyd, setzt die Mischung der Hauptmenge des Alkohols zu, fügt ferner noch 0,1–0,2% Alkalihydrat bei und läßt das Gemenge unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen, bis gleiche Teile des Sprits und Wassers mit 10–20% (bezogen auf das Sprit-Vol.) ammoniakalischer Silberlösung ohne Erwärmung im Dunkeln auch nach mehrstündigem Stehen farblos bleiben. Es genügen auch bei sehr unreinen Handelsprodukten pro Liter wenige Gramm Silberoxyd. Zur Entwässerung des aldehydfreien Alkohols erhitzt man ihn dann mit 2% Calciummetallspänen im Wasserbade, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist und erhält durch Wiederholung des Verfahrens und folgende Destillation wirklich absoluten Sprit. (L. W. Winkler, Ber. 1905, 3612.)

Man kann auch dadurch direkt wasserfreien Alkohol erhalten, daß man den wasserhaltigen Spiritus z. B. mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther oder anderen nicht zu hoch siedenden Lösungsmitteln gemeinsam fraktioniert destilliert, wobei zuerst das Wasser, gemischt mit wenig Alkohol, und der zugesetzten chemischen Verbindung, dann letztere und wasserfreier Alkohol, und schließlich reiner, wasserfreier Alkohol übergeht, den man nicht zu destillieren braucht, sondern direkt aus dem Apparat abziehen kann. (D. R. P. 142 502.)

Völlig wasserfrei erhielt Mendelejeff den Alkohol dadurch, daß er ihn mit überschüssigem Kalk während einer halben bis ganzen Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, dann den Kühler umkehrte und den Alkohol abdestillierte. Enthält der Weingeist mehr als 5% Wasser, so muß er dieser Behandlung zwei- oder mehrmal unterworfen werden. Bei sehr wasserhaltigem Weingeist darf man nicht gleich bei der ersten Kochung den Kalk über die Flüssigkeit hervorragern lassen; man füllt am besten den Raum, den der Alkohol einnimmt, nur zur Hälfte mit Kalkstücken an, weil sonst das Gefäß durch die Kalkhydratbildung auseinandergetrieben werden könnte. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 160, 249.)

Zur Gewinnung von absolutem Alkohol eignet sich gelöschter Kalk, den man noch einmal bei 450° brennt, wobei er die Eigenschaft erlangt, 95proz. Sprit sehr rasch das Wasser zu entziehen. (Chem.-Ztg. 1922, 729.)

Zur völligen Entwässerung von 92–93proz. Alkohol destilliert man ihn mit 0,55 kg Ätzkalk pro Liter und erhält nach 3½stündiger Erhitzung 99,5proz., nach 6 Stunden 99,9proz. Alkohol. Durch weitere Erhöhung der Kalkmenge geht die Entwässerung zwar rascher vor sich, zugleich vergrößern sich jedoch auch die Alkoholverluste. (O. Kailan, Wien. Monatsh. 1907, 917.)

Zur Herstellung von absolutem Sprit behandelt man Spiritus von mehr als 90% Alkoholgehalt mit entwässertem Schwefelnatrium, das gegen Äthylalkohol indifferent ist und dem Ausgangsprodukt in einer einzigen Operation das Wasser vollständig entzieht. Nach dem Abdestillieren des abs. Alkohols kann das rückbleibende Natriumsulfid entwässert und wieder verwendet werden. (D. R. P. 236 591.)

Um einen im Liter etwa 150 ccm Wasser enthaltenden Alkohol auf ein 94–95proz. Produkt zu entwässern, kocht man ihn unter häufigem Umschütteln im Wasserbade mit pro Liter 250 g technischer 81proz. Pottasche, gießt den Sprit von der Lauge ab und destilliert ihn. (J. Hübscher, Seifens.-Ztg. 1921, 819.)

Andere Entwässerungsmittel sind geglühtes Kaliumcarbonat, entwässertes Kupfersulfat, metallisches Natrium, wasserfreies Bariumoxyd. Die Verwendung dieses Erdalkalimetall-

oxydes bietet den Vorteil, daß man die erreichte völlige Entwässerung des Alkohols an der Gelbfärbung des Bariumalkohols erkennt. Dieses bildet sich während des Kochens aus entstandenem Bariumhydroxyd, das nur in absolutem Alkohol, und zwar mit gelblicher Farbe, löslich ist.

Zur Gewinnung fester Alkoholpräparate kann man außer den in Bd. III [399] angegebenen Verfahren auch die Eigenschaft des Sprits benützen mit reinem, geschmolzenem Calciumchlorid feste, krystallinische Verbindungen zu liefern. So enthält z. B. die Calciumchloridverbindung des Äthylalkohols 3 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des Salzes. 110 Tl. Calciumchlorid und 138 Tl. Spirit geben demnach eine feste Verbindung, die für mancherlei technische Zwecke Verwendung finden kann. (J. B. Heindl, *Monatsh. f. Chem.* 1881, 200.)

Zur Herstellung von Leuchtspiritus, der hellflammig verbrennt, nicht qualmt und den Docht nicht verharzt, mischt man 70–95 Tl. 90proz. Spiritus mit 30–5 Tl. gereinigtem, bei mindestens 160–180° siedendem Benzolöl. Das Rohbenzolöl wird zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure von Brandharzen befreit und bildet dann, mit heißem Wasser gewaschen, ein Gemenge wesentlich von Trimethylbenzolen, deren Geruch man durch Zusatz von etwa 2% Methylalkohol beseitigen kann. (D. R. P. 156 988.)

657. Spiritusdenaturierung.

Zur Denaturierung von Spiritus für Herstellung transparenter Seifen empfiehlt es sich nach R. Hirsch, *Chem. Ind.* 1895, 475, statt der behördlich zugelassenen Vorschrift: $\frac{1}{2}$ % Methylalkohol, $\frac{1}{2}$ % Ricinusöl und $\frac{1}{4}$ % Natronlauge für 100 Tl. Spiritus ein Gemenge von 10 Tl. Ricinusöl, 2 Tl. Natronlauge, 0,5 Tl. Cassia- oder Bergamottöl oder 1 Tl. Geraniumöl oder 2 Tl. Citronellöl zu verwenden.

Über Denaturierung von Spiritus mit Formaldehyd oder Methyläthylketon, das mit Alkoholdämpfen flüchtig ist, s. a. die Vorschläge von H. Erdmann in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1897, 69.

Über die Verwendung von Phthalsäurediäthylester, Terpentinöl oder Thymol in der Menge von 2 bzw. 1 bzw. 0,5% als Denaturierungsmittel des Alkohols bei der Herstellung von Riech- und Schönheitsmitteln siehe *Chem.-Ztg.* 1922, 476.

Zur Darstellung eines zum Denaturieren von Spiritus dienenden niedrig siedenden, fast kohlenwasserstofffreien Ketonöles, das sich nur schwer mit Bisulfat entfernen läßt, billig herstellbar ist und dem Spiritus einen nachhaltig unangenehmen Geschmack verleiht, läßt man stärke- und zuckerhaltige Stoffe in Gegenwart von Calciumcarbonat sauer vergären und unterwirft die erhaltenen Calciumsalze der fetten Säuren der trockenen Destillation. (D. R. P. 175 078.)

Durch Vergällen von 100 Tl. 40proz. Spiritus mit 0,5 Tl. Allylformiat und Verdünnen der Flüssigkeit auf 40% wird der ursprüngliche Geschmack des Alkohols völlig verändert, so daß er zu Genußzwecken untauglich ist. Sogar die Hälfte der genannten Menge genügt, um einem gewöhnlichen Schnaps einen auffallend unangenehmen Geruch und Geschmack zu verleihen. Das Allylformiat eignet sich auch zur Vergällung des Holzgeistes. (D. R. P. 258 243.)

Auch Erdöl eignet sich in der Menge von $\frac{1}{2}$ –1%, und zwar als von Asphalt und Pech befreites Rohdestillationsprodukt zur Vergällung des Weingeistes, da es sich wegen seines Gehaltes an Bestandteilen, die von 50° aufwärts an sieden, durch Destillation nicht entfernen läßt und auch chemisch durch kein bekanntes Mittel vollständig gebunden werden kann. (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1916, 254.)

Zum Denaturieren von Spiritus verwendet man die gesamte unter 300° liegende Fraktion des rohen Erdöles, das besser denaturierend wirkt als die Fraktionen von 100–200° oder als das Petroleumbenzin, da die niedrig siedenden Bestandteile der Fraktion die zwischen 200° und 300° siedenden, die das eigentliche Denaturierungsmittel sind, im Spiritus in Lösung erhalten und ihn so völlig untrinkbar machen. Das Mittel wird in der Menge von $\frac{1}{2}$ –1% dem Alkohol zugesetzt und soll sich durch seine Gesundheitsunschädlichkeit, den geringen Geruch und die Nichtabscheidbarkeit auszeichnen. (D. R. P. 235 190.)

Ein Denaturierungsmittel für Spiritus, zugleich Extraktionsmittel zur Zerlegung von Gemischen aus Fetten, Seifen und Salzen und zur Trennung ihrer Emulsionen erhält man ferner durch trockene Destillation der Calciumsalze jener Naphthensäuren, die man aus den alkalischen Waschwässern der Erdöle erhält allein oder im Gemisch mit essigsauerm Kalk. Zweckmäßig wird das Rohgemisch der Naphthensäuren vor Herstellung der Kalkverbindungen durch Destillation oder Behandlung mit Oxydationsmitteln vorgereinigt. (D. R. P. 181 177.) Vgl. Bd. III [237].

Zur Gewinnung eines Denaturierungsmittels für Spiritus mischt man Steinkohlenteer und hochgrädigen Spiritus zu gleichen Mengen und trennt die erhaltene alkoholische, das Denaturierungsmittel enthaltende Lösung nach dem Absetzen von der darunter befindlichen breiigen Masse. Der so vergällte Alkohol läßt sich für Genußzwecke nicht reinigen, bleibt aber für technische Zwecke, besonders als Treibmittel, gut verwendbar. (D. R. P. 144 483.)

Zum Denaturieren von Branntwein oder Spiritus verwendet man das allerdings in Wasser nur teilweise lösliche, jedoch aus dem Spirit auf keine Weise entfernbare, bis 180° übergehende,

entwässerte Destillationsprodukt des Steinkohlenteers in der Menge von etwa 2,5%. (D. R. P. 239 530.) Nach dem Zusatzpatent setzt man dem Spiritus die vom Naphthalin möglichst befreite, zwischen 180–270° siedende Fraktion des Steinkohlenteeres zu. Die Entfernung des Naphthalins bringt den Vorteil, daß man in ihm den störenden wasserunlöslichen Bestandteil wegschafft und zugleich mit Mengen des Öles, die 0,5–1% betragen eine viel durchgreifendere Vergällung bewirkt, als mit der im Hauptpatent beschriebenen niedrigeren Fraktion, so daß dieser Alkohol für Genußzwecke völlig untauglich wird. (D. R. P. 246 568.)

Als Denaturierungsmittel für alkoholische kosmetische Präparate schlägt G. M. Beringer einen Koloquintenauszug vor. (Zentr.-Bl. 1920, II, 809.)

Nach Chem.-Ztg. 1917, 213 wird in Rußland zur Denaturierung des Spirituses je 1 Tropfen Crotonöl auf 11 Sprit verwendet.

Über Herstellung von denaturiertem Alkohol auf direktem Wege durch aufeinanderfolgende Vergärung zuckerhaltiger Maischen mit alkoholischer und amylozymer Hefe siehe D. R. P. 139 387.

658. Trinkbranntwein: Korn (Gewürz, Schärfe), Kognak.

Deutschl. Arrak, Rum, Kognak, Kirsch-Zwetschengeist $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 9825; A.: 2296 dz.
Dasselbe in Flaschen E.: 677; A.: 65 987 dz.

Kullmann, O., Die Spirituosen-Industrie. Leipzig 1921. — Gaber, A., Die Fabrikation von Rum, Arak, Kognak. Wien 1898. — Derselbe, Die Likörfabrikation. Wien 1905, u. a. (Rüdinger, Chodounský). — Trempeau, W., Die Likörfabrikation. Leipzig 1912. — Freiberg, K., C. F. B. Schedels Destillierkunst. Weimar 1894. — Groß, J., Liköre und Essenzen. Hannover. — Bremer, W., Trinkbranntweine und Liköre. Leipzig 1921. — Fehr, J. H., Likörfabrikation auf kaltem Wege. Herausgegeben von H. Norrenberg. Berlin 1922.

Eine Zusammenstellung der Literatur über Spiritus- und Branntweingewinnung findet sich in Röttger (l. c.), S. 673 u. 707; vgl. auch A. Gaber (l. c.).

Über die Verwendung von Heil-, Gewürz- und sonstigen Nutzpflanzen in der Likörfabrikation siehe K. Heim, Heil- u. Gewürzpfl. 1919, 81.

Alkoholreiche, aus vergorenen Flüssigkeiten durch Destillation gewonnene Getränke heißen Branntwein, wenn sie keine weiteren Zusätze erhalten und für Genußzwecke nur mit Wasser verdünnt werden. Durch weitere Verdünnung und Zusatz aromatischer Stoffe und Zuckerlösung gewinnt man die Liköre. Als Lutter (Kornlutter usw.) bezeichnet man trübe, geringe Mengen Alkohol mit Fuselöl (Amylalkohole) führende Destillate; Spiritus ist eine klare, stark alkoholische, fuselöhlaltige Flüssigkeit. Maschinenbranntwein führt mittleren Alkohol- und geringen Fuselölgehalt. Feinsprit (Sprit, Kartoffel-Primasprit) ist fraktionierter gereinigter Spiritus ohne Fuselöl. Weinsprit ist besonders reiner, fuselärmer Sprit.

Im Verkehr werden die Branntweine verschieden bezeichnet: nach Herstellungsart, mit besonderen Gattungsbezeichnungen und als bittere Branntweine und Liköre. Fruchtbranntweine, Kümmel-, Wacholder-, Anis-, Fenchelschnaps sind Gemische von rohem und gereinigtem Weingeist mit Wasser und Zusätzen von ätherischen Ölen, Essenzen und Destillaten aus gewissen Vegetabilien, sog. Würzen oder Schärfen. Diese sind alkoholische Auszüge aus aromatischen Pflanzenteilen, ätherischen Ölen, künstlichen Essenzen, Ätherarten sowie auch Fuselöl, das dem Branntwein berauschende Wirkung und scharfen Geschmack verleiht. Die im Handel befindlichen Branntweinschärfen wie „Feuergest“ oder „Poppers Universum“ sind alkoholische Capicumauszüge.

Eine auch zur Herstellung von Likören dienende Branntweinbasis zeigte einen Gehalt von 3 Tl. Tannin, 3,6 Tl. Glycerin, 22,8 Tl. Essigsäure, 6,7 Tl. Weinsäure, 1,9 Tl. Ameisensäure, 1,2 Tl. Ameisensäure-, 16,5 Tl. Essigsäure-, 3,12 Tl. Buttersäureäthyläther, 15 Tl. Essigsäure-amylläther neben einem Zusatz jener sog. Branntweinschärfe und 15,6 Tl. Extrakt. Ähnlich zusammengesetzt waren eine Kornbranntweinessenz von starkem Fuselölgehalt und ein Nordhäuser Korngrundstoff, der ebenso wie eine im Handel befindliche Kornwürze neben freier Ameisen- und Buttersäure, deren Äthyläther und Extrakte enthielt, die aus Traubenzucker, Asche und vegetabilischen Auszügen bestanden. (E. Polenske, Gesundh.-Amt 6, 294.)

Der Zusatz dieser Branntweinschärfen ist verboten; der Gehalt an Fuselöl soll 0,6% nicht über-, jener an Alkohol 25 Vol.-% nicht unterschreiten. Dieselbe Bedingung müssen die bitteren Trinkbranntweine erfüllen, die ebenfalls aus Alkohol, Wasser, Auszügen aus bitteren aromatischen Pflanzenteilen, aromatischen Destillaten usw. hergestellt werden.

Als Kornbranntwein (Korn, Nordhäuser, Steinhäger) dürfen nur Branntweine verkauft werden, die aus Getreidearten (Roggen, Weizen und Buchweizen, Hafer oder Gerste) gewonnen werden. So liefert z. B. der Nordhäuser Brennereibetrieb als ersten Abtrieb Rohbranntwein (Lutter). Dieser wird entweder allein oder mit Kartoffelsprit und Wasser feingebrennt zu „Branntwein“. Sog. „Gewürz“ erhält man durch Feinbrennen des bei der ersten Destillation gewonnenen Lutters (auch Kartoffelsprit) mit zugesetzten aromatischen Stoffen wie Anis, Johannisbrot, Fenchel usw. „Probe“ resultiert durch Zusammenreiben kleiner Mengen Schwefelsäure mit Rübel

und „Branntwein“. Der fertige Nordhäuser des Verkehrs ist ein gereinigtes Gemisch aus „Branntwein“, „Gewürz“ und Probe, er sollte jedoch reiner, mindestens 30proz. Kornbrand sein, dessen Alkohol nicht aus fremden Quellen stammen darf. Der Name Kornverschnitt ist unzulässig, da im Hinblick auf diese Bezeichnung beim Rum und Kognak Täuschungen hervorgerufen werden könnten.

In *Zeitschr. f. Spirit.-Ind.* 1907, 485 u. 521 beschreibt **Hailer** ausführlich die Kognakfabrikation in der Charente.

Eine ausführliche Arbeit über Beurteilung des Kognaks und Kognakverschnittes von **Jonscher** findet sich, im Auszug mitgeteilt, in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 26, III, 29.

Kognak und Kognakverschnitt müssen in 100 Tl. mindestens 38 Tl. Alkohol enthalten, der in ersterem Falle durch Destillation von Wein allein erzeugt sein muß, während im letzteren Falle der Alkohol bis zu $\frac{9}{10}$ aus anderen Quellen stammen kann.

Zur Herstellung von Kognak destilliert man den Wein bei anfangs starker, allmählich immer mehr abnehmender Temperatur bis zum Abfließen eines weißen, durchsichtigen Likörs, der als Brouillis etwa 12% des Weines ausmacht. Diese Destillation wird nach Entfernung der Retortenrückstände wieder mit frischem Wein wiederholt, worauf man das gesammelte Brouillismaterial im Ganzen rektifiziert. (*Weinlaube* 1880, 512.)

Zur Veredelung von jungem Kognak, Arrak, Rum, Kirschwasser, Wein usw. behandelt man die Flüssigkeit mit Influenzelekttrizität und leitet gleichzeitig Sauerstoff durch. Diese Getränke sollen von jahrelang gelagerten nicht zu unterscheiden sein. (*D. R. P.* 162 134.)

Zum künstlichen Altern und Veredeln von Kognak (das Altern beruht auf einer allmählichen Oxydation der Alkohole und Aldehyde und Veresterung der gebildeten Säuren), unterwirft man die Spirituosen zwecks Abkürzung des Verfahrens nach *D. R. P.* 200 395 der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd, Mangansperoxyd und Kohlenpulver. Nach wenigen Tagen ist die Oxydation und die Esterbildung beendet und man filtriert.

Kognak darf nicht in Weißblechgefäßen aufbewahrt oder verschickt werden, da sich sein Gerbstoff mit Eisen verbindet. **K. Luft** wies in einem Falle in 150 ccm Kognak 10,8 mg Eisen nach. (*Apoth.-Ztg.* 30, 13.)

Die Bereitung eines feinen, dem Kognak ähnlichen Destillates aus Brauereiabfällen ist in *D. R. P.* 39 175 beschrieben.

Eine Kognakessenz des Handels enthielt der Untersuchung nach 0,54 Tl. Citronenöl, 9,65 Tl. Weinbeeröl, 30 Tl. Essigsäureäthyläther, 21,8 Tl. Perubalsam und 5,5 Tl. Perubalsamharz, ferner 0,2 Tl. Vanillin, Spuren von Buttersäure- und Ameisensäureester, 1,1 Tl. Asche und 77 Vol.-% Alkohol; ein sog. Kognakgrundstoff enthielt in 60 Vol.-% Alkohol 47 Tl. Extraktivstoffe und Zucker, 2 Tl. Buttersäureäthyläther, 3,83 Tl. Essigsäureamyl- und -äthyläther, 1 Tl. Ameisensäureäthyläther, 1,3 Tl. Weinbeeröl, 0,2 Tl. Vanillin und 0,9 freie Essigsäure. (*E. Polenske, Gesundheitsamt* 6, 294.)

659. Whisky, Rum, Arrak.

Whisky, Genever, Gin werden hergestellt aus Getreidemaichen, Bierbranntwein aus Biermaichen.

Die Eigentümlichkeit der Whiskyfabrikation liegt vor allem in der Lagerung des Destillationserzeugnisses. Man bringt den auf etwa 50 Vol.-% verschnittenen Rohwhisky in etwa 180 l fassende eichene Fässer, deren Innenseite bis zu einer 2–3 mm dicken Kohlschicht verkohlt ist, worauf man die von allen Seiten trockener Luft zugänglichen Fässer monate- und jahrelang warm liegen läßt, um den Aufbau der Aromastoffe zu bewirken. Da außerdem das Wasser stärker verdunstet als der Alkohol, wird das Erzeugnis im Laufe der Zeit immer alkoholreicher. Die Ankohlung wirkt nicht nur aromabildend, sondern auch katalytisch, und zwar bleibt diese Wirkung auf den von der Flüssigkeit nicht gespülten Teil der angekohlten Oberfläche beschränkt, durch den Luft in die geschlossenen Fässer eindiffundiert. Vgl. **E. Duntze**, *Zeitschr. f. Spir.-Ind.* 1913, 548.

Zur Nachahmung des Prozesses bringt man daher die aufsteigenden Dämpfe des Whiskys oder anderer Spirituosen innerhalb oder außerhalb des Fasses mit katalytisch wirkenden, angekohlten Holzspänen oder Holzkohle in Berührung, ohne daß der Katalysator selbst mit der Flüssigkeit zusammenkommt und bewirkt so rascher als auf natürlichem Wege die Bildung der das Aroma bildenden Stoffe (Aldehyde, Ketone, organische Säuren), auch wenn man statt der Holzspäne andere Katalysatoren anwendet. (*D. R. P.* 291 349.) (Vgl. **G. Foth**, *Zeitschr. f. Spir.-Ind.* 39, 164.)

Zur Beschleunigung des Reifens von Spirituosen, z. B. Whisky und Brandy, aber auch von Weinen, die mehr als 30% Alkohol enthalten, setzt man sie in Eichenholzgefäßen einer warmen, ganz oder teilweise mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre aus. Rohsprit, der auf diese Weise 4 Monate bei 30–35° behandelt worden war, wurde von Sachverständigen für mehrere Jahre alt erklärt. (*D. R. P.* 129 225.)

Zur Filtration alkoholischer Flüssigkeiten, z. B. Whisky, bedient man sich einer Holzkohle von besonderer Körnung, Dichte und Höhe der Schicht, die insofern von Wichtigkeit

sind, als bei zu langsamer Filtration die Verunreinigungen mit höherem Molekulargewicht durch Diffusion aus der Kohle ins Filtrat übergehen, während bei raschem Durchgang zu wenig der Verunreinigungen zurückgehalten werden. (L. Dugley, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1784.)

Über die Anwendung des Ozons zur Entfuselung von Whisky siehe D. ill. Gewerbeztg. 1873, Nr. 3.

Statt des Ozons kann man sich zur Veredelung von Schnäpsen und Likören auch des Sauerstoffes bedienen, den man unter einem Druck von 2 Atm. in den Likör einleitet, worauf man das Gefäß schließt und bis zum Druck von 6 Atm. weiter erhitzt. (Villon, Z. f. angew. Chem. 6, 616.)

Über die Darstellung des Genevers in Holland wird in Polyt. Zentrh. 1854, 146 eine Mitteilung veröffentlicht: Man maischt 6 Tl. fein geschrotenes Gerstenmalz, 3 Tl. Reismehl und 3 Tl. Malzmehl mit lauem Wasser ein und verdünnt dann mit Wasser von 100° zum klaren Brei; die Maische wird mit mehr Hefe als gewöhnlich angestellt; auf 60 l Sprit werden 1500 g Wacholderholz und 150 g Wacholderöl hinzugefügt. Geringere Sorten werden gebrannt aus Wacholderbeeren, Fenchelsamen und Terpentin; in Schweden wird der wohlfeile Genever aus Roggen und Waldameisen bereitet, die dem Branntwein einen eigentümlichen, aromatischen Geruch und Geschmack verleihen.

Rum ist Trinkbranntwein, der im Erzeugungslande nach den dort üblichen Verfahren aus dem Saft, der Melasse, dem Abschaum sowie aus anderen Rückständen des Zuckerrohres durch Gärung und Destillation gewonnen ist. Rumverschnitt kann neun Zehntel seines Alkoholgehaltes aus anderen Quellen erhalten. Kunstrum enthält überdies neben Rum oder an seiner Stelle aromatische Stoffe anderen Ursprunges. Alle 3 Rumsorten müssen 45% Alkohol enthalten und sollen nur mit Zuckercouleur gefärbt sein. Arrak wird im Erzeugungslande aus Reis oder aus dem Saft der Blütenkolben der Kokospalme durch Gärung und Destillation gewonnen. Für Arrakverschnitt und für Kunstarrak gelten dieselben Bestimmungen wie für Kunstrum und Rumverschnitt.

Hauptsächliche Rumproduzenten sind Jamaika, Kuba, Barbados, Britisch- und Niederländisch-Gujana, Mauritius. Ausgeführt wird ein Rum mit bis zu 96% Alkoholgehalt, der für Trinkzwecke auf etwa 50% verdünnt und mit Karamel oder Zuckercouleur gefärbt wird. Hauptproduktionsgebiete, die einen 56–60 proz. Arrak exportieren, sind Ostindien, Java, Ceylon, Siam.

Die Herstellung eines jahrelang haltbaren Milch-Rumgetränkes ist in Chem.-techn. Rep. 1864, I. Halbjahr, S. 40 beschrieben.

Über Herstellung von Arrak siehe C. Eljkmann, Zentr.-Bl. f. Bakt. 1894, Nr. 3.

Über deutschen Arrak schreibt K. Brauer in Chem.-Ztg. 192f, 865.

Zur Darstellung von Trinkbranntwein aus dem Saft von Sorgho und jungen Maispflanzen kocht man die ausgepreßte Flüssigkeit über frischen Eichenholzspänen auf ein Drittel ein, läßt absetzen und setzt ihm bei 35° 5% rohen Saft zu, der vorher durch Hefe in Gärung versetzt wurde. Die weingare Maische hat einen völlig reinen Geschmack und kann als Cider getrunken werden; destilliert liefert sie einen angenehmen schmeckenden Weingeist. (Polyt. Zentr.-Bl. 1862, 1088.)

Zur Herstellung von aromatischem Palmgeist (Trinkbranntweingewinnung) als Nebenprodukt bei der Bereitung von Speisepalmöl werden die frischen, nicht entkernten Ölpalmfrüchte im Vakuumdestillierapparat mit Sprit ausgezogen, worauf man durch Behandeln der ausgezogenen Früchte mit Wasserdampf ein wässriges Destillat gewinnt. Beide Destillate werden in entsprechendem Verhältnis miteinander vermischt, während man die zurückgebliebenen Früchte von den Kernen trennt und das Fruchtfleisch nach D. R. P. 288 209 zu Speisepalmöl verarbeitet. Der so gewonnene Palmgeist wird zur Bereitung von Likören verwendet. (D. R. P. 288 765.)

Importierte Edelbranntweine aus einem bestimmten Produktionsland müssen im Originalzustand belassen werden; künstliche Essenzen, ätherische Öle zuzusetzen ist unzulässig.

660. Obstbranntweine.

Ähnlich wie „Weinbrand“ (Kognak) sind auch die Trester- oder Hefenbranntweine Gattungsbegriffe für zahlreiche aus Weintrestern hergestellte Trinkbranntweinsorten. Obstbranntweine (Kirschwasser, Mirabellengeist, Apfelbranntwein, Quetsch) sind Trinkbranntweine, deren Alkoholgehalt ausschließlich aus dem Zucker der Früchte stammt, nach denen der Branntwein benannt ist, mit Zuckerzusatz resultieren die „Verschnitte“. Heidelbeer-, Vogelbeer-, Himbeer-, Brombeer-, Pfirsichgeist, Enzian sind Destillate, denen infolge zu geringen Zuckergehalts der Ausgangsmaterialien Alkohol oder Zucker vor der Destillation zugesetzt werden kann. Zur Herstellung dieser Branntweine stampft man die Kirschen oder Zwetschen meist ohne Steine in geeignete Gefäße ein, läßt gären und destilliert häufig erst Monate nach Abschluß der Gärung die Maische ab. In den Hausbetrieben am Lande wird in den primitiven Destillierapparaten zuerst ein schwacher Lutter gewonnen, den man durch eine zweite Destillation verstärkt bzw. man gewinnt ein hochprozentiges, für den unmittelbaren Genuß nicht geeignetes Produkt, das nachträglich mit Wasser verdünnt wird.

Über den Kirschbranntwein, seine Herstellung, Untersuchung und Verfälschung siehe die Arbeit von K. Windisch in Gesundheitsamt 11, 285.

Über die Bereitung des Schweizer Kirschwassers aus den in der Schweiz und im Schwarzwalde wachsenden kleinen, schwarzen, sehr zuckerreichen Waldkirschen siehe *Dingl. Journ.* 172, 289.

Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung des Kirschwassers findet sich in *D. Ind.-Ztg.* 1875, 24.

Die Herstellung von sog. künstlichem Kirschwasser durch Destillation eines wässrig-alkoholischen Pfirsichblättereextraktes beschreibt *H. Reinsch* in *D. Ind.-Ztg.* 1870, Nr. 1.

Zur Erzeugung von Zwetschenbranntwein überläßt man die mit den Kernen zerkleinerten Früchte von *Prunus domestica* oder *Prunus oeconomica* in Fässern oder Zementgruben der Selbstgärung, da die Impfung mit Bier- oder Preßhefe zur Einleitung der Gärung geringwertigen Branntwein ergeben soll. Allerdings werden bei der Selbstgärung zuweilen durch nebenbei verlaufende Bakteriengärung unter Säurebildung große Zuckermengen der Alkoholgärung entzogen. Es würde sich demnach auch hier wie bei der Fabrikation der Obstweine empfehlen, Reinzuchtheften zu verwenden und überhaupt die ganze Art des Betriebes, die sich jetzt noch in primitivsten Apparaten vorwiegend in Hausindustrie vollzieht, zu reformieren. (*G. Ellrodt, Zeitschr. f. Spirit.-Ind.* 86, 373.)

Über Herstellung von Branntwein aus Wacholderbeeren siehe *Behrend, Zeitschr. f. Spirit.-Ind.* 1890, 253.

Über Wacholderbeerbranntwein, seine Zusammensetzung und Herstellung durch Vergärung des Preßsaftes der im reifen Zustande über 26% Zucker enthaltenden Beeren berichtet *B. Franz* in *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1892, 73.

Nach einer anderen Mitteilung soll man den Wacholderbeeren eine kleine Menge Hopfen hinzusetzen, wodurch der angenehme terpeninähnliche Beigeschmack des Genever erzeugt wird. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1854, 64.)

Über Herstellung des Ebereschbranntweins durch Destillation des vergorenen Saftes reifer Vogelbeeren berichtete auch *Liebig* in *Ann. d. Chem. u. Phys.* 1849, 120. Er wies auch darauf hin, daß ein Zusatz des Saftes der Vogelbeeren zur Kartoffelmaische die Bildung von Kartoffelfuselöl in der Gärung verhindert.

661. Liköre.

Zur Herstellung der Liköre löst man die verschiedenen, getrennt hergestellten Riech- und Geschmackstoffe in starkem Weingeist auf und fügt diese Lösung dem Likörkörper bei, das ist die Lösung einer mit Zucker versetzten Mischung von Weingeist und Wasser. So gewinnt man beispielsweise den Likör „Rostopschin“ nach *Pharm. Post* 1911, 331 aus 35 (Tropfen) Anisöl, 35 Sternanisöl, 17 Fenchelöl, 4 Pommeranzenöl, 4 Corianderöl, 4 Sassafrasöl, 4 Zimtöl, gelöst in 1,7 kg 95proz. Spiritus. Man kocht dann 450 g Zucker mit 600 cem Wasser, gießt den Sirup heiß in die Spirituslösung und setzt 1,6 kg Wasser zu. Die direkte Herstellung aus Drogen und aromatischen Kräutern wird wegen der Ungleichmäßigkeit der erhaltenen Produkte kaum mehr ausgeführt, da man alle in Betracht kommenden Materialien von Spezialfabriken in völlig reiner Form erhält. Es empfiehlt sich daher, besonders für den Kleinbetrieb, die nötigen Essenzen und Riechstoffe zu kaufen und mit Verwendung reinsten Alkohols und destillierten Wassers auf die Handelsprodukte zu verarbeiten. Vorschriften zur Herstellung der verschiedensten Liköre finden sich in allen sog. Rezeptbüchern in sehr großer Zahl, und es kann hier um so mehr auf die Wiedergabe einer größeren Zahl solcher Rezepte verzichtet werden, als auch die Essenzfabriken ihren Abnehmern die nötigen Vorschriften zur Verfügung stellen.

Die Bereitung einiger Liköre (*Parfait d'amour, Maraschino, Crème de Menthe, Kümmel* usw.) ist in *Industrieblätter* 1874, Nr. 7 beschrieben.

Die Herstellung von Pfefferminzlikör mittels terpenfreier Öle beschreibt *Floriane* in *Parf. mod.* 13, 156.

Zur Herstellung des Likörs „Boonekamp of Maagbitter“ digeriert man 6 Tl. unreife getrocknete Pomeranzen, 4 Tl. Enzian, 2 Tl. Cascarillerinde, 1 Tl. Curcuma, 1,5 Tl. Zimt, 1 Tl. Nelken, 0,5 Tl. Rhabarber und 40 Tropfen Sternanisöl und der nötigen Zuckermenge 8 Tage lang mit wässrigem Sprit und filtriert. (*Württembg. Gew.-Bl.* 1865, Nr. 38.)

Nach *D. R. P.* 25 857 soll man zur Gewinnung eines milchhaltigen Likörs gekochte Milch mit derselben Menge Spiritus verrühren, um das Casein auszufällen, worauf das Filtrat mit Zimtöl, Nelkenöl, Zucker und gebranntem Zucker versetzt und noch einmal filtriert wird.

Fruchtsaftliköre (*Rataffia*) werden aus unverdünnten Fruchtsäften, Zucker, Wasser und Sprit hergestellt, sollen mindestens 20% Alkohol enthalten und können mit anderen Fruchtsäften, z. B. Kirschsaft für Erdbeerlikör, gefärbt sein. Künstliche Farbstoffe sind unzulässig, dagegen können alkoholische Fruchtdestillate an Stelle von Alkohol zugesetzt werden, wenn dadurch nicht eine unzulässige Wässerung stattfindet.

Cherry-Brandy ist ein aus Kirschwasser oder Kirschwasserverschnitt und Kirschsirup hergestellter Fruchtsaftlikör, der mindestens 30% Alkohol enthalten soll.

Eierkognak, durch Emulgierung von Eigelb (mindestens 240 g im Liter) in Kognak mit Zucker hergestellt, soll 18% Alkohol und keine weiteren Zusätze, namentlich keine Verdickungsmittel, enthalten, während der Eierlikör nicht aus Kognak, sondern aus verdünntem Alkohol und Auszügen aromatischer Pflanzenteile sowie auch Essenzen bereitet wird. Der Eigelbgehalt

und Alkoholgehalt muß derselbe sein wie im Eierkognak, künstliche Färbung ist zulässig, jedoch deklarationspflichtig.

Absinth ist eine durch Petersilien oder Nessel grüngefärbte Lösung von 6 Tl. Anis-, 4 Tl. Sternanis-, 2 Tl. Wermut-, 2 Tl. Koriander-, 2 Tl. Fenchel- und je 1 Tl. Pfefferminz-, Ysop-, Angelika- und Melissenöl in 70% Alkohol. Nach *Cardiac* und *Meunier* beruht die Giftwirkung des Getränkes auf der Anwesenheit des die Muskelkraft und das Nervensystem lähmenden Anis- und Sternanisöles. (*Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1890, 12.)

Guter Curacaolikör wird nur aus völlig einwandfreien Orangenschalen gewonnen, deren sonst übliche Entmarkung sich erübrigt, wenn man das Material vor dem Ansetzen mit Spirit 24 Stunden in lauwarmem Wasser weicht. (*Schwenke*.)

Wermut [642] wird aus Traubenwein mit Beigaben von Kräutern, Gewürzen und Alkohol gewonnen. Alle übrigen Liköre sind Phantasieerzeugnisse, die aus verdünntem Alkohol, Zucker oder Stärkesirup (ölige Liköre), aromatischen Stoffen und Farbstoffen hergestellt sind. Sie sollen 20% Alkohol enthalten, soweit sich nicht für bestimmte bekannte Erzeugnisse (Benediktiner Chartreuse) andere Normen der Beurteilung herausgebildet haben.

Für Punsch-, Glühwein-, Grogessenzen und Extrakte gelten die für Trinkbranntwein bzw. Liköre festgesetzten Normen. Sie sind Fabrikate aus Spirit, Fruchtsäuren, Weinen, Zucker, Stärkesirup, Wasser und mannigfachen Würzstoffen, die in verdünntem Zustand und geeigneter Zubereitung genossen werden. Vgl. *A. Juckenack, Zeitschr. f. angew. Chem.* 1911, 1477.

Ein frisch bereiteter Likör zeigt auch bei Verwendung der feinsten Stoffe einen wenig angenehmen Geruch und Geschmack, da die einzelnen Bestandteile noch herauszuschmecken sind. Schon nach mehrmonatlicher Lagerung bei Zimmertemperatur, schneller noch nach mehrstündigem Erwärmen auf 60–70° gewinnt das Produkt dann die Reife, die bei der Kellerlagerung, also bei niedriger Temperatur, wenn überhaupt erst nach sehr langer Zeit eintritt.

Die Liköre und Punsche des Handels werden konform mit einem Beschluß des Beirates der Abteilung für Trinkbranntwein- und Likörfabrikation vom Institut für Gärungsgewerbe Berlin mit Stärkezucker, meist in Form von Stärkesirup, gesüßt. Als andere Süßstoffe kommen Rohr- bzw. Rübenzucker, Invertzucker und in den Malzextrakten auch die Maltose in Betracht. (*Zeitschr. f. Spirit.-Ind.* 35, 201.)

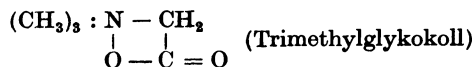
Die mit Hilfe ätherischer Öle hergestellten Lösungen der Acetylcellulose (Cellulosehydroacetate oder Cellulosesulfoacetate) haben gelatinösen Charakter und eignen sich zur Verwendung als Genußmittel in der Art, daß man zur Herstellung alkoholischer Getränke, insbesondere in der Likörfabrikation, das Cellulosederivat statt mit reinem Alkohol mit Hilfe der alkoholischen Getränke selbst in Lösung bringt und dann die Riech- und Geschmackstoffe, Zucker usw. zusetzt. (*D. R. P.* 268 489.) — Vgl. *Bd. III* [507].

Schlempe- und Tresterverarbeitung. — Organische Säuren.

662. Melasseschlempe (Betaingewinnung).

Die Melasseschlempe, d. i. die von der Strontianenzuckerung abfallende braune Lauge, enthält das gesamte Kali der lebenden Rübe in konzentrierter Form, ferner zu 70% organische Stoffe, vorwiegend Säuren und Basen. Letztere bilden nahezu die Hälfte der Schlempe-trockensubstanz. 100 Tl. Melasse gleich 30 Tl. Schlempe geben trocken destilliert 9–10%, oder 100 Tl. Rüben 0,25% Schlempekohle mit 50–75% Pottasche [15].

Die Hauptmenge der organischen Säuren bildet die Milchsäure, der wichtigste basische Bestandteil, der sich in der Schlempe in der Menge bis zu 15% vorfindet, ist das Betain. Dieses, ein Analogon der β -Lactone, ist eine quaternäre Ammoniumbase der Formel



gilt als Spaltungsprodukt des Lecithins und ist als eine dem Cholin verwandte Base aufzufassen, das seinerseits in der Galle, im Hirn, Eidotter an Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure gebunden als Lecithin, frei im Hopfen, Bier, auch in der Heringslake vorkommt. Selbst nicht giftig gehen diese Basen durch Oxydation oder Fäulnis in äußerst giftige Basen von Art des Muscarins bzw. Neurins über (Verwandte der Leichentoxine), woraus sich der Übergang vieler Nahrungs- und Genußmittel in lebensgefährdende Stoffe erklärt.

Zur Gewinnung des Betains mischt man gleiche Teile Melasse und konzentrierte Schwefelsäure in einem geräumigen Gefäß, erhitzt die lockere Masse nach Beendigung des stürmischen Schäumens 3 Stunden auf 120–130°, rührt mit Wasser an, stellt mit Kalkhydrat alkalisch, dampft zur Trockene, extrahiert den Rückstand wiederholt mit kochendem, 96proz. Alkohol, kocht die alkoholische Lösung mit Tierkohle und erhält das Betain so auf Chlorhydrat berechnet in der Menge von 6,8% (aus Melasse mit 0,67% Betainstickstoff) durch Einleiten von Salzsäuregas oder als Base kristallisiert beim Eindampfen der alkoholischen Lösung. (*V. Staňek, Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.* 1902, 287.)

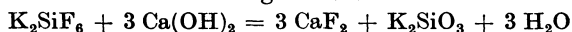
Zur Gewinnung des Betains und seiner Salze aus Melasse oder Abläufen der Rübenzuckerfabrikation extrahiert man das Material in der Kälte mit Alkohol und reinigt das in den Alkohol übergegangene Betain wie üblich. (D. R. P. 157 173.)

Das Betainchlorhydrat gewinnt man z. B. aus Melasse oder Rübenzuckerabläufen durch Sättigung mit gasförmiger Salzsäure, Filtration der salzsauren Lösung von den Humussubstanzen, Abtrennung des in Lösung verbleibenden Betainchlorhydrates aus der in Kälte stehenden Lösung von gleichzeitig gebildetem, ausgeschiedenem Glutaninsäurechlorhydrat und Kalichlorid und Eindampfen dieses letzten Filtrates im Vakuum zur Sirupdicke, worauf man das Betainchlorhydrat durch Alkohol in einer Ausbeute von 10%, bezogen auf das Schlempegewicht, ausfällt. (D. R. P. Anm. St. 16 289, Kl. 12 q.)

Zur Gewinnung der in der Melasseschlempe enthaltenen organischen Säuren verrührt man die Schlempe in auf das spez. Gewicht 1,4 konzentriertem Zustande warm mit der zur Neutralisation nötigen Schwefelsäuremenge, entfernt das Kaliumsulfat, fällt die Schwefelsäure aus und entfärbt die so erhaltene Flüssigkeit. Diese Lösung der organischen Säuren, besonders der Betainsäure, kann unmittelbar als Zusatz zu Futtermitteln, Speisen, als Ersatz von Fruchtäthern und von Weinsäure oder Milchsäure in der Färberei und Druckerei benützt werden. (D. R. P. 141 564.)

663. Melasse- und Brennereischlempeaufarbeitung.

Zur Verwertung der Nebenprodukte der Wein-, Zucker- und Gärungsindustrie, also der Trester, Melasse und Schlempen gibt es eine Anzahl ausgearbeiteter Verfahren [15], [218]. Nach Vincent wird die Schlempe trocken destilliert, wobei man die flüchtigen Produkte (Ammoniak, Methylamine und Methylalkohole) neben einem kohligem, das gesamte Kali enthaltenden Rückstand erhält. Das Verfahren war zwar eingeführt, wurde jedoch wieder aufgegeben. Nach A. Vasseux behandelt man die Schlempe zur Entfernung des Kalis mit Schwefelsäure und erhält ein dem Stallmist überlegenes Düngemittel, das 5–6% Stickstoff und 6–7% Kali enthält. Nach L. Rivière werden die Brennereirückstände zur Entfernung des Stickstoffs als Ammoniak mit Kalk im Autoklaven erhitzt, worauf das Kali mit Kieselflußsäure als Kaliumsiliciumfluorid ausgeschieden und dieses durch Behandlung mit Kalk nach der Gleichung



in Fluorcalcium übergeführt wird. Aus ihm gewinnt man mit Schwefelsäure wieder Flußsäure, aus dem Kaliumsilicat mit Kohlensäure, Pottasche und Kieselsäure, die mit der Flußsäure wieder zu Kieselflußsäure umgewandelt wird.

Zur Verarbeitung der braunen Melasseentzuckerungs-Abfallauren führt man ihren Stickstoff gemäß D. R. P. 86 400 (vgl. D. R. P. 89 147) unter der Einwirkung von erhitzter Tonerde oder erhitztem Aluminat in Ammoniak über, absorbiert dieses in alkalisch gestellter dünner Abfalllauge, die so, die warmen Gase kühlend, gleichzeitig angewärmt wird und verwendet die entgasten Destillationsrückstände in glühendem Zustande vor der Zerlegung zur Wassergasbereitung. (D. R. P. 118 795.)

Die Aufarbeitung der Melasseschlempe nach dem Destillationsverfahren von Dessauer in besonders konstruierten Retorten zur Gewinnung von Ammoniak, Cyanverbindungen, Pyridin und anderen Stoffen schildert unter Berücksichtigung der historischen Entwicklung H. Post in Zeitschr. f. angew. Chem. 1906, 608. — Vgl. [134], [205].

Über die Aufarbeitung des Zuckerfabrikations-Scheideschlammes durch trockene Destillation zur Gewinnung der öligen und wässrigen, auf Harzersatzstoffe, Basen, Aceton und Pyrolrot aufarbeitbaren Destillate siehe D. R. P. 316 503.

Die bei der Schlempe destillation entstehenden Gase liefern beim Durchleiten durch ein weißglühendes Schamotterrohrsystem Cyannatrium, Ammoniumsulfat, eine teerige Flüssigkeit und als Rückstand eine 60proz Pottasche enthaltende Schlempekohle. Der Melaseteer liefert weiter bei Behandlung mit Säuren oder Ätznatron große Mengen erdölartig riechender, neutraler, schwefel- und stickstoffhaltiger Öle neben Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ameisen- und Essigsäure und anderen Produkten, so daß für die Aufarbeitung dieses in großen Mengen anfallenden Abfallproduktes noch ein weites Verwendungsgebiet offenbleibt. (P. Rinckleben, Chem.-Ztg. 1908, 343 u. 353.)

Beim Verfahren der rationellen Verwertung der Brennereischlempen nach Effront bedient man sich der in weitverbreiteten Mikroorganismen, Bodenbakterien aber auch Buttersäurepilzen vorkommenden Amidase, die den Abbau der Schlempebestandteile bewirkt, so daß dieses Abfallprodukt in weit höherem Maße ausgenützt werden kann, als es bisher der Fall war. Die eingeeimpften Mikroorganismen zersetzen zunächst die in der Schlempe enthaltenen Aminosäuren unter Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure und Methan unter Bildung von Ammoniak und Trimethylamin einerseits und Fettsäuren, Oxysäuren, Glycerin usw. andererseits. Man stellt die auf 40–45° abgekühlte Schlempe mit Kalk oder Natronlauge alkalisch, setzt dann pro Hektoliter 1–2 g Hefe oder auch Buttersäurepilze oder auch Gartenerde zu, in der man die für vorliegenden Zweck der Zersetzung der Aminosäuren hindernden Mikroorganismen durch Erhitzen auf 70–80° abtötet und destilliert nach dreitägigem Stehen bei 40–50° das Ammoniak ab. Eine seit Jahren im Betrieb befindliche Fabrik erzeugt so nach C. Matignon aus Melasseschlempe für 1 hl reinen Alkohol, 20–25 kg schwefelsaures Ammon und Trimethylaminsulfat, 30 kg Fett-

säuren (hauptsächlich Essigsäure), 4 kg Bernsteinsäure, 2,5 kg Äpfel-, Citronen- und Weinsäure, 2–4 kg Glycerin und 30 kg Kaliumsulfat, d. h. 1000 kg Melasseschlempe liefern 75 kg Ammoniumsulfat und 95–120 kg flüchtige Fettsäuren. Das Trimethylamin spaltet man (Durchleiten durch ein auf etwa 1000° erhitztes Rohr) in Cyanwasserstoff, der durch Natronlauge absorbiert wird, und Methan, während man das Gemisch der Fettsäuren nach dem Abdestillieren der flüchtigen Säuren bei etwa 100° mit wasserfreiem Aluminiumsulfat möglichst entwässert und fraktioniert destilliert. Als Hauptprodukte werden in dieser zweiten Phase des Prozesses Essigsäure und Buttersäure gewonnen. Der weiteren Ausbreitung der sehr wirtschaftlich arbeitenden Methode steht zunächst als Hauptnachteil noch die starke Geruchsbelästigung der Nachbarschaft entgegen. (Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27, 647.) Vgl. ebd. 1908, 2189.

664. Weintrester- und Weinhefeaufarbeitung.

J. E. Brauer-Tuchorze empfiehlt in *Chem.-Ztg.* 38, 1181 dringend die Verwertung der Wein- oder Obsttrester und der Weinhefe durch künstliche Trocknung, um in Deutschland, ähnlich wie in Italien, einen lohnenden Industriezweig zu schaffen, der es ermöglicht, nicht nur große Werte in Form von Viehfutter zu schaffen, sondern zugleich die überschüssige Hefe zur Herstellung von Trockenpräparaten aufzuarbeiten.

Zur Aufarbeitung der Weintrester kocht man sie mehrere Stunden mit 2proz. Schwefelsäure und fällt aus der abgezogenen Brühe mit Kalkmilch unlösliches Calciumbitartrat aus. Das Filtrat ist eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die auf Sprit vergoren werden kann. (*Polyt. Zentr.-Bl.* 1867, 1663.)

Nach **E. Barbet** läßt man die Rückstände der Weindestillation zum Auskrystallisieren des Weinstein stehen, versetzt den erhaltenen Sirup mit Kreide und laugt ihn zwecks Aufnahme des Glycerins wiederholt mit Alkohol aus. Nach **Venator** und **Bueb** arbeitet man in der in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1919, 609 beschriebenen Weise. Nach **Clapetti** werden die Weintrester in einer Retorte mittels Dampfes vom Alkohol befreit und in demselben Apparat zur Extraktion des Weinstein mit schwefliger Säure behandelt, die die wenig löslichen Salze Calciumtartrat und Kaliumbitartrat in Weinsäure und lösliches Calcium- und Kaliumbisulfat verwandelt, die man leicht auslaugen und durch Krystallisation gewinnen kann, während man aus der erhaltenen Lösung durch Kochen die schweflige Säure zurückgewinnt. (**E. Lemaire**, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1908, 1036.)

Zur Ausnutzung der festen Rückstände bei der Weingärung arbeitet man wie folgt: Nachdem man den roten Weintrester den Alkohol, ähnlich wie in den Zuckerfabriken gearbeitet wird, durch Diffusion entzogen hat, kann man sie entweder trocken als Futtermittel verwenden oder nach Abstumpfung der Säuren mit Kalk durch Zusatz von Phosphorsäure (Thomaschlacke oder natürlichen Phosphaten) und von Kalisalzen in ein wertvolles Düngemittel verwandeln. Die weißen Weintrester enthalten nur spurenweise Alkohol, dafür jedoch viel Traubenzucker, so daß man sie nach Wasserzusatz vergären und auf Branntwein verarbeiten kann. Der hohe Zuckergehalt ermöglicht auch die Verwendung der weißen Weintrester in sonnetrockenem Zustande als Viehfutter. (Ref. in *J. Ber. f. chem. Techn.* 1913, II, 874.)

Zur Verarbeitung von Weinhefe auf Kalisalze erhitzt man 400 Tl. der Rückstände mit 45 Tl. Kalk, gelöst in 1000 Tl. Wasser auf 150° und leitet unter Rühren während 4–6 Stunden unter 6–8 Atm. Kohlenoxyd ein. Man erhält so aus dem Weinstein weinsauren Kalk und aus dem Kohlenoxyd ameisen-saures Kalium. Die Lösung des letzteren wird nach dem Abkühlen filtriert, worauf man den Rückstand zur Umwandlung in Gips- und Weinsäure mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Lösung abfiltriert und zur Gewinnung der krystallisierten, hell gefärbten Weinsäure einengt. (**D. R. P.** 263 394.)

Zur Aufarbeitung der Weintreber werden sie zuerst alkalisch gestellt mit Nährsalzen und z. B. Tonerdesulfat als Bindemittel versetzt, mit Buttersäurebakterien geimpft und zur Entwicklung des die vorhandenen Stickstoffverbindungen in Ammoniak überführenden *Fermentes* gelüftet. Wenn sich nach etwa 3 Tagen die Konzentration des Ammoniaks nicht mehr ändert, destilliert man aus der mit Kalk oder Pottasche alkalisch gemachten Flüssigkeit, die neben Ammoniak und Trimethylamin organische Säuren (Wein-, Citronen-, Bernstein-, Äpfelsäure) enthält, die beiden Basen ab und trennt sie durch Überleiten ihrer Dämpfe über eine Mischung ihrer Sulfate. Das Trimethylamin wird dann auf Cyanid verarbeitet, während aus der zurückbleibenden alkalischen Flüssigkeit durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure und ihre Homologen gewonnen werden. Glycerin, die zweibasischen Säuren und die Kalisalze bleiben in Lösung. Man entwässert diese Lösung bei einer Temperatur, bei der das wasserhaltige Sulfat geschmolzen ist, mit wasserfreiem Tonerdesulfat, trennt dieses von den leichteren Säuren und unterwirft das Säuregemisch der fraktionierten Destillation. (**C. Matignon**, *Chem.-Ztg.* 38, 386.)

In Kalifornien röstet man die Weintrückstände und Hefen bei etwa 150°, um die Eiweißstoffe zu zerstören (bei dieser Temperatur werden Weinstein und Calciumtartrat nicht angegriffen), und erhält so eine beim folgenden Verdünnen mit Wasser gut filtrierbare Masse, aus deren klarem, strohgelbem Filtrat die Salze durch Auskrystallisieren gewonnen werden. Ohne jene Röstung sollen die Massen nicht nur praktisch unfiltrierbar sein, sondern auch unreine Lösungen und darum unreine, weinsaure Salze ergeben. (**O. Best**, Ref. in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 29, 297.)

665. Weinstein-(säure-)gewinnung, ältere Verfahren.

Deutschl. Weinsäure $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 1826; A.: 13 074 dz.

Deutschl. Weinstein $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 26 395; A.: 20 281 dz.

Deutschl. Brechweinstein $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 1807; A.: 8737 dz.

Stiefel, H. C., Das Raffinieren des Weinstens und die Darstellung der Weinsteinsäure. Wien 1895. — Rasch, H., Die Fabrikation der Weinsäure. Berlin 1897.

Ursprünglich diente nur der in den Fässern sich abscheidende aus Monokalium- und neutralem Calciumtartrat bestehende Rohweinstein als Quelle der Weinsäuregewinnung, neuerdings werden auch Hefe- und entgeistete Trester, die 3–5% Weinstein enthalten, zu demselben Zweck herangezogen. Man kocht die in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit samt den Trestern mit soviel Wasser, daß auf 100 kg Trester 120 l Wasser kommen, zieht die Flüssigkeit ab, läßt sie auskrystallisieren und fällt die von den Krystallen getrennte Lauge mit Kalkmilch zur Ausscheidung des weinsauren Calciums. Die rückbleibenden Trester eignen sich dann noch zur Verfütterung, während sie bei der auch sonst geübten Aufarbeitungsweise mittels anorganischer Säuren für Futterzwecke nicht mehr in Betracht kommen. Weinhefe (20–30% Weinsäure als Salze enthaltend) wird entweder ebenso verarbeitet, oder besser noch nach ihrer Entgeistung in dünnflüssigem, heißem Zustande in verbleibenden Holzbottichen allmählich mit Schwefel- oder Salzsäure versetzt, worauf man nach einigem Kochen absetzt und die klare, von der Hefe dekantierte Flüssigkeit mit Kalkmilch verrührt. Der Hefesatz wird nochmals mit heißem Wasser extrahiert, worauf man ihn als Düngemittel verwenden kann. Rotweinhefe enthält 5–6%, die Hefe von süßgepreßten Weinen 9–10% Weinstein. (A. Janson, Chem. Ind. 1909, 719.)

Zur Gewinnung von weinsaurem Calcium und Kalium behandelt man Weinhefe und andere weinsäurehaltige mit der Mutterlauge aus der vorhergehenden Operation verdünnte Abfälle mit Schwefeldioxydgas, bis die Weinsäure in Lösung gegangen ist und die an sie gebunden gewesenen Basen Bisulfite geworden sind, filtriert, erwärmt die Lösung auf 100°, schleudert vom abgeschiedenen weinsauren Kalk ab und gewinnt beim Abkühlen das saure weinsaure Kali, das in kochendem Wasser gelöst mit einer Lösung von schwefeligsaurem Kalk in SO_2 unlöslichen weinsauren Kalk und lösliches Kaliumsulfid gibt. Der weinsaure Kalk wird wie üblich aufgearbeitet. (D. R. P. 37 352.)

Man kann die Rückstände der Weinbereitung zur Weinsteinengewinnung auch mit einer gesättigten Lösung von Kalium- oder Natriumsulfat behandeln und nach Filtration vom Gips aus der evtl. mit Knochenkohle entfärbten Lösung des neutralen weinsauren Alkalis mittels Schwefelsäure bzw. schwefelsauren Kalis das doppeltweinsaure Kali ausfällen. (D. R. P. 53 407.)

Zur Weinsteinfabrikation bzw. zur Klärung und Reinigung weinsaurer Laugen fällt man die in ihnen enthaltene Tonerde mit der auf sie berechnet doppelten Menge Magnesia und fällt dann im Filtrat die Weinsäure als Kalksalz aus, das mit Alkalicarbonat kochend umgesetzt wird; oder man kocht, um die Kalkfällung zu umgehen, die mit Magnesiumchlorid versetzte Lauge direkt mit Alkalicarbonat und erhält nach der Filtration vom Calciumcarbonat die gesamte Weinsäure frei von Tonerde als weinsaures Alkali gelöst. Diese Tartratlaugen werden dann schwach angesäuert und mit dem im Hauptbetriebe abfallenden feuchten Gips warm digeriert, worauf man den entstandenen eisen- und tonerdefreien weinsauren Kalk in den Hauptbetrieb zurückführt. (D. R. P. 71 963.)

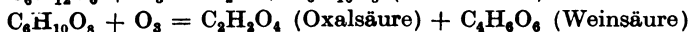
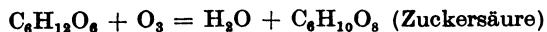
Nach D. R. P. 10 111 wurden die 20–25%igen Weinsäuremutterlaugen mit Kalk von 90% der vorhandenen freien Schwefelsäure befreit und nach Filtration vom Gips zur Fällung des Weinstens mit einer Lösung von neutralem weinsaurem Kalium versetzt. Der Niederschlag wurde dann mit Kalk zerlegt.

Zur Aufarbeitung der Abfälle und Mutterlaugen der Weinsteinfabrikation entfernt man zunächst durch Pottasche in der Hitze die Hauptmenge der Kalk- und Eisensalze, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure, engt es ein und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle kalt mit gesättigter Kaliumbitartrat- und Kaliumchloridlösung. Dann behandelt man die kochende Mutterlauge zur Entfernung der Eisenreste, des Aluminiums, Kupfers und anderer Metalle mit Ferrocyankalium bzw. klärt besonders gefärbte und trübe Laugen gleich am Anfang mit Ferrosalz und gewinnt im Filtrate mit Kreide weitere Mengen weinsauren Kalkes. Falls in den Mutterlaugen nur Weinstein, Hefe und Kaolin enthalten sind, genügt die Sättigung von 2–3 Vierteln der Acidität mit heißer Kreidemilch, um die gesamte Säure als weinsauren Kalk abzuschneiden. (Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 861.)

Zur Reinigung von Weinstein fällt man die Rohlösung kochend mit Phosphorsäure, filtriert von den Eisen- und Tonerdesalzen und reinigt die wiederverwendbaren kalten Mutterlaugen weiter durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz. (D. R. P. 29 769.)

Über die Darstellung der Weinsäure aus Weinstein mit Alaun als Nebenprodukt (statt des sonst erhaltenen Gipses) mit Tonerdesulfat und Schwefelsäure siehe Polyt. Notizbl. 1857, 143.

Die Herstellung von Weinsäure aus Stärke, Dextrin oder Fruchtzucker im Sinne der Gleichungen $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (Dextrin, Stärke) oder $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Zucker) + $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_3$ (Fruchtzuckersulfosäure)



ist in D. R. P. 64 401 beschrieben.

666. Neuere Methoden der Weinstein-(säure-)gewinnung.

Zur Verarbeitung weinsäurehaltiger Rohstoffe entzieht man ihnen mit Soda die Weinsäure, filtriert die Lösung des weinsauren Alkalis vom Rückstand und behandelt die Lauge bis zur Entfärbung mit unterchlorigsauren Salzen. Aus der hellen Flüssigkeit fällt man dann mit Calciumchlorid die Weinsäure als weißes Kalksalz, das man zur Erzeugung von Bitartrat mit der erforderlichen Menge Pottasche verrührt. Die filtrierte, evtl. eingedampfte Lösung des neutralen weinsauren Kaliums wird mit der theoretisch nötigen Menge Säure umgesetzt, worauf man das kristallinisch ausgeschiedene Bitartrat filtriert. Es besitzt einen Reinheitsgrad von 99–100%. (D. R. P. 90 413.)

Zur Gewinnung von Weinsäure aus Weinhefe trocknet man diese unter Gewinnung der entweichenden Dämpfe von Weinsprit und Kognaköl, trocknet die Hefe dann bis zur Abtötung der Bakterien samt ihren Sporen, mahlt sie, verrührt das trockene Mehl mit kaltem Wasser und neutralisiert genau mit Kalkmilch oder Kreide. Vor oder nach der Neutralisation setzt man die berechnete Menge eines löslichen Kalksalzes zu und erhält so unlöslichen weinsauren Kalk, der zu Boden sinkt, während die löslichen Kalisalze und ihre Verunreinigungen enthaltende Lauge abgessogen wird. Der nach wiederholtem Dekantieren von dieser Lauge befreite gewaschene Rückstand wird dann zur Freisetzung der Weinsäure mit Schwefelsäure zersetzt, worauf man vom Gips filtriert und zur Krystallisation eindampft. (D. R. P. 92 650.)

Zur Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen behandelt man die durch Auslaugen mit Salzsäure erhaltene Lösung allein oder unter Zusatz von Kaliumchlorid in der Kälte mit konzentrierter Bisulfitlösung, deren Menge man durch einen Vorversuch bestimmt. Das ausgefallene Bitartrat wird dann gewaschen, geschleudert und getrocknet. Um auch das in der Flüssigkeit enthaltene Calciumtartrat in Kaliumbitartrat zu verwandeln, setzt man, wie erwähnt, Kaliumchlorid zu. Man kann auch so verfahren, daß man die salzsaurer Lösung, die in der Kälte mit weinsauren Salzen gesättigt ist, mit den durch Vorversuche bestimmten Mengen pulverigem Ätzkalk und einer wässrigen 5–6gradigen Lösung von schwefliger Säure behandelt. (D. R. P. 116 090.)

Die Fabrikationen des Kaliumbitartrates und der Weinsäure schildert H. Voss in Chem.-Ztg. 1921, 309 ff.

Zur Gewinnung von Weinstein aus Trestern oder unreinem, weinsäurehaltigem Material kocht man es etwa 1 Stunde mit Oxalsäure und viel Wasser, wobei Weinsäure frei wird, die an Kaliumchlorid gebunden werden kann, zugleich entsteht unlösliches Calciumoxalat. Wenn man die Lösung salzsauer hält, entsteht Kaliumbitartrat. (D. R. P. 177 173.)

Zur direkten Gewinnung reinweißer Weinsteinkrystalle führt man die Farbstoffe des Rohmaterials durch dessen Behandlung mit gewöhnlichem oder polymerem Formaldehyd in unlösliche Form über. Falls der Rohstoff nicht genügende Mengen Eiweißstoffe enthalten sollte, setzt man solche die Farblackbildung ermöglichenden Substanzen zu. (D. R. P. 194 812.) Nach einer Ausführungsform kocht man die mit Formaldehyd behandelten Rohstoffe längere Zeit anstatt sie zu trocknen und entfärbt die Produkte dadurch. (D. R. P. 209 068.)

Zur Herstellung von Weinstein extrahiert man die Rohmaterialien mit heißen, wässrigen Lösungen von Aluminiumchlorid oder Aluminiumnitrat und erhält so, nicht wie mit Alaun, klebrige Massen, sondern durch eine einzige Lösung und Filtration mit sehr verminderten Entfärbungskosten bei hoher Konzentration der Lösungen und dadurch Ersparnis an Brennmaterial reinen weißen Cremort tartari frei von mineralischen Nebenprodukten in hohen Ausbeuten. (D. R. P. 247 452.)

Zur Herstellung von Alkalitartratlösungen behandelt man weinsäurehaltige Rohmaterialien mit neutralen oder sauren schwefligsauren Alkalien, die ebenso weinsauren Kalk umsetzen als auch Weinstein reichlich auflösen. Neutrales Sulfit löst auch den etwa vorhandenen Kalk sofort, Bisulfit nach dem Aufkochen und dem Entweichen des Schwefeldioxyds. Filtriert man nun vom schwefligsauren Kalk, so enthält das Filtrat sämtliche Weinsäure und man braucht dann nur durch Zusatz einer Säure den Weinstein zurückzubilden, wobei bei Verarbeitung weinsauren Kalkes die entsprechende Menge eines Kalisalzes zugesetzt werden muß. Man arbeitet am besten mit gasförmiger schwefliger Säure und leitet die erhaltenen Lösungen von schwefligsauren bzw. doppeltschwefligsauren Alkalien in den Betrieb zurück. (D. R. P. 248 163.)

Zur Herstellung von Natriumbitartrat setzt man die bei der Weinsteinfabrikation als Abfall entstehenden Bisulfitlauge mit Weinsäure um und erhält neben der gesondert aufgefangenen schwefligen Säure nach dem Filtrieren und Waschen wasserfreies, kristallisiertes, saures, weinsaures Natron. (D. R. P. 251 804.)

Nach D. R. P. 264 005 behandelt man die gerösteten Rohstoffe aufeinanderfolgend mit basischen und dann den Rückstand mit sauren Mitteln oder verfährt ebenso mit je einem Teil des Rohstoffröstproduktes, um in jedem Falle eine Lösung von freier Weinsäure und eines neutralen Tartrates zu erhalten, die man vereinigt, um so die gesamte Weinsäure als Bitartrat zu erhalten. Eine Ausführungsform des Verfahrens mit Anwendung von Oxalsäure ist in der Schrift beschrieben.

Weinsäure, Citronensäure und andere schwer in Wasser lösliche Kalksalze bildende organische Säuren kann man nach D. R. P. 346 946 in der Weise rein erhalten, daß man die Kalksalze in wässriger Suspension mit Oxalsäurelösung umsetzt. (D. R. P. 346 946.)

667. Oxalsäure und oxalsaure Salze.

Deutschl. Oxalsäure $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 7; A 33 661 dz.

Die Oxalsäure kommt als solche $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \cdot 2 \text{aq}$ oder als Kleesalz $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOK} \end{matrix} \cdot \text{aq}$, vorwiegend aber als vierfach saures Salz $\begin{matrix} \text{COOH} & \text{COOH} \\ \text{COOH} & \text{COOK} \end{matrix} \cdot 2 \text{aq}$ in den Handel. Sie ist als freie Säure oder in

Form der Salze in der Natur weit verbreitet (Klee, Rhabarber, Spinat, im Wein, Bier, auch im Harn), ist giftig und dient in der Technik als Beizmittel, namentlich im Kattundruck, als Bleichmittel (Stroh, Fette, Öle), zur Fleckenbeseitigung, zum Putzen der Metalle (sog. Zuckersäure) und in der organischen Synthese. Als Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung dienen Cellulose (Sägemehl) und Kohlenhydrate, die durch Oxydationsmittel bis zur Oxalsäure abgebaut werden. Seit die Ameisensäure billig herstellbar ist kann auch sie als Rohformiat durch dessen Erhitzung auf 400° wirtschaftlich zu Oxalsäure umgesetzt werden. Als Nebenprodukte entstehen: Wasserstoff bei Anwendung von Natrium-, Kohlensäure bei Anwendung von Kaliumformiat.

Über Herstellung von Oxalsäure durch Überleiten von feuchter Kohlensäure über ein bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitztes Gemenge des letzteren mit Sand, siehe **Ann. d. Chem. u. Phys.** 146, 140.

Zur Herstellung von Oxalsäure verschmilzt man 40 Tl. Ätznatron und 20 Tl. Sägemehl unter Zusatz von 1,5 Tl. Maschinenöl oder Vaseline, dessen Anwesenheit schon unter 200° den ruhigen Verlauf der Schmelze bewirkt, ohne daß die sonst auftretende stürmische Wasserstoffentwicklung bemerkbar wird. Wenn keine flüchtigen Produkte mehr entweichen, hellt man die Masse durch wiederholte Zuleitung von Wasserdampf unter 200° auf und erhält durch Auflösung der Schmelze eine Ausbeute von 42–43% reiner, von Humussubstanzen freier Oxalsäure, die über ihr Kalksalz gereinigt wird. (**D. R. P.** 84 230.)

Zur Herstellung von Oxalsäure verrührt man Holzwolle, Sägemehl oder sonstige cellulosehaltige Abfälle mit der 50fachen Menge einer Sodalösung vom spez. Gewicht 1,04–1,1 und setzt nun die durch eine Vorprobe festzustellende Menge gepulverten Permanganates oder Manganates zu. Die unter Erwärmung eintretende Umsetzung kann nach 12–20stündigem Stehen der Masse durch Erwärmen im Wasserbade beendet werden, worauf man die alkalische Lösung nach völliger Entfärbung mit etwas Sulfit wie üblich eindampft. Die Sodalösung kann auch durch Ätzkalk oder Ätznatronlösung vom gleichen spezifischen Gewicht ersetzt werden und wird nach völligem Verbrauch eingedampft, von den Verunreinigungen und vom Mangansuperoxyd befreit und wieder in den Kreislauf zurückgeführt. Es wird so eine weitergehende Oxydation der gebildeten Oxalsäure vermieden und man erhält in ruhigerer Reaktion bessere Ausbeuten als beim Verschmelzen des Sägemehls mit Ätzalkali. (**D. R. P.** 199 583.)

Bei der Herstellung von Oxalsäure aus Sägespänen und Ätzalkali erhält man die besten Ausbeuten, wenn man die Temperatur allmählich auf 280° steigert und, wenn die Reaktion beendet ist, das Reaktionsgemisch bei dauernder Bewegung langsam erkalten läßt. Die Umsetzung erfolgt gleichmäßiger und die Ausbeute wird erhöht, wenn man Oxalsäure oder Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd zusetzt oder wenn man Luft durchleitet. Mit Eichenholzsägemehl verläuft die Reaktion heftiger als mit Cellulose, z. B. mit Watte. Auch Ligninsubstanzen liefern beim Schmelzen mit Ätzkali Oxalsäure. (**A. v. Hedenström, Chem.-Ztg.** 1911, 853.)

Zur Herstellung von Oxalsäure aus Zucker und dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 setzt man zur Reaktionsbeschleunigung 0,001–0,002 g Vanadinpentoxyd auf 1 g Zucker zu und erhält so in sehr guter Ausbeute, ohne Bildung von Zwischenprodukten, reine Oxalsäure. (**D. R. P.** 183 022.) Nach dem Zusatzpatent oxydiert man statt des Zuckers andere Kohlenhydrate mit Salpetersäure in Gegenwart von Vanadinverbindungen. (**D. R. P.** 208 999.)

Zur Darstellung von Oxalsäure mischt man z. B. 100 Tl. Zucker mit 0,2 Tl. Vanadinsäure oder mit 36 Tl. Wasser und 2 Tl. Molybdänoxyd, breitet die Masse in dünner Schicht auf Hürden aus und leitet Stickoxyde bzw. Untersalpetersäure in den Raum. (**D. R. P.** 292 544.)

Durch Vorbehandlung von zur Oxalsäureherstellung verwendeten Kohlenhydraten oder Zuckern mit nitrosen Gasen verteilt man die bei direkter Einwirkung von Salpetersäure auftretende plötzliche Wärmeentwicklung auf eine beliebig lange Zeit und kann so die sonst auftretende heftige Reaktion vermeiden. (**D. R. P.** 310 923.)

Nach **D. R. P.** 329 591 erhält man Oxalsäure durch Behandlung von 100 Tl. Zucker oder Kohlenhydrat mit einem Gemisch von 320 Tl. Schwefelsäure, 300 Tl. Salpetersäure und 380 Tl. Wasser in Gegenwart eines Katalysators.

Die Aufarbeitung cellulosehaltiger Stoffe auf Oxalsäure durch Oxydation der alkalischen Schmelzen mit Luft ist in **D. R. P.** 303 166 beschrieben.

Die Gewinnung von Salzen organischer Säuren aus kohlenhydrathaltigen pflanzlichen Abfallstoffen durch Einleiten oxydierender Gase in die alkalischen Lösungen der Rohstoffe unter gelinden Bedingungen ist in **D. R. P.** 339 310 und 350 049 beschrieben.

Zur Reinigung von Oxalsäure löst man sie in der halben Gewichtsmenge Wasser, erhitzt fast bis zum Sieden, filtriert, läßt auskristallisieren, löst die gewonnenen Krystalle abermals und behandelt vor dem endgültigen Krystallisierprozeß mit einem Entfärbungsmittel. (**A. P.** 1 397 127.)

Aus Natriumoxalat als Rohprodukt erhält man die Oxalsäure durch dessen Umsetzung mit Natriumbisulfat und folgende Zerlegung des erhaltenen sauren Natriumoxalates mit Schwefelsäure. (D. R. P. 297 846.)

Zur Gewinnung von Alkalioxalaten trägt man Alkaliformiat allmählich, und zwar je 150–200 kg für 1 qm Heizfläche in einen auf 550–570° im Ölbad erhitzten Kessel ein und erhält so in 15–30 Minuten, ohne Luftabschluß oder Zusätze anwenden zu müssen, völlige Umwandlung des Ameisensäuren in oxalsaures Salz. Nach einem anderen Verfahren gewinnt man Calciumoxalat durch Erhitzen von 2 Mol. Alkaliformiat mit 1 Mol. Kalkhydrat, nach Vorbehandlung des Gemisches mit Kohlenoxyd unter Druck bei 180–230°, durch weiteres Erhitzen auf 220–280° im Vakuum oder auf 360–420° bei gewöhnlichem, bzw. bei dem während der Kohlenoxyd-(Stickstoff-)behandlung angewendeten Druck von 4–6 Atm. Man kocht dann das Reaktionsprodukt mit wenig Wasser aus und erhält neben konzentrierter Alkalilauge quantitative Ausbeuten an oxalsaurem Kalk. (D. R. P. 240 937.)

Zur Herstellung von Ammoniumoxalat löst man Alkalioxalat in der Lösung von Ammoniumsulfat und läßt die Lösung auskristallisieren. (D. R. P. Anm. M. 40 846, Kl. 12 o.)

Zur Herstellung von Erdalkalioxalaten fällt man z. B. die Lösung von 134 Tl. Natriumoxalat in 1300 Tl. Wasser mit 166 Tl. Bariumsulfid oder dieselbe Lösung mit 168 Tl. Calciumtetrasulfid und erhält so Barium- bzw. Calciumoxalat, wobei man mit sehr konzentrierten Lösungen arbeiten kann, so daß die Umsetzung eine quantitative ist. (D. R. P. 230 722.)

668. Ameisensäure und ameisensäurere Salze.

Früher wurde die Ameisensäure $H(COOH)$ aus der Oxalsäure hergestellt, heute vollzieht man die umgekehrte Reaktion und gewinnt die Ameisensäure, die wie jene in der Natur weit verbreitet ist (Ameisenkörper, Bienengiftorgane, Brennessel, Honig, auch im Blut, Harn und Schweiß), auf synthetischem Wege aus Kohlenoxyd und Ätznatron, die bei 200°, unter Druck schon bei 120–130°, glatt unter Bildung von Natriumrohformiat reagieren. Man geht von völlig gereinigtem Generatorgas aus, das man unter 8 Atm. Druck auf 120° heißes, bewegtes, festes Ätznatron einwirken läßt. Der reine Stickstoff des Generatorgases wird als Nebenprodukt gewonnen. Schwieriger als diese mit 95% Ausbeute verlaufende Reaktion ist die Abscheidung der freien Säure, da die Zerlegung des Salzes nur mit starker Schwefelsäure möglich ist und andererseits diese auf Ameisensäure zersetzend wirkt. Man arbeitet am besten mit konzentrierter, jedoch mit 90% Ameisensäure oder Bisulfat verdünnter Schwefelsäure unter starker Kühlung im Vakuum und erhält 85–90proz. Ameisensäure, die sich durch entwässertes Kupfersulfat weiter konzentrieren läßt.

Ameisensäure ist heute billiger als Essig-, Oxal-, Wein- und Milchsäure [529] und wird in der Textil- und Lederindustrie viel gebraucht. Ameisensäureäthylester bildet die als Fruchtäther [627] wertvolle Rumessenz.

Es sei erwähnt, daß sich zum Transport und zur Aufbewahrung von Ameisensäure besser als die zerbrechlichen Glasballons oder die Holzbarrells, aus denen die Ameisensäure lösliche färbende Bestandteile aufnimmt, gut verzinnete Eisengefäße eignen. Es bildet sich auf dem Zinn eine dünne Haut von Zinnformiat, das den weiteren Angriff der Ameisensäure auf das Zinn verhindert. (D. R. P. Anm. C. 21 350, Kl. 12 f.)

Über Herstellung von Ammoniumformiat aus Kohlenoxyd und wässrigen Ammoniakdämpfen bei Gegenwart poröser Kontaktkörper, die auf 80–130° erwärmt werden, siehe D. R. P. 78 573.

Zur Gewinnung von Ammoniak und Ameisensäure oder Ammoniumformiat behandelt man das bei einem Stickstoffbindungsprozeß gewonnene cyanbariumhaltige Produkt evtl. bei höherer Temperatur und Druck mit Wasser und freier Kohlensäure. (Norw. P. 34 668.) — Vgl. [190].

Die Herstellung von Formiaten durch Behandlung von Alkalien mit Kohlenoxyd unter 6–7 Atm. Druck bei 150–170° ist in D. R. P. 86 419 beschrieben.

Zur Herstellung von Formiaten behandelt man Ätzalkalstücke des Handels mit 4% Feuchtigkeit unter Druck bei 100–120° mit Kohlenoxyd, bis etwa zwei Drittel des Ätzalkalis umgewandelt sind, setzt, um die staubförmig gewordene Masse zusammenzuballen, etwas Wasser zu und leitet bis zur Vollendung der Umbildung unter fortgesetztem Rühren weiter Kohlenoxyd ein. Das Produkt braucht nicht gemahlen zu werden. (D. R. P. 179 515.)

Oder man bringt Kohlenoxyd und Alkalilösungen über deren Siedepunkt in möglichst feiner Verteilung zur Reaktion. (D. R. P. 209 417.)

Zur Herstellung von Alkaliformiat läßt man auf ein Gemisch von calcinierter Soda und trockenem Kalkhydrat bei erhöhter Temperatur unter Druck Kohlenoxydgas einwirken. (D. R. P. 212 844.)

Zur Gewinnung von Formiaten bringt man Kohlenoxyd bei Gegenwart von Kalkmilch auf starkverdünnte Natriumsulfatlösung zur Einwirkung. Um die Natriumsulfatkonzentration bei der Reaktionstemperatur von etwa 170° stets niedrig genug, z. B. auf 7%, zu halten, setzt man dem Reaktionsgemisch festes basisches Natriumcalciumsulfat als solches oder in Form seiner Bildungsstücke (Ätzkalk, Gips und Natriumsulfat) zu. (Norw. P. 35 015.)

Zur Ammoniumformiatgewinnung erhitzt man Bariumcyanid in einem Autoklaven mit Wasser unter Einpressen von Kohlensäure so, daß mittels des sich bildenden Ammoniaks ohne Anwendung von Alkalicarbonat Barium als Carbonat ausgefällt wird. (D. R. P. 369 370.)

Zur Gewinnung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten zersetzt man deren Lösung in konzentrierter Ameisensäure direkt mit konzentrierter Schwefelsäure, erspart so die wiederholten Destillationen mit letzterer und vermeidet Zersetzungen wie sie bei Abwesenheit der Ameisensäure vorkommen. (D. R. P. 169 730.) Nach Abänderungen des Verfahrens benützt man zur Lösung der mit Schwefelsäure oder sauren Sulfaten zu zersetzenden Formiate an Stelle von Ameisensäure Essigsäure bzw. konzentrierte Schwefelsäure in Form ihrer Bisulfate, die auf diese Weise entsprechende Verwendung finden. (D. R. P. 182 691 und 182 776.)

Zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten setzt man der die Zersetzung bewirkenden Schwefelsäure zur Ableitung der schädlichen Reaktionswärme Natriumsulfat zu. (D. R. P. Anm. C. 17 880, Kl. 12 o.)

Zur Herstellung konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten rührt man diese bei niedriger Temperatur in konzentrierte Schwefelsäure ein und vollzieht dann erst die Umsetzung bei höherer Temperatur unter gleichzeitigem Abdestillieren der Ameisensäure. (D. R. P. 232 704.)

Zur Herstellung hochkonzentrierter Ameisensäure trägt man das zu zersetzende Formiat in ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und wasserfreier Ameisensäure ein, erhält so glatte Umsetzung ohne Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser und in einem einzigen Arbeitsgange unmittelbar 90–100 proz. krystallisierbare Ameisensäure. (D. R. P. 239 075.)

Zur Abscheidung der Ameisensäure aus Formiaten kann man sich auch der Flußsäure bedienen und erhält so als wertvolles Nebenprodukt Fluornatrium, das, mit Ätzkalk umgesetzt, über das mit Schwefelsäure zu zersetzende Fluorcalcium wieder Flußsäure liefert, die in den Betrieb zurückgeht. (D. R. P. 209 418.)

oder man benützt zur Zersetzung der Formiate bei Darstellung konzentrierter Ameisensäure organische Sulfosäuren oder die rohen Sulfonierungsgemische. (D. R. P. 234 580.)

669. Andere organische Säuren.

Deutschl. Citronensäure $\frac{1}{2}$ 1914 E: 1904; A. 2918 dz.

Deutschl. Citronensäurer Kalk $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 3844; A.: — dz.

Die bei der Sauerkraut und Zuckergärung unter dem Einflusse des *Bacillus butyricus* entstehende, bei der trockenen Destillation des Holzes, bei der Fäulnis sich bildende und in ranziger Butter vorkommende Buttersäure wird entweder auf dem Gärungswege oder als Nebenprodukt bei der Glycerinreinigung gewonnen. Sie besitzt technisches Interesse nur als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Fruchtäthern [627]. Siehe auch Register.

Zur Darstellung von Buttersäure vergärte man in einem gleichmäßig auf 37–43° gehaltenen Raume ein Gemisch von 100 Tl. Traubenzucker, 25 Tl. gestoßenem Johannisbrot, 50 Tl. Schlämmkreide und Wasser, das man während der 5–6 Wochen dauernden Gärperiode täglich auffüllte, setzte zur Bildung des buttersauren Kalkes und zur Abstumpfung der überschüssigen Säure täglich eine Quantität Schlämmkreide zu, filtrierte ihn schließlich ab und zersetzte ihn zur Abscheidung der freien Säure mit Mineralsäure bzw. arbeitete gleich weiter auf Butteräther (für Rumessenz). (Polyt. Notizbl. 1874, Nr. 18.)

Hallerbach, W., Die Citronensäure und ihre Derivate. Berlin 1911.

Literatur über die Herstellung von Citronensäure durch Pilze findet sich z. B. in Zentr.-Bl. 1920, IV, 680.

Über Pilze der *Citromyces*art, die die Eigenschaft besitzen aus Zucker freie Citronensäure zu bilden, siehe C. Wehmer, Chem.-Ztg. 1909, 1281.

Die dreibasische Citronensäure ($\text{CH}_2 \cdot \text{COOH} - \text{C}(\text{OH})\text{COOH} - \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$), die sich meist zusammen mit Wein- und Äpfelsäure in zahlreichen Beerenfrüchten, vor allem in der Menge von 6–7% in den Citronen vorfindet, wird aus deren Saft durch Neutralisation mit Kreide, zuletzt mit Kalkmilch als Calciumcitrat abgeschieden, das man mittels verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Auch durch Vergärung von Zuckerrösung mit *Citromyces*, einem dem *Penicillium* ähnlichen Schimmelpilz, werden große Mengen Citronensäure gewonnen. Sie wird wegen ihres hohen Preises in der Textilindustrie als Beizmittel kaum, sondern fast ausschließlich in der Medizin und als Nahrungs- und Genussmittelzusatz (Limonaden, Süßspeisen) verwandt.

Über die Gewinnung von Citronensäure neben Alkohol aus Preiselbeeren, die $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ % Äpfelsäure und $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{3}$ % Citronensäure enthalten, siehe Graeger, Polyt. Zentr.-Bl. 1873, 11 161.

Zur Darstellung von reinem citronensaurem Kalk löst man das rohe Citrat in verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit Alkalien oder Erdalkalien. Dadurch werden die in den Fruchtsäften enthaltenen Extraktivstoffe entfernt und man kann dann das reine Calciumcitrat wie üblich mittels Schwefelsäure zersetzen ohne befürchten zu müssen, daß sie die Extraktivstoffe verkohlt und dadurch die Entstehung unreiner Citronensäure begünstigt. (D. R. P. 219 002.)

Über die Darstellung der Citronensäure aus ihrem Kalksalz siehe G. Schnitzer, Dingl. Journ. 185, 42.

Über die Gewinnung von Äpfelsäure aus den beim Eindampfen des Zuckerahornsafte hinterbleibenden sandigen Pulver, das 51,48% der Säure als Calciumsalz enthält, berichtet W. H. Warren in J. Am. Chem. Soc. 1911, 1205.

Über die Glykolsäure als Genußmittel berichtet J. Grossfeld in *Zeitschr. f. Kohlens.-Ind.* 1920, 824. — Vgl. [465].

Die Gewinnung anderer, technisch wichtiger, organischer Säuren wurde jeweilig in den Abschnitten und Kapiteln der vorliegenden Bände beschrieben, in denen auch die Verwendung der Säuren Aufnahme fand. Siehe die Register. Siehe auch ferner die selbständigen Abschnitte: Kohlensäure, Blausäure, Essigsäure usw.

GENUSSMITTEL.

Kaffee und Tee.

670. Literatur und Allgemeines über Genußmittel. Fermentationsprozeß.

Deutschl. Kaffee $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 914 498; A.: 2 497 dz.

Hartwig, C., Die menschlichen Genußmittel, ihre Herkunft, Verbreitung, Geschichte, Bestandteile, Anwendung und Wirkung. Leipzig 1911. — Hasterlik, H., Von Reiz- und Rauschmitteln. Unsere wichtigsten Genußmittel nach Zusammensetzung, Gewinnung und Mengen. Stuttgart 1918.

Zu den Genußmitteln rechnet man im allgemeinen auch die alkoholischen Getränke, nicht ganz mit Recht, da sie, besonders das Bier, nicht unerheblichen Nährwert haben. Ebenso wären die Gewürze und Würzen zu den Genußmitteln zu zählen, doch unterscheiden sie sich von diesen dadurch, daß sie direkt auf die Verdauungssäfte einwirken, während die durch ihren Gehalt an spezifisch wirksamen Stoffen ausgezeichneten wahren Genußmittel erst resorbiert werden müssen, um die anregende Wirkung, z. B. des Alkaloides, auszulösen. Jedenfalls läßt sich der Wert der Nahrungsmittel nach ihrem Gehalt an Bestandteilen bemessen, die artähnlich mit den Stoffen, aus denen unser Körper besteht, durch den Ernährungsprozeß in solche Stoffe umgewandelt werden. Diesen Erwägungen folgend wurden daher im vorliegenden Werk die Abschnitte: Getränke und Gewürze in die Gruppe der eigentlichen Nahrungsmittel aufgenommen.

Nach Hanausek unterscheidet man: 1. Purinkörper enthaltende Genußmittel: Kaffee, Tee, Mate, Kola, Guarana, Kakao, die durch ihren Gehalt an Coffein, Theobromin oder Theophyllin gekennzeichnet sind. 2. Nicotin enthaltende Genußmittel: Tabak. 3. Solche, die wie die Kokablätter Cocain enthalten. 4. Narkotisch wirkende Opium- und Hanfpräparate. 5. Einige wenige Genußmittel von lediglich lokaler Bedeutung wie Kawa oder Kat, über deren wirksamen Bestandteil noch wenig bekannt ist.

Von besonderer Bedeutung sind für die europäischen Völker in erster Linie: Kaffee, Tee, Kakao (Schokolade, durch den Gehalt an Zucker und Stärke ein Nahrungsmittel) und Tabak; für Ostasien treten noch Opium und Hanf hinzu. Andere Genußmittel wie die oben genannten Kawa, Kat, Niopé, Pituri, Fliegenschwamm u. a. sind über das Gebiet, in dem sie entstanden sind, kaum hinausgelangt.

Die Pflanzenteile, die das betreffende wirksame Prinzip enthalten, können in der Form, wie sie die Natur liefert, nicht genossen werden, sondern man muß sie gewissen Behandlungen unterwerfen, zu denen als erste die Fermentation und Oxydation der Pflanzenstoffe bzw. ihrer Hüllen gehört. Dies gilt in erster Linie für den schwarzen Tee, die Kaffeefrucht und die Tabakblätter, andere Genußmittel wie Kaffee und Kakao müssen vor der Verwendung geröstet werden.

Der erste Teil der Fermentation hat ebenso beim Indigo wie beim Tee, Kaffee, Kakao und Tabak den Zweck, das Leben der Pflanze zu töten und sie für den darauffolgenden Vorgang geeignet zu machen. Beim Tee werden die durch Welken zum Absterben gebrachten Blätter gerollt, um die Zellen und deren Inhalt der Luft zugänglich zu machen, beim Kakao müssen nach dem Absterben der Bohnen und der dadurch bedingten Lockerung des Fruchtfleisches die Bohnen soweit getrocknet werden, bis durch Verdunstung des die Zwischenräume im Kern ausfüllenden Wassers der Luft Zutritt ermöglicht wird. Ebenso vollzieht sich die Fermentation nach dem Absterben der Bohnen beim Kaffee, doch muß hier im Gegensatz zum Kakao eine saure Gärung vermieden werden. Nach diesen Vorbereitungen erfolgt dann erst unter dem Einfluß der durch das Absterben frei gemachten Enzyme die Oxydation. (A. Schulte im Hofe, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 27, 209.)

671. Literatur und Allgemeines über Kaffee.

Kornauth, C., Beiträge zur chemischen und mikroskopischen Untersuchung des Kaffees und der Kaffeesurrogate. München 1890. — Der Kaffee. Gemeinfaßliche Darstellung der Gewinnung, Verwertung und Beurteilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe. Herausgegeben vom

Reichs-Gesundheitsamt. Berlin 1903. — Franke, E., Kaffee, Kaffeeconserven und -surrogate. Wien und Leipzig 1907. — v. Bibra, Der Kaffee und seine Surrogate. München 1858. — Schrauth, W., Über Genußmittel, ihre Surrogate und ihre Entgiftung.

Über die Bestandteile der Kaffeebohnen findet sich eine Arbeit von L. Graf in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1901, 1077.

Über Kaffee und Kaffeeextrakte siehe H. Manz, *Erf. u. Erf.* 42, 337.

Über Zusammensetzung und Eigenschaften des ätherischen Kaffeeöles, das man in der Menge von 1–2 ccm aus 5 kg frisch gerösteten Kaffeebohnen durch Wasserdampfdestillation erhält, berichten G. Bertrand und G. Weißweiler, *Compt. rend.* 157, 213.

Der Handelskaffee ist der von der Samenhaut befreite Same von *Coffea arabica* L., seltener von *Coffea liberica* Bull. Der Rohkaffee ist charakterisiert durch seinen Gehalt an bis zu 1,3% Coffein, ferner Kaffeegeberbsäure, Viridinsäure, Fett, Zucker, ätherischem Öl. Ursprungsländer sind Amerika; Westindien (Kuba, Portorico, Jamaika, Domingo), Mexiko, Costarica, Guatemala, Nikaragua, Venezuela, Brasilien; Arabien; Ostindien (Ceylon, Celebes, Java) und für den Welthandel weniger bedeutend Afrika (u. a. Abessinien, Liberia, Mozambique). Der aus diesen Produktionsgebieten kommende Rohkaffee ist mit geringeren Sorten, schwarzen und unreifen Bohnen, Holz- und Schalenteilen vermischt. Dieser sog. „Einwurf“ rührt von der Art der Ernte und Sorgfalt der bei ihr tätigen Arbeiter her. Havariertes Kaffee ist durch See- oder Süßwasser erheblich beschädigte Ware. Bevor der Rohkaffee in den Verkehr kommt, wird er durch Auslesen möglichst vom Einwurf und anderen anhaftenden Unreinigkeiten befreit; durch Glätten und Polieren erhält er gefälligeres Aussehen. Zur Verbesserung seines Gebrauchswertes wird der Kaffee in einzelnen Produktionsländern „fermentiert“, indem man ihn nach der Ernte schwach anfeuchtet und einem mit Erwärmung verbundenen Gärprozeß aussetzt. Durch Farbzusätze von Graphit, Indigo, Erdfarben, Pariserblau, Bleichromat, Farblacke können oft minderwertige Sorten für höherwertige vorgetäuscht werden.

Der natürliche, durch Art und Dauer der Lagerung bedingte Feuchtigkeitsgehalt des Rohkaffees schwankt zwischen 8–13%; ganzer, gerösteter, hygroskopischer Kaffee enthält 1–5% Wasser, gemahlener Kaffee bis zu 12%. Gebrauchsfertig wird der Kaffee erst durch die Röstung, bei der der Wassergehalt ausgetrieben wird und eine Reihe von Umwandlungen, die seinen hervorragenden aromatischen Geschmack und Geruch bedingen, vor sich gehen. Beim Rösten treten Gewichtsabnahme von 15–25%, Volumenvermehrung von 20–35% und Coffeinverluste von in der Regel 4–30% ein. Coffeinarme Ware ist ein Teil des Coffeins künstlich entzogen.

Der durch Röstung aromatisierte Kaffee verliert durch Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit rasch sein Aroma und damit seinen Gebrauchswert. Zur Verminderung dieser Verluste werden die gerösteten Bohnen mit physiologisch unschädlichen, für Luft und Feuchtigkeit undurchlässigen Überzügen versehen. Die zu diesem Behufe angewandten Glasierungsverfahren überziehen die Bohnenoberfläche mit einer durchsichtigen, Struktur und Farbe sichtbar lassenden Schicht, die bis zu 0,5% der Kaffeegewichtsmenge betragen darf. Als Glasierungsmittel gelten: Öle, Harze, Zucker, Pflanzenschleime, Kakao, Eiweiß. Die zweite Konservierungsmethode, die Kandierung, erreicht den Abschluß der gerösteten Kaffeebohne von Luft und Feuchtigkeit dadurch, daß während des Röstprozesses 10% Zucker (auf Rohkaffeegewicht berechnet) zugegeben werden. Dieser Zucker wird dabei zu dem dunkelbraun gefärbten, bitterlich schmeckenden Caramel gebrannt, der Oberfläche und äußere Schichten der Bohne imprägniert.

672. Vorbehandlung der rohen Bohnen. Rösten des Kaffees.

Die Kaffeebohnen werden nach mechanischer Entfernung der fleischigen Hülle zunächst gewaschen und zu gleicher Zeit auf Grund des geringen spezifischen Gewichtes der Samen von Steinen befreit. Der Waschprozeß ist neuerdings durch das Thumsche Verfahren zu größter Bedeutung gelangt, da man durch intensive Reinigung der Bohnen in Bürsttrommeln mit 65–70° warmem Wasser einen Rohkaffee gewinnt, der nach dem Rösten gegenüber dem in nichtgewaschenem Zustande gebrannten Kaffee wesentlich günstigere Eigenschaften zeigt. (D. R. P. 209 327.) Vgl. Harnack, *Münch. med. Wochenschr.* 1911, 1868.

Zur Erhöhung des Marktwertes werden die Bohnen häufig gequellt, um ihre Volumen zu vergrößern, worauf man sie noch glättet, poliert und evtl. mit Talkum glänzend macht. Ebenso soll das Färben des Rohkaffees eine bessere Ware vortäuschen. Man färbt grüne Kaffeessorten gelb, gelbe oder mißfarbige grün und blau, wobei man verschiedene Farbstoffe, in erster Linie den gelben Ocker verwendet. Die Untersuchung gefärbter Kaffeessorten ergab außerdem das Vorhandensein von Teerfarbstoffen, Berlinerblau, Bleichromat, Indigo, Kupfervitriol, Kurkuma, Chromgelb, Turnbullsblau, Ultramarin, Mennige und anderer schädlicher, namentlich bleihaltiger Farbstoffe. Dies gilt für rohen Kaffee, auch gerösteter Kaffee wird in betrügerischer Absicht häufig z. B. mit Eisenoxyd gefärbt. Näheres siehe in der vom Kaiserl. Gesundheitsamte herausgegebenen Schrift, S. 74. Vgl. *Dingl. Journ.* 139, 160.

Nach Pharm. Zentrh. 1888, 601 werden grüne Kaffebohnen, um ihnen das Aussehen wertvollerer gelber Ware zu erteilen, zuerst gebrüht und dann mit Ocker gefärbt. Diese Färbung soll sich nur durch den Geruch, nicht aber chemisch nachweisen lassen. Die in anderen Gegenden

besonders geschätzten blauen Kaffeebohnen werden aus gelben Bohnen durch Schütteln mit Eisenpulver erhalten.

Die Zusammensetzung anderer unzulässiger Farbgemenge für rohen Kaffee, z. B. ein Gemisch von 5% Indigo, 4,5% Bleichromat, 10% Kohle, 15% Ultramarin, 65,5% Porzellanerde usw. beschreibt K. Sykora in Chem. Zentralbl. 1887, Nr. 47. Vgl. auch E. Spaeth, Pharm. Zentrh. 1911, 813.

In dem Maße als das Rösten des Kaffees nicht mehr im Hause, sondern von großen Firmen ausgeführt wird, die den Rohkaffee an Ort und Stelle kaufen, verlieren diese zum größten Teil unläuterer Färbemethoden für den Händler an Interesse, im Gegensatz zu jenen Verfahren, die ein besseres Aussehen der gerösteten Ware herbeiführen sollen.

Nach D. R. P. 72 338 soll es vorteilhaft sein, den grünen Kaffee vor dem Rösten zunächst bei etwa 160° zu entwässern.

Um schlechte oder dumpfig gewordene Kaffeebohnen zu verbessern, reicht es hin, sie mit kochendem Wasser zu brühen, das übelriechende Wasser abzugießen, den Kaffee zu trocknen und zu brennen. Sogar in feuchten Kellern lange gelegener Kaffee wurde durch dieses Verfahren wieder gebrauchsfähig. (Polyt. Notizbl. 1864, Nr. 8.)

Nach D. R. P. 48 099 behandelt man Kaffeebohnen vor ihrer Röstung mit einer 25° warmen Lösung von Pottasche oder Soda und wäscht mit Wasser neutral.

Nach D. R. P. 72 334, Zusatz zu D. R. P. 71 373 (siehe unten) bedient man sich zur vorhergehenden Reinigung des zu röstenden minderwertigen, z. B. havarierten Kaffees einer Kalklösung.

Erst durch den Röstvorgang, bei welchem der Kaffee einen Gewichtsverlust von etwa 15 bis 30% erleidet, wird das Rohprodukt als Genußmittel verwendbar. Während des Röstens, das heute nahezu ausschließlich in eigenen, großangelegten Betrieben ausgeführt wird, nehmen die Bohnen ihrem Volumen nach um 30–50% zu, der in ihnen enthaltene Zucker wird carameliert, ein Teil des Coffeins verflüchtigt sich, und der Gerbsäuregehalt erfährt eine starke Verminderung.

Die Röstung der Kaffeebohnen ist eine in einem gewissen Zeitpunkt unterbrochene trockene Destillation, bei der sich wie bei jedem derartigen Vorgang Wasserdämpfe, saure Gase und empyreumatische Stoffe entwickeln. Der Vorgang der Röstung ist im vorliegenden Falle dann beendet, wenn die Entwicklung der sofort zu beseitigenden sauren Gase aufhört und schwach alkalisch reagierende Röstgase auftreten, da dann die tiefer greifende Zerstörung der Protein- und Geschmacksstoffe einzusetzen beginnt. Man hat daher in der Prüfung der Reaktion der Gase, z. B. mit feuchtem Lackmuspapier, ein Mittel an der Hand, um das Ende des Röstvorganges zu erkennen. Sofort nach Entfernung der Heizquelle wird dann der Kaffee möglichst rasch zweckmäßig unter Verwendung von Eis abgekühlt.

Nach A. P. 943 238 läßt sich der Endpunkt des Kaffeeröstprozesses dadurch genau feststellen, daß man die aus dem Röstapparat entweichenden Gase, nachdem man sie mit Wasser gewaschen hat, durch eine wässrige Lösung von mit schwefliger Säure entfärbtem Fuchsin leitet. Wird diese Lösung beim Durchleiten der Gase intensiv violett, so unterbricht man das Rösten, bringt den Kaffee in ein mit Kohlensäure gefülltes Kühlgefäß und kühlt schnell unter Luftabschluß ab, so daß keine Verflüchtigung der aromatischen Stoffe stattfinden kann.

Über die Art des Brennens des Kaffees durch langsames und schnelles Rösten siehe die ausführliche Arbeit von H. Trillich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 322. Vgl. A. Stutzer, ebd. 1891, 600.

Ein Kaffeeröstapparat, dessen Ausführung die plötzliche Abkühlung des gebrannten Kaffees mittels eines Gebläses gestattet, ist in D. R. P. 39 471 beschrieben. Vgl. D. R. P. 57 210.

Über elektrische Kaffeeröstung, die zu einem Produkt führt, das besonders reich an wasser- und ätherlöslicher Substanz ist, siehe R. Woy, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 476.

Ein Röstverfahren für Kaffeebohnen ist durch Anwendung einer von außen beheizten Rösttrommel gekennzeichnet, in die überhitzter Dampf mit Unterdruck eingeführt wird. (D. R. P. 285 072.)

In einer anderen Röstvorrichtung für Kaffee wird die Röstluft vor ihrem Eintritt in die Rösttrommel in einem sich mit ihr drehenden Lufterhitzer erhitzt. (D. R. P. 290 188.)

Die Konstruktion einer Kaffeemaschine, die vor dem Mahlen und Kochen das Rösten des Kaffees ermöglicht, ist in D. R. P. 302 663 beschrieben.

Der in den Kaffeeröstmaschinen abgesetzte Ruß enthält nach Untersuchungen von G. E. Éwe erhebliche Mengen Coffein, die nutzbar gemacht werden können, wenn man den Zug während des Röstens so regelt, daß sich in geeigneten Vorlagen nur Röstdampf, nicht aber Spreu ablagert. (Zentr.-Bl. 1920, IV, 572.)

Zum Rösten von Kaffeextrakt bringt man den aus rohen Kaffeebohnen mit Wasser gewonnenen Auszug in feinsten Verteilung auf Trockenzylinder, die auf der zur augenblicklichen Trocknung und Röstung erforderlichen Temperatur von 225° gehalten werden. (D. R. P. Anm. F. 29582, Kl. 53 d.)

In D. R. P. 10 519 wird der Vorschlag gemacht, die beim Rösten des Kaffees entweichenden flüchtigen Produkte in verdichtetem Zustande zur Verbesserung von Kaffeessurrogaten, Extrakten u. dgl. zu verwenden. Die beim Rösten des Kaffees entweichenden wohlriechenden Stoffe sollen nach Untersuchungen von Vedródi zu 50% aus Caffeoil bestehen, das nach den zitierten

Verfahren gewonnen entweder dem echten Kaffee oder seinen Surrogaten wieder zugesetzt werden soll.

Zum Auffangen der aromatischen Bestandteile der Kaffeeröstdämpfe leitet man sie durch einen auf 100° geheizten Kühler, in dem sich jene kondensieren, während der Wasserdampf weitergeht und so entfernt wird. (D. R. P. 71 083.)

673. Behandlung des gebrannten Kaffees. Kaffeepulverkonserven.

Das Glasieren des Röstkaffees hat den Zweck, jede einzelne Kaffeebohne mit einer dünnen Umhüllung zu überziehen, um so den Austritt von Fett und Aromastoffen zu verhindern. Der Röstkaffee erhält ferner mehr oder weniger unzulässige Zusätze von Wasser (das er begierig aufnimmt, wobei sich das Gewicht der Ware vergrößert), Tannin, Farbstoffen, künstlichen Kaffeebohnen, Röstprodukten usw., welche die Eigenschaften der Ware oder ihren Geschmack verbessern sollen, in Wirklichkeit jedoch den Käufer nur über die Qualität der Ware täuschen. Einzelne mineralische Bestandteile, besonders Caput mortuum, geben dem gebrannten Kaffee tatsächlich auch in geringen Mengen von 2–5 g pro Zentner gute Färbung. Ihre Verwendung ist jedoch zu beanstanden, da sie eine bessere Beschaffenheit der Ware vortäuschen.

In Seifens.-Ztg. 1911, 485 berichtet F. Daum über Kaffeeglasuren. Ursprünglich wurde nur reiner, bester Schellack als Kaffeeglasurmittel verwendet, heute nimmt man eine mittlere Sorte, die nicht zu harzig ist, da man später Kolophonium hinzusetzt, weil Schellack allein hohe Hitze nicht verträgt. Man schmilzt z. B. 1 Tl. Harz in einem emaillierten Kessel, gibt 2% seines Gewichtes Ricinusöl und nach und nach 4 Tl. guten Blätterschellack hinzu, wobei die Temperatur nicht über 80–90° steigen darf. Die dünnflüssige Masse gießt man auf Bleche, mahlt sie und bringt sie in verschiedenen Korngrößen in den Handel. Kopal ist als Schellackersatz nicht anzuempfehlen, doch wird er immerhin zu billigeren Kaffeeglasuren verwendet. Man schmilzt z. B. 2 Tl. Harz, 3 Tl. Ricinusöl, 3 Tl. spritlöslichen Kopal. Um den unangenehmen Kopalgeruch zu verdecken, werden zuletzt noch, jedoch jedenfalls unter 130°, 10% Schellack hinzugefügt.

Nach L. E. Andés sollen Kolophonium und Schellackersatzmittel ebenso wie Leinöl nicht zur Herstellung von Harzkaffeeglasurmitteln verwendet werden, da sie sich chemisch und physiologisch nicht indifferent verhalten. Der Gehalt der Glasurmittel an Soda ist unbedenklich, da Natriumcarbonat auch dem zu extrahierenden Kaffee zur Verbesserung des Extraktes mit günstigem Erfolg zugesetzt wird. (Chem. Revue 1908, 302.)

Die flüssigen Kaffeeglasuren dienen meistens zur Konservierung des rohen Kaffees. Man löst z. B. 1 Tl. Dextrin in 4 Tl. Wasser, gibt ca. 5% Zuckerlösung hinzu und etwas guten Rum. Diese flüssige Mischung wird den rohen Bohnen in einer Mischtrommel zugegeben. Im häuslichen Gebrauche wird der Kaffee häufig noch unter Zusatz von Zucker gebrannt, um ihn zu glasieren.

Zur Konservierung von Kaffee werden die heißen Bohnen nach D. R. P. 116 183 mit einem Gemisch von Schellack und Glycerin überzogen.

Zum Überziehen von Kaffee und seinen Surrogaten behandelt man sie nach D. R. P. 131 277 mit einer Lösung von Schellack und Kopal im Ammoniak unter Zusatz von Zucker. Auch reinstes flüssiges Paraffin kann zum Glasieren des Kaffees verwendet werden, doch sind die fetthaltigen Glasurmittel, die Butter, Schmalz u. dgl. enthalten, zu verwerfen, da diese Fettstoffe beim Lagern des Kaffees ranzig werden. Zum Glasieren von Kaffee kann man dagegen ohne weiteres auch Mineralöl verwenden, das in reiner Form in diesen geringen zur Verwendung gelangenden Mengen unschädlich ist und nicht ranzig wird.

Eine braune, sehr zähe, in kaltem Wasser lösliche Eiweißkaffeeglasur bestand nach Untersuchungen von R. Kržizan aus 32,4% Albumin, 20,6% Glykose, 22,1% Dextrin, 1,35% Borax, 21,21% Wasser, 2,78% Asche und Teerfarbstoff. Die Glasur eignet sich wohl dazu das Aroma des Kaffees zu erhalten, irgendein Nährwert kommt ihr jedoch nicht zu. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 213.)

Nach D. R. P. 14 344 und 15 496 extrahiert man Kaffeepulver mit einer heißen Lösung von Stärkezucker und Pottasche, zieht den Rückstand erschöpfend mit kaltem Wasser aus, vereinigt beide Lösungen und überzieht mit der erhaltenen Flüssigkeit die Kaffeebohnen.

In D. R. P. 71 873 wird ein Verfahren beschrieben, nach dem man aus Kaffeefruchtfleisch oder Kakaochalen durch wiederholtes Extrahieren mit 0,1proz. wässriger Salzsäure einen Extrakt herstellt, den man durch Eindampfen konzentriert, mit doppelt kohlensaurem Natron neutralisiert und während des Röstens, und zwar dann, wenn die Bohnen beginnen, sich aufzublähen und mürbe zu werden, in den Röstapparat einspritzt.

Über Beschwerungs- und Konservierungsmittel des gerösteten Kaffees, besonders die Anwendung des Extraktes aus dem grünen frischen Fruchtfleisch der Kaffeefrucht für den genannten Zweck siehe A. Stutzer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 447.

Minderwertige Kaffeebohnen werden zur Erzielung besserer Ware nach D. R. P. 253 419 nahezu fertig geröstet und in der Trommel, sobald sie anfangen zu knistern, mit 6–10% einer Calciumsaccharatlösung begossen, die aus 15 Tl. reinem Calciumoxyd (gelöscht mit 10 Tl. Wasser), 45 Tl. Zucker und der etwa 15fachen Wassermenge besteht. Evtl. fügt man auch ein Ammoniumsalz, z. B. carbaminsaures Ammonium zu, wodurch bewirkt wird, daß die freiwerdenden Ammoniakdämpfe die nachteilig wirkenden Geruch- und Geschmacksstoffe mit sich wegführen.

Jedenfalls kommt dem Zucker als Glasierungsmittel die größte Bedeutung zu. Seine Anwendung wurde erstmals in *D. Ind.-Ztg.* 1866, 18 empfohlen. Außer ihm und den harzhaltigen Glasurmitteln haben andere Substanzen kaum größere Bedeutung erlangt. Ein Apparat zum Überziehen des gebrannten Kaffees mit einer Zuckerhaut ist in *D. R. P.* 59 680 beschrieben.

Nach *D. Ind.-Ztg.* 1878, 281 preßt man Kaffeepulver, um es in diesem gemahlene Zustand leicht transportabel und haltbar zu machen, unter einem Druck von 40–70 Atm. in schokoladetafelähnliche Formen, die polierte, glatte und harte Wandungen besitzen, so daß die ätherischen Öle nicht aus dem Innern der Masse entweichen können, und bringt sie in Stanniol verpackt in den Handel.

Zur Erhöhung der Haltbarkeit von Kaffeemehl preßt man es nach *D. R. P.* 24 867 mit der nötigen Menge Zuckerkalk mit oder ohne Zuckerzusatz in Formen und überzieht die gewonnenen Patronen mit einer Zuckerschicht. Der Kalk soll die beim Beginn der Zersetzung auftretenden organischen Säuren binden.

Zur Verhütung des Aromaverlustes beim Mahlen von Kaffee mahlt man ihn nach *D. R. P.* 122 478 unter Zusatz von Wasser, Zuckerlösung oder Glycerin.

Zur Herstellung von Kaffeekonserven wird der gebrannte und gemahlene Kaffee nach *D. R. P.* 112 891 unter Luftabschluß mit geschmolzenem caramelisierten Zucker unter Erwärmung gemischt, während man zu gleicher Zeit sein Aroma durch Hinzufügung von gebranntem Roggenbrot erhöht.

Eine ähnliche Kaffeekonserve wurde schon von *F. G. Spangenberg, Polyt. Zentr.-Bl.* 1856, 1215, bereitet: Er ließ den gerösteten Kaffee in der Trommel völlig erkalten, vermahlte ihn mit Brotmehl, knetete die Masse mit Tragant, Gummi, Stärke oder dgl. kalt zu einem Teig, preßte diesen in Formen, trocknete die Formlinge bei gelinder Temperatur und überzog sie mit Gelatine.

674. Kaffee-Extraktgewinnung, ältere Verfahren.

Beim Extrahieren des feingemahlene Kaffees gehen 28% fester Stoffe des Mehles in Lösung, von denen nach *König* die Hauptmenge (14,52%) stickstofffreie Extraktstoffe sind. Der Rest verteilt sich auf 5,18% Öl, 4,06% Asche und 1,74% Coffein. Für eine Tasse Kaffee (200 ccm) rechnet man 15 g gemahlener Bohnen, die 0,26 g Coffein enthalten. Bei der Bereitung des Kaffees im gewöhnlichen Kaffeefilter werden übrigens nur 60,3% des vorhandenen Coffeins extrahiert.

Liebig schlug vor, die Bohnen hellbraun zu rösten, zur Erhaltung des Aromas das noch heiße Röstgut mit Zucker zu mischen und zur eigentlichen Kaffeebereitung wie folgt zu verfahren: Man bringt das Wasser mit drei Viertel des gröblich feinen, frisch gemahlene Kaffeepulvers, das man zur Bereitung des Kaffees verwenden will, zum Sieden, und läßt diese Mischung 10 Minuten lang kochen; nach dieser Zeit wird das noch übrige Viertel des Kaffeepulvers eingetragen, worauf man das Kochgeschirr sofort vom Feuer entfernt, bedeckt 5–6 Minuten hinstellt und den genußfertigen Kaffee abgießt. (*Chem.-techn. Repert.* 1866, I, 2.)

Die Bereitung einer Kaffee-Essenz ist ferner in *Polyt. Notizbl.* 1866, 258 beschrieben.

Nach *D. R. P.* 12 058 zieht man zur Herstellung eines Kaffee-Extraktes gemahlene Kaffee wiederholt mit kaltem Wasser aus, so daß man aus 5 kg Kaffee 5 kg Extrakt erhält, der das Coffein und die flüchtigen Öle enthält, dann extrahiert man den Kaffee mit kochendem Wasser und vermischt beide Extrakte.

Oder man mischt zur Herstellung von Kaffee-Extrakt die flüchtigen, konzentrierten Röstprodukte des Kaffees mit Fett oder Vaseline und scheidet diese Stoffe, die den brenzlichen Geschmack der Röstprodukte aufnehmen, nachträglich wieder ab, worauf man den Fettextraktionsrückstand seiner Verwendung zuführt. (*D. R. P.* 48 106.)

Nach *D. R. P.* 39 185 verfährt man in folgender Weise: Man kocht den Kaffeeaufguß, fängt die entweichenden Dämpfe auf, um sie zu verflüssigen, setzt diesem Destillat etwas Schwefelsäure zu, destilliert abermals, fängt nunmehr jedoch nur das erste Viertel des Destillates auf und setzt es dem im Vakuum zum Extrakt gedampften Rest des Kaffeeauszuges ebenso zu, wie die bei der völligen Eindampfung des Extraktes erhaltenen schwerer flüchtigen Bestandteile. Der erhaltene Sirup soll mit heißem Wasser angerührt, die Eigenschaften eines frischbereiteten Kaffeeaufgusses zeigen.

Nach *D. R. P.* 72 284 wird Kaffee zur Herstellung eines Extraktes mit Wasser unter einem Druck von etwa $\frac{1}{4}$ Atm. erhitzt, worauf man den Sud möglichst schnell auf 10–15° abkühlt, so daß die öligen Anteile des Auszuges sich an den Wandungen der Kühlvorrichtungen kondensieren, während die aromatischen Bestandteile gebunden bleiben.

In Wasser klar lösliche Kaffee- oder Tee-Extrakte werden nach *D. R. P.* 91 826 aus den wässrigen Auszügen hergestellt, durch Zusatz solcher wasserlöslicher Neutralisationsmittel, die imstande sind, mit der Gerbsäure des Extraktes wasserlösliche Salze zu bilden. Dann wird unter Zuckerzusatz eingedampft.

Zur Herstellung von Kaffee-Extrakt laugt man den Kaffee nach *D. R. P.* 144 016 bei Temperaturen über 95° mit Wasser aus, das geringe Mengen Milch oder Essigsäure enthält und setzt dem zur Trockne eingedampften Extrakt etwas Kaffeeöl zu, um die durch die Säure gesteigerte Wasseraufnahmefähigkeit aufzuheben.

Zur Herstellung von flüssigem Kaffee-Extrakt kann man nach **Techn. Rundsch. 1909, 763** Kaffeepulver auch mit einer heißen Lösung von Stärkezucker, der man 10% Pottasche zusetzt, behandeln, worauf man den Rückstand noch einmal mit kaltem Wasser extrahiert und beide Auszüge mischt.

Nach **Ö. P. Anm. 8271/08** wird ein zuckerhaltiger Kaffee-Extrakt in fester Form gewonnen, wenn man den durch kurzes Sieden mit wenig Wasser erhaltenen, konzentrierten Auszug schnell auf 60–70° abkühlt, unter Luftabschluß filtriert und dem Filtrat Staubzucker und einen heißen, eingedickten Surrogatauszug beisetzt. Die Dämpfe, die während der Extraktion aufsteigen, werden in einer Zuckerschicht aufgefangen. Milchkaffee Sternmarke ist z. B. aus entfetteter Gebirgstrockenmilch, Bohnenkaffee, geringen Mengen Cichorie, Kaffee-Extrakt und Zucker hergestellt.

Zur Herstellung eines von Eiweiß- und Pektinstoffen freien Extraktes aus Kaffee, Tee, Maté, Kakao, Kola, Chinarinde, Waldmeister usw. erhitzt man die Rohextrakte mit Kohlensäure unter Druck und entfernt die unzersetzt ausgefallenen Eiweißstoffe in bekannter Weise. (**D. R. P. 148 906.**)

675. Neuere Methoden der Kaffee-Extraktion.

Nach **Döring, Pharm. Ztg. 1912, 311**, bereitet man einen flüssigen Kaffee-Extrakt zum Hausgebrauch auf folgende Weise: Man mahlt 500 g billigen und 125 g teuren Kaffee sehr fein und maceriert das Mahlgut 20–24 Stunden mit 1 l Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; dann destilliert man soviel Flüssigkeit in eine enghalsige Flasche ab, bis das Destillat 1,25 kg wiegt, setzt dem dickflüssigen erkaltenen Rückstande 3% Natriumbicarbonat zu, füllt mit Wasser auf 2–2½ l auf, kocht eine gute halbe Stunde, kühlt ab, seiht durch, filtriert, vermischt das Filtrat mit dem Destillat und füllt es auf Patentflaschen. Die Gesamtausbeute beträgt 3000–3500 g. Zum Gebrauch verdünnt man 1 Tl. des Extraktes je nach der gewünschten Stärke des Kaffees mit 1–10 Tl. Wasser.

In Anlehnung an dieses Verfahren empfiehlt auch **M. Dennstedt** den feingemahlten Kaffee während eines halben Tages in gutverkorkter Flasche mit kaltem Wasser zu digerieren und den Bodensatz mehrere Male aufzubrühen. (**Chem.-Ztg. 40, 383.**)

Zur sparsamen Kaffeebereitung verfährt man nach einer Angabe in **Chem.-Ztg. 1916, 383** in folgender Weise: Man füllt eine Flasche, die zu drei Viertel Kaffeemehl unter evtl. Zusatz von Surrogat (im ganzen 15 g pro Passe) enthält, für den Frühlkaffee am Nachmittag mit kaltem Wasser, schüttelt um, läßt 1 Stunde stehen, wiederholt dieses Umschütteln und Stehenlassen noch 2–3 mal, gießt den Inhalt der Flasche durch ein Sieb und bringt die Flüssigkeit zum Sieden. Der Satz wird mit 5 g neuem Kaffee derselben Behandlung unterworfen, und wird schließlich durch Verwendung von heißem an Stelle des kalten Wassers erschöpfend extrahiert. In größeren Verhältnissen arbeitet man ebenso in Steingutöpfen mit Rührkelle oder Rührwerk.

Im Gegensatz hierzu hält **R. Lendrich** auf Grund eigener Versuche diese Art der Kaffeeextraktion mit kaltem Wasser, abgesehen von der Umständlichkeit des Verfahrens, nicht zur Bereitung eines besonders aromatischen Auszuges geeignet. Dagegen soll der Kaffee am rationellsten (26,6% an Extraktstoffen) im **Arndtschen** Trichter ausgezogen werden. (**Gesundheitsing. 39, 389.**)

In **D. R. P. 259 570** wird empfohlen, zum Filtrieren von Kaffee-Extrakten eine Siebvorrichtung zu verwenden, die zwischen den einzelnen Sieben Korundum in schichtenweise abgestufter Körnung als Filtermaterial enthält.

Ein klarer Kaffee-Extrakt wird in besonders hoher Ausbeute erhalten, wenn man den Kaffee nach **D. R. P. 245 512** wie üblich aufbrüht, sodann 6 Minuten ruhig absetzen läßt und das Getränk durch den Kaffeesatz, der sich auf einer feinen Siebfläche befindet, filtriert. Die Oberfläche des Kaffeesatzes bildet insofern ein sehr gutes Filtermaterial, als sie mit einer schleimigen, die feinsten Aufgüßteilchen enthaltenden Haut überzogen ist.

Ein Kaffee(ersatz)-Konserven erhält man ferner durch Extraktion von geröstetem Kaffee oder dessen Ersatzmitteln mit starker Caramellösung bei mäßiger Temperatur und folgendes Abpressen der Flüssigkeit, die das haltbare Kaffeesatzextraktprodukt darstellt. (**D. R. P. 326 955.**)

Zur Herstellung leicht löslicher Kaffee-Extrakte mahlt man nach **D. R. P. 267 196** 100 g Kaffee, versetzt mit 10 g Krystallzucker und mit 20 g Wasser und destilliert die Masse während 5 Minuten fraktioniert, bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur. Das übergehende Destillat, das durch den Zucker von den brenzlich schmeckenden, ätherischen Ölen befreit ist, wird in 80 g getrocknetem oder flüssigem Kaffee-Extrakt oder in Milch, Kaffeosurrogatlösungen usw. aufgefangen. Der Destillationsrückstand wird bis zur Verkohlung des Zuckers erhitzt, mit kochendem Wasser perkoliert, filtriert, eingedampft und kann nunmehr auch zur Bindung des durch Destillation gewonnenen Aromas verwendet werden, da die schlecht schmeckenden Teerprodukte nicht mit in den Extrakt übergehen.

Um die durch Wasser nicht extrahierbaren Fette des Kaffees ebenfalls auszunützen, verseift man sie nach **D. R. P. 267 847** durch etwa halbstündige Behandlung des gebrannten Kaffees mit 5% Kalilauge und erhält so bei der Extraktion mit Wasser statt 22,03% bis zu 35,03% Extrakt.

Nach **D. R. P. 268 606** entfettet man gemahlene rohe Kaffeebohnen (Benzin, Petroläther), extrahiert das Pulver mit Wasser, dampft den Extrakt zur Trockne (Vakuum) und röstet ihn.

Der Extraktionsrückstand wird ebenfalls geröstet und mit Wasser extrahiert; der so erhaltene eingedampfte Extrakt wird mit dem ersten gemischt.

Nach D. R. P. 295 482 soll ein durch Auslaugen gerösteter Kaffeebohnen mit Wasser und Eindampfen der Lösung hergestellter Kaffeetrockeneextrakt durch abermaliges Rösten bei etwa 240° bedeutend an Aroma gewinnen, klar und leicht in heißem Wasser löslich sein und ein Getränk von rein aromatischem Kaffeegeschmack und Geruch liefern. [678.]

Über die Herstellung eines Kaffeeauszuges unter Verwendung von Druckgas, z. B. Luft, siehe D. R. P. 295 679.

Zur Gewinnung von aromatischem, klar löslichem Kaffee-Extrakt werden 100 Tl. schwach gerösteten Kaffees grob gemahlen und dreimal mit 75 Tl. bei 70–80° siedendem Ligroin erschöpfend extrahiert. Die Fettlösungen werden zuerst bei gewöhnlichem, schließlich bei vermindertem Druck eingedampft, das zurückbleibende Fett (etwa 11 Tl.) wird unter Luftabschluß aufbewahrt. Nun wird der entfettete Kaffee mittels Wasserdampfes gänzlich vom Ligroin befreit, sechsmal mit etwa 60° warmem Wasser ausgezogen, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand 25 Minuten lang bei 225° geröstet. Dem Röstrückstand (etwa 17 Teile) werden 0,5 Tl. des aromatischen Fettes in einer Kaffeemühle beigegeben. Geringe Mengen dieses Zusatzes sollen das Aroma von großen Mengen des gerösteten Trockenextraktes stark erhöhen. (D. R. P. 295 482 und 295 696.)

Kaffee und Kaffee-Ersatzextrakt erhält man auch in der Weise, daß man rohe oder schwach angeröstete Kaffeebohnen mit Wasser auslaugt und den Auszug nach Abscheidung der ausgelaugten Rohstoffe und nach Einengung zwecks Bildung von Röstaroma in einem Druckgefäß auf etwa 200° erhitzt. (D. R. P. 315 490.)

Zur Bereitung eines trockenen Kaffee-Extraktes entzieht man geröstetem, im geschlossenen Gefäß auf 200–300° erhitztem Kaffeemehl mittels übergeleiteter kühler Luft die flüchtigen aromatischen Stoffe, die man durch Einleiten des beladenen Luftstromes in einen aus dem entaromatisierten Kaffee bereiteten festen Extrakt an diesen bindet. (D. R. P. 339 215.)

676. Coffeinfreier Kaffee.

Über coffeinfreien Kaffee und seine fabrikatorische Herstellung siehe KIBLING, Chem.-Ztg. 1908, Nr. 41.

Über die physiologischen Wirkungen des Kaffeeaufgusses siehe die übersichtlichen Darlegungen in dem vom Gesundheitsamte herausgegebenen Buche, S. 112. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß die verschiedenen Bestandteile des Kaffeeaufgusses (Coffein, Kaffeeöl, Kaffeegerbsäure usw.) auf verschiedene Individuen verschieden einwirken, so daß von dem einen Menschen das Coffein schlecht vertragen wird, von dem anderen das Kaffeeöl usw. Der sog. coffeinfreie Kaffee hat demnach nur relativen Wert. Um Kaffee wirklich zu entgiften, müßte nicht nur das Entstehen schädlicher Röstprodukte möglichst vermieden werden, sondern man müßte auch die Verbindung des Coffeins mit gerbsäureähnlichen Stoffen zerstören, die anderer Art sind als die Gerbsäure mit der das Coffein im Tee verbunden ist. (K. Brauer, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 20, 270.)

Nach einer Notiz in Techn. Rundsch. 1907, 164 sind die vier in den Tropen vorkommenden Kaffeearten: Coffea Gallieni, Bonnirei, Monegetti und Humboldtiana völlig coffeinfrei; vgl. hierzu die analytischen Untersuchungen von H. Trillich in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, 542, nach deren Ergebnissen der sog. Kaffee - Maron von der Insel Bourbon tatsächlich kein Coffein enthält. Diese wildwachsenden coffeinfreien Kaffeearten sind jedoch infolge ihres Gehaltes an schwer entfernbaren bitteren Cafamarin ungenießbar, auch scheinen die Veredlungsversuche der Pflanze bisher keinen Erfolg gehabt zu haben. Vgl. G. Bertrand, siehe auch F. Hanusek in Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, 542.

Der coffeinfreie Kaffee wird ganz allgemein in der Weise gewonnen, daß man die im Zellgewebe durch Vorbehandlung mit sauren oder alkalischen Flüssigkeiten gelockerte Bohnensubstanz mit Extraktionsmitteln behandelt (Benzol und Alkohol, aber auch Äther, Chloroform, Petroläther usw.), abdampft und den letzten Rest des Coffeinlösungsmittels im Vakuum oder durch gespannte Dämpfe entfernt. Man kann auch nach D. R. P. 124 875 gemahlene Bohnen in ähnlicher Weise behandeln, doch ist wohl die erste Art der Verarbeitung des ganzen Bohnenmaterials die übliche. Andere Verfahren der Extraktion des Coffeins mit angesäuertem Wasser oder mit Hilfe des elektrischen Stromes werden praktisch ebenfalls nicht ausgeführt. Nach einer Patentanmeldung von C. Kippenberger röstet man den rohen Kaffee an, schließt evtl. mit Dampf auf, behandelt das Material mit fetten Ölen (Glyceriden) bei Temperaturen, bei denen diese unzersetzt bleiben und entfernt nach entsprechender Zeit die Extraktionsflüssigkeit. Durch weitere Behandlung des so hergestellten coffeinarmen Kaffees mit Glycerin oder mit Aceton kann man ihm auch das an Gerbstoff gebundene Coffein entziehen und gewinnt dann neben den weiter entgifteten Bohnen auch noch die Coffeinlösungen, die wie üblich durch Aufschütteln mit Wasser usw. aufgearbeitet werden. Über die sich an dieses Verfahren knüpfenden Erörterungen zum Patentgesetz unter Hinweis auf das ähnliche F. P. 362 472 siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1837.

Die Gewinnung von Coffein aus den Abfällen der Teeerpflanze ist in D. R. P. 159 097 beschrieben.

Über Herstellung von coffeinfreiem Kaffee in kleineren Betrieben durch Kochen des Bohnenmehles mit Dampf, Extraktion der Fette und Befreiung dieser vom Coffein mit heißem Wasser siehe D. R. P. 124 876.

Zur Herstellung von coffeinfreiem Kaffee werden die Bohnen nach Schwed. P. 23 441/06 zuerst mit überhitztem Dampf, dann mit sauer oder alkalisch reagierenden Gasen oder Dämpfen und schließlich mit Benzol extrahiert. Dann werden die extrahierten Bohnen nochmals einem Strome überhitzten Dampfes ausgesetzt.

Zur Herstellung von coffeinarmem Kaffee läßt man angefeuchtete Kaffeebohnen unter Druck mit alkalischen oder sauren Gasen aufquellen und extrahiert dann das Coffein mit flüchtigen Lösungsmitteln. Es ist bisher nicht gelungen, gänzlich coffeinfreien Kaffee herzustellen, man kann daher nur von einem coffeinarmen Kaffee sprechen. (L. Weil, Pharm. Ztg. 1912, 677.)

Zur Herstellung coffeinfreier Kaffeebohnen behandelt man sie mit einer Lösung von gelöschtem Kalk und Soda oder allgemein mit einem solchen Gemisch von zwei oder mehreren Alkalien, daß es neben entstandenem kohlen-sauren Kalk und Natriumhydroxyd reichliche Mengen Kalkhydrat enthält und gewinnt so, entsprechend der Zusammensetzung dieses Gemisches, ein beliebig weit vom Coffein befreites Produkt, das nur noch 0,195% der Base enthält, ohne daß der Extraktverlust höher wäre als 1,5%. Das Verfahren ist für rohe und geröstete Bohnen anwendbar. (D. R. P. 276 014.) Vgl. D. R. P. Anm. 42 557, Kl. 53 d.

Zur Herstellung coffeinfreier Kaffees behandelt man die rohen Bohnen nach D. R. P. 243 539 mit nassem Dampf oder mit warmem, sehr verdünntem Alkohol und entzieht den gequellten und geweichten Bohnen das Coffein durch flüchtige, organische Lösungsmittel ohne Vorbehandlung mit Säuren oder Alkalien. Schließlich wird der Kaffee mit Dampf von den letzten Resten des Extraktionsmittels befreit.

Zur „Entgiftung“ des Kaffees umgibt man die Bohnen mit Ton, der die Röstprodukte durch Capillarwirkung aufsaugt und durch Absieben oder feuchtes Abreiben wieder entfernt wird. Der so behandelte Kaffee unterscheidet sich wesentlich von anderem Kaffee, was besonders in der Abnahme des Gesamtextraktes (Äther und Petroläther) um 0,31–1,47% zum Ausdruck kommt. (J. Görbing, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 20, 202 u. 222.)

677. Kaffeesurrogate und -imitationen allgemein. Kaffeesatzverwertung.

Lehmann, K., Die Fabrikation des Surrogatkaffees. Wien und Leipzig 1893. — Derselbe, Die Fabrikation des Surrogatkaffees und des Tafelsenfes. Wien 1910. — Franke, E., Kaffee, Kaffeekonserven und -surrogate. Wien und Leipzig 1907.

Eine ausführliche Beschreibung zahlreicher Handelskaffeesurrogate mit Angabe des Extrakt- und Wassergehaltes bringt H. Trilllich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 203.

Auch in Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 541 findet sich von H. Trilllich eine Zusammenstellung der damals im Handel befindlichen Kaffeesurrogate, allerdings recht einseitig zugunsten des Kathreinerschen Produktes, zusammengestellt. Vgl. hierzu C. Thiel, ebd. 1892, 74.

Über die verschiedenen Kaffee-Ersatzmittel und ihre Herstellung siehe H. Manz, Erf. u. Erf. 42, 486. Vgl. Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 9, 6.

In Wochenschr. f. Brauerei 29, 555 beschreibt W. Hoffmann kurz die Fabrikation von Malzkaffee und Zichorien.

In Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 29, 241 beweist A. Juckenack, welch großen Umfang der Vertrieb verfälschter oder minderwertiger Lebensmittel, namentlich der Liebesgaben, während des Krieges angenommen hat und beschreibt die verschiedenartigen gehaltlosen Mischungen, die als Kaffeetabletten, alkoholhaltige Genußmittel, Kakao-, Milch- oder Teewürfel ins Feld gingen.

Der Unfug, jedes beliebige Aufgußgetränk als „Kaffee“ zu bezeichnen, ist leider so weit eingerissen, daß er sich kaum mehr beheben läßt, obwohl die Ersatzbrühen mit echtem Kaffeeextrakt viel weniger gemeinsam haben als die Margarine, die diesen Namen oder Phantasiebezeichnungen führen muß, mit der Butter.

Kaffee-Ersatzstoffe und Kaffeesurrogate werden aus gerösteten natürlichen Pflanzenstoffen, Extrakten und Zucker erzeugt. Der wesentliche Unterschied zwischen Ersatz- und Naturkaffee ist das Fehlen von Coffein und aller das besondere Kaffeearoma bedingenden aromatischen Schmeck- und Riechstoffe.

In der vor einigen Jahren herausgegebenen Denkschrift des Gesundheitsamtes „Der Kaffee“ sind schon 421 einzelne Kaffee-Ersatzprodukte aufgezählt und ihre Zahl dürfte heute noch bedeutend größer sein. In erster Linie sind alle diese Surrogate Röstprodukte stärke-mehlhaltiger Samen, Früchte oder Wurzeln; man kennt kaum ein solches Produkt, das nicht auf seine Verwendbarkeit als Kaffee-Ersatzmittel oder Kaffeezusatzmittel geprüft worden wäre. Abgesehen von den Getreidearten (Roggen, Gerste, Gerstenmalz) werden in den verschiedenen Ländern auch die Wurzeln der Zichorie, der Möhren, des Löwenzahns, der Runkel- oder Zuckerrüben auf Röstprodukte verarbeitet, ebenso wie man auch durch Zerkleinern der in den Handel kommenden Sack- oder Kranzfeigen den bekannten Feigenkaffee oder das Karlsbader Kaffeegewürz erhält, das neben den gemahlenden Feigen auch noch etwa 1% Natriumbicarbonat

und außerdem auch häufig Malz, geröstete Birnen, Leindottersamen u. dgl. enthält. Schließlich kommen auch einheimische und ausländische Bohnenarten (Sojabohne, Kichererbse, Lupine u. dgl.), ebenso wie der Eichel- und Erdmandel- oder Erdnußkaffee in Form ihrer Röstprodukte als Kaffeesurrogate in den Handel. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Rohstoffe zur Surrogat-herstellung (nach Percy) findet sich in Franke, S. 116.

Alle diese Präparate haben ebensowenig mit dem Kaffee gemein, wie die alkoholfreien Getränke mit Bier oder Wein, da ihnen die charakteristische, durch die Anwesenheit des Coffeins und der Kaffeegerbsäure bedingte physiologische Wirkung auf den Organismus nicht zukommt. Die Bedeutung der Kaffee-Ersatzmittel ist fast ausschließlich durch ihren Geschmack bedingt, während der Nährwert, bezogen auf die Wassereextraktmenge, die beim Getreidekaffee 30–45%, beim Malzkaffee 60% beträgt, zurücktritt.

Eine Ausnahmestellung unter den Surrogaten nimmt nur der Sakka- oder Sultanskaffee ein, der aus den gerösteten Fruchtschalen des Kaffeesamens hergestellt wird (vgl. Hanausek, Pharm. Zentrh. 1888, 855). Der Aufguß dieses Produktes ist ein kaffeeartiges, aromatisches Getränk von schwach narkotischer Wirkung und wird neuerdings zur Imprägnierung von Malzkaffee verwendet. Über den Zherbe puante oder Negerkaffee, eine auf Martinique gedeihende Pflanze, deren Pulver als bester, nicht erkennbarer Kaffeezusatz gilt, siehe J. Möller, Dingl. Journ. 237, 61 und 238, 164. In der Arbeit wird auch über den Mogdadkaffee, die Samen von *Cassia occidentalis* berichtet.

Über die Eignung der Samen von *Lathyrus sativus* als Fälschungsmittel oder Ersatz für ganze Kaffeebohnen siehe C. Griebel und E. Bergmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, 481.

Nicht zu verwechseln mit den Kaffeesurrogaten ist der sog. Kunstkaffee, das ist ein im besten Falle aus Getreide- oder Stärkeprodukten, sonst aber wohl auch aus Lehm bereitetes Produkt, das in Spezialmaschinen erzeugt in Kaffeebohnenform als Fälschung in den Handel kommt. Es wird empfohlen, um Kaffeebohnen in dieser Hinsicht auf ihre Echtheit zu prüfen, sie in Äther zu legen, die sofort untersinkenden Bohnen längst der Rinne entzwei zu brechen und sich vom Vorhandensein des natürlich nur beim echten Kaffee existierenden Samenhäutchens zu überzeugen. Die Ätherprobe allein genügt nicht, da auch echte Bohnen, die durch gebrannten Zucker beschwert sind, untersinken, wohl aber ist es möglich, durch Einlegen der Bohnen in Königswasser, ihre Echtheit zu prüfen, da echtes Material durch starke Oxydation rascher entfärbt wird als die Kunstbohnen. (J. Samelson und A. Stutzer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 700 u. 1890, 482 bzw. 549.) Auch im Röntgenbild lassen sich die dunklen bis schwarzen Kunstbohnen von den hellen echten Kaffeebohnen leicht unterscheiden.

Über Herstellung der Kaffeebohnenimitationen, also künstlicher bohnenähnlicher Massen aus leichtgeröstetem und gemahlenem Eichel- oder Getreidemehl, das man mit Wasser zu einem formbaren Teig anrührt, den man dann in Formen preßt, siehe Techn. Rundsch. 1908, 78.

Wenn man von den Röstprodukten des Zuckers, zuckerhaltiger Wurzeln, Rüben und Früchten, ferner von jenen aus fettreichen Rohstoffen (Erdnuß, Dattelkerne) absieht, sind die wichtigsten Kaffeesurrogate jene, die man durch Rösten der enthülsten, zerkleinerten Getreidesamen erhält. Dieser sog. Getreide- oder Malzkaffee kommt stets trocken, der Cichorien- oder Feigenkaffee als feuchte speckige Ware in den Handel. Im Jahre 1894 waren 80% sämtlicher europäischer Kaffeesurrogatfabriken in Deutschland, dem am meisten Kaffee konsumierenden Lande, etabliert.

Speziell unter den Kornfruchtprodukten kann man drei Gruppen von Kaffeesurrogaten unterscheiden: 1. Die Röstprodukte lufttrockenen oder durchfeuchteten ungemälzten Getreides. Sie bilden schlechtschmeckende, nicht haltbare Produkte. 2. Gemälztes, trocken geröstetes Getreide, im Absud ebenfalls schlecht schmeckend, jedoch haltbarer als das erste Produkt. 3. Geröstetes, vor der Röstung durchfeuchtetes Malz, das einen angenehm schmeckenden Absud liefert und von bedeutender Haltbarkeit ist.

Die Rohstoffe zur Kaffee-Ersatzfabrikation sind vor dem Rösten und Mahlen bestens zu reinigen; ihr Aschengehalt soll 4–8%, ihr Sandgehalt 1–2,5% nicht übersteigen. Im allgemeinen kommen die Ersatzkaffeesorten unter einem ihre stoffliche Beschaffenheit kennzeichnenden Namen in den Verkehr, z. B. Malz-Kaffee, Feigen-Kaffee.

Unter „Kaffeemischung“ versteht man Mischung reiner Bohnenkaffeesorten, unter „Kaffee-Essenz“ Ersatzstoffe aus gebrannten Zuckerarten.

Über Verbesserung von Kaffeesurrogaten durch den elektrischen Strom siehe D. R. P. 90 785.

Nach Techn. Rundsch. 1911, 429 kocht man zur Verwertung des Kaffeesatzes und zur Herstellung einer Malerfarbe das Material mit Sodalösung und versetzt das Filtrat mit Alaun, oder man verarbeitet den Kaffeegrund mit dem doppelten Gewicht Kleie zu einem Teig, der als Mastfutter für Geflügel dient. In verkohltem Zustande liefert er ebenfalls eine (schwarze) Malerfarbe.

678. Getreide- und Malzkaffee.

Der auf Anregung des Pfarrers Kneipp hergestellte Malzkaffee von Kathreiner wird aus besonders eiweißreicher und vollkommen keimfähiger Gerste durch einen der Dauer nach genau bemessenen Keimprozeß hergestellt, wodurch die Nährstoffe in lösliche Form übergehen. Das

Produkt wird dann nach besonderen Verfahren unter verschiedenen Zusätzen einem Röstprozeß unterworfen.

Hervorhebenswert ist, daß bei der Verarbeitung der Gerste auf Bier 14%, bei der Herstellung von Malzkaffee aus Gerste jedoch 75—80% Nährstoffverluste entstehen, so daß die Bierzeugung die wesentlich wertvollere Nährstoffausnutzung der Gerste darstellt. (W. Völitz, *Wochenschr. f. Brauerei* 86, 871.)

Zur Herstellung von Kaffeesurrogaten bereitet man nach **D. R. P. 65 300** einen heißen Extrakt aus ungeröstetem Kaffee, mit dem man ungeröstetes Getreide oder Malz imprägniert, worauf diese in der üblichen Weise geröstet werden. Nach **Zusatz D. R. P. 71 462** kann man statt des Kaffeeextraktes auch den Extrakt ungerösteter Kakaoschalen verwenden. Nach dem weiteren Zusatzpatent kann man Getreide und Malz auch durch Cichorien, Rüben, Feigen, Leguminosen, Erdnüsse usw. ersetzen. Malz, das zur Herstellung von Malzkaffee dienen soll, muß eine durchschnittliche Blattkeimentwicklung von mindestens der halben Kornlänge zeigen.

Oder man mischt nach **D. R. P. 69 868** 10 kg Gerste mit 100 g einer alkoholischen Ammoniaklösung und etwas Soda, röstet das Produkt und vermahlt das Röstgut mit Zuckercouleur, gerbstoffhaltigem Wein und gemahlene Eichel.

Zur Herstellung von Gerstenkaffee behandelt man die geschälte Gerste nach **D. R. P. 82 128** mit warmem Wasser und Dampf, wodurch das Material gelockert wird und zugleich die Fettkörper der aufgelockerten Kleberschicht sich trennen. Sie werden mit den Celluloserückständen durch einen Bürst- und Siebprozeß entfernt. Die so behandelte Gerste wird geröstet, nachdem man sie evtl. vorher zwischen elastisch gelagerten Walzen zerquetscht hat.

Nach **Norw. P. 32 826** behandelt man die ungeschälte feuchte Gerste unter Rührung mit trockenem, gespanntem Dampf und röstet das aufgeschlossene Material nach dem Trocknen wie üblich.

Nach **D. R. P. 337 168** behandelt man Getreide oder Getreidemalz zur Herstellung eines Kaffeeersatzmittels unter allmählich steigendem Druck im Druckautoklaven mit gespanntem Dampf, worauf das aufgeschlossene Gut vorsichtig geröstet wird.

Zur Herstellung eines Kaffee-Ersatzmittels verkleistert man einen Teil des rohen dem Kaffeemehl zuzusetzenden Getreidemehles durch Kochen mit Wasser, verknetet die Masse und brennt sie, wobei die Röstgase in dem Kaffee-Getreidegemisch zurückgehalten werden sollen. (**D. R. P. 87 501.**)

Ein Kaffee-Ersatzmittel wird nach **D. R. P. 94 086** erhalten, wenn man in Zuckerwasser geweichte Malzkeime röstet, das Röstgut mit rohem Malz vermischt, mahlt, mit Wasser behandelt, um den Farbstoff von dem Röstmalz auf das Rohmalz zu übertragen und das Produkt schließlich trocknet.

Zur Herstellung eines Kaffee- und Tee-Ersatzproduktes röstet man Malzkeime nach **D. R. P. 272 422** mit verflüssigter Hefe und imprägniert das Röstgut mit Kaffeeröstdämpfen.

Ein Genußmittel, das aus Kaffeebohnen und Malz besteht, wird nach **D. R. P. 108 052** hergestellt durch gemeinsames Rösten von aufgeweichtem und teilweise wieder getrocknetem Gerstenmalz mit rohen Kaffeebohnen. Ein gutes Resultat wird nur erreicht, wenn der Wassergehalt des Malzes während des Röstprozesses etwa 60—63% beträgt. Nach einem **Zusatz D. R. P. 112 433** wird an Stelle des Darmmalzes Grünmalz von demselben Feuchtigkeitsgrad verwendet.

Zur Herstellung von kaffeearomatischen Kaffeesurrogaten röstet man Getreidekörner zunächst so weit vor, daß die dann zugefügten Kaffeebohnen zugleich mit den Getreidekörnern gar werden, trennt die abgekühlten Röstprodukte durch Siebe und erhält so z. B. aus Gerste ein nach Kaffee schmeckendes Kaffee-Ersatzprodukt. (**D. R. P. 318 998.**)

Zur Herstellung von Malzkaffee verarbeitet man entkeimtes Malz nach dem Dickmaischverfahren, trennt die Treber von der verzuckerten Würze, die man einzampft, mit Zucker vermischt und nach dem Zusatz von fetthaltigem Kakaopulver mit den inzwischen gerösteten Trebern sowie mit den entbitterten und ebenfalls gerösteten Keimen des Malzes vermahlt. (**D. R. P. 114 741.**)

Zur Herstellung von Getreide- und Getreidemalzkaffee durchtränkt man das durchweichte Getreide bzw. Malz nach **D. R. P. 174 229** mit Lösungen von Fruchtsäuren, die beim Rösten Caramel geben, unterwirft sodann zunächst bei etwa 50° im Vakuum einem die Stärke umwandelnden Prozeß und carameliert bzw. röstet schließlich bei niedriger Rösttemperatur. Vgl. auch **D. R. P. 166 824.**

Die Herstellung eines Kaffeeersatzmittels durch Dämpfen von mit dünner Kochsalz- oder Calciumchloridlösung angefeuchteten Cerealien bis zur völligen Aufschließung auch der Cellulose ist in **E. P. 131 304/1919** beschrieben.

Zur Herstellung von Malzkaffee röstet man frisches feuchtes Malz nach **Schwed. P. 43 118/11** etwa 1¼ Stunde bei 70—90°, besprengt noch warm mit einer Lösung von 10 kg braunem Stärkezucker und 1 l Biercouleur in 50 l Wasser, dann mit einer Lösung von 3 kg Dextrin, 2 kg braunem Stärkezucker und 10 kg weißem Traubenzucker in 20 l Wasser und trocknet bei 70—90°, bis das Wasser verdampft ist.

Verfahren und Vorrichtung zur Imprägnierung von gekörnten gries- oder mehlförmigen Stoffen mit zerstäubten Stoffen, besonders zur Herstellung eines Kaffee-Ersatzes, sind in **D. R. P. 340 745** beschrieben.

Zur Herstellung eines Kaffeesurrogates röstet man nach **D. R. P. 13 070** reines Roggenbrot dunkelbraun, pulverisiert es und mengt 3 Tl. dieses Pulvers mit 2 Tl. gerösteter und pulverisierter

Erbsen, dann setzt man soviel eines Caramels zu, den man durch gelindes Erwärmen von 110 Tl. Stärkesirup und 4 Tl. kohlensaurem Ammonium erhält, daß der Aufguß eine schöne braune Farbe erhält.

Zur Herstellung eines der Gesundheit zuträglichen Kaffees vermischt man den Malzkaffee oder ein anderes Surrogat oder coffeinfreien Kaffee nach D. R. P. 270 910 mit Baldrianpulver, röstet die Mischung und verbindet die Masse durch Zusatz von Zucker.

Nährsalzkaffee wird aus Gerste mit etwas Cichorie, getrockneten Rüben und Obstresten hergestellt und enthielt 3,53% Asche. (A. Beythien, H. Hempel und P. Simmich, *Unters. d. Nahr.-u. Genußm.* 1910, 514.)

Kaffee-Ersatz Ideal besteht aus Malzkaffee, Zichorie und gerösteten Blättern, wie Eichen-, Rosen-, Schlehdornblätter usw. (*Pharm. Zentrh.* 1917, 298 u. 433.)

679. Mais-, Lupinen-, Leguminosen-, Cichorien-, Feigenkaffee.

Zur Herstellung von Maiskaffee weicht man die Körner zwecks Abtrennung der Hülsen und Keime in heißem Wasser oder in schwacher Schwefeldioxydlösung, quetscht den Mais, trennt durch Schlämmung auf Schüttelsieben Kleber und Stärkemehl und separiert weiter die zurückbleibenden Keime und Hülsen dadurch, daß man sie in 12 gradige Zuckerlösung bringt, in der nur die Hülsen zu Boden sinken. Hülsen und Keime werden dann geröstet und in passendem Verhältnis gemischt. Zur Erhöhung des Aromas soll vor dem Rösten eine methylalkoholische Tanninlösung zugesetzt werden. (D. R. P. 19 634.) Der Maiskaffee kam als Saladinkaffee in den Handel. (*Österr. Apoth.-Ztg.* 1880, 312.)

Die Herstellung von Kaffeesurrogaten aus geröstetem Mais und aus der eßbaren Kastanie wurde schon im *Polyt. Notizbl.* 1864, Nr. 18 beschrieben.

Auch durch Rösten unreifer Maiskörner, in denen Stärke- und Fettbildung noch nicht weit vorgeschritten sind, erhält man einen Kaffee-Ersatz. (D. R. P. 308 274.)

Über die Verwendung von Lupinensamen, namentlich der bohnenartigen Kerne von *Lupinus linifolius* Roth. als Kaffeesurrogat siehe *Fleischer, Polyt. Zentr.-Bl.* 1856, 765. Vgl. *Pharm. Zentrh.* 1885, 158.

Es ist zu beachten, daß die in den Lupinen enthaltenen Bitterstoffe, Alkaloide und Saponine durch den Röstprozeß nicht vollkommen zerstört werden, so daß dieses Ausgangsmaterial nur nach vorheriger chemischer Entbitterung als Kaffee-Ersatzmittel verwendet werden darf. [609.]

Nach D. R. P. 65 292 lassen sich Lupine entbittern, wenn man sie vor der Auslaugung der Bitterstoffe in grobgemahlenem Zustande röstet. Die entlaugte Ware wird dann zur Herstellung des Kaffeesurrogates nochmals geröstet.

Um zu vermeiden, daß sich beim Rösten entbitterter Lupine ein unangenehm schmeckendes Röstprodukt bildet, weicht man das Material vor dem Brennen einige Stunden in einer kochsalzhaltigen Johannisbrotabkochung. (D. R. P. 11 242.)

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Kaffee-Ersatz aus Lupinensamen, die man unter Zuckerzusatz bei 200–250° röstet, ist in D. R. P. 305 604 beschrieben. Nach einer Abänderung des Verfahrens entzieht man den Lupinenschalen vor dem Rösten die Bitterstoffe durch 6–8 stündiges Kochen mit 1 proz. wässriger Salzsäure. (D. R. P. 317 931.)

Nach E. P. 5169/1912 wäscht man die in Kalkmilch vorgekeimten Sojabohnen zur Herstellung eines Schokolade- oder Kaffee-Ersatzes mit warmem Wasser, röstet noch feucht, entkernt und vermahlt die Bohnen mit Kakaobutter, Vanille, Zucker u. dgl. bzw. röstet nochmals und vermischt die Masse mit Glucose oder Melasse. Vgl. *H. Weller, Chem.-Ztg.* 36, 890.

Zur Vorbereitung von Saubohnen als Kaffee-Ersatz röstet man die zwecks Zuckerbildung bis zu 1½ cm Länge gekeimten Bohnen, um die den Bitterstoff enthaltenden Hüllen von dem zweiteiligen Kern abzulösen, auf einem Sieb über direktem Feuer und passiert dann mit dem Material eine Quetsch- und Windsichtvorrichtung. (D. R. P. 320 116.)

Der sog. Negerkaffee, der auch die Kaffee-Ersatzprodukte Congo-, Mogdad- oder Stephanie-kaffee bildet, besteht aus den gerösteten Samen von *Cassia occidentalis* (Leguminosenart), ähnlich wie der Kaffee-Ersatz „Ipel“, das ist das Röstprodukt des Samens einer baumartigen Leguminose, ein rötlichbraunes kaffeeähnlich riechendes Pulver. Über die lokale Bedeutung dieses Produktes siehe *H. C. Brill, Ref. in Zeltschr. f. angew. Chem.* 30, 54.

Über Cichorienwurzel und das daraus hergestellte Kaffeesurrogat siehe die Abhandlung von *A. Beltter, Chem.-Ztg.* 1918, 1194. Die Cichorie entfaltet deutliche, wenn auch nicht sehr stark anregende Wirkungen auf den Verdauungsapparat wie auf den Blutkreislauf, so daß sie, abgesehen von dem röstproduktartigen Geschmack, mit Recht als Kaffee-Ersatzmittel weite Verbreitung findet.

Ein zum Würzen dienender Kaffee-Extrakt wird nach D. R. P. 297 474 wie folgt hergestellt: 100 Tl. Feigen, 100 Tl. Cichorienwurzel, 10 Tl. Süßholzwurzel, 50 Tl. Kakaoschalen werden extrahiert, der erhaltene Extrakt wird stark eingedampft. Der Rückstand wird sodann mit 200 Tl. Rübenzucker und 50 Tl. Glucose vermischt und das Gemisch vorsichtig an den Wänden des Gefäßes bei höchstens 190° (Überhitzung ist zu vermeiden!) carameliert. Das Produkt wird schließlich gepulvert und so verwendet. Zu diesem Verfahren kann man auch minderwertige Kaffeesorten verwenden, aus denen man in rohem Zustande den Extrakt herstellt und unter Zusatz von Feigenextrakt od. dgl. und Zucker wie oben verarbeitet. Nach dem Zusatzpatent schmilzt man das caramelierte Extraktgemisch mit Zucker, ohne die Zersetzungstempe-

ratur zu erreichen, auf die gerösteten Kaffeebohnen auf, wobei evtl. Schellack, Harz oder Wachs, z. B. in Form einer alkoholischen Lösung, beigegeben werden kann, bzw. dieser Harzüberzug nachträglich aufgebracht wird. (D. R. P. 312 445.) Man kann, um die aromatischen Substanzen vollständig im Endprodukt anzureichern, auch bei 150—200° im geschlossenen Gefäß unter Druck rösten und caramolisieren. (D. R. P. 313 361.) Nach einer weiteren Abänderung des Verfahrens ersetzt man die Extrakte aus den Würzstoffen zum Teil durch die nicht oder nur schwach angerösteten, gepulverten Würzstoffe selbst, setzt also vor dem Caramolisieren feinstes Kaffee- oder Kolanußpulver zu. (D. R. P. 315 081.)

680. Nüsse, Knollen, Wurzeln, Kürbis, Faßgeläger als Kaffee-Ersatz.

Über Erdnüsse und Erdmandeln als Rohmaterial zur Herstellung eines Kaffeesurrogates (Austriakaffee) siehe z. B. A. Willert, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1896, 123 u. 288. Vgl. D. R. P. 65 300 und 81 537.

Zur Herstellung eines Kaffeesurrogates röstet man nach D. R. P. 86 154 Steinnuß, mahlt das Röstgut, extrahiert einen Teil der Masse und fügt den gewonnenen Extrakt dem Reste des Mahlgutes zu, um das Volumen der Steinnußmasse zu vergrößern und dem Produkt das Aussehen eines trockenen Körpers zu geben, der dem Geschmack nach dem Kaffee ähnlich sein soll.

Dieses Kaffee-Ersatzmittel Zipangu enthält neben 40 Tl. Kaffee und Kola 15 Tl. Zichorie und 45 Tl. Steinnuß, letztere als völlig wertlosen Bestandteil, da nach Untersuchungen von F. E. Nottbohm die gemahlene Steinnußabfälle neben 10,6% Wasser, 1,95% Asche, 0,96% Fett, 3,28% Stickstoffsubstanz und 83,21% Rohfaser und stickstofffreien Extraktstoff nur 2,68% Fehlingsche Lösung reduzierende Stoffe enthalten, deren Menge auch durch die Röstung keine besondere Erhöhung erfährt. Dementsprechend gibt der wässrige Steinnußextrakt nur einen Gehalt von 5,98% Extraktivstoffen. (Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 25, 144.)

Auch Kartoffeln lassen sich durch Röstung des geflochtenen Materials in einen Kaffee-Ersatz überführen, dessen Extrakte sich durch leichte Klär- und Filtrierfähigkeit auszeichnen. (D. R. P. 309 143.) Nach einer Abänderung des Verfahrens bewirkt man die Zerkleinerung der Kartoffelflocken zugleich mit der Röstung in einem mit Zerkleinerungsvorrichtung versehenen Röstapparat. (D. R. P. 321 908.)

Auch aus Kartoffelschalen oder Kartoffelpülpe, die man mit Ätzkalk unter Druck aufschließt, um die Masse dann zu trocknen und zu rösten, wurde ein Kaffee-Ersatz hergestellt. (D. R. P. 315 396.) Nach dem Zusatzpatent röstet man statt der aufgeschlossenen Kartoffelschalen oder Kartoffelpülpe mit Kalk unter Druck aufgeschlossene Malztreber. (D. R. P. 326 671.)

Zur Herstellung eines Kaffee-Ersatzes, der mit Wasser gekocht und mit Zucker und Sahne versehen einen ausgezeichneten echten Kaffee vortäuscht, aber auch ohne jene Zusätze den Vorzug vor vielen anderen Kaffee-Ersatzmitteln verdient, erhält man durch Röstung eines Gemisches von Trockenpülpe mit Kartoffelsaft. Letzterer kann zur Gewinnung eines ebenfalls brauchbaren Produktes durch Melasse ersetzt werden. Die Präparate werden durch Vermischen mit etwas Caramel in der Farbe und im Geschmack weiter verbessert. (Parow, Zeitschr. f. Spiritusind. 1917, 61.)

Auch durch Rösten der in Stückchen geteilten getrockneten Tobinambur-Wurzelknollen (Erdbirne, Helianthus tuberosus) gewinnt man ein den Kaffee an Ausgiebigkeit um mehr als 100% übertreffendes, wohlgeschmeckendes Ersatzprodukt. (D. R. P. 311 834.)

Ferner erhält man aus dem gemahlene und geweichten Röstprodukt von Zucker- oder Futterrüben durch Behandlung mit elektrolysierten Kochsalzlösung (25 g Cl auf 100 kg Röstmasse), folgendes Aufkochen, Filtrieren und Eindampfen des Filtrates ein Kaffee-Ersatzprodukt. (D. R. P. 312 575.)

Über die Verwendung der Löwenzahnwurzel als Kaffeesurrogat siehe A. Vogel, Jahr.-Ber. f. chem. Techn. 1870, 524.

Zur Bereitung eines Kaffee-Ersatzes schneidet, brennt und pulvert man die im Herbst gesammelten Wurzeln des Löwenzahnes und erhält nach G. Stein ein dem Bohnenkaffee sehr nahekommendes Aufgußgetränk. (Pharm. Zentrh. 1917, 486.)

Bei der Herstellung von Kaffee-Ersatz aus Löwenzahnwurzeln röstet man von dem Wurzelmehl einen sehr fein gemahlene Teil bei höherer Temperatur und einen gröber gemahlene Teil bei niedriger Temperatur hellbraun und mischt beide Teile. (D. R. P. 320 874.)

Siehe auch die Herstellung eines Kaffee- oder Kakaosatzes aus den bei etwa 80—110° gerösteten Wurzeln des getrockneten Schilfrohes nach D. R. P. 315 397.

Auch das Fruchtfleisch der evtl. geschnitzelten, getrockneten oder gerösteten Kürbisse eignet sich, evtl. in Verbindung mit stärkehaltigen Rohstoffen nach Caramolisierung und Röstung als Kaffee-Ersatz. (D. R. P. 317 716.)

Nach D. R. P. 296 972 erhält man ein im Geschmacke dem Bohnenkaffee ähnlich sein sollendes Getränk durch Aufkochen oder Aufbrühen der auf folgende Weise gewonnenen Substanz: Das bitterstoffreiche Faßgeläger der Brauereien wird zunächst in einer Filterpresse vom größten Teil der Bierreste befreit, getrocknet und in einer umlaufenden Rösttrommel langsam etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100—125° erhitzt. Die Masse wird zunächst feucht, dann aber wieder trocken und zerfällt krümelig. Nun wird sie unter Drehung der Trommel auf 180—230° (je nach der zu erzielenden Farbe) erhitzt und nach Beendigung des Erhitzens mittels Sieben in die verschiedenen Korngrößen sortiert.

681. Samen, Beeren, Hölzer und andere Naturprodukte als Kaffee-Ersatz.

Zur Herstellung eines Kaffee-Ersatzmittels röstet, mahlt, konzentriert und carameliert man die löslichen Bestandteile von gerösteten und gemahlten Johannisbrotsamen, Weizenkörnern oder Sojabohnen. (E. P. 17 255/1915.)

Über die Verwendung der Akaziensamen als Kaffeesurrogat siehe P. Ule, *Industrieblätter* 1874, Nr. 14.

Zur Herstellung eines Kaffee-Ersatzmittels röstet man Dillsamen, dem man vorher mit Alkohol die aromatischen Stoffe entzogen hat, bei etwa 200°. (D. R. P. 328 009.)

Über ein dem Kaffee sehr ähnliches Surrogat aus gerösteten Dattelkernen siehe *Dingl. Journ.* 235, 86.

Die Verwendung der Spargelkerne als Surrogat für Kaffee empfahl schon H. Reinsch in *Polyt. Zentr.-Bl.* 1870, 718. Beim Rösten entwickeln die durch einen Gärprozeß vorbehandelten Samen einen dem Kaffee ähnlichen Geruch; die größten Kerne sind vom Kaffee kaum zu unterscheiden, wie auch der Aufguß von beiden sehr ähnlich ist. Röstet man $\frac{1}{2}$ Pfund Spargelkerne mit $\frac{1}{2}$ Pfund Kaffee zusammen und trennt dann beide voneinander, so haben die Spargelkerne noch auffallender Geschmack und Geruch des Kaffees angenommen.

Die Verwendung entschälter und entfetteter Spargelsamenkerne als Kaffeesurrogat wurde in neuester Zeit durch D. R. P. 314 300 geschützt. — Vgl. D. Schroeter, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1916, 501.

Als Kaffee-Ersatz eignet sich ferner die Rainweide und die Ligusterstaude, deren geröstete und gemahlene Beeren mit heißem Wasser ein kaffeeartiges Aufgußgetränk liefern. (B. Gottsche, *Umschau* 1917, 279.)

Frisch abgepreßte, wilde Weinbeeren liefern etwa 50% eines dunkelroten, dickflüssigen Saftes, der 12,43% Gesamtzucker und 19,10% Extraktstoffe enthält. Ferner geben die reinen Kerne der Beeren im getrockneten Zustande 23% eines dunkelgrünen, neutral reagierenden Öles und nach Gewinnung dieser wertvollen Bestandteile noch als Futtermittel verwendbare Schlempe und Trester. Die im Ganzen getrockneten Beeren liefern durch Röstung einen vorzüglichen Kaffee-Ersatz, auch lassen sie sich zwecks späterer Alkoholgewinnung in trockenem Zustande lange Zeit aufbewahren. Da der wilde Wein sehr hohe Beerenernten liefert, empfiehlt sich demnach die Aufarbeitung des Materials. (J. E. Brauer-Tuchorze, *Brennereitzg.* 1919, 8403.)

Zur Herstellung von Kaffee-Ersatz trinkt man harz- und gerbstofffreie Hölzer mit heißer Zuckerlösung bis das Holz 40% seines Gewichtes Zucker aufgenommen hat, röstet die Masse und erhält ein glasartiges Caramel, das einen aromatischen, dunkelbraunen Aufguß liefert. Das Verfahren beruht auf der Erkenntnis, daß die wichtigen Duftstoffe des Kaffees aus den spezifischen Hemicellulosen der Zellverdickungen stammen, die sich auch bei anderen Pflanzen, z. B. bei der Birke, besonders aber bei der Gleditschie, vorfinden, man erhält demnach auch aus diesen Stoffen und Zucker Röstprodukte, die das ein angenehmes Sättigungsgefühl hervorrufende Assamar enthalten. (V. Grafe, *Seife* 1917, Nr. 34 u. 35, 1918, 1.)

Über die Verwendung ausgepreßter gerösteter Weintrester, ferner gerösteter Sprossen und Blätter der Erle, Weide, Haselnuß, Buche, Eberesche, des Weines und des Ahorns als Kaffee- bzw. Tee-Ersatz siehe ferner A. Schneider und O. Schmatolla, *Pharm. Zentrh.* 1917, 343 bzw. 346.

Weitere Kaffee-Ersatzstoffe gewinnt man nach A. Wieler durch Rösten der Queckenwurzeln, Weißdornfrüchte und Mehlbeeren. Diese Röstprodukte waren neben jenen der Gerste und Cichorie während der letzten Kriegsjahre die einzigen Kaffee-Ersatzmittel. (*Umschau* 21, 81.)

Ein Kaffeesurrogat wird nach D. R. P. 75 897 hergestellt durch Eindampfen des Extraktes von rohem Kaffee mit einem Gerbstoffextrakt und dem Auszug zuckerreicher Früchte und Pflanzen.

682. Tee: Allgemeines, Bereitung, Extrakt, Konserven, teinfreier Tee.

Deutschl. Tee $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 20 676; A.: 40 dz.

Zur Chemie des Tees und zur Gewinnung des Coffeins aus den grünen Teeblättern und den ihre Oberfläche bedeckenden Härchen (Teeflaum) bringt Ch. Boehringer einen Beitrag in *Chem.-Ztg.* 1921, 29.

Beiträge zur Chemie des Tees bringt Ch. Boehringer in *Chem.-Ztg.* 1921, 29.

Der in Indien, China und Japan heimische Tee stammt von den Blättern und Blattknospen des Teestrauches, *thea chinensis* L.

Die Aufarbeitung der Teeblätter besteht: In dem Welkenlassen des frisch gepflückten Materials, dem Drehen und Rollen der Blätter, ihrer Fermentation und schließlich im Röstprozeß. Diese verschiedenen Verrichtungen haben den Zweck, den Gehalt des Tees an Gerbstoff herabzusetzen (von 22,7 auf 12,0%) und den charakteristischen Teegeruch zu entwickeln, der hauptsächlich bei dem ohne Mitwirkung von Mikroorganismen, nur durch den Sauerstoff der Luft bewirkten Fermentationsprozeß vor sich geht. In dem Maße, als der Gerbstoff zersetzt wird, verändert sich das Verhältnis von freiem zu gebundenem Coffein (nach dem Rösten 3 : 1), d. h. das an den Gerbstoff gebundene Coffein wird frei und weiter entwickelt sich auch der Geruch,

der vorher in glykosidischer Bindung vorhandenen ätherischen Öle. In den Knospen sind 66% des Coffeins gebunden und 34% frei, ferner schwankt der Coffeingehalt nach der Abstammung der Teesorte und steht im Fertigprodukt im direkten Verhältnis zu der Röstart. Dieses Verhältnis zwischen freiem und gebundenem Coffein ist von Bedeutung für die Wirkung des Tees, da im Körper auch die gebundenen Mengen frei werden, deren Wirkung jene des freien Coffeins übertrifft. Die Beurteilung des Tees erfolgt heute noch, ähnlich wie jene des Weines, ausschließlich nach dem Geruch und Geschmack des Aufgusses, ohne Rücksicht auf den Coffeingehalt. Wissenschaftlich ist diese Methode allerdings nicht, wohl aber ausschlaggebend für den Handel, genau wie beim Weine; die Untersuchungsmethoden können daher wohl zur Beurteilung vorliegender Fälschungen, nicht aber des Teewertes dienen. (C. Hartwich und P. A. Du Pasquier, Apoth.-Ztg. 1909, 109, 119, 130 u. 136.)

Im Verkehr übliche Teesorten sind der grüne und schwarze Tee. Der schwarze Tee bildet sich beim Liegenlassen der gepflückten Blätter (Welken) infolge eines eigentümlichen Gärungsvorgangs, der das ausgedorrte Teeblatt in die schwarze Abart wandelt; nach dieser „Fermentierung“, durch die das Chlorophyll zerstört wird, trocknet man den Tee an der Sonne oder künstlich. Grünen Tee erhält man durch Dämpfen der künstlich gewelkten oder von der Sonne getrockneten Teeblätter, die dann leicht in Pfannen geröstet werden.

Den charakteristischen, zwischen 1,09–4,67% betragenden Bestandteil bildet das beiden Teesorten gemeinsame Teein, das mit dem Coffein identisch ist. Außerdem ist Tee reich an Proteinstoffen, Amiden und dem basischen Körper Theophyllin; sein Wassergehalt soll 12%, die Menge seiner Mineralbestandteile 8% nicht übersteigen. Grüner Tee soll mindestens 28%, schwarzer Tee mindestens 24% heißwasserlösliche Bestandteile führen. Die Teeblätter enthalten nach König: 24,13% Stickstoffsubstanz, 12,35% Gerbsäure, 8,46% Wasser, 8,24% Fett, 5,93% Asche, 2,79% Tein und 0,68% ätherisches Öl. In Wasser lösen sich 38,76% feste Stoffe, darunter 11,68% Stickstoffsubstanz und 1,43% Teein; da jedoch zur Aufgubereitung nur 5 g Tee pro Tasse gerechnet werden, ist dieses Getränk wesentlich ärmer an anregender Substanz als der Kaffeeabsud.

Die infolge der eigentümlichen physikalischen Beschaffenheit des Tees bei Transport und Aufbewahrung unvermeidlichen Abbröckelungen, der „Grus“, verringern Verkaufs- und Gebrauchswert nicht. Der Tee wurde seit jeher durch Beimischung anderer Blätter, z. B. der Riechrose, des Jasmins usw. verfälscht und gefärbt, um ihn zu verbilligen bzw. seinen Marktwert zu erhöhen. Die verschiedenen grünen Teesorten wurden von den Chinesen durch Zusatz von Indigo (in Deutschland nahm man Berlinerblau) erzeugt; vgl. Dingl. Journ. 1850, I, 79.

Das zum Auskleiden der Teekisten dienende Blattmetall zeigt in manchen Fällen einen Bleigehalt von 90,7–98,5%, ohne das jedoch Gesundheitsschädigungen durch derartige Packungen bekannt geworden wären. (Bordas, Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 31, 325.)

Zur Verbesserung des Tees setzt man die Blätter nach D. R. P. 101 256 im Vakuum etwa 20 Minuten einer steigenden Temperatur bis zu etwa 70° aus, um durch diese Behandlung ein Austreten der aromatischen Bestandteile auf die Oberfläche der Blätter zu bewirken. Schimmlicher oder muffiger Tee wird vor der Behandlung in einem Dampfbade erwärmt, wodurch die Pilze getötet werden.

Nach Dingl. Journ. 1883, 415 empfiehlt es sich, dem für die Teebereitung meistens zu harten Wasser etwas Borax zuzusetzen, um ein wesentlich besseres Getränk zu erhalten, als nach der gewöhnlichen Zubereitungsweise mit gewöhnlichem Wasser. Nach Analysen, die W. M. Green ausführte, ist es am besten, den Teeaufguß in der Weise zu bereiten, daß man die Teeblätter genau 7 Minuten mit heißem Wasser stehenläßt und dann abgießt.

Zur Herstellung eines Tee-Extraktes in fester Form wird ein flüssiger, in üblicher Weise gewonnener Tee-Extrakt nach D. R. P. 166 770 nahe bis an den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt, dann wird von dem aus Teein, Tannin und den übrigen Bestandteilen des Teeblattes bestehenden Niederschlag abfiltriert und dieser getrocknet. Nach einer Abänderung wird die nach Gewinnung des ersten Niederschlages durch Abschleudern des während 5 Minuten bei 82 bis 100° gewonnenen Teeblätterextraktes bei 94–100° und folgende Abkühlung der gereinigten Flüssigkeit gewonnene Extrakt konzentriert und nochmals demselben Verfahren unterworfen. Der schließlich getrocknete Niederschlag besitzt den Geschmack und das Aroma des Tees.

Über die Bereitung von Ziegeltee aus chinesischem schwarzen oder grünen Tee an Ort und Stelle mit allen Hilfsmitteln der modernen Technik siehe A. Göhring, Pharm. Ztg. 57, 544.

Zur Herstellung einer Teekonserven verkocht man nach D. R. P. 19 849 100 g Zucker, 10 g Stärkezucker und die zur Lösung nötige Wassermenge, bis die Masse dickflüssig, aber noch durchsichtig ist, kühlt ab, setzt ein gemahlenes Gemenge von 50 g Tee und 50 g Pulverzucker zu und preßt die plastische Masse in Formen.

In noch höherem Maße als beim Kaffee ist die Befreiung der Teeblätter von dem Teein geeignet, das erhaltene Produkt als Genußmittel herabzusetzen, da man schließlich nach der Extraktion der Teeblätter wegen der gleichzeitigen Entfernung der aromatischen Stoffe kaum mehr übrigbehält als Cellulose mit einigen färbenden wasserlöslichen Bestandteilen. Um diesen Übelstand zu vermeiden, verfährt man nach D. R. P. 196 835 in der Weise, daß man den Tee zunächst mit Petroläther extrahiert, der nur die aromatischen Stoffe, nicht aber das Tein löst. Dann zerlegt man die Teinsalze durch schwachen Dampf und Ammoniakgas oder fixe Alka-

lien, extrahiert das freigewordene Tein mit Chloroform, setzt den Teeblättern nach Entfernung der Chloroform-Teinlösung die Petrolätherlösung der aromatischen Stoffe zu, destilliert den Petroläther ab und soll so ein Produkt erhalten, das sich weder im Aussehen noch im Geschmack von dem natürlichen Tee unterscheidet.

683. Maté, andere teeartige Getränke. Brusttee-Ersatz.

Maté oder Paraguaytee besteht aus den Blättern von *Ilex paraguayensis* St. Hil, einer in Brasilien gedeihenden Aquifoliaceengattung. Zur Zubereitung zieht man die Blätter oder belästerten Zweige zum „Welkenlassen“ [682] durch offenes Feuer, röstet das Blattmaterial und zerstampft es. Gleichmäßiger wird die Ware, wenn man sie statt zu sengen in heißes Wasser eintaucht, dann röstet und zerkleinert. Das Handelsprodukt enthält häufig auch Zweigstücke, die jedoch seinen Wert nicht herabsetzen.

Über den Yerba Maté Absud, ein dem Kaffee und Tee ähnliches Getränk, dessen anregende Wirkung dem in ihm enthaltenen coffeinähnlichen Alkaloid Matein zuzuschreiben ist, siehe A. B. F. Richter, Umschau 19, 710.

Die Herstellung von Erfrischungsgetränken aus Maté beschreibt J. Grossfeld in Zeitschr. f. Kohlensäureind. 26, 729.

Über die Unterscheidung von Tee- und Matéaufgüssen, von denen der erstere hellbraun, der zweite grünlichgelb ist, mittels chemischer Agentien siehe P. de Lylle, Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 205.

Der Fluidextrakt des Paraguaytees dient mit Zuckerpulver tablettiert in Form 2 g schwerer Pastillen als Ersatz für chinesischen Tee. (Dieterl, Apoth.-Ztg. 1914, 827.)

Ein früher bei den Indianern des Rio grande-Gebietes viel genossenes Aufgußgetränk (das Black drink der Weißen) war die Cassine von *Ilex Cassine* L. herkommend, mit dem Maté nahe verwandt und wie dieses zubereitet.

Die Aufgüsse dieser Teesorten schmecken ähnlich wie jene der Teeblätter und wirken anregend, da der Coffeingehalt z. B. des Paraguaytees bis zu 0,5% beträgt. Die berauschende Wirkung des Cassine-(Carolina-)tees muß andere Ursachen haben und ist vielleicht dem Vorhandensein geringer Mengen ätherischen Öles zuzuschreiben, Coffein findet sich nur bis zu 0,12%.

Die Verwendung der getrockneten Kaffeeblätter des Kaffeestrauches als teeartig schmeckendes Surrogat für Tee- und für Kaffeebohnenaufgüsse beschreibt J. Stenhouse in Dingl. Journ. 132, 149.

Auch die coffeinhaltigen Blätter von *Catha edulis* liefern einen teeähnlichen Absud, der von den Eingeborenen Turkestans als Mittel gegen Ermüdung und zur Erhöhung der Muskelkraft genossen wird. (F. J. Owen, J. Soc. Chem. Ind. 1910, 1091.)

Zur Herstellung von Tee aus Tamarinden und anderen Früchten preßt man das Material unter steigendem Druck, läßt das Preßgut unter Höchstdruck einige Zeit stehen, hebt den Druck dann auf, trocknet den Saft völlig ein und erhält ein zu gebrauchsfähigem Tee zerschneidbares Fruchtpreßgut, das den wirksamen Fruchtsaft gleichmäßig in der ganzen Masse verteilt enthält. Das Material gibt mit Wasser aufgeköcht einen teeartigen Extrakt, der alle wirksamen Bestandteile der Frucht enthält. (D. R. P. 222 718.) Vgl. M. Wagner, Chem.-Ztg. Rep. 1911, 810.

Zur Herstellung eines Citronentees, der den natürlichen Saftgehalt der Citronen enthält, werden die geschälten Citronen sorgfältig in Scheiben geschnitten, entkernt und in einem in D. R. P. 177 711 beschriebenen Trockenapparat getrocknet.

Als Ersatz für Brusttee wurde während des Krieges wegen Mangels an *Rad. liquiritae* und *Rhiz. iridis* ein Teegemisch empfohlen, das aus 35 *Rad. althaeae*, 25 *Rhiz. graminis*, 20 *Fol. farfarae*, 10 *Flores verbasci* und 10 *Fruct. Anisi* bereitet wird und in jeder Apotheke hergestellt werden kann. (Apoth.-Ztg. 31, 188.)

684. Heimischer Tee-Ersatz.

Über Tee-Ersatz siehe Chem.-techn. Ind. 1916, Nr. 9, 3.

Über schwarzen Tee und sog. deutschen schwarzen Tee, ferner über die Zusammensetzung von Tee-Ersatzmitteln siehe S. Rothenfußer, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 25, 111 u. 127.

Die Untersuchung und Zusammensetzung einer Reihe von Teepräserven der Friedens- und Kriegszeit wie gepreßter Tee, Teeauszüge mit oder ohne Zusatz von Zucker, Rum oder Arrak und Tee-Ersatzprodukte bringt Utz in Ber. d. pharm. Ges. 29, 5.

Die während des Krieges erzielten Verbesserungen deutscher Teesorten auf Grund genau ausgeführter Fermentationsprozesse sind so bedeutende, daß sich diese Produkte auch nach Eintritt normaler Zeiten halten dürften. (Utz, Heil- u. Gew.-Pflz. 2, 200.)

Ein vollwertiger Tee- bzw. Kaffee-Ersatz wird erhalten aus Brombeerblättern, wenig Blättern der Absinthpflanze und sehr wenig Orangenschalenöl oder statt des letzteren geringer Mengen bitterer Orangenschalen unter Zusatz der berechneten Menge Coffein. (R. Wasiekl, Österr. Apoth.-Ztg. 1917, 155.)

Am besten eignen sich die auf beiden Seiten grünen Brombeerblätter, von denen man die vier bis fünf jüngsten jedes Triebes gegen Abend sammelt. Sehr junge oder nasse Maiblätter,

auch solche, die im grellen Sonnenlicht wachsen, sind nicht empfehlenswert. Man läßt das abgeplückte Material auf Hürden etwa 25 Minuten im 30° warmen Luftstrom welken, bis die Rippen beim Falten nicht mehr brechen, rollt die Blätter dann manuell oder auf einer angewärmten Holzunterlage und überläßt sie in ein Wolltuch eingewickelt 4—24 Stunden bei höchstens 40° der Fermentation. Das schließlich bei 60—80° völlig getrocknete Material wird in dichtschießenden Blechbüchsen aufbewahrt und entwickelt in 4—6 Wochen ein angenehmes teeähnliches Aroma. (F. Utz, Heil- u. Gewürzpfl. 1919, 145.)

Zur Herstellung eines Tee-Ersatzes behandelt man frische, im Schatten gewelkte Himbeer- oder Brombeerblätter mit 5—10 Tl. 3proz., mit Wasser auf 100 Tl. verdünntem Wasserstoffsuperoxyd, rollt die Blätter dann, bringt sie zur Fermentation und trocknet sie. (D. R. P. 328 616.)

Nach L. Oberhäuser eignet sich mit etwas Pfefferminzgeist besprengte Wasserminze ebenfalls als billiger und guter Tee-Ersatz. (Heil- u. Gewürzpfl. 2, 276.)

Schon zur Zeit der Kontinentalperre wurden die Blätter von *Chinopodium vulgare* als Tee-Ersatz empfohlen. Das Kraut hat einen schwachen aber angenehmen Geruch und wirkt ähnlich wie der chinesische Tee etwas adstringierend. (C. Klüsener, Pharm. Ztg. 1917, 223.)

Besonders empfohlen wurde während des Krieges als Tee-Ersatz der Aufguß der Heidekrautblüte, der sich als tägliches Getränk und auch als Linderungsmittel bei asthmatischen und katarrhalischen Leiden eignet. (A. Cobenzl, Chem.-Ztg. 1917, 88.)

Zur Bereitung eines Tees aus *Erica* oder *Calluna vulgaris* sammelt man die Blüten des Heidekrautes im ersten Zustand des Aufblühens bei sonnigem Wetter durch Abziehen der Blütenrispen zwischen den Fingern, trocknet das Material an der Luft freiliegend, nicht an der Sonne, sibt es und verwendet etwa einen gehäuften Eßlöffel des stengelfreien Materials für eine Tasse siedenden Wassers; Kochen ist zu vermeiden. Man erhält so ein angenehm duftendes, dem gewöhnlichen Tee ähnliches Genußmittel, dessen wirksamer Bestandteil ein alkaloidartiger Körper, das Ericodin, zu sein scheint. (Bodinus, Apoth.-Ztg. 1918, 151; vgl. A. Schneider, Pharm. Zentr. 1914, 989, 1005 u. 1020.)

Über die Herstellung eines Tee-Ersatzes aus dem Preßgut der Moosbeeren, die ihrerseits zur Herstellung von Fruchtwässern und Konditoreiwaren dienen, siehe M. A. Rakusin, Chem.-Ztg. 1922, 2.

Zur Herstellung eines Kräutertees aus Bohnen und deren Hülsen unter Verwendung von Birken- und Turneraceenblättern als Geschmackskorrigens verrührt man die feingemahlten Pflanzenteile mit Wasser oder Milch als dickflüssigen Brei etwa 12 Stunden und trocknet das Ganze bei 80—100°. (D. R. P. 150 002.)

Oder: getrocknete Bohnenhülsen werden grob zerschnitten, durch Eintauchen in eine zu gleichen Teilen aus Tragant und Agar erhaltene Lösung mit einer Gelatineschicht umgeben, worauf man das Präparat 4—5 Stunden in einer Rösttrommel bei 100—110° röstet, die Gelatinehäutchen durch Klopfen entfernt und diese Häutchen im Luftstrom wegbläst. (D. R. P. 260 528.) Der Tee soll nicht allein als Diuretikum, sondern auch z. B. mit Apfelkompott als *Laxans* dienen.

Die genannten und zahlreiche andere Tee-Ersatzpflanzenteile (auch Weidenröschen, Erdbeerblätter, Hagebutten usw.) können nach einem Vorschlage von A. Wieler durch Methylsalicylat, das das Aroma des chinesischen Tees bedingt, sehr verbessert und dem chinesischen Tee geschmacklich nähergebracht werden. (Umschau 21, 81.)

Zur Herstellung eines Tee-Ersatzes trocknet man mit einer Gerbsäurelösung befeuchtete und dann leicht angetrocknete Brombeer-, Erdbeer- oder Himbeerblätter nach Tränkung mit einer heißen Coffeinlösung vollständig ein. (D. R. P. 324 814.)

Zur Aromatisierung des sog. deutschen Tees kann man das Blattmaterial, erfolgreich allerdings nur im Großbetriebe, nach gut beaufsichtigter Fermentation mit Teebakterien impfen oder einfacher noch passende Mengen einer mit künstlichem Teeöl imprägnierten Zusatzdroge beimischen. In dieser Weise bereiteter Tee liefert Aufgüsse wie der grüne Importtee, während das schwarze ausländische Produkt kaum nachgeahmt werden kann. (O. Braemer, Heil- u. Gewürzpfl. 2, 249.)

Kakao (Schokolade), Kolapräparate.

685. Literatur und Allgemeines über Kakao.

Deutshl. Kakao (roh) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 292 072; Ä.: 1880 dz.

Deutshl. Kakao (gebr.) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 27; Ä.: 6610 dz.

Deutshl. Kakao (entölt) $\frac{1}{2}$ 1914 E.: 3651; A.: 3497 dz.

Mitscherlich, A., Der Kakao und die Schokolade. Berlin 1859. — Zipperer, P., Die Schokoladenfabrikation. Bearbeitet von H. Schaeffer. Berlin 1912. — Luhmann, E., Kakao und Schokolade. Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung aller Kakaopräparate und der dafür erforderlichen Einrichtungen. Hannover 1909. — Berckum, H. J., Die Bedeutung des Kakaos und der Kakaoprodukte vom Standpunkte der Volksernährung. Bern 1916.

Vgl.: W. B. Marshall, Kakao, seine Gewinnung und Verwendung, *Americ. Journ. Pharm.* 1904, 55.

Über Fortschritte auf dem Gebiete der Kakao- und Schokoladefabrikation von 1905–1912 siehe R. Böhme, *Chem.-Ztg.* 1913, 517 ff.

Der Kakao stammt aus den Samen der Früchte des Kakaobaumes, *Theobroma Cacao* L., der in Zentralamerika, im nördlichen Südamerika heimisch ist und in vielen Tropenländern (Columbien, Venezuela, Peru, Ecuador, Ceylon, Java, Amboina, Kamerun u. a. m.) kultiviert wird. Die den Früchten entnommenen Bohnen werden an der Sonne getrocknet (ungerotteter oder Sonnenkakao) oder in Haufen einem Gärungsprozeß (Rotten der Bohnen) unterworfen, hierauf an der Sonne oder künstlich getrocknet. Durch die Gärung schrumpft das den Bohnen anhaftende Schleimgewebe oder Fruchtfleisch ein, was seine Entfernung erleichtert.

Zur Verarbeitung der rohen, gesiebten und sortierten Kakaobohnen röstet man sie bis zum Brüchigwerden der Schale in großen Trommeln, entfernt die Schalen (verwendbar zur Herstellung von Kakaotee oder Nährpräparaten) in Sichtmaschinen und mahlt die gerösteten Bohnen in Kollergängen. Durch die dabei entwickelte Wärme entsteht unter Mitwirkung des Kakaofettes ein dickflüssiger Brei, der zur Schokoladefabrikation Verwendung findet. Zur Herstellung von entöltem Kakao des Handels wird das Bohnenpulver bei 50–60° unter 75 Atm. Druck gepreßt; die abfließende Kakaobutter gelangt zum Verkauf oder wandert in die Fabrikation, das entölte Produkt ist nach dem Mahlen und Verpacken handelsfähig. Zur Schokoladefabrikation mahlt man jenen Kakaobohnenbrei mit Zucker zwischen Granitwalzen, füllt den Brei in Blechformen, die zur Entfernung der Luftblasen aus der Masse ständig gerüttelt werden, und verpackt die in Kühlräumen erstarrten Tafeln.

Wesentliche Bestandteile gerösteter Kakaobohnen sind: 46–50% Kakaobutter, 1,55 bis 1,58% Theobromin, 6,06–8,77% Stärkemehl, 5,58–6,79% Wasser, 14,13% Stickstoffsubstanz (Proteine), 13,9–18,04% N-freie Extraktstoffe (Kakaorot), 3,9–4,6% Rohfaser und 3,6–4,2% Asche. Im Durchschnitt enthält der Kakao nach Berckum: 32% Fett, 12% Stärke, 11% verdauliches Eiweiß, 8% Cellulose, 4% Feuchtigkeit, 8,6% Mineralstoffe, 8,1% stickstoffhaltige Bestandteile, 14,8% stickstofffreie Extraktivstoffe und 1,74% Theobromin. Manche Kakaoarten enthalten bis zu 50% Fett, jedenfalls gehören Schokolade und Kakaopulver zu den konzentriertesten Nahrungsmitteln, die es gibt.

Kakaoschalen besaßen im Mittel 0,76% Theobromin und 4,21% Fett.

Als Schokolade und Schokoladepulver dürfen gesetzlich nur solche Fabrikate bezeichnet werden, die aus geröstetem, entschältem Kakao, Kakaomasse und nicht über 70% Zucker unter Zusatz von Kakaofett, Vanille, Zimt, Nelken und anderen Gewürzen hergestellt sind. Bei Speise- und Eßschokoladen sind Beigaben von bis 5% Mandeln, Nüssen und Milchstoffen erlaubt. Verfälschungen von Schokolade durch fremde Fette (mit Ausnahme der Kakaobutter), mit Kakaofällen mit Mehl, Farben, Tragant, Gummi und Dextrin sind strafbar. Kakaohaltige Suppenpulver sind nicht als Schokolade im Sinne des Gesetzes anzusehen.

Im Jahre 1913 betrug die Welternte an Rohkakao 256 Mill. kg, jene an Kakaoschalen 36 000 t, von denen 22 000 t nach Europa kamen. Während mit der Verwendung dieses Abfallmaterials als Futtermittel keine guten Erfolge erzielt wurden, eignet es sich wegen seines Gehaltes von ca. 1% Theobromin zur Verarbeitung auf Tee- und Kaffee-Ersatz, besonders zur Herstellung des sog. Kakaotees, der als Aufgußgetränk in Ostdeutschland und in Irland reichlich genossen wird. Die Fettgewinnung aus den Schalen bringt keinen Erfolg, da das tabakähnlich riechende Fett unverwendbar ist. Zahlreiche Literaturangaben über das Gebiet finden sich in *Analyst* 1919, 189.

Zur Herstellung von für den menschlichen Genuß geeigneten Eiweißstoffen aus Kakaoschalen behandelt man diese mit Kalkwasser, entzieht ihnen dann die Proteinstoffe mittels Ammoniakwassers und dampft den Extrakt zur Trockne. (D. R. P. 187 195.)

686. Kakaoaufschließung, -entölung. Kakaobutterersatz.

Nach D. R. P. 74 260 werden rohe Kakaobohnen in schwach alkalischer Lösung einer Gärung unterworfen, worauf man trocknet und röstet. Durch die Gärung wird die blauviolette Farbe der Bohnen in die gewünschte rotbraune Farbe verwandelt, zugleich sollen auch die Eiweißstoffe leichter verdaulich werden.

Zum Rösten von Kakao- und Schokolademassen breitet man das breiige oder feinflüssige Material in lufttrockenem Zustande auf 100–150° warmen Trommelflächen aus und entfernt das fertige, ohne Zufuhr heißer Luft gewonnene Röstprodukt nach Erreichung des gewünschten Röstgrades. (D. R. P. 297 888.)

Die Herstellung von Kakaomasse zwischen gekühlten Mühlsteinen ist in D. R. P. 265 558 beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung eines leichtlöslichen Kakaopulvers, ohne Verwendung von Chemikalien, ist durch mehrstündiges Schleudern einer feingeschliffenen, breiigen Kakaomasse bei 65° und folgendes Abpressen gekennzeichnet. Das Öl wird so in unverändertem Zustande aus dem Innern der Kakaoteilchen an die Oberfläche geführt und man erhält ein leichtlösliches schmackhaftes, gut aufgeschlossenes Produkt. (D. R. P. Anm. B. 67 986, Kl. 53 f.)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kakaopulver aus Kakaokuchen im Frischluftstrom sind dadurch gekennzeichnet, daß die kalte Luft mit dem bis zur richtigen Farbe erhitzten

Kakaopulver zur Berührung gelangt und die Teilchen zur Festigung der Farbe bis zur Abkühlung in Schwebelage erhält. (D. R. P. 310 359.)

Zur Gewinnung von Kakaobutter röstet man nach P. Pollatschek, Chem. Revue 1903, 5, die Kakaobohnen und mahlt sie unter Zusatz gepulverter, kohlen-saurer oder ätzender Alkalien (oder durchtränkt die Bohnen mit alkalischen Lösungen), um die Stärke löslich zu machen. Nun erhitzt man das Mahlgut auf 100° und preßt ab. Das abgepreßte Fett enthält jedoch stets noch fettsaure Alkalien, was für die Verwendung zu Nähr- und Genußzwecken von Nachteil ist, so daß die Surrogate für Kakaofett, wie z. B. Nucoine oder Kakaoline, die aus Palmkern- bzw. Cocosfett bereitet werden, häufig Verwendung finden, wenn sie auch nicht allen Anforderungen entsprechen.

In D. R. P. 14 551 wird vorgeschlagen, die geschmolzene Kakaomasse zur Entölung etwa 3 Stunden mit Pottasche- oder Sodalösung zu digerieren, das Kakaool abzupressen und die zerkleinerten Preßkuchen etwa 24 Stunden bei 48° zu trocknen. Hierbei emulgiert sich das kohlen-saure Alkali zum Teil mit dem Fett, zum Teil geht es mit den Salzen der Kakaomasse Verbindungen ein. Der getrockneten, entölten und aufgeschlossenen Kakaomasse wird dann das Kakaool wieder zugefügt. Vgl. D. R. P. 47 226: Entfettung der Kakaobohnen mit gekochtem Honig.

Zum Entfetten von Kakao erhitzt man ihn nach D. R. P. 58 437 mit Wasser, dem man 1–5% des mutmaßlichen Fettgehaltes an Kochsalz zusetzt. Die abgekühlte Lösung wird dann auf ein feines Sieb gegeben, auf dem die Kakaobutter zurückbleibt.

Es empfiehlt sich, den Kakao während der Entölung dadurch gleichzeitig nachzurösten, daß man durch die Zentrifuge stark erhitzte Luft saugt. (D. R. P. 65 466.)

Um Kakaopräparate löslich zu machen erhitzt man sie in einem geschlossenen Gefäß mit oder ohne Wasser 30 Minuten auf 150°. (D. R. P. 30 894.)

Nach D. R. P. 90 664 werden die fertig gerösteten und enthülsten Kakaobohnen, um sie löslich zu machen, mit Alkalien in der Menge bis zu 2% und mit Wasser in der Menge von 20% vom Gewicht der Bohnen durchfeuchtet und bei höchstens 100° getrocknet. Vgl. D. R. P. 93 394.

Zum Ersatz der Kakaobutter setzt man geringeren Schokoladesorten entweder die einheitlichen Fette, Dika- oder Gaboon-, Tengkwang- oder Illipefett (Borneotalg) oder die durch Abpressen aus den Fetten der Cocosölgruppe gewonnenen Ersatzstoffe zu, die unter dem Namen Cocosstearin oder Stearolaurin bekannt sind, ferner auch Palmkernstearin oder Kernölstearin, allein oder in Gemischen. Das häufig zur Verfälschung von Kakaobutter herangezogene Tengkwangfett oder der Borneotalg wird als bestes Produkt aus Shorea stenoptera, sonst auch aus den Früchten verschiedener ähnlicher Pflanzen gewonnen. Es besitzt eine ausgesprochen grüne Farbe, die beim Lagern an der Luft in Weiß übergeht, wobei gleichzeitig krystallinische Stearinsäure abgeschieden wird. Das Fett eignet sich auch für die Kerzen- und Seifenfabrikation. (O. Sachs, Chem. Revue 1907, 277 und 1908, 9.)

Der Kakaobutterersatz Cerabutyrum besteht aus 80 Tl. ungesalzener Butter und 20 Tl. weißem Wachs. (Pharm. Ztg. 61, 199.)

Über das dünnflüssige, goldgelbe, angenehm riechende Haselnußöl, das vielfach zur Verfälschung von Schokoladefetten sowie als Brenn- und Seifenöl verwendet wird, berichtet F. Knorr in Seifens.-Ztg. 39, 523.

Es ist übrigens nicht geklärt, ob die Kakaobutter den Schokoladeerzeugnissen das feine Aroma und erhöhten Wohlgeschmack verleiht oder ob diese Eigenschaften nicht viel eher den Zutaten zukommen. (P. Welmans, dagegen L. Weil und F. Müller in Pharm. Ztg. 52, 891 u. 913 und 53, 57.) Jedenfalls ist die Entfernung oder Mitverarbeitung der Kakaobutter eine rein wirtschaftliche Frage.

687. Kakaopräparate, Kakaoversatz.

Zur Erhöhung des Proteingehaltes von entfettetem Kakao, allerdings meistens wohl zu seiner Verbilligung, werden ihm verschiedene Zusätze von Erdnuß-, Eichel- oder geröstetem Weizenmehl oder verschiedene Stärkekarten zugesetzt. Diese Zusätze erhöhen oft den Nährwert des Kakaos, seinen Wohlgeschmack und die leichtere Verdaulichkeit, doch sind die so gewonnenen Nährpräparate bei Anwendung wertvoller Zusatzstoffe natürlich teurer als der reine Kakao. Zur Aromatisierung werden häufig Zusätze von Zimt, Nelken, Benzoe, Vanille, ätherischen Ölen usw. beigegeben.

Zur Herstellung von Malzkakao verzuckert man nach D. R. P. 141 273 zunächst Malz für sich und dann Kakao unter Zusatz von 0,2% Diastase, röstet, vermahlt und erwärmt die Masse einige Zeit auf 60–70°. Vgl. D. R. P. 144 783, 96 318 und 99 766.

Eine Kakao-Eigelbkonserve wird nach D. R. P. 171 371 aus einer Mischung von Eigelb mit entöltem, möglichst aschefreiem Kakao durch Trocknen und Pulvern erhalten.

Zur Herstellung eines Kakao-Milchpräparates verreibt man nach D. R. P. 122 069 Kakaomasse mit Milch und Zucker und entwässert im Vakuum.

Milchhaltige Kakao- und Schokoladepräparate werden nach D. R. P. 112 220 hergestellt durch Vermischen von entfettetem oder fetthaltigem Kakao mit einer Creme, die man durch Eindampfen von Milch und Zucker an freier Luft erhält. Man trocknet die Masse in dünnen Schichten im Vakuum bei 80–100°.

Unter dem Namen „Bacao“ kommt nach Zeitschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1911, 527 eine Mischung von Kakao und Bananenmehl als kakaoartiges, nahrhaftes Präparat, das sich wie

der Kakao selbst verwenden läßt, in den Handel. Der in der Schweiz hergestellte Bananenkakao soll dem bekannten Haferkakao an Nährkraft und Aroma weit überlegen sein. (Sury, Chem.-Ztg. 1910, 463.)

Eichelkakao ist ein nach Angaben Liebreichs von Michaelis zusammengestelltes Gemisch aus Kakaopulver, geröstetem Weizenmehl und Eichelextrakt. (Pharm. Ztg. 1887, 191.)

Einige Vorschriften zur Herstellung von Eichelkakao, Hafermehl und Haferkakao mit knochenbildenden Nährsalzen finden sich in Pharm. Ztg. 1911, 820.

Das im Handel befindliche Nährpräparat Nurso besitzt die gleiche Zusammensetzung wie Eichelkakao mit dem Unterschied, daß die Kakaosubstanz durch besonders präparierte Kohlenhydrate ersetzt ist. (A. Lewandowski, Zentralbl. 1919, II, 108.)

Zur Herstellung von Haferkakao wird Hafer nach D. R. P. 72 449 in gereinigtem, geschrotetem Zustande leicht geröstet, worauf man das Mahlprodukt mit Wasser verrührt, den Teig im Vakuum einkocht, die trockene Masse mahlt und das erhaltene Mehl mit entöltem Kakao mischt.

Ein entfettetes Haferkakaopräparat wird nach D. R. P. 93 500 hergestellt durch Extraktion der in Formen gepreßten, in durchlöcherter Stanniol verpackten Kakao-Hafermehlmasse mit Äther.

Ein guter Haferkakao wird hergestellt aus 1000 Tl. stark entöltem Kakao (mit ca. 20% Fettgehalt), 1000 Tl. geröstetem Hafermehl und 0,50 Tl. Vanillin.

Nährsalzkakao gewinnt man aus einer Mischung von 1000 Tl. stark entöltem Kakao, 4 Tl. Kochsalz, 20 Tl. Kaliumphosphat, 10 Tl. Calciumhypophosphit, 20 Tl. Magnesiumsulfat, 20 Tl. Natriumsulfat, 5 Tl. gebrannter, staubfeiner Magnesia.

Zur Herstellung eines Milchkakaopulvers mischt man 1000 Tl. Trockenmilch, 1000 Tl. stark entölten Kakao, 5 Tl. gebrannte Magnesia.

Einen Sahnenkakao mischt man aus 1000 Tl. trockener Sahne, 1000 Tl. stark entöltem Kakao und 5 Tl. gebrannter Magnesia.

Zur Herstellung einer Puder-Milchschokolade mischt man 300 Tl. stark entölten Kakao, 300 Tl. Trockenmilch, 400 Tl. Puderzucker, 0,30 Tl. Vanillin, 5 Tl. gebrannte Magnesia. (F. G. Sauer, Pharm. Ztg. 59, 845.)

Zur Herstellung leicht verdaulicher, nicht stopfend wirkender Kakao- und Schokoladepreparate setzt man dem Ausgangsmaterial Milchsäurebakterien oder ihre Enzyme zu, die ohne Gas-erzeugung aus den im Kakao enthaltenen Kohlenhydraten Milchsäure zu entwickeln vermögen. (D. R. P. 232 578.)

Schokobona wird aus Kakaomasse, Rüben- und Stärkezucker hergestellt und stellt eine lockere poröse Masse vor, die in Form von Würfeln in den Handel gebracht wird. (J. Boes, Pharm. Ztg. 60, 634.)

Zur Herstellung gepreßter haltbarer Stücke aus Kakaomischungen von Kakaopulver mit Zucker bzw. Stärke behandelt man die gewonnenen Stücke zuerst mit Dampf, dann mit trockener Hitze und überzieht die so erhaltenen Tabletten evtl. mit Zucker. (D. R. P. 260 680.)

Zur Herstellung eines Kakaoversatzes extrahiert man bei etwa 160° geröstete Rübenschnitzel mit Wasser und dampft diesen Extrakt mit dem Auszug von bei 130° gerösteten Kartoffeln oder Kartoffelpülpe unter Zusatz von Vanillin zur Trockne. (D. R. P. 331 212.)

688. Schokolade (-präparate).

Deutshl. Schokolade $\frac{1}{2}$, 1914 E.: 8680; A.: 2940 dz.

Zipperer, P., Die Schokoladefabrikation. Berlin 1913. — Saldau, E., Die Schokoladefabrikation. Wien und Leipzig 1907.

Rahm- und Milchschokolade werden unter Verwendung von Vollmilch mit wenigstens 3% Sahne mit 10% Fettgehalt erzeugt, während die Magermilchprodukte mindestens 10% Milchsubstanz in trockener Form enthalten müssen. (Baler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1911, 1485.)

Zur Erzielung eines festen Bruches ohne braun-weißliches Gefüge muß man die Schokolademasse in einem Luftstrome von 12,5° kühlen. (D. R. P. 22 555.)

Die Lacke, mit denen Schokoladen- und Marzipanwaren bestrichen werden, erfahren nach Untersuchungen von H. Wolf im Organismus keine Veränderung und werden zu 90% wieder abgeschieden, so daß kein Grund vorliegt, die Lackierung dieser Produkte zu verbieten. (H. Wolff, Chem.-Ztg. 37, 705.)

Bei Herstellung hygienischer Schokoladen ist im Gegensatz zu den Genußschokoladen nur so viel der schwerverdaulichen Kakaobutter zu verwenden, als die Kakaomasse enthält. Eine gute, gleichmäßige Grundschokolade (Couverteure) erhält man durch Vermischen feingesiebten Puderzuckers mit geschmolzener Kakaomasse. Bei Verarbeitung der Grundmasse ist Erhitzung über 45° und jeder Wasserzusatz zu vermeiden, da sie sonst leicht krümelig wird. Alle Zusätze sind in Pulverform, mit staubtrockenem Zucker verrieben, beizugeben. Zur Herstellung der Grundmasse werden 900 Tl. Couverteure und 100 Tl. Kakaomasse vermischt.

Um der Schokolade die durst-erzeugende Wirkung zu nehmen, die sie durch Zusatz von raffiniertem Zucker zur fertigen Masse erhält, vermischt man die rohen, geschälten Kakaobohnen nach D. R. P. 180 307 mit flüssigem Zucker, röstet das Ganze und verarbeitet auf Schokolade.

Zur Herstellung eiweißhaltiger Schokolade mengt man Schokoladen- oder Kakaomasse nach **D. R. P. 82 434** mit trockenem, gepulvertem Eiweiß, befeuchtet sodann mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit, die Eiweiß nicht löst (Benzol, Ligroin, Äther, Aceton oder Alkohol), vermahlt und verdunstet schließlich das Lösungsmittel.

Zur Herstellung eiweißreicher Schokolade verknetet man die Kerne der völlig gar gerösteten Kakaobohnen oder direkt entölte, gepulverten Kakao nach **D. R. P. 182 747—748** und **189 733—734** mit einer Mischung oder Emulsion von Eiweiß mit Wasser oder Zuckerlösung bzw. Milch, läßt einige Zeit stehen und verarbeitet nach teilweiser Verdampfung des Wassers mit den gewöhnlichen Zusätzen in den Kollergängen wie üblich.

Zur Herstellung von an Milhzucker und Chlorverbindungen armer Milcheiweiß-Schokolade (nicht Milchschokolade) bzw. Milcheiweiß-Kakaopräparaten, die sonst mit hochkonzentrierten, etwa 70% reines Eiweiß enthaltendem Milcheiweiß hergestellt wurden, schlägt man den aus ganz oder teilweise entrahmter Milch mit chlorfremem Alkali und Rohr- oder Traubenzucker erhaltenen und mit zur Neutralisation ungenügenden Mengen Citronen- oder Milchsäure versetzten Eiweißniederschlag zu einer schnee- oder schaumartigen Masse, die noch feucht oder vorher getrocknet bei mäßiger Wärme mit der Kakaomasse verarbeitet wird. Das Präparat enthält noch einen geringen Überschuß an Alkali und läßt sich wegen seiner schaumigen Beschaffenheit so gleichförmig mit dem Kakao verarbeiten, daß die hergestellten Schokoladen keine körnige Beschaffenheit mehr erkennen lassen. (**D. R. P. 279 409.**)

Zur Herstellung einer lockeren, schaumig porösen Schokolademasse bearbeitet man das fettarme Gemisch von Kakaomasse, Zucker und mindestens 5% Gesamtwasser auf Walzen und sammelt die abgeschabten Lamellen in einem Behälter, in dem sie sich zu der porösen Masse vereinigen. (**D. R. P. 277 099.**)

Zur Verfeinerung des Geschmacks trockener Schokoladenmasse setzt man ihr während der Zerkleinerung als Gleitmittel in der Längsreibemaschine Kakaofett zu und befreit die dünnflüssige geriebene Masse durch Pressen von dem Überschuß des Fettes. (**D. R. P. 302 353.**)

Zur Herstellung phosphorhaltiger Präparate verknetet man Phosphoröle (d. s. Linimente, z. B. aus 1 Tl. Phosphor und 80 Tl. Mandelöl), Überzugsschokolade und Rahm bei Gegenwart von Kohlensäure in dünnwandigen Kautschukbeuteln und preßt die Masse mit üblichen Zusatzstoffen und Fruchtlacken in Tablettenform. (**D. R. P. 187 876.**)

Eisenschokolade wird hergestellt aus 1 Tl. Vanillin, 8 Tl. Ferr. citr. ammon., 20 Tl. Saccharum, 1000 Tl. Schokoladengrundmasse.

Zur Herstellung von Malzschokolade verwendet man 1 Tl. Vanillin, 50 Tl. Extract Malti siccum, 1000 Tl. Schokoladengrundmasse.

Kolaschokolade besteht aus 1 Tl. Vanillin, 10 Tl. Saccharum, 50 Tl. Kola plv. sbitlss., 1000 Tl. Schokoladengrundmasse.

Nährsalzschokolade: 1 Tl. Vanillin, 10 Tl. Calc. hypophosphoric., 20 Tl. Kal. phosphoric., 5 Tl. Natr. phosphoric., 1000 Tl. Schokoladengrundmasse.

Yoghurtschokolade: 100 Tl. Yoghurttrockenferment, 1 Tl. Vanillin, 10 Tl. Saccharum, 1000 Tl. Schokoladengrundmasse.

Peptonchokolade: 20 Tl. Pepton sicc., 2 Tl. Natr. chlorat., 200 Tl. Massa Cacaotina, 800 Tl. Schokoladengrundmasse. (**Sauer, Pharm. Ztg. 60, 128.**)

Die abführenden Schokoladebonbons Yabs enthalten bei einem Durchschnittsgewicht von etwa 2 g neben Joghurtbakterien, je 0,12 g Phenolphthalein. (**C. Mannich und D. Käther, Apoth.-Ztg. 30, 346.**)

Zur Bereitung diätetischer Genußmittel backt man ein vergorenes Gemenge von Hefe, Mehlteig und den nach **D. R. P. 180 113** und **204 362** erhaltenen für sich für vorliegenden Zweck nicht verwendbaren gerösteten Cerealien, röstet das Backprodukt scharf bis zur beginnenden Zersetzung und vermischt es in Pulverform mit flüssiger Schokoladenmasse. (**D. R. P. 226 805.**)

Zur Herstellung von Schokoladeersatzpräparaten verdünnt man Melasse nach **F. P. 451 352** mit Wasser, filtriert, erhitzt auf 70° und verrührt die Flüssigkeit mehrere Stunden mit Infusorienerde oder ähnlichen porösen Körpern, wodurch der schlechte Geschmack und Geruch der Melasse beseitigt wird.

Über Verwendung von Sojabohnenpräparaten als Schokoladeersatzmittel siehe **E. P. 7232/1911.**

689. Tonka- und Kolapräparate.

Zur Extraktion der Tonkabohnen (*Dipterix coumarouna*) wird das zerkleinerte Material mit einem Gehalt von 1,5% Cumarin und 25% fettem Öl 2—3 mal am Rückflußkühler mit 80 proz. Alkohol ausgekocht, die gesammelten Auszüge werden filtriert, worauf man aus dem Filtrate den Spiritus abdestilliert. Man nimmt dann den Rückstand mit dem 3—4fachen Volum heißen Wassers auf, kocht, filtriert durch ein nasses Papierfilter im Dampftrichter und gewinnt die Cumarinkristalle aus dem erkalteten Filtrat. Auf dem nassen Filter bleibt das fette Öl zurück, das bei genügender Menge des zur Verfügung stehenden Materiales jedenfalls einen höheren Wert repräsentieren dürfte, als das leicht zugängliche Cumarin, von dem das Kilogramm vor dem Kriege um den Preis von etwa 20—25 Mark herstellbar war. (**Boullay und Boutron, Journ. de Pharm. 1828, 481 u. 487.**) Im Auszuge in Bd. 7 der Jahresberichte von **Berzelius**, S. 237 wiedergegeben.

Über Tonkabutter, die in der Konditorei viel verwendete cumarinhaltige Fettsubstanz der Tonkabohne, siehe das kurze Referat in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1909, 458.

Die Tonkapräparate dienen als Arzneimittel, zu Tabaksaucen [691], als Parfümmischungsbestandteil, zur Bereitung der Maitrankessenz und zur Nachahmung des Weichselrohrgeruches bei Verarbeitung von Kirschbaumholz. In den Ursprungsländern (Holländisch-Guayana) dienen die Bohnen wie auch das wohlriechende Holz als Hals schmuck, das Öl mancher Dipterixarten auch als Haaröl.

Die in Senegambien und im Kongogebiet gedeihende Kolanuß (Samen von *Cola vera* Schumann) enthält 1,8—2,5% Coffein als Glykosid an Traubenzucker gebunden (Kolanin) und durch kochendes Wasser leicht abspaltbar, ferner 0,02—0,04% Theobromin. In den Ursprungsländern ist die Nuß das wichtigste Genußmittel und gilt als Münze, in Europa dienen die Kolapräparate medizinischen Zwecken, besonders zur Bekämpfung von Ermüdungserscheinungen, zur Gewinnung nervenerregender Genußmittel, gegen Hunger auf Märschen, als Zusatz zur Schokoladenmasse und Likören.

Über die chemische Zusammensetzung der Kolanuß siehe die ausführliche Abhandlung von C. Uffelmann und A. Bömer in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 710. Vgl. auch die über die Kolanuß im Verlag von H. Koch, Rostock i. M. 1891 erschienene Schrift von W. Schuchardt, in der sich eine vollständige Bibliographie über das Gebiet befindet.

Um das Kolapulver, das direkte Mahlprodukt der Nuß, zu entbittern, befeuchtet man es mit Wasser und erwärmt die Masse mit etwa $\frac{1}{10}$ des Pulvergewichtes Wasserstoffsperoxyd. (D. R. P. 72 571.)

Zur Herstellung von Erfrischungstabletten mischt man Kakao pulv. 100, Sacch. 25,0, Guarana 25,0, Nuc. Kol. pulv. 40,0, Extr. Kol. fluid. 40,0—50,0, trocken, granuliert mit Öl. Kakao 20,0 (in Benzin gelöst); nach dem Verdunsten des letzteren fügt man Kakao 25,0 und 25 Tropfen Öl. Menth. pip. zu und formt Tabletten im Gewicht von 0,4—0,45. Regenerationstabletten bestehen aus einer Pflanzenmischung und Zucker und sind in Kakaomasse eingehüllt. (Dieterl. Apoth.-Ztg. 1914, 827.)

Über Herstellung von Kolapräparaten siehe D. R. P. 328 598.

Ein künstliches, die Ermüdung hemmendes Präparat erhält man dadurch, daß man Eiweiß mit schwachen Säuren oder Alkalien mit oder ohne Zusatz eines gelinde wirkenden Oxydationsmittels oder auch mit letzterem allein oder mit dem elektrischen Strom abbaut und das erhaltene Reaktionsprodukt zur Zerstörung des vorhandenen Ermüdungstoxins kocht bzw. es durch Dialyse von anderen Spaltungsprodukten des Eiweißes trennt und das Dialysat eindampft, um den Rückstand schließlich mit entsprechenden Lösungsmitteln (Aceton, Toluol) zu extrahieren. (D. R. P. 204 448.)

Als Anregungsmittel zur Überwindung von Hunger und Strapazen und bei Verdauungsleiden, bei denen übertriebene Eßlust besteht, eignet sich das Eusitin, dessen wirksame Substanz pro Tablette aus 0,2 g Malvaceen besteht. (Apoth.-Ztg. 34, 17 u. 26.)

Tabak, Kaupräparate, Opium.

690. Literatur und Allgemeines über Tabak.

Eine Literaturzusammenstellung findet sich in dem Werke von J. Wolf, *Der Tabak und die Tabakfabrikate*. Leipzig 1912. — Koning, C. J., *Der Tabak*. Leipzig 1912. — Pritzker, J., *Der Tabak und das Rauchen*. Zürich 1916. — Kissling, R., *Handbuch der Tabakkunde, des Tabakbaues und der Tabakfabrikation*. Berlin 1919. — Besonders hingewiesen sei auf die älteren, jedoch immer noch, besonders für Spezialpräparate, in Betracht kommenden Werke: Schmidt, C. H., *Der Tabak als wichtige Kulturpflanze*. Weimar 1858. — Beck, G. S. van der, *Handbuch für Tabakfabrikanten*. Heilbronn und Leipzig 1851. — Schreiber, E., *Der Tabak- und Zigarrenfabrikant*. Weimar 1860. — Hoffacker und v. Babo, *Der Tabak und sein Anbau*. Karlsruhe 1852. — Kissling, R., *Der Tabak im Lichte der neuesten naturwissenschaftlichen Vorstellungen*. Berlin 1893.

Über den Tabak, seinen Anbau, seine Verarbeitung und die Verfahren zu seiner Geschmacks- und Geruchsveredelung siehe die Arbeiten von R. Kissling und W. Dahse in *Chem.-techn. Wochenschrift* 1918, 27 u. 42 bzw. 67. Vgl. auch Kisslings Arbeiten: Über die Beziehungen des Tabaks zur Chemie in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1905, 1622 und: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakchemie in *Chem.-Ztg.* 89, 873 und 44, 265.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakkunde in den Jahren 1915—1919 erörtert Kissling, in *Chem.-Ztg.* 1919, 263.

Über die zweckmäßige Art des Anbaues, der Bearbeitung und Qualitätsverbesserung von inländischem Tabak siehe J. E. Brauer-Tuchorze, *Südd. Apoth.-Ztg.* 60, 943.

Tabak ist das reife fermentierte Blatt von *Nicotina tabacum* benannt nach J. Nicot, der 1560 den Tabakgenuß in Europa (Frankreich) einfuhrte. Der wichtigste Bestandteil der Blätter ist das Nicotin, ein in reinem Zustande farbloses Öl von großer Giftigkeit. Außer dieser Base, die sich in dem fermentierten Material in der Menge von 2% findet, enthält dieses noch (nach König) 1,68% Gesamtstickstoff (darunter 0,86% Salpetersäure und 0,41% Ammoniak), 4,5% Fett, 20,73% Asche und 8,14% Wasser. Die Rauchprodukte bestehen aus brenzlichen Ölen und Harzen, organischen Säuren, Ammoniak und 75% der gesamten Nicotinmenge, Spuren anderer Basen, Kohlenwasserstoffen und vor allem Kohlenoxyd, das wesentlich schädlicher wirkt soll, als das Nicotin. Anregend wirkt der mäßige Tabakgenuß durch den Gehalt der Rauchprodukte an aromatischen Stoffen, die schon im Blatt vorhanden sind oder sich beim Verbrennen des fermentierten und evtl. aromatisierten Blattes erst bilden.

Über das Wesen des sich beim Rauchen abspielenden Prozesses und die Wirkung des Rauchens auf den menschlichen Organismus siehe die Ausführungen von H. Freund in *Öffentl. Gesundheitspfl.* 5, 217.

Wenn auch der absolute Nicotingehalt nicht allein maßgebend ist für den Stärkegrad einer bestimmten Tabaksorte, so kann man doch im allgemeinen nach H. Březina je nach dem Gehalt einer Zigarrensorte von 2,5–3,5; 1,8–2,5; 1,3–1,8; 1,1–1,3; 0,8–1,1 und 0,6–0,8% Nicotin eine Einteilung in sehr kräftige, mittelkräftige, leichte, sehr leichte und nicotinschwache Zigarren bzw. Tabake treffen. (*Mitt. d. österr. Tabakregie* 1915, 16.)

Über die günstige Wirkung des Zusatzes von schwefelsaurem Kali zur Stallmistdüngung in Hinblick auf die Menge und Güte des geernteten Tabaks siehe Hoffmann, *Ernähr. d. Pflanze* 12, 88.

Nach N. H. Cohen bringt die, allerdings in der Praxis nicht durchführbare Methode der Injektion lebender Tabakpflanzen mit Kaliumcitratlösung den Beweis, daß eine Erhöhung des Kaliegehaltes auch bei kalireichen, gut brennenden Tabaksorten eine weitere Steigerung der Brennbarkeit zur Folge hat. (*Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 142.)

In einem Referat in *Chem.-Ztg. Rep.* 1922, 269 ist darauf verwiesen, daß bei der Düngung der Tabakpflanze zur Vermeidung von sonst bei Rauchen auftretenden Vergiftungserscheinungen Kalkstickstoff vermieden werden muß. Superphosphat, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat befördern die Brennbarkeit des Tabaks.

Die Keimung der Tabaksamen läßt sich durch Einlegen in 1–2proz. Lösungen von Säuren und Basen bzw. in 0,5–1proz. Lösungen von Salzen während 15 Minuten bis 48 Stunden wie folgt beeinflussen: Oxal-, Citronen-, Apfel- und Essigsäure, Ammonium-, Mangan- und Uranyl-nitrat, besonders aber Natriumnitrat, letzteres bei einer Konzentration von 5% und 1 Stunde Einwirkungsdauer beschleunigen die Keimung beträchtlich, wobei im Vergleich mit blinden Versuchen die vorbehandelten Samen schon in 5–6 Tagen dieselben Keimgrößen ergaben, wie die unbehandelten in 13–15 Tagen. Kochsalz beschleunigt die Keimung etwas, Säuren und Salmiak verzögern sie, Kalilauge, Mangansulfat und Natriumvanadat verhindern sie. Es wurde in der Weise gearbeitet, daß die mit Filtrierpapier abgetrockneten, vorbehandelten Samen auf feuchtem Papier bei 24–27° der Keimung überlassen wurden. Nach R. Spallino ist aus diesen Versuchen zu schließen, daß die Keimung auf enzymatische Gärung zurückzuführen ist, da es dieselben Substanzen sind, die Keimung und Gärung gleichzeitig günstig beeinflussen. (*Ref. in Zeitschr. f. angew. Chem.* 28, 488.)

691. Tabakfermentierung und -veredelung.

Über Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakchemie, Verbesserung des Tabaks durch verschiedene Beizprozesse, die minderwertige in höhere Ware überführen sollen, Versuche, den Tabak vom Nicotin zu befreien, Tabakverwendung und Analyse siehe R. Kießling, *Chem.-Ztg.* 1910, 487.

Die beiden wichtigsten chemischen Prozesse der Tabakverarbeitung sind die Trocknung und die Fermentation. Letztere ist ein Veredelungsprozeß, bei dem der atmosphärische und der in den Blättern vorhandene Sauerstoff ebenso stark beteiligt sein dürften, wie gewisse Spaltpilze oder Enzyme. Die Fermentierung bezweckt in erster Linie die Zersetzung der unter Entwicklung unangenehm riechender Stoffe verbrennenden Eiweißkörper. Sie wird in der Weise ausgeführt, daß man die getrockneten Blätter in 1,25–1,5 m hohe Haufen schichtet und nach genügender Erwärmung umlegt, bis sie die bekannte gelb- bis dunkelbraune Farbe und den spezifischen Tabakgeruch angenommen haben. Die Güte des Tabaks soll weniger durch die Blattart als vor allem durch die Fermentierungsmethode bedingt sein; sie läßt sich besonders steigern, wenn man die Blätter mit Reinzucht Bakterien besonders edler Tabaksorten impft.

Zur Verbesserung minderwertiger Tabaksorten erhitzt man die in emaillierte Blechkästen eingelegten Blätter, lose bedeckt, in einem Sand- oder Wasserbade gelinde, so daß man nach 6 Stunden die Temperatur von 100° erreicht; in den ersten 3 Stunden dürfen 82° nicht überschritten werden. Der Tabak ist nachher kraus geworden, hat an Gewicht abgenommen und die Blätter, deren Farbe dunkler geworden ist, sind mit einem grauen Staube bedeckt. Die Tabaksblätter erleiden dabei keine Gärung, sondern backen nur, wodurch sie von den nachteiligen Stoffen befreit und zur Anfertigung von Zigarren geeignet gemacht werden. Um die Farbe der vor der Reife gesammelten Tabaksblätter zu entwickeln und gleichmäßig zu machen, wendet man dieselbe Behandlung an; nur erhitzt man in diesem Falle nur 2 Stunden auf 100°. (*Zentr.-Bl.* 1873, 862.)

In **D. R. P. 7899** ist die Behandlung der Tabakblätter mit Sauerstoff, in **D. R. P. 11 337** die Veredlung des Rauchmaterials mit Wasserglas beschrieben.

Nach **D. R. P. 212 377** werden grüne, reife Tabakblätter zu ihrer Verbesserung und zur schnelleren Fertigstellung des Tabaks mit Aluminium-, Zink- oder Eisenstaub bei Gegenwart schwacher Säuren behandelt, worauf man die Blätter während 15–72 Stunden bei 30–40, schließlich bei 50–60° fermentiert und zugleich trocknet. Vor der Stapelung müssen die Blätter einige Zeit gelüftet werden.

Zur Aromatisierung geringwertiger Tabake benützt man nach einer Angabe in **Techn. Rundsch. 1911, 249** Lösungen der Eugenolmethyläther und Isoeugenolmethyläther (die man aus Nelkenöl gewinnt) in leichtsiedenden Flüssigkeiten. Weitere Aromatisierungsvorschriften lauten: Man bringt das Material in dünner Schicht in einen völlig abgedichteten Raum auf Horden, stellt auf dem Boden des Raumes Schalen mit einer Lösung von 1–2 Tl. Campher und derselben Menge Olibanum-Gummiharz in 100 Tl. 96proz. Alkohol und überläßt nun das Material den sich bildenden Dämpfen. Um den Vorgang abzukürzen ist es zweckmäßig, einen kleinen Teil der Lösung auf die Blätter zu versprühen, doch sind in diesem Falle Vorversuche nötig, um eine Überladung des Blattes mit Aromastoffen zu verhüten.

Nach **D. R. P. 215 125** werden Tabakrippen dadurch verbessert, daß man sie (50 kg) mit einer Lösung von 2 kg reiner Preßhefe in 100 l warmem Wasser tränkt, wodurch eine heftige Gärung hervorgerufen wird, unter deren Einfluß man die Tabakrippen kürzere oder längere Zeit beläßt. Dann werden die Tabakrippen getrocknet und wie üblich aufgearbeitet.

Zur Verbesserung von Tabak behandelt man 100 kg gewalzte Rippen nach **D. R. P. 252 121** unter mäßiger Beschwerung in einem Holzbottich mit einer 50° warmen Lösung von 0,1% Pepsin (oder Trypsin, Papaiotin) und 0,2% Salzsäure einige Stunden bei 35–45°. Die Lösung muß stets salzsauer bleiben. Nach der Behandlung preßt man die Rippen ab, spült, trocknet oder röstet. Diese eiweißlösenden Enzyme können als solche verwendet werden oder man bedient sich direkt der tierischen oder pflanzlichen Säfte, Sekrete aus Tiermagen, Pankreasdrüsen usw., aus denen die Enzyme gewonnen werden.

Über die Herstellung von veredeltem Tabak unter Verwendung von Tabaksaft siehe **D. R. P. 220 474** und **Zusätze 222 178** und **226 425**. Man besprengt z. B. das gebleichte, fermentierte Material mit einer Lösung von Tabaksaft bzw. der Lösung des Tabakextraktes wie er z. B. von der Österreichischen Manufaktur Tabakregie in Wien billig zu beziehen war und setzt das so befeuchtete Material nun den Dämpfen von Weinessig aus. Man verfährt am besten in der Weise, daß man die besprengten Blätter in einem dichtschießenden Holzkasten locker auf Horden legt und nun durch ein seitliches Ansatzrohr, das mit einem Kochkolben verbunden ist, die Weinessigdämpfe einleitet. Je langsamer die Einwirkung des nicht zu heißen Dampfes erfolgt, um so günstiger wird die Wirkung, jedenfalls muß nachträglich das Material gelüftet werden, wenn sich herausstellen sollte, daß es einen ausgeprägt sauren Geruch hat.

Nach **D. R. P. 223 587** wird geringwertiger Tabak veredelt, wenn man ihn mit Dämpfen eines durch Erhitzen erhaltenen, wässrigen Auszuges aus feinerem Tabak imprägniert.

Nach **Dän. P. 14 926/11** wird der Tabak zur Veredlung vom Nicotin befreit, sodann in einem Absud von 448 g Kamillen, 224 g Arnikablumen, 328 g Angosturarinde, 146 g Ingwer, 168 g Veilchenwurzel und 120 g Vanille in 6 l destilliertem Wasser behandelt. Die Blätter kommen hierauf in eine Lösung von 840 g Milchzucker, 224 g Salpeter, 88 g Phosphorsäure, 336 g Bromkalium und 224 g Gummi in 6 l destilliertem Wasser und werden schließlich 48 Stunden in einem hermetisch verschlossenen Gefäß bei 25° sich selbst überlassen. (**Chem.-Ztg. Rep. 1911, 636.**)

Oder: Man besprengt die lose aufgeschichteten Blätter mit dem Gemenge des alkoholischen Extraktes von Wacholderbeeren, Anis, Fenchel und Weihrauch oder, wenn letzterer nicht zu haben wäre Storax, Benzoe oder Mastixharz und fixiert die so auf den Blättern niedergeschlagenen, nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibenden Stoffe durch eine wässrige Lösung von Zucker, der man etwas Glycerin zusetzt. Man rechnet im allgemeinen für 100 Tl. des zu aromatisierenden Materials 1% aromatisierender Bestandteile und weiter höchstens 1% der fixierenden Hülle. Über die Mengenverhältnisse muß der Versuch entscheiden, da in erster Linie der Geschmack maßgebend ist.

Ferner: Man besprengt die Blätter mit einer Lösung von 2 Tl. Sirup, 6 Tl. Farinzucker, 3 Tl. reiner Pottasche und 12 Tl. reinem Kochsalz in 50 Tl. destilliertem Wasser einerseits und andererseits mit einer Lösung von 0,1 Tl. Jasminöl, 0,03 Tl. Bergamottöl und 8 Tl. Rosenwasser in 5 Tl. Alkohol. Bei den Zucker-Aromatisierungen muß, wie als bekannt vorausgesetzt ist, ein Imprägnierbad von Salpeter vorausgehen, um die geminderte Brennbarkeit der Blätter auf den normalen Grad zurückzuführen.

Neuerdings setzt man dem Tabak oder den Tabakfabrikaten sogar Radiumemanation zu und will so ein besseres, leichteres und aromatischeres Produkt erzielen. Man schließt den den Tabak enthaltenden, fest verschließbaren Behälter an einen Radioaktivator an, wodurch die Emanation in den Behälter übergeht und den Tabak je nach der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger in seiner Qualität verbessert. (**D. R. P. 265 715.**)

Zur Verbesserung des Tabaks behandelt man die Blätter zuerst 1–2 Stunden im 110°, dann 2–5 Stunden im 120° heißen Luftstrom und erhitzt sodann solange auf 140°, bis das Tabakenzym vernichtet ist, so daß eine Gärung nicht mehr eintreten kann. Zur Entwicklung des Aromas der in den Blättern enthaltenen ätherischen Öle und zur Verbesserung der Farbe der Blätter erhitzt

man sie schließlich unter gleichzeitiger Bestrahlung mit elektrischem Licht 2—10 Stunden auf 200°. (A. P. 1 224 703.)

Zur Verbesserung von Rauchtabak trinkt man ihn mit der Lösung von auf das Tabakgewicht bezogen 1,5% Coffein, trocknet das Material und verarbeitet es direkt auf Zigarren. (D. R. P. 328 388.)

Nach Kissling läßt sich der Geschmack des echten Tabaks in keiner Weise verbessern und Zusätze irgendwelcher Art werden daher nur minderwertigen Tabaksorten beigegeben, abgesehen allerdings von den Medizinalzigarren, die mit Heilstoffen versetzt gewisse Wirkungen ausüben sollen, jedoch keine besondere Bedeutung erlangt haben. Auch Opium oder Cumarin treten als Tabakzusatzstoffe auf, entweder um die narkotische Wirkung oder den Duft des Rauches zu erhöhen. Aber auch diese Zusätze sind eher geeignet, den Tabak zu verschlechtern.

692. Bleichen, Färben, Imprägnieren, Konservieren des Tabaks.

Um Tabakblätter zu bleichen, bringt man sie am besten in grünreifem Zustande in heißes Wasser und stäubt durch ein sehr feinmaschiges Sieb unter ständigem Umrühren Metallstaub ein. Bei Anwendung von 1% Aluminiumstaub berechnet auf das Trockengewicht der Blätter dürfte die in der Hitze auch ohne weiteren Zusatz einsetzende Wasserstoffentwicklung zusammen mit dem Wasserdampf genügen, um die Bleichung zu bewirken. Sonst, besonders aber wenn man dieselbe Menge Eisen- oder Zinkstaub verwendet, empfiehlt es sich nach genügendem Durchrühren und gleichmäßiger Verteilung des Metallpulvers in der Flüssigkeit vorsichtig verdünnte, reine Essigsäure zufließen zu lassen, um den Wasserstoff zu entbinden. Nach genügender Aufhellung läßt man die Brühe wieder ab, wäscht das Material und bringt es nun zur Fermentation bzw. trocknet es möglichst rasch, wenn das Ausgangsprodukt schon fermentiert war. Die Trockentemperatur liegt anfänglich zur Bewirkung einer Nachgärung zwischen 30 und 40 und wird dann auf 50—60 erhöht. Vor der Lagerung der Blätter muß eine gute Lüftung vorausgehen. (Privatmitteilung.)

Oder: Man legt das gewechte, fermentierte oder nicht fermentierte Material in eine 3—6 proz. Lösung von Natriumhydrosulfit (Rongalit) (oder ein ähnliches in der Färbereipraxis verwendetes Reduktionsmittel), erwärmt je nach dem gewünschten Bleichgrad auf etwa 50°, preßt die Blätter dann aus, wäscht sie und wiederholt das Verfahren evtl., wenn die Aufhellung nicht genügen sollte. Am besten arbeitet man in einer Holzbütte mit Siebboden oder Ablauf nahe am schräg geneigten Boden, um zum Schluß intensiv auswaschen zu können. Während der Bleichung wird das Bleichgut zweckmäßig wiederholt umgerührt, ein mechanisches Rührwerk empfiehlt sich nicht. Schließlich trinkt man die Blätter, damit sie gut brennen, mit starker Tabaklauge, die etwas Kaliumchlorat und Calciumacetat enthält. Die Tabaklösung wird aus den zu bleichenden Blättern in der Weise gewonnen, daß man sie vor dem Bleichen mit Wasser auslaugt. (D. R. P. 207 836.)

Nach D. R. P. 274 470 behandelt man Tabakdeckblätter in heißem oder kochendem Wasser und bleicht dann ebenfalls in der Wärme.

Zum Bleichen von Tabakblättern verfährt man in der Weise, daß man 1,75 kg Tabak während 36 Stunden in 5 kg einer 12 Vol.-% Wasserstoffsperoxyd enthaltenden wässrigen Lösung einlegt, die Blätter mit Wasser spült und abermals in die gleiche Wasserstoffsperoxydlösung bringt, die jedoch nunmehr noch 0,1% Weinsäure enthält. Die Behandlung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und man erhält so aus dunklen Java- und Sumatrabakken helle Sorten, die nicht nachdunkeln, da die im zweiten Bade zugesetzte Wein- oder auch Citronensäure die Weiteroxydation verhindert. (D. R. P. 284 458.) Das ähnliche Verfahren des D. R. P. 256 997 (Bleichen von Faserstoffen mittels Wasserstoffsperoxydes) wäre auch zu verwenden.

Nach einer der Praxis entstammenden Privatmitteilung bereitet man entsprechend der Menge des Bleichgutes eine Lösung von 2—4 Tl. calcinierter Soda und 0,5—2 Tl. Natriumsperoxyd in 100 Tl. Wasser, bringt nun das gewechte Blättermaterial in diese Bleichlösung und erwärmt je nach der durch den Augenschein festzustellenden Bleichwirkung auf etwa 50° bis zur Siedetemperatur, läßt dann, wenn die Aufhellung sichtbare Fortschritte macht, die Bleichlösung rasch abfließen und wäscht sofort mit kaltem Wasser nach. Die Lösung des Natriumsperoxydes und der Soda in Wasser wird in einem kleineren Gefäß vorgenommen, damit keine ungelösten Bestandteile in das große Bleichbad gelangen. Zweckmäßig gießt man fortlaufend von dem ungelösten Bodensatz ab und bringt diesen mit frischem, heißem Wasser in Berührung bis er völlig gelöst ist. Über die Bleichdauer kann auch nur ein Vorversuch mit dem Material unterscheiden; es ist zu vermuten, daß bei einer Temperatur von 60° in 1 Stunde genügende Bleichwirkung erzielt ist.

Über künstliche Färbung der Tabakblätter z. B. mit einer ammoniakalischen Farbholtzextraktlösung siehe W. Haase, D. Ind.-Ztg. 1877, 318.

Nach Angaben von Plantagenbesitzern aus der Havanna sind die natürlichen, gelblichen Flecken an den Zigarrenblättern nichts anderes, als durch die Sonnenhitze schnell getrocknete Tautropfen, die gleich Brennläsern auf ihre Unterlage wirken. Sie werden künstlich durch Bespritzen mit chemischen Ätzmitteln erzeugt. (Polyt. Zentr.-Bl. 1871, 1455.)

Rauchtabake werden häufig zur Erhöhung der Brennbarkeit mit 0,5—1 proz. Salzlösungen (kohlen-saures, essig-saures oder salpetersaures Kalium) imprägniert, schwere Tabaksorten laugt man zweckmäßig schwach mit Wasser aus, um sie sodann nach Entfernung der Brühe,

die in der Kau- und Schnupftabakfabrikation Verwendung findet, in Saucen bestimmter Zusammensetzung einer Nachgärung zu unterwerfen. Eine derartige Sauce setzt sich nach König II, S. 1132 z. B. zusammen aus: 12 l schlechtem Südwein, 32 g gutem Tee, 260 g Salpeter, 520 g Zucker, 75 g Vanille, 130 g enthülstem Kardamomen, 130 g feinem Zimt (für je 50 kg ausgelaugten Ungartabak und leichte virginische Blätter).

Über die Glimmfähigkeit der Tabakblätter berichtet Hoffmann in Ernähr. d. Pflanze 11, 85 u. 93.

Zur Veränderung des Tabakgeschmackes und zur Verbesserung des Brandes von Roh-tabak und Tabakfabrikaten setzt man die Ware der Einwirkung von Dämpfen aus, die sich aus einer Mischung von Weinessig und Fruchtsaft unter Zusatz von etwa 1–2% Campher bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln. Zur Anwendung des Verfahrens genügt ein trockener Lager-raum oder Kisten mit Deckeln, worin der Weinessig usw. zu zerstäuben oder auf Schalen auf-zugießen ist. Die Zeitdauer der Einwirkung ist von der Beschaffenheit des Tabaks und von der Struktur des Blattes abhängig. (D. R. P. 155 486.)

Um Tabakdeckblättern, die den Geschmack der Zigarre in keiner Weise beeinflussen sollen, Geruch und Geschmack zu nehmen, laugt man sie nach Techn. Rundsch. 1911, 559 zweck-mäßig mit $\frac{1}{2}$ proz. wässriger Weinsäure- oder Essigsäurelösung aus.

Um beim Tabakrauchen einen widerlichen Geschmack zu erzeugen läßt man auf den Tabak-rauch in der Weise eine Kupferverbindung einwirken, daß man z. B. die Spitze einer Zigarre mit einem Tropfen 5proz. Kupfervitriollösung befeuchtet und trocknen läßt. Die so behandelten Zigarren sollen in Entwöhnungsanstalten Verwendung finden. (D. R. P. 323 805.)

Der widerliche Geschmack, der sich beim Rauchen solcher mit Spuren von Kupferverbindungen behandelten Tabake äußert, läßt sich beheben, wenn man den Mund mit einer sehr dünnen Säurelösung ausspült. (D. R. P. 323 805.)

Um das Schimmeln des Tabaks zu verhindern setzt man ihn nach Beendigung der Gärung in einer lauwarmen Sauce an, die 5% Borsäure enthält. (Techn. Rundsch. 1905, 273.)

Zur Konservierung von Tabak verstäubt man nach D. R. P. 256 949 fein gepulvertes Ma-gnesiumsuperoxyd auf die Blätter und erreicht so die vollständige Vernichtung der auf der Oberfläche des Tabaks befindlichen Keime, ohne daß die im Innern befindlichen Enzyme ge-schädigt werden. Das Einstäuben soll nach der Fermentation erfolgen.

693. Tabakentgiftung, Nicotin- und Oxalsäureentziehung.

Durch eine zweite Fermentierung können Rauch-, Kau- und Schnupftabake von einem großen Teil ihres Nicotingehaltes befreit werden, so daß diese Tabaksorten nicotinärmer sind als jene, die zur Herstellung von Zigarren dienen. Die letzteren Tabake werden daher nach besonderen Verfahren einer gewissen Behandlung unterworfen, die nur das Alkaloid entfernen soll, ohne die aromatischen Substanzen, die den Wohlgeschmack des glimmenden Tabakblattes be-dingen, zu zerstören. Im getrockneten Tabak ist weniger Nicotin wie im gegorenen, und zwar beträgt die Differenz etwa 0,8–1%. In russischen Tabaken, und zwar in jenem der Krim, fanden sich bis zu 3,7% Nicotin, während der kaukasische nur 2,58% und der bessarabische nur 1,96% der Base enthält. (A. Klutschareff, Journ. f. Landw. 61, 161.)

Nach Kissling, Chem.-Ztg. 1908, 717, sind jedoch alle angewendeten Mittel entweder unzu-reichend oder sie zerstören zu gleicher Zeit die wertvollen Bestandteile des Tabaks.

Über die Entgiftung des Tabaks berichtet ferner A. Hasterlik in Erf. u. Erf. 43, 205.

Nach einer Mitteilung in D. Gewerbeztg. 1870, Nr. 50 soll die narkotische Wirkung des Tabaks beim Rauchen durch einen Zusatz von Sassafrasrinde verhütet, und wenn sie schon eingetreten ist, durch Rauchen jenes Gemenges wieder vertrieben werden.

Nach A. P. 1 055 860 kann man Tabak dadurch vom Nicotin befreien, daß man ihn unter Luftausschluß mit überhitztem Dampf von mehr als 100 und weniger als 150° behandelt.

Zur Befreiung des Tabaks vom Nicotin wird er nach D. R. P. 197 159 in losen Schichten oder Büscheln mit Wasserdampf von 140° behandelt. Aus dem Destillat kann das Nicotin gewonnen werden. Vgl. D. R. P. 178 962: Arbeiten im Vakuum.

Zur Herstellung von nicotinarmem, leichtem Tabak schichtet man die Blätter im luftver-dünnten Raume auf und leitet bei Temperaturen unter 100° (im Gegensatz zu D. R. P. 197 159) Wasserdampf durch das Material, wobei Sorge getragen werden muß, daß durch äußere Beheizung des Apparates Abkühlung und Kondensation der Dämpfe in seinem Innern verhindert wird. (D. R. P. 243 071.)

Zur Nicotinverminderung gebrauchsfertiger Tabakfabrikate erhitzt man die Zigarren, Zigaretten, Rauch- oder Schnupftabak, evtl. wiederholt, im Vakuum in einer feuchten Atmosphäre rasch auf etwa 150° und vermag so bei der ersten Behandlung 35–50%, nach dem zweiten Male 65–80% des Nicotins zu entfernen, ohne daß Aussehen, Geschmack, Aroma oder Brand der Tabak-fabrikate leiden. (D. R. P. 288 582.)

Eine Vorrichtung zum Entnicotinisieren von Tabak, bei der die Kondensation der ausgetrie-benen Nicotindämpfe auf der Ware vermieden wird, ist in D. R. P. 282 610 beschrieben.

Zur völligen oder teilweisen Befreiung des Tabaks vom Nicotin behandelt man das Roh-material nach Schwed. P. 82 070/09 mit einem Alkali, entfernt das freigewordene Nicotin durch einen Luftstrom und neutralisiert das abgepreßte Material durch Kohlensäure- oder Salpeter-säuredämpfe.

Um Tabak vom Nicotin zu befreien, werden nach **D. R. P. 116 941** 10 g Tabak mit einem Gehalt von 2,1% Nicotin mit 15 g 1proz. Natronlauge angefeuchtet, worauf man die Masse in einem Glasrohr verteilt, und pro Stunde 150 l heiße Luft durchleitet. Nach 37 Stunden enthielt die vorgelagerte Normalschwefelsäure das gesamte Nicotin. (Beste Methode.)

Zur Verminderung des Nicotingehaltes des Tabaks behandelt man die in einem Vakuumschrank befindlichen Tabakblätter nach halbstündiger Entlüftung bei 25–30° mit ebenso warmem, gesättigtem 1% salpetersauren Kalk enthaltendem Kalkwasser während etwa 30 Minuten, wodurch die Nicotinsalze zerstört werden, ohne daß die Aromastoffe leiden, und ferner Ammoniak frei wird, das in der Wärme unter dem Einflusse des Vakuums entweicht. Nach Aufhebung des Vakuums und Ablassen des Kalkwassers evakuiert man abermals, läßt eine 0,5proz. Lösung von Formaldehyd in den Schrank eintreten, die man nach 5 Minuten dauernder Einwirkung wieder entfernt und bindet so beim nachfolgenden Trocknen den im Tabak noch vorhandenen Ammoniakrest. (**D. R. P. 298 921.**)

Die Extraktion des Nicotins aus den Tabakblättern mit Benzin oder Petroläther ist in **D. R. P. 4298** beschrieben.

Zur Wertsteigerung von Tabakblättern laugt man sie bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kalk in Trichloräthylen aus und erzielt so durch Auflösung auch der im Tabak enthaltenen Nicotinsalze eine Nicotinerabminderung der Blätter um 50% und zugleich eine Entfernung der den Geschmack der Verbrennungsprodukte ungünstig beeinflussenden Harze und Wachse, ferner auch bessere und vollständige Verbrennung der Blätter. Nach Entfernung der Extraktionsflüssigkeit werden sie getrocknet und wie üblich verarbeitet, während die Extraktionsflüssigkeit, im Kreislauf arbeitend, zur Wiederverwertung und Gewinnung der wertvollen Nebenprodukte abdestilliert wird. (**D. R. P. 295 062.**)

Zur Veredelung und Entnicotinisierung unterwirft man den Tabak einer Dämpfung, ferner einer Auslaugung mittels fettsäure- und nicotinlösenden Flüssigkeiten von Art des Chloroforms, Benzols, Essigäthers, der chlorierten Äthylen- und Methanderivate usw., gegebenenfalls einer weiteren Dämpfung und schließlich einer Behandlung des gedämpften, ausgelaugten und getrockneten Tabaks mit Essigsäure oder Essigsäuredämpfen; nach einer Ausführungsform schaltet man vor dem Auslaugen eine Behandlung des Tabaks mit Magnesiawasser und gasförmigen Ammoniak oder kohlenensäurehaltigem, ammoniakalischem Wasserdampf ein. (**D. R. P. 301 439.**) Nach dem Zusatzpatent behandelt man den Tabak während der Fermentation und vor der Behandlung mit Fettsäuren und nicotinlösenden Flüssigkeiten oder kombiniert, mit von spezifischen Tabakorganismen herrührenden bakteriellen Stoffwechselprodukten. Die Bakterienkulturen werden am besten mit einem Aufguß der Weichselkirschenblätter angelegt und bewirken eine Temperatursteigerung in den Fermentationshaufen innerhalb 6 Tagen von 20 auf etwa 60°. (**D. R. P. 314 891.**)

Es sei auch die Behandlung des Rohtabaks mit Ozon oder mit Wasserstoffsperoxyd nach **D. R. P. 117 744** erwähnt, wodurch eine bedeutende Herabminderung des Nicotingehaltes und zugleich eine Erhöhung der Brennfähigkeit und des Wohlgeschmacks erzielt wird.

Auch mit Hilfe des elektrischen Stromes soll es gelingen, das Nicotin durch Oxydation unschädlich zu machen. Vgl. **D. R. P. 116 939.**)

Über Entfernung des Nicotins durch Dialyse seiner Salze und Diffusion siehe **D. R. P. 204 793.**

Um dem Tabak den oxalsauren Kalk zu entziehen, der bei der Verbrennung das giftige Kohlenoxydgas liefert, behandelt man die Blätter in der Kälte unter einem Kohlendruck von 30 Atm. während 5–10 Minuten mit einer Citronensäurelösung. (**D. R. P. 271 098.**)

694. Tabakrauchfiltration. — Zigarren mit Zündkopf.

Um die schädliche Wirkung des Tabakrauches zu paralysieren, ist es nicht nötig die Tabakblätter durch besondere Präparation vom Nicotin zu befreien, sondern man kann durch geeignete Filter, die zwischen Rauchmaterial und Mund des Rauchers eingelegt werden, in einfacherer Weise dasselbe Ziel erreichen. Nach **W. Schrauth, Techn. Rundsch. 1908, 501**, eignet sich als Filtermaterial in hervorragendem Maße Watte, die mit 50% Eisenchlorid imprägniert ist und in die Zigarrenspitze eingelegt wird. (**D. R. P. 145 727.**)

Nach **D. R. P. 298 780** befreit man Tabakrauch in der Weise von seinen schädlichen Bestandteilen, daß man ihn durch ein in das Mundstück der Zigarre oder Zigarette einzuführendes Filtermaterial durchleitet. Man stellt diese Filter in der Weise her, daß man Zellstoff, also Watte oder Baumwolle, vollständig mit einer Suspension von 2 Tl. Magnesia in einer Lösung von 10 Tl. Eisenchlorid in Wasser tränkt, das so vorbereitete Material trocknen läßt und in geeigneter Form in die Mundstücke einlegt. Das Wesentliche an dem Verfahren soll sein, daß sich das Filter monatelang feucht erhält und dadurch besonders gut entgiftend wirkt.

Auch mit verdünnter Tanninlösung getränkte und getrocknete Baumwolle eignet sich als Filter für den Tabakrauch. (**Dingl. Journ. 161, 464.**)

J. Toth und **K. Dangelmayer** sprechen diesen im Handel befindlichen, zur Nicotinabsorption mit tannierter Watte versehenen Zigarettenhülsen von Art der *Janina*- oder *Le Bouquetsorten* jeden praktischen Wert ab. Mit reiner Watte lassen sich dieselben Resultate erzielen. (**Chem.-Ztg. 40, 1012.**)

Oder man bringt nach **D. R. P. 198 204** in die Pfeifenspitze ein entsprechend geformtes Stück eines porösen Stoffes (Retortenkohle, Koks), der mit sauerstoffübertragenden Metallverbindungen imprägniert ist. Man tränkt die Kohle z. B. mit einer Metallsalzlösung (Platin, Kupfer oder Nickel) und glüht in reduzierender Flamme aus, um das Metall als Mohr in feinverteilter Form in den Poren des Formstückes niederzuschlagen. Vgl. **D. R. P. 124 523**: Imprägnierung von Filtereinlagen mit Gerbsäure und einem Platin- oder Palladiumsalz.

Nach **D. R. P. 171 581** verwendet man zu demselben Zweck Patronen, die mit molybdänsauren und phosphorwolframsauren Salzen gefüllt sind. Vgl. **D. R. P. 105 197** und **123 208**: Verwendung molybdänsaurer Salze allein.

Nach **D. R. P. 233 315** (vgl. **Pharm. Ztg.** 1910, 271) werden die schädlichen Bestandteile des Tabakrauches durch ein gekörntes Gemenge von Magnesiumsuperoxyd und Gerbsäure absorbiert. Die Körner, die unter dem Namen „Nicomorstabletten“ in den Handel kommen, werden in einem Drahtnetzröhrchen in die Zigarrenspitze oder in das Pfeifenrohr eingeführt.

Zur Herstellung von Zigarettenmundstücken oder Zigarrenspitzen verwendet man organische poröse Filtermassen natürlichen oder künstlichen Ursprungs, erhitzt diese im Vakuum unter Absaugung der sich entwickelnden Dämpfe auf Temperaturen, bei denen die Geschmacksstoffe entfernt werden, ohne daß die Festigkeit des Filters leidet, und imprägniert sie dann wie üblich mit Lösungen nicotinbindender Mittel, z. B. Citronen- oder Äpfelsäure. (**D. R. P. 229 727.**)

Zur Herstellung von die schädlichen Rauchprodukte bindenden Tabakpfeifen gießt man eine aus Gips, Magnesiumoxyd und Eisenchloridlösung gebildete Masse, der man zur Regelung des Hartwerdens Alaun zusetzt, in Formen. (**D. R. P. 318 465.**)

Nach **H. G. Bosten, Ber. d. d. chem. Ges. 1872, 734**, braucht man zum Anzünden von Zigarren keine Streichhölzer mehr, sondern man imprägniert das Ende der Zigarre gleich einem Zündholz mit einer teigigen Mischung von Salpeter, Kaliumchlorat, Gummi arabicum usw., läßt trocknen und reibt die Zigarren zur Entzündung an einer geeigneten Reibfläche an, wie sie auch für Streichhölzer üblich ist. Über den Wohlgeschmack der Zigarren ist nichts weiter gesagt.

695. Tabakextrakt- und Nicotiningewinnung und -behandlung.

Über die englische Nicotinindustrie siehe **Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 32.**

Zur Selbsterstellung von Tabaklauge behandelt man nach **Techn. Rundsch. 1912, 17** den von Tabakfabriken billig erhaltbaren Tabakstaub während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit der zehnfachen Menge 1 proz. Schwefelsäure. Die erhaltene Brühe wird direkt oder zur Erhöhung ihrer Wirksamkeit in konzentriertem Zustande (durch Eindampfen) oder nach Zusatz von 50 g Kalkmilch (aus 5 g Ätzkalk und 45 g Wasser) pro Kilogramm Lauge verwendet.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Nicotin aus minderwertigen, für diesen Zweck angebauten Tabaksorten ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzenteile frisch, ungetrocknet mit Alkalien, Kalk oder anderen die Fermentation verhindernden Stoffen mit oder ohne vorherige Diffusion mit Wasserdampf destilliert und die nicotinhaltenen Dämpfe in heißen Säuren auffängt. (**D. R. P. 254 667.**)

Zur Nicotiningewinnung aus Tabaksabfällen extrahiert man das aus den zerkleinerten Tabakblättern mit Ätznatronlösung von den organischen Säuren in Freiheit gesetzte Nicotin z. B. mit Petroläther, verdampft das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand unter 12–15 mm Vakuum fraktioniert im Wasserstoffstrom. Bei 115–120° gehen 85–98% Nicotin (je nach der Tabaksorte) als Hauptprodukt über. Durch Umdestillieren im Wasserstoffstrom unter hohem Vakuum wird es rein erhalten. (**D. R. P. 262 453.**) Nach dem Zusatzpatent extrahiert man 1000 Tl. zerkleinerte Tabaksabfälle mit 1500 Tl. Benzin und 1500 Tl. Benzol 5 Stunden bei 110 bis 120° und arbeitet dann nach Verdampfung des Lösungsmittels wie im Hauptpatent weiter. Auch ohne die Base vorher mit Alkalien in Freiheit zu setzen erhält man dieselbe Ausbeute von 0,75 bis 1,5% auf die trockenen Tabaksabfälle berechnet. (**D. R. P. 268 453.**)

Zur Herstellung eines Tabakextraktes, der zur Verbesserung minderwertigen Tabaks oder anderer zu Rauchzwecken verwendbarer Materialien (Papier, Laub, Rosenblätter) dienen soll, erhitzt man 15 Tl. edlen Brasiltabak mit 100 Tl. 95proz. Spirit im verschlossenen Gefäß 5 Stunden auf 60–70°, im Wasserbad, gießt die alkoholische Extraktlösung ab, behandelt den Rückstand bei derselben Temperatur während einiger Minuten mit 400 Tl. Wasser, gießt die wässrige Flüssigkeit ebenfalls ab, preßt den nun völlig extrahierten Tabak aus und vereinigt den Preßsaft mit den beiden anderen Extrakten. Von dieser Brühe versprüht man 50 Tl. auf 250 Tl. des zu verbessernden Tabakes möglichst gleichmäßig, läßt ihn dann zusammengepreßt während 2 Stunden in einer Kiste liegen und trocknet ihn schließlich so weit, als zu seiner Verarbeitung auf Zigarren nötig ist. (**D. R. P. 281 890.**)

Um Tabaklauge vom Nicotin zu befreien, behandelt man sie nach **D. R. P. 212 417** zunächst mit Ammoniak, um das Alkaloid aus seinen Salzen frei zu machen, worauf man es mit Ligroin oder Benzin extrahiert. Das Ligroin wird vom Nicotin abdestilliert und wieder verwendet. Mit der vom Nicotin befreiten Lauge werden die Tabakblätter imprägniert. Vgl. **D. R. P. 243 071.**

Um rohen, wasserfreien Tabakextrakt vom Eiweiß zu befreien, das beim Verarbeiten ausfällt und das Aussehen der Ware schädigt, wird er nach **D. R. P. 220 885** auf 120° erhitzt, filtriert und evtl. eingedampft. Beim Erhitzen auf 160° ist der Prozeß schon in einer Stunde beendet.

Um Tabaksaft ähnlich wie Tabaksblätter fermentieren zu können, wird der aus der grünen Tabakpflanze gewonnene vergorene, filtrierte und kurz aufgekochte Saft nach erfolgter Abkühlung allmählich bis etwa 60° erwärmt und auf dieser Temperatur während langer Zeit erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler, wird tiefschwarz, verliert den strengen Geruch und enthält nur noch geringe Mengen nachweisbarer Eiweißstoffe. Die z. B. nach **D. R. P. 222 178** erhaltene Lauge wird zunächst nach vollzogener Gärung und Filtrierung wiederholt angewärmt und abgekühlt und schließlich nach Abscheidung sämtlicher Eiweißstoffe mit Reinkulturen der Spaltpilze besserer Tabaksorten geimpft. Die Lauge ist beständig gegen Witterungseinflüsse und eignet sich auch zur Herstellung von Desinfektionsmitteln. (**D. R. P. 258 004.**) — Vgl. Bd. III [648].

696. Tabakersatz, künstliche Tabakblätter.

Über Ersatzstoffe für Tee, Schokolade und Tabak im 18. Jahrhundert siehe die Ausführungen von **W. Brieger** in *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1918, I, 91.

Eine zusammenfassende Besprechung der als Ersatz für Tabak benutzten Pflanzen und Pflanzenteile, ihrer Eignung, der gesetzlichen Bestimmungen und Beurteilungsfragen von **Utz** findet sich in *Zeitschr. f. öffentl. Chem.* 1919, 263 u. 285; vgl. **G. Rupp**, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 37, 370.

Über die durch mikroskopische Untersuchung feststellbaren Unterschiede der Tee- und Tabakersatzstoffe siehe **C. Griebel**, *Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 39, 225.

Die Mohnpflanzen, sowie Waldmeister und Steinkleie sind wegen ihres Gehaltes an Opiumalkaloiden bzw. an Cumarin ebenso von der Verwendung als Tabakersatz auszuschließen, wie Pflanzen, die reichlich ätherische Öle enthalten.

Wegen der weitgehenden pharmakologischen Ähnlichkeit von Nicotin und Cytisin (dem wirksamen Prinzip der Goldregenblätter) empfiehlt **H. Fühner** diese Blätter als Tabakersatz zu versuchen. (**Ber. d. Pharm. Ges.** 29, 168.)

Außer dem Goldregen sollten auch Versuche mit dem Stech- und Besenginster (*Ulex europaeus*, *Cytisus scoparius*) Pflanzen, die ebenfalls Cytisin, allerdings neben Spartein und Scoparin, enthalten, gemacht werden. (**H. Fühner**, *Pharm. Zentrh.* 60, 336.)

Durch Beimischung von Kiefernborke zum Pfeifentabak wird die Verbrennung des Nicotins begünstigt, wodurch die gesundheitsschädlichen Wirkungen des Tabaks beseitigt werden. (**D. R. P. 310 962.**)

Zur Herstellung eines Tabakersatzes behandelt man Coniferennadeln mit sehr verdünnter Säure oder Alkalilauge bzw. erhitzt sie vor der Alkalibehandlung mehrere Stunden bei erhöhtem Druck mit Wasser und erhält so geschmeidige, leicht schneidbare Blätter. (**D. R. P. 317 202** und **317 203.**)

Eine Beschreibung der Fermentation von Kartoffelkraut zur Gewinnung eines Tabakersatzes von **G. Blunck** findet sich in *Chem.-techn. Ind. Beilage zur „Seife“* 1918, Heft 35; eine Anleitung zur Pflanzung und Selbstbereitung des Tabakrautes in *Pharm. Ztg.* 1918, 575.

Auch die von den Stengeln befreiten, getrockneten Hopfendolden und die ebenso behandelten Zitronenfruchtschalen geben durch Röstung (Beseitigung der flüchtigen Bestandteile) einen aromatischen Tabakersatz. (**D. R. P. 313 718.**)

Als Streckmittel für Zigarettentabak eignen sich die getrockneten Dolden des Hopfens, denen man durch Schlagen zugleich mit den Rippen das Lupulin entzieht. (**D. R. P. 326 018.**)

Zur Herstellung von tabakähnlichen Zigarettenpapier und Umwicklungspapier für beschädigte Zigarren werden trockene Tabakabfälle in einer Kugelmühle stark zerkleinert und dem Papierstoff im Holländer bis zu 20% zugefügt. Das so erzeugte tabakhaltige Papier wird darauf in der Imprägniermaschine mit Tabaksaft, den man durch stundenlanges Kochen zerkleinerter Tabakabfälle in einem Kessel mit Wasser unter 1/2 Atm. Druck, nachfolgendes Durchsieben und Auspressen des Rückstandes erhalten hat, getränkt. Das nunmehr zwischen Gummwalzen gepreßte und getrocknete Papier wird in einem geschlossenen Kessel mehrere Stunden mit Dampf von 1/2 Atm. Überdruck behandelt, wodurch eine gleichmäßige Färbung erzielt und der Tabakgeruch entwickelt wird. (**H. Postel**, *Papierfabr.* 10, 649.)

Zur Herstellung einer zigarettenpapierartigen Decke laugt man nach **D. R. P. 196 789** Tabakblätter bei niedriger Temperatur — um ihr Aroma zu erhalten — mit wässriger Alkalilösung aus, filtrierte und bringt die Blätter durch Quetschen in konzentrierter Alkalilösung in eine gallertartige, schleimige Form; die Masse wird dem aus Flachs- und Leinenfasern bestehenden Papierbrei zugesetzt. Um die Brennbarkeit des Papiers zu erhöhen, fügt man ihm äpfelsäurere Salze, Nitrate und Kalkverbindungen zu.

Nach **D. R. P. 234 895** und **253 544** mahlt man zur Erzeugung künstlicher Tabakblätter Zigarren- bzw. Zigarettenabfälle und fermentierte Rippen, nachdem man sie entlaugt hat, zu einer breiigen Masse, die dann auf einem der Papier-Langsiebmaschine ähnlichen Apparat in Papierform übergeführt wird. Das Verfahren ist in *Wochenbl. f. Papierfabr.* 1912, 647 genauer beschrieben. Schließlich imprägniert man die Blätter mit einem frischen Tabakabsud, trocknet und verarbeitet sie zu Deckblättern für billige Zigarren.

Zur Herstellung künstlicher Tabakblätter quetscht man Tabakabfälle mit konzentrierten Lösungen von kohlen-sauren oder Ätzalkalien, bis die visco-se Beschaffenheit des Breies die Verarbeitung der Masse durch Handschöpferei oder auf der Papiermaschine ermöglicht. (D. R. P. 272 328.)

Nach einer Notiz in *Polyt. Zentr.-Bl.* 1855, 1408 (vgl. auch S. 187 derselben Zeitschrift) empfahl J. Adcock schon vor 70 Jahren, aus den Stengeln der Tabakpflanze durch Vermahlen im Holländer einen papierähnlichen Brei herzustellen und diesen zur Bereitung von Tabakblättern oder zur Anfertigung von Zigarren zu verwenden. Vgl. auch die in *Dingl. Journ.* vom Jahre 1859 beschriebene Herstellung von Deckblättern aus einer durch Vermahlen von Blättern, Stengeln und Rippen des Tabaks erhaltenen Papiermasse.

Zum Kleben der Zigarrendeckblätter und Zigarrenenden wird von den verschiedenen Fabriken Gummi, Tragant, Stärkekleister, aber auch Dextrin und neuerdings Viscose verwendet, besonders letztere, da sie den Vorteil hat, daß die so verklebten Zigarrenenden wasserdicht sind.

697. Schnupftabak.

Kau- und Schnupftabak werden aus schweren und schwer brennbaren Tabaksorten und Tabakabfällen durch einen besonderen Beizprozeß erhalten. Die Saucen enthalten neben Tabakextrakt noch Pflaumenauszug, Fenchel, Muskatnuß, Kumarin, Nelken usw.

Die folgenden Vorschriften zur Erzeugung wohlriechender bekannter Schnupftabaksorten wurden dem Buche von J. Wolf, *Der Tabak und die Tabakfabrikate*, Leipzig 1912, entnommen.

1. **Bärenburger Tabak:** Man behandelt 100 kg gepulverte Pfälzer oder deutsche Tabakblätter mit einer Sauce aus nachfolgenden Materialien: 2 kg brauner Sirup, 6 kg Farinzucker, 0,105 kg Jasminöl, 0,035 kg Bergamotteöl, 3 kg gereinigte Pottasche, 12 kg reines Kochsalz, 8 kg Rosenwasser, 20 kg reines Flußwasser.

2. **Frankfurter Tabak:** Man behandelt 100 kg gepulverte elsässer Tabakblätter mit einer Sauce aus folgenden Substanzen bereitet: 4 kg zerkleinerte virginische Tabakstengel, 4 kg zerquetschte Wacholderbeeren, 0,75 kg zerkleinerte Alantwurzel, 2 kg zerkleinertes Johannisbrot, 2 kg zerkleinerte Rohrkassie, 2 kg Tamarinden, 3 kg brauner Sirup, 4 kg Lakritzensaft, 2 kg Wacholderbeersaft, 2 kg zerkleinerte Pomeranzenschalen, 1,25 kg reinem Salpeter, 4 kg Salmiak, 2 kg gereinigte Pottasche, 35 kg reines Wasser.

3. **Mississippitabak:** Zu dieser Sorte bereitet man für 100 kg virginisches Mehl oder aus ähnlichen guten Blättern die Sauce aus: 4 kg Lakritzensaft, 2 kg Angelikawurzel, 4 kg Salmiak, 1 kg gereinigter Pottasche, 14 kg Kochsalz, 10 kg Rosenwasser, 5 kg Holunderblütenwasser, 15 kg Flußwasser. Die zerschnittene Angelikawurzel wird zuerst in einem bedeckten Geschirre 2 Stunden lang mit der Hälfte des Flußwassers ganz gelinde gekocht, die Brühe durchgegossen und der Rückstand ausgepreßt. In dieser Brühe wird der zerkleinerte Lakritzensaft warm aufgelöst, hierauf mit dem Holunderblütenwasser, dem Rosenwasser und dem noch übrigen Flußwasser diese Brühe vermischt und dann der Salmiak, das Kochsalz und die Pottasche darin aufgelöst. Der Tabak wird auf dem Streichtische mit dieser Mischung durchgearbeitet und 4 Wochen der Gärung überlassen.

Zur Herstellung von Sauce für Kau- und Schnupftabak bzw. für Tabakersatz verwendet man eine Abkochung von einem Gärungsprozeß unterworfenen zerschnittenen und an der Luft getrockneten Pilzen. (D. R. P. 319 151.)

698. Kautabak und Kaugummi (Cachou). — Eßbare Erde.

Über Kaumittel siehe Fr. Berger, *Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.* 1912, 389 u. 401.

Zur Herstellung die Zähne nicht färbender, für die Behandlung von Zahnfleischerkrankungen wertvoller Kaupräparate aus Catechu, *Extractum Catechu aquosum siccum*, *Tinctura Catechu*, Catechugersäure usw. bettet man die Catechupräparate in eine unlösliche Masse wie Mastix, Burgunderharz, Gummi, mit oder ohne Zusatz von Paraffin, Fett oder Wachs ein, die bei Temperatur der Mundhöhle erweicht und eine bequem kaubare Konsistenz einnimmt. Es werden z. B. 1 kg Mastix, 80 g Paragummi und 440 g Stearin geschmolzen, in die Masse 200 g Catechugersäure unter stetem Rühren eingetragen und die Masse dann in kleine Tabletten geteilt. (D. R. P. 184 576.) Nach dem Zusatzpatent läßt sich das gleiche Verfahren auch für Substanzen anwenden, die dem Catechu und seinen Zubereitungen ähnlich sind, wie z. B. Maklurin, Luteolin, Morin, Tannin, Kino usw. (D. R. P. 192 346.)

Zur Überführung von Catechin in Catechugersäure und zur gleichzeitigen innigen Vermischung der letzteren mit einer unlöslichen kaubaren Masse erwärmt man reines Catechin oder catechinhaltiges Catechu mit einer geschmolzenen Harzmasse (Kolophonium, Mastix, Burgunderharz) mit oder ohne Zusatz von Paraffin, Wachs oder Guttapercha. Es wird dadurch die Catechugersäure dem oxydierenden Einflusse der Luft entzogen, so daß sie sich trotz ihrer feinen Verteilung nicht braun färben kann. (D. R. P. 180 789.)

Die Herstellung von Kaugummi aus gereinigtem, harzreichem *Pontianakgummi* (Bd. III [16]) ist in A. P. 1 005 001 beschrieben.

Nach A. P. 969 458 erhält man einen Kaugummi aus mexikanischem Asphalt, Portoricogummi und einer Paste aus Butterfett und süßer Milch.

Zur Herstellung von Kaugummi extrahiert man mittels alkalischer Lösungen die sauren Bestandteile aus einem Harz (Dammar) und vermischt dieses mit Kautschuk. (E. P. 18 277/1912.)

Als Ersatz des echten Kauharzes (Chadgie-Sakas) stellt man ein Produkt her durch Zusammenschmelzen von 65 kg Kolophonium, 10 kg französischem Gallipot und 5 kg geruchlosem Vaseline. Man arbeitet die Masse nachträglich mit 20 kg Wasser durch, bringt sie feucht in Leinwandsäckchen und läßt sie in diesen erstarren. (Seifens.-Ztg., 1911, 1261.)

Die Grundlage des Chicle-Kautschuks bildet der Kaugummi von Sapota achras Mill. oder man verwendet die Harze aus Dead Borneo oder des geronnenen Milchsaftes von Chryso-phyllum Caimito L. (A. Dubose, Zentr.-Bl. 1920, 604.)

Zur Konservierung des Kautabaks genügt häufig schon der Zucker- oder Glycerin-gehalt der Beizen, doch kann man nach Techn. Rundsch. 1909, 306 auch essigsäures Kali verwenden, mit dessen wässriger Lösung man den Kautabak übersprüht. Man erhält das essig-säure Kali am besten durch Fällung verdünnter Essigsäure mit Pottaschelösung bis zur Neu-tralität (Phenolphthalein) direkt in verwendbarer Form.

Nach A. P. 904 521 wird ein Kautabakersatz hergestellt durch Imprägnierung von gummi-artigen Stoffen oder Wachs, Paraffin, Ceresin usw. mit Tabakextrakt unter Zusatz von Zucker, etwas Baldrian-, Kardamom- oder Orangenöl. Die Masse wird in Stücke geschnitten und zur Verringerung der Klebrigkeit mit pulverisiertem Zucker oder mit Schnupftabak bestreut. Man stellt die Pastillen für Heilzwecke auch in verschiedenen Stärken her, so daß schließlich bei Ver-abreichung der nicotinärmsten Pastillen eine Entwöhnung von dem Kautabakgenuß eintritt.

Um Cachous oder Mundpillen zu versilbern befeuchtet man sie nach Techn. Rundsch. 1912, 371 mit einer Lösung von 15 g weißer Gelatine in 250 g Wasser und 35 g Eisessig, läßt die Pillen 6—8 Stunden in einer rotierenden Trommel mit der Lösung laufen, reibt mit Silberfolie-abfall an und fügt für 1 kg Pillenmaterial noch etwa 5 g sog. Pillenwachs (aus 1 Tl. Stearin und 2 Tl. weißem Wachs) hinzu. Man versilbert oder bronziert evtl. auch mit Silberschabin bzw. 25 g Aluminiumschabin pro Kilogramm durch $\frac{1}{2}$ stündiges Schütteln von Hand, nicht in der Maschine, weil die Pillen sonst an Glanz verlieren, und legt das Material schließlich zum Trock-nen aus.

Zur Herstellung der sog. türkischen Mundzeltchen bringt man eine mit Carmin gefärbte Paste aus Tragantgummischleim mit Zucker und Geschmacksstoffen (Citronensäure, Rosenöl, Moschus und Vetiveröl) in Pillenform.

Die eßbare Erde enthält einer Analyse zufolge 15,4% eines erdharzartigen Körpers, 14,9% Kohlenstoff, 38,3% Kieselerde, 27,7% Tonerde und 3,7% Eisenkies. (Ausland 1867, Nr. 34.)

699. Narkotisch wirkende Genußmittel.

Jermstad, A., Das Opium. Seine Kultur und Verwertung. Wien und Leipzig 1921.

Das Opium, der eingetrocknete Milchsaft der unreifen Kulturmochnkapseln (*Papaver sonni-ferum*), ein namentlich in Kleinasien, Persien, Indien, China und Ägypten in großen Mengen ge-wonnenes Produkt, enthält 17 Alkaloide, darunter die für den Arzneischatz so bedeutenden Basen Morphin und Codein.

Die primitive Gewinnung des persischen Opiums beschrieb Siedeler auf dem Naturforschertag Karlsbad 1902. Man gewinnt durch Anschneiden der saftreichen Partien der Mohnköpfe den an der Luft koagulierenden Saft, der dann durch einen ziemlich komplizierten, wochenlang dauernden Massageprozeß oder auch durch einfaches Kneten mit den Händen in gleichmäßige Form gebracht wird, worauf man die Kugeln oder auch die durch Rollen auf einer Holzscheibe erzeugten Zylinder an der Sonne trocknet und in rötlichem oder weißem Papier verpackt in Weißblechdosen einlegt. Man genießt das Opium entweder zusammen mit Tabakpulver durch Rauchen aus einer Tonpfeife oder man saugt den Rauch ein, der entsteht, wenn man das Opium allein auf glühenden Kohlen in einem Pfeifenkopf verbrennt, oder man formt Pillen, die man ißt. Auch Extrakte des Opiums werden als betäubende Genußmittel angewandt, so z. B. in Persien der Tschandu.

Von dem Opium bzw. Morphin, das man dem Zigarettentabak zusetzt [691], gelangen übrigens beim langsamen Rauchen nur Spuren unzersetzer Alkaloide in den Organismus des Rauchers, bei raschem Rauchen werden sie überhaupt vollständig zersetzt. Die beobachteten ungünstigen Wirkungen dürften demnach lediglich durch die Verbrennungsprodukte eigenartiger Beizen verursacht werden, mit denen ausländischer Zigarettentabak durchfeuchtet und parfümiert wird. Die auftretenden Gesundheitsstörungen sind ähnlich wie jene, die sich beim Rauchen von Blättern mit starkem Gehalt an ätherischen Ölen feststellen lassen. (Utz, Pharm. Zentrh. 61, 1.)

Bei Herstellung mentholhaltiger Zigaretten und Zigarren setzt man dem mentholhaltigen Tabak als Kontaksubstanz zur Beförderung der Verbindung des Menthols mit den Nicotin- und Pyridinbasen des Tabaks während des Rauchens geringe Mengen Thoriumoxyd zu. (D. R. P. 298 195.)

Ähnlich wie das Opium ist auch das ebenfalls durch Rauchen oder Essen genossene Haschisch ein uraltes Narkotikum. Haschisch wird aus den Blättern und Blüten der harzreichen Hanf-

pflanze (*Cannabis sativa* L.) bereitet und besteht aus kleinen Mehl-Zuckerkuchen, in die das Harz oder die Pflanzenteile eingebacken sind, oder aus Konfitürpillen mit Zusätzen von Vanille, Moschus und den abgesotteneu oder mit heißer Butter extrahierten Blütenstandspitzen des Hanfes. Das wirksame Prinzip dürfte das Phenol Cannabinol $C_{21}H_{30}O_2$ sein, das aldehydartige Eigenschaften zeigt.

Lokal genossene narkotisch wirkende Präparate sind ferner der Fliegenpilz (*Amanita muscaria* L.), dessen wirksames Prinzip, das in reiner Form äußerst giftige Muscarin, schwere traumreiche Rauschzustände erzeugt, ferner Kawa-Kawa, die Wurzel des Rauschpfeffers (*Piper methisticum* Forst.), die von den Südseeinsulanern durch einen Kauprozeß zubereitet wird und schließlich das Kath, ein abessynisches Genußmittel, bestehend aus den Blättern von *Catha edulis* Forskal. Gekaut oder als Absud genossen wirkt die Pflanze anregend und schlafverscheuend, die Arbeitsleistung steigernd.

REGISTER.

Die Zahlen geben die Kapitelnummern an. Legierungen sind nach dem Anfangsbuchstaben des vorwiegenden Metalles angeordnet.

A

- Abfälle s. a. Schlachtabfälle usw.
 Abfallhefefutter, Stärkewert 403.
 — säuren, Dynamitfabriken 290.
 — stickstoffhaltig, Düngergewinnung 214.
 — stoff, Düngemittel, Preßkuchen 214.
 — stoffe, Schwefelsäure-Kunstdünger 214.
 — tierisch, aufarbeiten 214.
 — vierfach 417.
 Absinth 661.
 Abwässer, Ammoniakgewinnung 206.
 — klären, Kohle, Preßluft 636.
 — niederschlag, Futtermittel 416.
 — schlamm aktiviert, Düngemittel 213.
 — schlamm, Huminzusatz 213.
 — verwertung, Fischzucht 417.
 Acagin 156.
 Acetaldehyd s. a. Aldehyd.
 — Acetylenlösungsmittel 157.
 — -Glykokoll-Weinfarbstoff 436.
 — Ozonifizierung 101.
 Acetal, Weingeruch 635.
 Acetaminophenol, Wasserstoffsuperoxyd-Haltbarkeit erhöhen 109.
 Aceton - Acetylenlösung 157.
 — dauerhefe 597.
 — -Eiweißpräparateherstellung 605.
 — gewinnung, Kelp 29.
 — gewinnung, Zuckervergärung 651.
 — Lecithinreinigung 607.
 Acetylcellulose, alkoholische Getränke 661.
 — -Essigäther-Eiumhüllung 561.
 Acetylen - Acetonlösung 157.
 — adsorption, Edelmetalkolloide 157.
 — Chlorkalkreinigungsmasse 156.
 — Einwirkung, Metalle 155.
 — Essigsäuregewinnung 506.
 — flamme, rußfrei 155.
 — Lichtproduktion 155.
 — metallverbindung, Zündmasse 328.
 — quecksilber, Knallquecksilberzündmasse 328.
 — Reinerzeugung, Carbidschmelzzusätze 153.
 — reinheit, Gasuhrenkorrosion 156.
 Acetylenreinigung 156.
 — -Sprengelatinezusatz 301.
 — trocknung, Calciumcarbid 156.
 — Wasserstoffgewinnung 178.
 — wasserstoffhaltig 155.
 Acetylnitrocellulose 288.
 Acetylverbindungen, Wasserstoffsuperoxyd haltbar machen 109.
 Acidalbumingewinnung, Blut 588.
 — Pflanzenweiß 608.
 Ackerboden s. a. Boden, Schwefelveränderungen 235.
 — Müdigkeit beheben 237.
 Ackersenkuchenfuttermittel 414.
 Adlerfarren, Stärkemehlgewinnung 451.
 — Wurzelstöcke, Schweinefutter 414.
 Affodillknollen, Inulingewinnung 484.
 Agar - Chlorcalcium, Trockenpräparat 470.
 — -Tange, Spirit-(Futtermittel)-gew. 413.
 Ahornblättermehl, Futtermittel 414.
 — zucker, Äpfelsäuregewinnung 669.
 Ahorn-Zuckersaftgewinnung 489.
 Akaziensamen-Kaffeessurrogat 681.
 Alacet - Konservierungsmittel 427.
 — Wein-(Essig-)konservierungsmittel 640.
 Alaunbackpulver 462.
 — Caseingewinnung 531.
 — -Eierkonservierung 560.
 — -Getreideentschüfung 472.
 — ranzige Fette behandeln 558.
 — schiefer, Cyanverbindungen 143.
 — -Weinsteinsäuregewinnung 665.
 Albit-Feldspat 25.
 Albo-Carnit-Wurstaffärbemittel 436.
 Albumin s. a. Eialbumin.
 — ersatz, Eiweißspaltprodukte 588.
 — gewinnung, Fischeier 584.
 Albumosen - Diabetikerbrot 467.
 — freie Peptone 593.
 — gewinnung, Casein 533.
 — gewinnung, Hefe 602.
 — Horn-(Huf-)substanz 593.
 — Pflanzenweiß 608.
 Aldehyde, Brot-Frischerhaltung 460.
 — entfernen, Spirit 655.
 — Margarinezusatz 553.
 Aleuronatbrot 467.
 Algenasche, verarbeiten, Jod, Salze 29.
 — gemüse, Jodgehalt 498.
 — Pferdefutter 413.
 — Spiritusgewinnung 653.
 Alimpilzspinnenmehl 609.
 Alinit, Stickstoffbakterien 93.
 Alkali - Aluminiumsilikate s. a. Feldspat.
 — amid, Ätzalkaligewinnung 42.
 — amidgewinnung, Bleikaliliegierungen 149.
 — -Ammoniumphosphat-Düngemittel 226.
 — azidgewinnung 331.
 — -Backhefen 600.
 — carbonat neben Düngemittel 62.
 — carbonat kautschizieren 39.
 — cellulose, Schwefelkohlenstoff entfernen, Leuchtgas 76.
 — chlorategew., elektrolytisch 268.
 — chloride, Ätzalkali-(Chlor-)gewinnung 40.
 — chloridelektrolyse, Ebonitzelle 38.
 — chloridelektrolyse, Horizontaldiaphragmen, 38.
 — chloridelektrolyse, Stromausbeuteerhöhung 36.
 — chloridgewinnung 24.
 — chloridgewinnung, natürliche Doppelsilikate 24.
 — cyanid s. a. Cyanide.
 — cyanidbriketts 148.
 — cyanidgewinnung 152.
 — cyanidgewinnung, Alkali, Kohle, Stickstoff 143.
 — cyanidgewinnung, Ferrocyanide, Kupfersalzzusatz 139.
 — cyanidgewinnung, Gase 142.
 — cyanid, Luftstickstoffgewinnung 95.
 — cyanid, Magnesium 144.
 — cyanidreinigung, Filterschmelze 148.
 — ferrocyanür, Chloratsprengstoffe 274.
 — -Ferrosulfatdoppelsalz, Erzbrikettierung 379.
 Alkaliformiat 668.
 — (Chlor-)gewinnung, elektrolytisch 37, 38.
 — halogenide 32.
 — hydrat, alkoholische Abscheidung 39.
 — hydrat-Bromgewinnung, elektrolytisch 31.
 — hydratgewinnung, Eruptivgesteine 25.
 — hydratgewinnung, Schlempekohle 39.
 — hydratgewinnung, Sulfat, Calciumphosphat 41.
 — hydrat, kristallisiert 43.
 — hydrattransport, Holzgefäße 43.
 — hydrosulfid 86.
 — hydroxyd-, Chlor-, Schwefeldioxyd-gewinnung 37.
 — kaustisch s. a. Alkalihydrat.
 — laugen s. a. Alkalihydroxyde.
 — laugen entwässern 43.
 Alkalimetalle, Alkaliperoxyde, Herstellung 112.
 — -Aluminiumsilikate aufschließen 26.
 — Brandbomben 348.
 — Dialkalicyanamidgewinnung 150.
 — legierung, Alkaliamidgewinnung 149.
 — legierung, Ätzalkaligewinnung 42.
 — oxyd-gewinnung 44.
 Alkali, Nebenprodukt, Zementfabrikation 27.
 — nitrate s. a. Salpeter.
 — nitratgewinnung, Salpetersäure-Wasser-Alkalisulfat 127.
 — nitritgew., Salpeter, Sulfit 126.
 — perborat 116.
 — peroxyd-gewinnung, Alkalimetalle, Luft 112.
 — phosphat, Kalkphosphataufschließung 59.
 — salzzerlegung, Phosphataufschließung 65.
 — sulfat-gewinnung, Bisulfat 41.
 — sulfat, Schwefelalkaligewinnung 85.
 — sulfid s. a. Schwefelalkaliverbindungen, Sulfide.
 — sulfideste Ofenauskleidung 20.
 — sulfid-gewinnung, Ofenkorrosion verhindern 85.
 — sulfid-lösung-Fleischkonservierung 574.
 — superoxyde-Explosivität aufheben 111.
 — superoxyd-gewinnung 112.
 — superoxyd, katalysatorhaltiges 122.
 — superoxyd-Magnesiumperborat-gewinnung 117.
 — -Tabakentgiftung 693.
 — tartrat-gewinnung, Weinrückstände 666.
 — thiosulfat, Trockendarstellung 83.
 — verbindungen s. a. Nitrate, Sulfate, Chloride usw.
 Alkohol s. a. Spirit.
 — Bromammonium-gewinnung 32.
 — Cyangewinnung, Leuchtgas 136.
 — denaturiert, Sprengpulver 273.
 — einfluß, Aluminiumgefäße 433.
 — Essigsäure-gewinnung 506.
 — Fleisch-konservierung 575.
 — Fleischsaft-gewinnung 581.
 — freie s. a. Fruchtsaftgetränke.
 — freies Getränk Boalje 631.

Alkoholfreie Getränke, Essenz 627.
 — freie Getränke, tropischer 629.
 — freier Wein 631.
 — Fruchtkonservierung 617.
 — genau, Kalkstickstoffarbeiter 162.
 — gewinnung 651.
 — gewinnung, Cactus 653.
 — gewinnung, Tang 413.
 — Grädigkeit bestimmen 654.
 — Kalisalze auslaugen 12.
 — Kochsalzreinigung 34.
 — medizinisch gebraucht, regenerieren 656.
 — Nitrocellulosebehandlung 236.
 — Perborate entwässern 115.
 — Rohrzuckervergärung 651.
 — vergällung, Allylformiat 657.
 — wasserfrei, Destillation 656.
 — Wasserstoffsperoxydlösung, haltbare 109.
 — Zuckervergärung 652.
 Alkyldichloramin - Kieselsprengstoff 332.
 Allylalkohol, Blutkonservierung 586.
 — formiat, Alkoholvergällungsmittel 657.
 — sulfonarnstoff s. Thiosinamin.
 Alpenvollmilchpulver 518.
 Altbackenwerden, Brot 460.
 Aluminium - Ätzkalk, Ätzkaligewinnung 42.
 — gewinnung 41.
 Aluminium s. a. Tonerdeverbindungen
 aktiviertes, Wasserstoffgewinnung 176.
 — Alkalimetallsilikate aufzuschließen 26.
 — Alkalisilikate s. a. Feldspat.
 — amalgam-Perboratgewinnung 117.
 — amalgam, Wasserstoffentwicklung 176.
 — Ammoniumnitratprengstoff 262.
 — asche, Wasserstoffgewinnung 171.
 — borat, Fleischkonservierung, Hautgerbung 573.
 — bottiche, Gärbetriebe 432.
 — bottiche, isolieren, einmatern 433.
 — Braueriebetrieb 433.
 — Chlorat, Zündhütchensätze 328.
 — chlorid-Gewinnung 24.
 — destillierapparate 433.
 — Eisenlegierung, Sprengstoffzusatz 263.
 — farbanstrich, eiserne Gärgefäße 432.
 — farbe, Brauerie, Filterwaschapparat 431.
 — farbe, Gärbottichanstrich 431.
 — farbe Novosol 431.
 — flüssige Luft-Sprengkapsel 279.
 — gärbottiche, Quecksilbergefährdung 433.
 — gärgefäße, Mörtel einfluß 433.
 — gärgefäße reinigen 434.
 — gefäße, Obstwein 647.
 — Kaliumchloratpaste-F Feuerwerkskörper 342.
 — legierung, Wasserstoffgewinnung 176.
 — Metalloxyd, Sprengstoffe 262.
 — natriumchlorid neben Phosphatdünger 63.
 — nitrid 166, 168.
 — nitrid-Alkalicyanidgewinnung 150.
 — nitrid-Ammoniakgewinnung 187.
 — nitrid-Bildung 165.
 — nitrid-Feuerlöschung 388.
 — nitrid reinigen 167.
 — nitrid, Stickoxydgewinnung 124.
 — Perchloratprengstoffe 274.
 — Phosphorverbindung 62.
 — pulver-Zündholzimpregnierung 860.
 — quasten, Feuerwerk 344.
 — salze, Pflanzenwachstum 233.
 — Sauerstoffträgergemisch, Geschoßfüllung 262.
 — seife, Eriekonservierung 561.
 — silicid, Siliciumnitridbildung 167.
 — silicid-Sprengstoffwirkung erhöhen 263.
 — silikat-Alkalien-Zementgewinnung 26.
 — silikate, Gasreaktionskatalysator 132.
 — Sprengstoff-Brisanzerhöhung 262.
 — stickstoffverbindung, Ammoniumsulfatgewinnung 187.
 — stickstoffverbindungen 166.
 — sulfatlauge-Bricketherstellung 370.
 — sulfat, Leuchtgasentschwefelung 71.
 — Wasserstoffsperoxyd aufbewahren 108.

Aluminiumwasserstoff undurchlässig, Ammoniaksynthese 183.
 — Widerstandsfähigkeit, Alkohol 433.
 — wolle, Sprengstoffe 316.
 — zusatz, Wasserstoffzeugung 173.
 Aluminosilicate, Feinerbrikettierung 381.
 Amalgame s. a. Quecksilber.
 — Perboratgewinnung 117.
 — Wasserstoffsperoxydgewinnung 103.
 Amatol, Pikrinsäureersatz 261.
 Amblygonit, Lithiumsalzgewinnung 33.
 Ameisensäureäthylester 668.
 — Aufbewahrung, Transport 190.
 — Blausäuregewinnung 146.
 — Chlorate aktivieren 270.
 — Fleischkonservierung 570, 572.
 — Formiate zersetzen, Flußsäure 668.
 — Getreidekonservierung 456.
 — (Ammoniak-) -gewinnung, Ferrocyan-kalk 189.
 — gewinnung, Formiat 190.
 — gewinnung, Kalkstickstoff 190.
 — Konservierungsmittel 427.
 — Malzextraktkonservierung 611.
 — Milchkonservierungsmittel 520.
 — Nahrungsmittelkonservierung 427.
 — Raffinade, Invertierung 488.
 — Wein- (Essig-) konservierung 640.
 Ameisensäure Salze s. a. Formiate.
 — Salze, Oxalatgewinnung 667.
 Amiantkohle 366.
 Amide Futtermittelzusatz 388.
 Amidogene Sprengpulver 255.
 Aminooxy-carbonsäurebenzoyl-ester, Wasserstoffsperoxydbeständigkeit 109.
 Aminperchlorat 269.
 Ammonial-Pikrinsäure-Vergleich 262.
 — sprengstoffe 262.
 Ammoniak (Schwefelwasserstoff) abscheiden 72.
 — absorption, Braunkohlenstaub, Schwefelsäure 193.
 — Ammoniumsulfat entfärben 199.
 — bindung, Bisulfat 192.
 — bindung, Boden, Kalk 46.
 — bituminöse Stoffe schwelen 203, 204.
 — Cyanidreinigung 148.
 — Dünger, natürlicher, binden 211.
 — dünger, Schwefel- (Cyan-) gewinnung 136.
 — dünger, Thomasphosphatmehlzusatz 224.
 — gas-Feuerlöschmittel 383.
 — gewinnung, Abwässer 206.
 — gewinnung, Anwärm- (Heiz-) vorrichtung 183.
 — gewinnung, Cyanide 189.
 — gewinnung, Cyanstickstoffitan 188.
 — gewinnung, Gaswasser 193.
 — gewinnung, Harn elektrolyseren 206.
 — gewinnung, Kalkstickstoff 131.
 — gewinnung, Kohle, Luft, Wasserdampf 203.
 — gewinnung, Leuchtgas 185, 186.
 — gewinnung, Melasseschlempe 205.
 — gewinnung, Molybdänitrid 168.
 — gewinnung, Salmiak 196.
 — gewinnung, Seeschlick 206.
 — gewinnung, Siliciumstickstoffverbindungen 167.
 — gewinnung, Stickoxyd, Wassergas 181.
 — gewinnung, Torf 203.
 — Holzkohle, Blausäuregewinnung 145.
 — humussaures 258.
 — Kallendlauge, Düngemittel 201.
 — lösung, Strohaufschliebung 409.
 — Luftgemenge, katalytisch oxydieren 131.
 — Luftschiffe, Füllmittel 180.
 — Nebenprodukt, Zuckerfabrikation 205.
 — oxydation, Urankatalysator 132.
 — phosphatkalk 226.
 — salpeter, Dinitroglycerin, Nebenprodukt 293.
 — salpetersprengstoff, Chromammoniakalanzusatz 264.
 — salpetersprengstoffe, Ferrosiliciumgehalt 264.
 — salpetersprengstoffe, schlagwetter-sichere 264.
 — Schwefeldioxyd, Ammoniumsulfatgewinnung 196.

Ammoniakstickstoff, Hefenahrung 600.
 — superphosphate 224.
 — Synthese, Aluminiumnitrid 187.
 — synthese, Gase reinigen 179.
 — synthese, Gefäßwandschutz 183.
 — synthese Haber 182.
 — synthese, Metall- (oxyd-) katalysatorren 184.
 — synthese, Urancarbid-Katalysator 184.
 — synthese, Wasserstoffzeugung 178.
 — synthese, Wasserstoffhaltiger Stickstoff 184.
 — synthese, Wasserstoff reinigen 179.
 — -Tonerdegewinnung 187.
 — -Torfentgasung 204.
 — wasser s. a. Teufelwasser.
 — wasser, Kartoffeldüngung 217.
 Ammoniumbicarbonat, Ammonnitratgewinnung 123.
 — bicarbonat, Backpulver 462.
 — bicarbonat trocknen 202.
 — bisulfat, Ammoniakgewinnung 196.
 — bisulfatgewinnung 197.
 — carbonat, Ammoniumsulfatgewinnung 197.
 — carbonat, Feldspat aufschließen 26.
 — carbonat, Gemisekochzusatz 499.
 — carbonatgewinnung 202.
 — carbonit 324.
 — chlorid s. a. Salmiak.
 — chlorid, Ammoniak- (Chlor-) gewinnung 196.
 — chlorid, Cyangewinnung 200.
 — chlorid-Düngemittel, Ammoniummagnesiumchlorid 201.
 — chloridgewinnung, Destillationsgase 200.
 — chlorid, Kriegsdünger 90.
 — chlorid, Pottasche, Nebenprodukt 17.
 — düngemittel, Handelsproduktvergleich 90.
 — fluoriddünger 90.
 — formiat 668.
 — -Magnesiumsulfat, Düngemittel 201.
 — metaphosphat, Düngemittel 223.
 — nitrat, elektrolytisch 129.
 — nitratesatz, Guanidinnitrat 265.
 — nitrat, Glycerin, Stickstoffentwicklung 95.
 — nitrat, Hygroskopizität beseitigen 820.
 — nitrat-Kaliumchloriddünger 228.
 — nitrat körnen 129.
 — nitratsprengstoff 262.
 — nitrat, Stickoxydulgewinnung 131.
 — oxalat, Alkalioxalat, Ammoniumsulfat 667.
 — oxalat, Sprengstoffzusatz 308.
 — perchlorat 269.
 — perchlorat-Sprengstoff 275, 277.
 — persulfat, elektrolytisch 118.
 — phosphatdüngesalz 55.
 — phosphate, haltbar 224.
 — phosphate, versandfähig 224.
 — pikrinsaures, Farbenflammen 841.
 — pulver, gedämpfte Holzkohle 260.
 — salpetergewinnung, Kalksalpeter 128.
 — salpeter-Nitrocellulosesprengstoffe 264, 322.
 — salpetersprengstoffe, ätherische Öle 260.
 — salpetersprengstoffe, Bauzitrusatz 264.
 — salpetersprengstoffe gegossene 259.
 — salpetersprengstoffe, Sprengkraft erhöhen 262.
 — salpetersprengstoffe, Wettersicherheit erhöhen 259.
 — salzanreicherung, Torfstreu, Moorerde 208.
 — salze, Backpulverbestandteil 462.
 — salzgewinnung, Aluminiumstickstoffverbindungen 187.
 — salz, Phosphataufschliebung 64.
 — salz-Schwefeldioxyd-Kohlensäuregewinnung 77.
 — salze, sublimierte 202.
 — sulfat, Ammoniakgewinnung 196.
 — sulfatanlage, Arbeitsweise 193.
 — sulfat, Einfluß, Phosphorsäuredüngung 54.
 — sulfatgewinnung, Ammoniak, Schwefeldioxyd 195.
 — sulfat entfärben 199.

A m m o n i u m sulfatgewinnung, Ammoniumsulfat 198.
 — sulfatgewinnung, Burkheiser 195.
 — sulfatgewinnung, Calciumcarbonat-schlamm 193.
 — sulfatgewinnung, Kalkstickstoff 190.
 — sulfatgewinnung, Polythionatverfahren 194, 195.
 — sulfatgewinnung, Schlempe 663.
 — sulfatgewinnung, Stalldünger 212.
 — sulfat-Kochsalz, Salmiakgewinnung 200.
 — sulfat, nicht zusammenbackend 199.
 — sulfatsalpeter 90.
 — sulfat, schwarz gefärbt 199.
 — sulfat, Schutzhülle 225.
 — sulfat, Sodageinnung 197.
 — sulfat, Zusammenballen verhüten 199.
 — sulfid, Düngemittel 90.
 — sulfidgewinnung 49.
 — sulfid- (sulfat-) gewinnung, Gase 195.
 — sulfid, Luft, Stickstoffgewinnung 95.
 — sulfidoxydation, Gipsrieselung 198.
 — sulfid, Oxydation, Sulfat 198.
 — sulfocyanidhydrolyse, Ammoniakgewinnung 189.
 — thiosulfat 83.
 — uratpulver (-sprengstoffe) 275.
 — urat-Sprengpulver 255.
 Amores, Kinderpistolenmunition 346.
 Amygdalinhaltige Samen entbittern 609.
 Amylacetat, nitrose Gase absorbieren 124.
 — alkohol, Kalirosalzeextraktion 12.
 — alkohol, Milchsäurereinigung 530.
 Amylo-Pilzmaischverfahren 651.
 — trinitrat 289.
 Amylum-Stärkemehl 446.
 Ananas-Eiweißemulsion, Margarine 551.
 — Konservierung 616.
 Anchoviessig 507.
 Anhydroformaldehydanilin, Sprengstoffzusatz 264, 265.
 Anilin, Chloratsprengstoffzusatz 261.
 — Leuchtgasentschwefelung 76.
 — metallsalz, Sprengkörper 274.
 — Milchsäurereinigung 530.
 — nitrat, Sprengstoffmittel 261.
 — ölfabrikationsrückstände, Kiesabbrandbrikettierung 382.
 — Sprengstoffgewinnung 272.
 — Wasserstoffsperoxydzusatz 109.
 Anis 509.
 Anthracen-Sprengstoffmittel 260.
 Anthracitbriketts 369.
 — Schießpulver 273.
 — Sprengstoffmittelzusatz 258.
 Antibakterid 428.
 — chloregewinnung 83.
 — formin, Gärungsgewerbe 435.
 — formin, Metallgärbotichsterilisierung 435.
 — monhaltige Nitratsprengstoffe, Firnisüberzug 256.
 — monlactatdoppelsalze, Beizmittel 530.
 — montrisulfid-Zündholzmassen 357.
 — phosphor-Salonzündhölzer 358.
 — rhachin, Kleiemehl 473.
 Anzündvorrichtung, Zündschnüre 336.
 Apatitaufschließung, elektrolytisch 62.
 — funde, Chile 53.
 — Phosphordüngemittel 223.
 — Phosphorherstellung 49.
 Äpfelkonservierung 616.
 — kriegsbrot 477.
 — lagerung, Vorkelterung 649.
 — limonadenextrakt 626.
 — limonadensirup 626.
 — mus, Verfärbung beim Sterilisieren 623.
 — säuregewinnung, Schlempe 663.
 — säuregewinnung, Weintrester 664.
 — säuregewinnung, Zuckerahornsafte 669.
 — sinemusikonservierung 624.
 — Spiritusgewinnung 653.
 — weinbereitung 649.
 — weinessig 507.
 — wein, Malzauszug, Apfelweihefefergung 636.
 Aphrodisiakum Lecithin 605.
 Appertisches Konservierungsverfahren 424.
 Apperts Rindsgulaschkonserven 569.

Appreturpräparate (s. a. Schlichtepräparate), Pankreasextrakt 594.
 Aprikosenkerne, Mandelkernersatz 491.
 Arachisöl s. a. Erdnußöl.
 — Baumwollsameneöl desodorieren 549.
 Argon 102.
 Arnee-Touristenbrot 580.
 Arnautenkäse 537.
 Arrak 659.
 — gewinnung aus Reiswein 644.
 Arsen, Pflanzenwachstum 233.
 — säure, Wasserstoffsperoxyd-gewinnung 104.
 — Sprengstoff 274.
 — sulfid, Rauchkörperfüllung 347.
 — trioxyd, Acetylenreinigung 156.
 — wasserstoff entfernen, Wasserstoff 179.
 Asaprol-Weinkonservierungsmittel 640.
 Asbestdiaphragma 36.
 — diaphragma, Alkali-Elektrolyse 38.
 — Erzbrikettzusatz 382.
 — filter, Weine filtrieren 637.
 — Glüh-, Brennmassen 365.
 — Petroleumlichtglühkörper 365.
 — umhüllung, schlagwetterichere Sprengstoffe 338.
 — Wasserelektrolysisvorrichtung 177.
 — Zusatz, Rohrzuckervergärung 651.
 Asche s. a. Kohlenasche.
 — Düngerkonservierungsmittel 212.
 Aseptin, doppeltes 573.
 Asparagin, Hefeverbesserung 598.
 Aspergillus glaucus-Kulturen, Seetang 29.
 — orycae, Sojavergärung 513.
 — oryzo, Diastaseprodukt 591.
 Asphalt-Sprengstoff 256.
 Asphalt, Brikettbindemittel 374.
 — Sprengstoffzusatz 258.
 — Sulfitablauge, Bodenbelag 371.
 — zusatz, Kalkstickstoff 164.
 Asphodelus, Nähr- (Futter-) mittel 608.
 Asti-Muskatschaumwein 646.
 Äther, Eidotterkonservierung 564.
 — Fleischkonservierung 575.
 — reinigung, Nitrocellulose 305.
 Athion-Verfahren 76.
 Äthylendiaminperchlorat 269.
 Äthylschwefelsäure, Caseinfällung 531.
 Atlasdynamit 324.
 — pulver 258.
 Atmungsapparat 122.
 — luft, Reinigungsmassen 122.
 Ätzalkali s. a. Alkalihydrat.
 — alkaligewinnung, Calciumaluminat, Alkalisalze 42.
 — alkaligewinnung, Gesteine 25.
 — alkaligewinnung, Strontian 39.
 — alkali, Lagerung, Transport 43.
 — alkali reinigen, Diffusion 43.
 — alkali, wasserarm 43.
 — barytlösung, Caseinlösungsmittel 532.
 — baryt-Sauerstoffgewinnung 121.
 — kalk, kristallisiert 43.
 — kalkbereitung, Carbidgewinnung 154.
 — kalk, Büchsenkonserven heizen 430.
 — natrongewinnung, Bisulfat 41.
 — natron-Kartoffelkonservierung 442.
 — natron neben Salpetersäure 40.
 — natron-Strohaufschließung 409.
 — natron, wasserfrei 43.
 Aurantiagelb-Sprengstoffgewinnung 318.
 Ausbruchweine 642.
 Austerngenuß, Säurezusatz 578.
 Australian Salt 573.
 Austriakaffee 680.
 Autokühler, Einfrieren verhüten 385.
 Azidgewinnung 331.
 Azide Stickstoffgewinnung 95.
 Azotin, Wollabfallmaterial 216.
 Azotobakter Reinzucht 93.
 — bakteriegärung, Melasseschlempe-Dünger 218.
 Azotogen, Bodenstickstoffbakterien 93.

B

B a c a o 687.
 Bacillus bulgaricus 541.
 — crangonicus thermostabil 578.
 — Delbrücki, Brotbereitung 459.

Bacillus macerans, Futtermittel 418.
 — macerans, Kulturbereitung 651.
 — putrificus, Fleischkonservierung 569.
 Bäckerei - Holzstreuemehl 468.
 — streuemehl 468.
 Backfähigkeit, Getreidemehl 457.
 — hefe 596.
 — hefe, Brauhefe, Unterschied 461.
 — obst, Weingewinnung 643.
 — ofenkonstruktionen 459.
 — öle 557.
 — pulver, Albumingehalt 465.
 — pulverbestandteil, Maissamenhüllen 448.
 — pulver, Betainchlorhydrat 465.
 — pulverdosis, maximale 462.
 — pulver, Lactid 464.
 — pulver, phosphorsaures Carbamid 629.
 — pulver, sekundäres Natriumphosphat 463.
 — pulver, trockene, fettsaure Salze 462.
 — pulver, Wasserglasumhüllung 462.
 — waren, Casein 531.
 — waren, eisenhaltige 470.
 — waren, Hefenzymzusatz 601.
 — waren, konservieren 460.
 — waren, Stärkemehl, Ölsamen 468.
 — werk Casein, Eigelbpräparat 526.
 Bacterium xylinum, Essigherstellung 507.
 Badewasser, Perphosphatzusatz 120.
 Baeldendynamit 300.
 Bakelitaufschlüsselung, Jauchekonservierung 212.
 Bakterien, chemische Leistungen 92.
 — Cyanamid, Ammonifikation 161.
 — Düngemittel 93.
 — Humuszucht 93.
 — impfung, Tabakveredelung 691.
 — Joghurt-Säuerung 542.
 — Kartoffelsäuerung 442.
 — Kartoffelstärkegewinnung 446.
 — Käserzeugung 536.
 — Kohlensäuregetränke 628.
 — Melasseschlempedünger 218.
 — oxydierende Sulfitablaugerverarbeitung 219.
 — Salzwasserbeständigkeit 571.
 — torf, Humusdünger 209.
 — torf, phosphorhaltig 93.
 — Trockenkulturen 93.
 Ballongas s. a. Wasserstoffgas 180.
 — Ammoniakzusatz 180.
 — Dessauer 180.
 Banane, Bananenbrot 687.
 Bananenkakao 687.
 — mehl 687.
 — trocken 617.
 Bananin, Bananenbrot 687.
 Barbitursäure, Wasserstoffsperoxyd-konservierungsmittel 109.
 Bariumcarbid 154.
 — carbid, Stickstoffeinwirkung 158.
 — carbonat, Zündhölzerherstellung 358.
 — chlorat, elektrolytisch 267.
 — chlorat, kloplose Zündhölzer 362.
 — cyanid 143, 150.
 — cyanid, Ammoniakgewinnung 189.
 — cyanid, Cyangewinnung 147.
 — hydrosulfid, Schwefelwasserstofferzeugung 73.
 — hydroxyd-(Chlor-)gewinnung, Bariumchlorid 38.
 — hypophosphit, Sprengstoff 332.
 — kupferthionat, Zündholzmasse 355.
 — nitrat 130.
 — nitrat s. a. Barytsalpeter.
 — nitrat, rostfreie Zündsätze 328.
 — nitrat, Sprengmittel 265.
 — nitrid, Ammoniakgewinnung 187.
 — oxyd, Alkoholentwässerungsmittel 656.
 — oxyd, poröses 113.
 — percarbonat, Wasserstoffsperoxyd-gewinnung 105.
 — rhodanidgewinnung, Gasreinigungsmasse 140.
 — sulfat, Feldspat-Kaligewinnung 24.
 — sulfid, Schwefelgewinnung 84.
 — superoxyd, Ferricyankalium, Sauerstoffgewinnung 99.
 — superoxydgewinnung 113.
 — superoxydhydratgewinnung 113.

B o d e n b e h a n d l u n g, Perphosphate 120.
 — belag, Sulfitablaug-Emulsion 371.
 — desinfektionsmittel 237.
 — elektrisch behandeln 236.
 — lockering, Sprengstoffe 251.
 — nitrifikation 92.
 — -Nitrobakterien, Nährlösung 93.
 — reizmittel, Wirkungsweise 234.
 — verbesserung, Holzteeerprodukte 209.
Böcksernder Wein 639.
Bockshornsamens entölen 612.
Bohnen s. a. Leguminosen.
 — hülsen, Teegewinnung 684.
 — kaffee-Ersatzmittel 680.
 — käse 540.
 — kräutertee 684.
 — mehl, Brotbereitung 476.
 — schalen, Heilstoffe extrahieren 604.
Bohrlochbesatz, Ton 250.
öl, Lupinenextrakt 609.
Bonbongrundlage, Arzneimittel 490.
 — masse, medizinische, Glycerinzusatz 490.
 — Milch-(Citronensäure-)zusatz 629.
Boonekamp von Maagbitter, Likör 661.
Boraxbrikettbindemittelzusatz 370.
Bordisalicylsäure, Antisepticum 427.
 — fluoride, Alkalihydroxydgewinnung 42.
 — nitrid 168.
 — säure, Perboratgewinnung 117.
 — säure, Seefischkonservierung 578.
Boroglycerin, Nahrungsmittelkonservierung 428.
Borussia, Präservesalz 574.
Bosa, serbisches Getränk 645.
Bosnischer Trappistenkäse 537.
Bouillonwürfel, Peptonerzeugung 593.
 — würfel, Zusammensetzung 512.
 — würfelzusatz, Küchenkräuterausatz 512.
 — vegetabilisch 512.
 — würzfett 512.
Bouquet de Perron 344.
Bowlen, Waldmeisteressenz 626.
Brache, Stickstoffanhäufung 92.
Braga, Hirsegetränk 645.
Brainpulver 324.
Brandbomben, Alkalimetall, Superoxyd-
zusatz 348.
 — bomben, Flieger 348.
 — löschung 383.
Brandy, reifen 659.
Branntweinbasis 658.
 — fässer 431.
 — schärfen 658.
 — Schnellreifung, Perhydrol 103.
 — Spritfässer 431.
Bratenextrakt 582.
 — schmalz 555.
Braubottichanstrich, Schildkrötenglasur
 431.
 s. a. Bierhefe, Brotbereitung 461.
 — hefe, Backhefe, Unterschied 461.
Braueriabfälle, Brikettbindemittel 376.
 — abfälle, Kognakgewinnung 658.
 — abfälle konservieren, Futterzwecke 402.
 — betrieb, Aluminiumverwendung 433.
 — bottiche, Paraffinmasseauskleidung 432.
 — desinfektionsmittel, kieselfluorwasserstoffhaltige 435.
 — Filterwaschapparat, Aluminiumfarbe 431.
Braun kohlenasche, Düngemittel 217.
 — kohlenasche, Natriumsulfatgewinnung 84.
 — kohlenbrikettierungsanlage 367.
 — kohlenbriketts, funkenflugsicher, Lokomotiven 367.
 — kohlenfilterschlamm brikettieren 370.
 — kohle, Halogenwasserstoffgewinnung 32.
 — kohle, Kohlebrikettierung 369.
 — kohlenkoksbricketts 369.
 — kohlenpulver, Brikethülle 367.
 — kohlenstaub, Sägespäne, brikettieren 369.
 — kohlenstaub, Schwefelsäure, Ammoniakabsorption 193.
 — kohlensteuerschwelereiabwässer, Düngemittel 217.
 — stein, Dicyandiamidgewinnung 151.

Braunsteinmasse, Sauerstoffherstellung 97.
 — stein, Schwefeldioxydentfernung, Generatorgas 77.
 — stein, Sprengstoffzusatz 263.
Brauselimondenbonbons 629.
 — sirup 629.
 — -Sterilisation 629.
Brennereischlempe s. a. Schlempe.
Brennesselblätterverwertung 498.
Brennmassen, künstliche 371.
 — massen, Mineralfilz 365.
 — material, künstliches 371.
 — spiritus, Schießwolllösung 321.
 — stoffe s. a. Explosivstoffe.
 — stoffbrikettierung s. a. Brikettierung.
 — stoffdestillation, Salmiakgewinnung 200.
 — stoffflammen, Stickoxydsynthese 124.
 — stoffe, künstliche 372.
 — stoff, künstlicher, chlorierte Kohlenwasserstoffe 371.
 — stoff, rauchlos, Kohleverkokung 368.
Brikett s. a. Torf-, Kohle-, Abfall-
usw.
 — bindemittel, Benzolvorlauf 369.
 — bindemittel, Gasfilterstaub 380.
 — bindemittel, Gichtstaub, Salzzusatz 379.
 — Düngemittel 48.
 — Forstabfälle 368.
 — funkenflugsichere für Lokomotiven 367.
Brikettieranlagen, Erz, Staub 378.
 — ung, Erz, Brennstoff 367.
 — ung, staubförmiges Bindemittel 367.
Brikett, Kalkzusatz 367.
 — überzug, schnelltrocknend 367.
 — Unterstandsöfen 366.
 — würfel, ausgekehlte Kanten 367.
Brisanzhohlkörper 326.
Bromate entfernen, Chlorate 270.
 — Zündholzimprägnierung 362.
Bromammoniumgewinnung, Alkohol 32.
 — Carnallitmutterlaugenverarbeitung 31.
 — chlorhaltiges reinigen 31.
 — dampf verflüssigen 31.
 — elektrolytisch, Abwässer 31.
 — Feuerlöschmittel 383.
 — gewinnung, Kaliendlaugen 31.
 — gewinnung, Terpentinöl 31.
 — Konservierung, eiweißhaltiger, Nahrungsmittel 426.
 — Limonaden sterilisieren 628.
 — natriumgewinnung 32.
 — natrium, Speisesalzersatz 512.
 — natrium, Suppenwürzen 503.
 — schwefel, Brandbomben 348.
 — wasserstoff, Chloratgewinnung 268.
 — wasserstoffsäuregewinnung 32.
Brombeerblättlerentfernung 684.
Bronillis-Kognak 658.
Bronolith, Sprengstoff 316.
Bronzepulver, Feuerwerkzusatz 344.
Brot s. a. Roggenbrot, Vollkornroggen-
brot, Schwarzbrot, usw.
 — Altbackenwerden verhüten 460.
 — Altertum 458.
 — anbacken verhüten 468.
 — aufstrich, Zuckerrübenmuss 625.
 — bäckerei, Hefemenge 461.
 — bereitung, Joghurt 466.
 — bereitung, Mais-, Hülsen-, Körnerfruchtmehl 449.
 — bereitung, Malzzusatz 466.
 — bereitung, Milchsäure, Hefepreparat 459.
 — bereitung, saurer Kleieextrakt 473.
 — bereitung, Theorie 458.
 — bereitung, Vollkorn, Krieg 471.
 — Blutzusatz 478.
 — Eiweißpräparate 533.
 — ersatz 584.
 — fadenziehendes Milchsäurezusatz 459.
 — frischerhalten, Acetaldehyd 460.
 — geschmack 461.
 — getreidemehlfrei 475.
 — Hefezusatz 601.
 — herstellung, Kaliumpersulfat 464.
 — Kalkgehalt 468, 469.
 — Kartoffelmehlzusatz 475.
 — kohlenhydratfrei 467.
 — Magermilchpulverzusatz 466.
 — mehlabfälle, Fütterungsversuche 397.

Brotmehl, Zuckerrübenzusatz 625.
 — Rissigwerden verhüten 460.
 — Sojabohnenmehlzusatz 476.
 — streckmittel, Runkeleirben 477.
 — teig, gemalzte Körner 466.
 — ungemalenes Getreide 472.
 — Zuckerzusatz 477.
Brugotwein, Asbestfilter 637.
Brustee-Ersatz 683.
Buccoblätter, Heilstoffe extrahieren 604.
Bucheckern, Futtermittel 396.
 — ölkuchen, Futtermittel 407.
 — preßrückstände, Futtermittel 407.
Buchenholz, Zündholzdrahterzeugung
 353.
Buchersches Feuerlöschmittel 384.
Büchsenkonserven, Heizung 430.
Buchstabenrudeln 468.
Buebverfahren, Cyangewinnung, Leucht-
gas 185.
Büffelmilch s. a. Ghi.
Bulama 621.
Bulgaricus, Joghurtpilz 542.
Bulgarische Käse 537.
Bulldog-Sprengpulver 255.
Burkheisers Leuchtgasreinigungsver-
fahren 194.
 — Düngeatz 198.
 — Salz 194.
 — Salz, Düngezwecke 90, 91.
Butteraroma 543.
 — aroma verstärken 553.
 — bereitung, kalkhaltiges Wasser 543.
 — destillationsprodukt, Margarinezusatz 553.
 — einbrennen, Säuglingsnahrung 525.
 — ersatzfett 556.
 — fasser, Innenanstrich 431.
 — gewinnung, elektrolytisch 544.
 — haltbar, Rahmentlüftung 546.
 — hefegefüllter Kühe 403.
 — hochgesalzen, aufarbeiten 546.
 — Kakaobutterersatz 686.
 — Magermilchpräparat 519.
 — melhschmelze, Säuglingsnahrung 525.
 — milchbrei, niederländischer 528.
 — milch, haltbare 517.
 — milch, Kunstthopigerzeugung 488.
 — milch, Lecithingewinnung 606.
 — milchpräparat 530.
 — milch, Säuglingsnahrungsmittel 523.
 — Raffinationsverfahren 558.
 — Rahmsäuerung, Salzsäure 544.
 — säure s. a. Fettsäure.
 — säure 669.
 — säureäther, Fruchtessenzen 627.
 — säurebakterien, Weintrester, Aufarbeitung 664.
 — säure, Essigsäure vergällen 504.
 — säuregewinnung aus Schlempe 663.
 — schmalzersatz, Schmelzmargarine 550.
 — schmelzapparat 545.
 — Speisefettfärbemittel 437.
 — verdorbene aufarbeiten 558.
Butterin, Kunstbutter 552.
Butterungsverfahren 544.
 — vorgangsbeschleunigung, Ozon 521.
Butylalkohol, Melassevergärung 651.
Butylglykoldinitrat, Nitroglycerinzusatz
 295.
Butyraldehyd, Margarinezusatz 553.

C

Cacaopreparate, Milchsäurebakterien 687.
Cachour 492.
Cachous, Mundpillen versilbern 698.
Caesiumverbindungen, Cyanidbildung 144.
Cafamarin, coffeinfreie Kaffeepflanzen
 676.
Cafeol 672.
Cakesfabrikation 468.
Calcifarin 469.
 — glycin, Chlorcalciumersatz 470.
Calciumacetatzerlegung 506.
 — brot 469.
 — carbid s. a. Carbid.
 — carbidabfall, Verwertung 157.
 — carbid, Azotierung, Pottaschegegenwart 160.
 — carbidbildung, Metallzusatz 153.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Calciumcarbid, Dampf, Wasserstoffgewinnung 178.
 — carbid, gepreßt 155.
 — carbid, Graphitüberzug 157.
 — carbid, Kalkstickstoffgewinnung 159.
 — carbid, mahlen, Stickstoffatmosphäre 153.
 — carbidpatronen 155.
 — carbid, phosphorbindende Zuschläge 154.
 — carbid, phosphorhaltiges 348.
 — carbidstaub, Verwertung 153.
 — carbid, Stickstoffverbindungen 159.
 — carbonat, Backpulverbestandteil 462.
 — carbonatschlamm, Ammoniumsulfatgewinnung 193.
 — chlorid s. a. Chlorcalcium.
 — chlorid, Chlorgewinnung 20.
 — chloridersatz, Calciglycin 470.
 — chlorid, Futtermittelzusatz 419.
 — chlorid, Gesteinsaufschließung 26.
 — chlorid, Kochsalzreinigung 34.
 — chlorid, Konservendosen 430.
 — chloridlauge, Salzsäuregewinnung 20.
 — chloridlösung, Automobilkühler 385.
 — chlorid, Melhpräparat 469.
 — chlorid, Milchsückerbindungen 470.
 — chlorid, Phosphataufschließung 63.
 — chlorid, Stalldüngerkonservierung 211.
 — chlorid, Zahncarries 469.
 — chloridzusatz, Pech, Brikettbindung 374.
 — cyanamid 154.
 — cyanamid s. a. Kalkstickstoff und Stickstoffkalk.
 — cyanamid, Ammoniakgewinnung 190.
 — cyanamid, Feuerlöschung 383.
 — cyanamidgewinnung, Carbide 159.
 — cyanamidgewinnung, Carbidbildungsgemische 151.
 — cyanamid körnen 162.
 — cyanamid, Überzug, Calciumcarbid 157.
 — ernährung, Natriumcalciumlactat 470.
 — glycerophosphat, Sanokapseln 523.
 — halogenid, Zuckerprodukte 470.
 — hydrid, Peroxyd-Wasserstoffgewinnung 177.
 — hydrür 177.
 — jodat, Konservierungssalz 574.
 — lactat, Kalknahrung 469.
 — lactatlösungen, Milchsäureabscheidung 530.
 — lactat, Zuckerwarensatz 490.
 — nitrat, Ammonsalpetergewinnung 128.
 — nitrat, Harnstoff, Düngemittel 228.
 — nitritgewinnung 169.
 — nitritnitrat, Düngemittel 130.
 — oxychlorid, Gasreinigung 200.
 — oxydpulver, Getreidekonservierung 456.
 — perborat, Gewinnung 117.
 — phosphat, Casein, Backpulver 463.
 — phosphat, citratfälsch 59.
 — phosphatgewinnung, arme Schlacken 53.
 — phosphat, Zuckerfuttermittelzusatz 400.
 — plumbat, Streichholzzündmassen 355, 359.
 — polysulfide 86.
 — saccharat 35.
 — saccharat, Speisesalz 35.
 — saccharat, Trockenmilchzusatz 519.
 — silicat, Metallabfälle brikettieren 381.
 — silicid, Sprengstoffgewinnung 263.
 — siliciumverbindungen, stickstoffhaltige 167.
 — strohfuttermittel 419.
 — sulfat s. a. Gips.
 — (Magnesium)sulfat, Brikettbindemittel 370.
 — sulfhydrat, Gewinnung 86.
 — sulfid, Bodensterilisierung 237.
 — sulfidgewinnung 85.
 — sulfid, Gips, Erdgasumsetzung 81.
 — sulfid, Magnesiumchlorid, Schwefelwasserstoffgewinnung 78.
 — sulfid, Nitritgewinnung 125.
 — superoxyd 113.
 — superoxydhydrat 113.
 — superoxyd, Wein, künstlich, altern 659.

Calcium, wasserfreier Sprit 656.
 Calcivit, Tabletten 470.
 Calorigen 256.
 Campher, Chloratsprengstoffe, Ricinusölzusatz 274.
 — Nitroglycerinsprengstoff 324.
 — Tabakverbesserung 692.
 Canouilsrindhölzer 358.
 Capillarsirup, Zuckerwarenfabrikation 490.
 Capsicumextrakt, Brantweinschärfe 658.
 Caramel 679.
 — Dextrin, Getränkeextrakt 632.
 — einheitliches, Saccharan 438.
 — farbe, Fett, Wachszusatz 439.
 — gewinnung, Saccharose 438.
 — Inulinbehandlung 484.
 — malz 439.
 — Rotweincouleur 436.
 — zucker, Herstellung 439.
 Carbamid, phosphorsaures Backpulver 629.
 — präparate, Wasserstoffsperoxyd 110.
 Carbaminsäureester, Sprengstoffzusatz 300.
 Carbazotin, Sprengpulver 255.
 Carbid, s. a. Calciumcarbid, Metallcarbide.
 — Acetylentrocknung 156.
 — Alkalicyanidgewinnung 139.
 — bildung, Metallzusatz 153.
 — briketts 155.
 — Cyanverbindungen 144, 159.
 — entfernen, Stickstoffdünger 167.
 — Essigsäuregewinnung 506.
 — Kohlenäuredruck, Autoklaven 153.
 — Metalle gewinnen 153.
 — ofen-Stoffbilanz 153.
 — phosphorhaltiges, Wasserzersetzung 348.
 — schlamm kohlehaltiger, Düngung 231.
 — schmelzzusätze, Acetylen, Reinerzeugung 153.
 — Superoxyd, Sprengstoff 279.
 — Wasserstoffgewinnung 174.
 — wasserunempfindliches 155.
 — Zuckerschutzüberzug 157.
 Carbolein 373.
 Carbolineum, Kalkstickstoffzusatz 164.
 — Moorböden desinfizieren 230.
 — Verteilungsdüngemittel 237.
 Carbonsäure, Sprengstoffherstellung 274.
 Carbonit 324.
 — Aluminiumwollezusatz 316.
 — wettersicherer Sprengstoff 258.
 Carborundum 154.
 — Sprengstoffzusatz 325.
 Cardin 590.
 Carnallit, Ätzkalk, Düngemittel 18.
 — Aufarbeitung, Endlaugenbildung vermeiden 13.
 — Erzbrikettierung 379.
 — Kaliummagnesiumsulfatgewinnung 14.
 — Kalkdüngung 48.
 — mütterlaugen, Bromgewinnung 31.
 — verarbeitung, Magnesiumsulfatlauge 12.
 — verarbeitung, Nebenprodukt, Magnesiumsalz 13.
 Carnaubawachs, Chloratpulverzusatz 272.
 — wachs, Schießpulver 322.
 — wachs, Sprengstoffzusatz 272.
 Carne pura, Fleischpulver 579.
 Carnosinengewinnung, Fleischbrühe 581.
 Carragenmossgallerte, Brikettbindung 378.
 — Schießpulver 272.
 — Viehfuttermittel 397.
 Carvin, Präservensalz 574.
 Casein abscheidung, elektrolytisch 531.
 — Albumosengewinnung 533.
 — arme Milch 524.
 — Backpulver 465.
 — Boraxlösung, Weinklärung 637.
 — brot 466.
 — calcium, phosphorsaures Eisen 614.
 — Calciumverbindung 533.
 — Citratfällung 532.
 — durchsichtiges 532.
 — Eilerersatzmittel 566.
 — Eigelbpräparat, Bäckerei 526.
 — Eiweißersatz 566.

Casein-Eisen-Kieselsäure, Nährpräparat 614.
 — entfetten 532.
 — ersatz, Blutpräparat 589.
 — fällung, Äthylschwefelsäure 531.
 — fällung, Pyrophosphat, Säuglingsnahrung 523.
 — Fett, Nährpräparat 534.
 — Fleischkonservierung 570.
 — Glycerinphosphorsäurepräparate 534.
 — Kalkschicht, Eierkonservierung 561.
 — Käseersatzgewinnung 534.
 — Kieselsäurepräparat 533.
 — Kleberersatz 475.
 — Malzextraktpräparat 534.
 — Milchweißschokolade 688.
 — Milchsatz 521.
 — Monocalciumphosphat, Backpulver 463.
 — natron, Weinklärung 637.
 — nitrat, Sprengstoffe 319.
 — pepton 592.
 — präparat, leichtverdaulich 539.
 — Rahmpräparat 518.
 — Ricinusölpräparat 557.
 — salz, Nährpräparate 532.
 — salze, Verwendung 533.
 — Schwermetallverbindungen 533.
 — Sojaöluchen 612.
 — trocknung 532.
 — verbindungen, wasserlösliche 532.
 — Zusatz, Milch 527.
 Cassia occidentalis, Kaffee 677.
 Catechukaupräparate 698.
 Catha edulis, teartiges Getränk 683.
 Caulinextrakt, Gemüsefärbung 499.
 Cayenner Weingeist 507.
 Cellophan 428.
 Cellulosegewinnung, Stärkepülpe 446.
 Celluloidabfälle, Feueranzünder 364.
 — Geschoszünder, Messingersatz 333.
 — hülle, Sprengstoffe 338.
 — verbindung, Zündschnur, Zünderkopf 336.
 Cellulose abfälle, nitriert, Sprengstoffe 323.
 — ablauge, Futtermittel 219.
 — acetonitrat 288.
 — Alkalischmelze, Oxalsäure 667.
 — amorphe, Herstellung 282.
 — brei, Honigreinigung 486.
 — chlorieren, Nitrierung 282.
 — futtermittel, Oxydationsprozeß 408.
 — Futtermittel, Verdaulichkeit 393.
 — (Futtermittel)gewinnung, Holz 408.
 — gewinnung, Kohlarten 390.
 — mahlen, nitrieren 285.
 — Melasse, Hefefuttermittel 400.
 — nitrat s. Nitrocellulose.
 — nitrieren, Salpetersäuredämpfe 285.
 — nitrierung, Vorerhitzung 281.
 — nitrierung, zirkulierende Säuren 285.
 — Oxalsäuregewinnung 667.
 — reinigung, Vornitrierung 282.
 — Salpetersäureeinwirkung 280.
 — Schwefelkohlenstoff entfernen, Leuchtgas 76.
 — watte, Schießwollerzeugung 282.
 — Weinfliter 637.
 — Weinklärung 637.
 Cerabutryum, Kakaobutterersatz 686.
 Cercarbid-Ammoniaksynthese 186.
 Cerdioxyd, Sauerstoffentwicklungszusatz 98.
 Cerealien, Schokoladenährpräparat 688.
 — Nährmittel 608.
 Cerebrin 590.
 Cer-(Chrom-)katalysator, Wasserstoffgewinnung 175.
 Cernitrid, Ammoniakgewinnung 169.
 — Katalysator 186.
 — verbindungen, Elektrolysenzusatz, Halogensauerstoffverbindungen 268.
 Champagnerflaschen wiederverwenden 646.
 — milch, Molke 539.
 — wein 646.
 Champignon, Ketchupsauce 512.
 — Knollenblätterschwamm, Unterscheidung 502.
 — kulturen, Ozonbehandlung 236.
 — zucht 502.

Cheddit, Sprengstoff 271.
 Cheddit Sprengstoff typ 276.
 Cherry Brandy 661.
 Chicle, Kaugummi 698.
 Chillesalpeter 88, 123.
 — Gewinnung, Verbrauch 89.
 — Kupferphosphatgemenge 225.
 — Natriumtriterzeugung 125.
 — perchloratfrei 89.
 — reinigen 89.
 — Verhalten im Boden 89.
 Chinaeisenwein 642.
 — Erhaltungspulver 573.
 — rindenextrakt, eiweißfrei 674.
 Chinesische Eier 563.
 Chinin, Lecithinkonservierung 607.
 Chinopodium vulgare, Teersatz 634.
 Chlorate aktivieren, Ameisensäure 270.
 — Alkalisalzhlorierung 266.
 — Bichromatsprengstoff 274.
 — Bichromat, Zündholzmasse 358.
 — bromatfreie 270, 339.
 — Camphersprengstoffe, Paraffinwachs-
 zusetz 274.
 — Dinitrotoluolsprengstoffe 277.
 — Eiweißstoffabscheidung 604.
 — elektrolytisch 268.
 — elektrolytische Phosphataufschlie-
 ßung 62.
 — Erdöl, Talkgemenge 271.
 — fabrikation, Zinkoxydzusatz 266.
 — feuerlöschmittel 334.
 — gewinnung, elektrolytische 266.
 — gewinnung, elektrolytisch, Fluorzusatz
 267.
 — Knallquecksilber, Sprengkapsel-
 füllung 323.
 — Knallquecksilbersprengstoff 329.
 — Nitroglycerin, Ricinusölsprengstoffe
 276.
 — patronen, Sauerstoffgewinnung 98.
 — pyrotechnische Zwecke 270.
 — sprengstoff 270, 271.
 — sprengstoff, Erdnußölzusatz 272.
 — sprengstoffe, geschwefeltes Leinöl 276.
 — sprengstoff, Mangansuperoxydzusatz
 274.
 — sprengstoffe, Öl, Nitrokörperzusatz
 276.
 — sprengstoff, Reaktionsfähigkeit er-
 höhen 274.
 — sprengstoffe, verbesserte 277.
 — sprengstoff, wetterbeständiger 273.
 — sprengstoffe, Wirksamkeit erhöhen 276.
 — sprengstoffzündung, sprengkapsellose
 335.
 — Syrupsprengstoffe 273.
 — Teerölsprengpatrone 272.
 — zündholzreichmasse, Chromatzusatz
 358.
 Chlor, angereicherte Phosphatdünger 61.
 — azid 330.
 — benzoessäure s. Microbin.
 — benzoessäure, Konservierungsmittel
 574.
 — calcium s. a. Calciumchlorid.
 — calcium, Calcumbrot, Bereitung 469.
 — calcium, Hefekonservierung 597.
 — calcium, Trockenpräparate 470.
 — catactine, Pikratsprengstoff 316.
 — dinitroglycerin, schwergefrierbare
 Sprengstoffe 299.
 — entfernen, Brom 31.
 — (Sulfat-)gewinnung, Chloride 20.
 — (Alkali-)gewinnung, elektrolytisch 37,
 38.
 — gewinnung, Salmiak 196.
 — hydrine, nitrierte Sprengstoffe 295.
 — hydrin, Nitroglycerinsprengstoff 299.
 — kalk, Acetylenreinigung 156.
 — kalk, katalytische Sauerstoffgewinnung
 99.
 — kalklösung, Acetylenreinigung 156.
 — kalkzusatz, Chlorat, elektrolytisch 267.
 — Kartoffelstärkereinigung 446.
 — Nebenprodukt, Phosphataufschlie-
 ßung 62.
 — nitronaphthalin, Salpetersprengstoffe
 325.
 — Phosphataufschlie-ßung 61.
 — sauerstoffverbindungen, flüssig,
 Sprengmittel 279.

Chlor säure, Phosphataufschlie-ßung 58.
 — schwefel, Nitroverbindungen gelatinie-
 ren 298.
 — schwefel, Schwefelalkaligewinnung 87.
 — schwefelverbindungen, Sprengstoff-
 gelatinierungsmittel 288.
 — verbindungen, Nebenprodukt, Erz-
 brikkettierung 379.
 — wasserstoffgas, Bisulfatmethode 21.
 — wasserstoffgas, Kochsalz, Schwefel-
 säure, Bisulfat 21.
 Chloroform, Feuerlöschmittel 383.
 — Fleischaftgewinnung 581.
 — Nitroglycerinabfallsäuren extrahieren
 292.
 — Obstsaftkonservierung 624.
 Chlorophyllack, Gemüsefärbung 499.
 — Nahrungsmittelfärbung 436.
 Cholesteringewinnung, Eigelb 606.
 — Kunstbutterzusatz 553.
 — Speiserohfettmulgierung 553.
 Cholin, Butteraromaerzeugung 551.
 Cho-You, japanisches Gewürz 513.
 Chromat, Knallzündsätze, Chloratersatz
 323.
 — Rotphosphor, Zündhölzer 355.
 — zusatz, Halogensauerstoffsaltzgewin-
 nung 267.
 Chromalaunzusatz, Nitratsprengstoffe 264.
 — eisenlegierungen, Ozonapparate 102.
 — katalysator, Alkalamidbildung 149.
 — (Cer)katalysator, Wasserstoffgewin-
 nung 175.
 — leim, flüssigkeitsdichte Holzfässer 431.
 — leim, Sprengpatronenüberzug 338.
 — oxyd, Kontaktträger, Ammoniaksyn-
 these 184.
 — säure, Acetylenreinigung 156.
 — verbindungen, Unkrautvertilgung 233.
 — Zinkkatalysator, Wasserstoffgewin-
 nung 175.
 Chromite Ammoniakoxydation 132.
 Chromosot 574.
 Chrysophansäure, Sprengstoff 273.
 Chrysophyllum, Kaugummi 698.
 Chymosin, Labpulver 592.
 Cibus, Suppenwürze 512.
 Cichorienwurzel, Fruchtzuckergewinnung
 484.
 Ciderbereitung 649.
 Citromycospilz, alkoholfreies Biergetränk
 632.
 Citronenfruchtschalentabak 696.
 — konservierung 616.
 — molken 539.
 — saft 622.
 — säure, Blutalbumingewinnung 588.
 — säuregewinnung, Pilze 669.
 — säuregewinnung, Schlempe 663.
 — säuregewinnung, Weinrester 664.
 — saures Lecithin 607.
 — schalen, Backpulver 464.
 — tee, saftreicher 683.
 Cladoniaflechten, Spritgewinnung 653.
 Clifitesprengstoffe, schlagwettersichere
 264.
 Coco 492.
 Coccolin 556.
 Cocosbutter streichbar machen 553.
 — fett, Caramelfarbezusatz 439.
 — fett, Margarinezusatz 554.
 — fettreinigung 549.
 — fett verbessern 555.
 — nußbutter, neutrale 556.
 — nußbalmwein 644.
 — ölkuchen, Eiweißgewinnung 612.
 — ölspeisefett 549.
 — schalen, Futtermittel 396.
 Coffeingewinnung, Kaffeeerdampf 672.
 — Gerbsäureverbindungen zerstören 676.
 — getränkte Teersatzblätter 684.
 Collinit 324.
 — s. a. Kohlencarbonit.
 Collodin 255.
 Cöln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver
 259.
 Coloquinten, Alkoholdenaturierung 657.
 Conchylienschalen, Düngemittel 225.
 Coniferennadeln, Futtermittel 414.

Copaivabalsam, Trinitrotoluolsprengstoff-
 zusatz 325.
 Cordit 301.
 — Düngergewinnung 217.
 Cornil 324.
 Cottonölnreinigung, Speisezwicke 549.
 Craie grise, Alkaliphosphatfällung 59.
 Cumarinhaltige Tonkabutter 689.
 — Tabakzusatz 691.
 Cumaronharz, Sprengmittelüberträger 334.
 Cupridiammoniumchlorat, kopflose
 Zündhölzer 362.
 — tetraammoniumchlorat, Barytzünd-
 holzprägnierung 362.
 Cuprobiumpolythionat, Zündholzmasse
 359.
 Curacaolikör 661.
 Curcumakohlepulver 260.
 Cyanabscheidung, Leuchtgas 135, 136.
 — absorbtion, Kupfersalze 136.
 — absorbtion, verbrauchte Gasreinigungs-
 masse 136.
 — alkaligewinnung 112.
 — alkaligewinnung, ameisensaure
 Salze 146.
 — alkaligewinnung, Rhodankupfer 142.
 — amid, Ammonifikation 161.
 — amidgewinnung 151.
 — amidgewinnung, Alkalamide 150.
 — amidgewinnung, Titanstickstoff 150.
 — amid, Harnstoffdüngesaltzgewinnung
 152.
 — amid-Harnstoff, Kalkrückstand,
 Düngemittel 228.
 — amid, Herstellung 144.
 — amidkohlenaurer Kalk 150.
 — amidmetalle 150.
 — amidoxydation, Harnstoffgewinnung
 152.
 — amid, Phosphordüngemittel 223.
 — amidsalze, Ammoniakgewinnung 190.
 — amid, Soda-(Ammoniak)gewinnung 17.
 — amid, Sprengstoffzusatz 300.
 — amidumsetzung, Salpeterbildung 127.
 — ammongewinnung, Schlempe 134.
 — Ammoniumchloridgewinnung 200.
 — barium 189.
 — eisenverbindungen, unlösliche 138.
 — gewinnung, Cyanbarium 147.
 — (Schwefel-)gewinnung, Gasreinigungs-
 masse 136.
 — gewinnung, Leuchtgas, Buebverfahren
 135.
 — gewinnung, Schlempeverkohlungs-
 gase 134.
 — kaliumbriketts 148.
 — kalium, geschmolzenes, Gewinnung
 139.
 — kaliumgewinnung 139.
 — kaliumwürfel 148.
 — natrium, cyankaliumhaltiges, wasser-
 frei 148.
 — natriumgewinnung, Trimethylamin
 134.
 — natrium, sodafrei 148.
 — saures Kali, Cyankaliabfallauge 149.
 — schlamm 133.
 — schlamm, lösliche Ferrocyanverbin-
 dungen 137.
 — stickstofftitan, Ammoniakgewinnung
 188.
 — verbindungen, Alaunschiefer 143.
 — verbindungen, Ammoniakgewinnung
 189.
 — verbindungen gewinnen, Carbide 159.
 — verbindungen, Kontaktsätze 144.
 — verbindungen, Perusulfatgewinnung
 119.
 — verbindungen, Seeschlick 134.
 — wasserstoff s. a. Blausäure.
 — wasserstoff, Edelmetallkatalysatoren
 145.
 — wasserstoff entfernen, Leuchtgas 72.
 — wasserstoffgewinnung, Elemente 147.
 — wasserstoffgewinnung, Metallcyanide
 139.
 — wasserstoffgewinnung, Schlempe 663.
 — wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff-
 bindung 144.
 — wasserstoffsäure absorbieren, Alkali-
 metallsalze 148.
 Cyanate Cyanidoxydation 149.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Cyanid, alkalilaugegetränkte Kohle 145.
— Ammoniakgewinnung 189.
— auslaugung 148.
— gewinnung, Cyanamide 152.
— gewinnung, Nitrate (Nitrite) 146.
— gewinnung, Sulfocyanat 142.
— Wasser, Ammoniakgewinnung 190.

D

Dachpappeabfall, Brikettbindemittel 376.
Dahment 259.
— sprengstoff, Superphosphatindustrie 251.
— Wettersicherheit erhöhen 259.
Dall, Glühstoff 366.
Damm, Kaumungigewinnung 698.
— Schießpulverzusatz 272.
Darmbakterien, Futtermittel, Wertsteigerung 389.
— ersatz, Wurstumhüllung, Viskose 577.
Dattelkernkaffee 681.
Dauerbrot 460.
— fleischbrot 580.
— fleischwaren 570.
— futter s. a. Futtermittel.
Denaturierung s. a. Vergällung.
Denitrifikationsbakterien 92.
Densit 261, 324.
Desinfektion, Moorböden 230.
Desinfektionsmittel, Diazobenzolsulfosäure, Kieselerde 384.
— mittel, Percarbonat 120.
— mittel, Sulfitablauge, Ackerboden 237.
— wirkung, Torfmüll 209.
Dessauer Ballongas 180.
Destillationskondenswasser, Salmiakgewinnung 200.
Deutschlands Ernährung, Krieg 420.
— Pflanzennährstoffe 1.
Dextrin, Caramel, Getränteextrakt 632.
— gewinnung, angefaulte Kartoffeln 442.
— Inulinbehandlung 484.
— nitrirtes, Nitrocellulosesprengstoff 323.
— Sprengelatinezusatz 298.
— Sprengstoff 273.
— Weinsäuregewinnung 665.
Dextrosegewinnung, Stärke, elektrolytisch 493.
— Milchsäuregewinnung 529.
Diabetikerbackwaren 467.
— Caseinnährmittel 534.
— kalte Pflanzennahrung 467.
— nahrung, Lävulose 484.
— Sojapräparat Sarton 467.
— Weizenbrot 467.
Dialkylcyanamidgewinnung 150.
Dialyse, Fruchtsäfte 620.
Dialysieren, Milch 527.
Diamine, nitrirt, Sprengstoffe 325.
Diaphragma, Alkali-Elektrolyse 38.
Diaphragmen, horizontale, Alkalichlorid-elektrolyse 38.
Diastongelatine 301.
Diastaphor 591.
Diastaseersatz, Pankreaspräparate 594.
— gewinnung 591.
— Pepsin, Traubenzucker, Nährpräparat 610.
— reine 591.
— zusatz, calciumchloridhaltiges Mehl 469.
Diätetica 603.
Diätetische Präparate s. Nährpräparate.
Diäthyldiphenylarnstoff, Schießpulverstabilisierung 287.
Diazokörper, Phosphorsatzmittel 359.
— verbindungen, Zündholzreißfläche 361.
— verbindungen, Zündschnurherstellung 336.
Dibs, Traubensaft 621.
Dicalciumphosphat 58, 220.
— Kalksalpeter, Düngemittel 225.
— elektrolytisch 58.
— Schwefeldioxydabsorption 77.
Dichlorbenzol, Gasreinigungsmasse entschweffeln 70.
Dickteer, Brikettbindemittel 874.
Dicyandiamidbildung, Kalkstickstoff 161.

Dicyandiamidgewinnung, Kalkstickstoff 151.
— sprengstoff 265.
— Sprengstoffgemische 308.
Dicyandiamidin, Nitroglycerinpulver 300.
— salze 151.
Diglycerin, schwergefrierbare Sprengstoffe 295.
— tetranitriert 295.
Dillässig 507.
Dinasteine, Cyangewinnung 134.
Dinatriumcyanamidgewinnung, Alkaliamid 150.
Dinitrobenzol, Sprengpulver 321.
— cellulose, Baelendynamit 300.
— cellulose, Sprengstoff 322.
— dialkylamide, Granatenfüllmasse 295.
— dialkylamide, Sprengstoffzusatz 319.
— dimethyloxamid, Zündladung 329.
— glycerin, Herstellung 294.
— glycerin, reinigen 293.
— glycerin, Trinitroglyceringemenge 293.
— glycerin-Trinitrophenoläther 295.
— monochlorhydrin, Nitroglycerinsprengstoff 294.
— naphthalin, Nitrocelluloseschießpulver 322.
— naphthalin, Salpetersprengstoffe 261, 263.
— naphthalin, Sprengstoffzusatz 261.
— phenol-(Kresol)sprengstoffe 261.
— phenolsulfosäure, Sprengstoffe 257.
— toluol, Chloratsprengstoffe 277.
— toluolhülle, Nitrocellulosepulver 307.
— toluol, Spritlösung, Nitrocellulosesprengstoff 321.
Dioxin 257.
Dipalmitomargarine, Gänsefett 555.
Diphenylamin, nitrirt, Sprengstoffe 314.
— Nitrocellulose, Stabilisierung 287.
Dippelsches Tieröl, Bienenfutterzusatz 418.
Dissougas 157.
Dolomitkalk, Düngemittel 45.
— kohlehaltig, Cyanidgewinnung 143.
— sand, Kalkstickstoffdüngemittel 163.
Doppelschwefeleisen, Schwefelgewinnung 84.
— silicate s. a. Feldspat.
— silicate s. a. Silicate.
— silicate, Alkalihaloidgewinnung 24.
— spat, isländischer Ersatz 129.
— superphosphate 56.
Dörrfrüchte veredeln 617.
— gemüse s. a. Gemüsetrocknung.
— gemüse 500.
Dorsch, Konservierung 578.
Dotteröl 547.
Dragées, Zuckerwaren 490.
Drahtnetze, Feuerlöschung 383.
Drehschneidern 505.
„Drittes“ Getränk, Boa-lie 631.
Dualin, Sprengmittel 282.
Dulcin, Fruchtsaftsüßung 493.
— Süßstoff 493.
Dünensand, Ammoniumfluoriddüngung 90.
Dünger, Weinberge 47.
— kalk 45.
— kalk, Kieselsäuregehalt 46.
Düngemittel s. a. die einzelnen Bestandteile.
— Algenasche 29.
— neben Alkalicarbonat 62.
— alkalihaltiges 65.
— Bakteriennahrung 93.
— carbid- und phosphorfrei 167.
— carnallitische Abraumsalze 13.
— Cyanverbindungen, Kalksalpeter 190.
— Doppelsilicate, Abfallstoffe 228.
— fabrikation, amerikanische Schlachthäuser 215.
— Feldspatrückstände 28.
— gewinnung, Gespinstfaseraufschluß 408.
— gewinnung, Kaliabfallaugen 18.
— Guanol 218.
— Humuskieselsäure 209.
— Kaliendlaugen, Ammoniak 201.

Düngemittel, kali- (phosphorsäure) haltig 222.
— kali- (stickstoff)haltig 28.
— kalireicher Hochofenflugsstaub 27.
— Kalisilicate, Magnesiumoxychlorid 24.
— katalytisch wirkende 235.
— kieselsäurereiches 223.
— Luftstickstoff 95.
— Melasseschlempe, Torfmehl 218.
— natürliche, Ammoniak, Bindemittel 211.
— natürliche Gesteine 25.
— Papierfabrikation, Abfallkalk 45.
— Phonolithmehle 23.
— salze, Portlandzementabgas 27.
— Schwefel 235.
— Schwefelsäureabgasverwendung 159.
— Seetiere 417.
— stickstoffhaltige, Vergleich 91.
— Stickstoff, Silicium, Kalk 167.
— Sulfitablauge, Torfstreu 219.
— Unkraut vertilgend 237.
— vergoren, Sulfitablauge 219.
— Vertilgungsmittel 237.
— Wasserpest 413.
— Weintrester 664.
— Weltproduktion 8.
— Weltwirtschaft 1.
— (Futter)mittelwert, Unkräuter 207.
— Zuckerrübe, Bleinitrat 234.
— langsam wirkende 228.
— wertverhältnis, Fäkalien, Harn 213.
Düngung künstliche, Pflanzensorten 1.
Dünn-Ersatzbiere 634.
Durchleuchtung, Eierprüfung 559.
Dynamit s. a. Nitroglycerin.
— Gefrierpunkt herabsetzen 299.
— glycerin 290.
— Kieselsäure, Faktis 296.
— Sprengstoff 290.
Dynamit, Sprengstoff 273.

E

Ebereschenbranntwein 660.
— marmelade 623.
Ebonauskleidung, Zementgärbottiche 432.
— gärfäße, Kupfer, Zink 433.
Ebonzelle, Alkalichloridelektrolyse 38.
Edelmetalle kolloidale, Acetylenadsorption 157.
Effront-Verfahren, Schlempeaufarbeitung 663.
Ehrhardtsches Schießpulver 275.
Eialbumin, Backpulver 465.
— albumin, Schaumbildung, Verbesserung 566.
— Altersanzeiger 559.
— bunt marmorieren 563.
— chinesische 563.
— cognak 661.
— dotter-Ätherkonservierung 564.
— dotterfett-Milchfettersatz 523.
— dotterkäse 537.
— dotter-Säuglingsnährmittel 523.
— ersatz, Eiweißnahrung 566.
— ersatz, Magermilch 566.
— evakuiert 560.
— farben 563.
— frisch erhalten, Formaldehyd 560.
— gekocht, aufbewahren 561.
— gelb, Benzoesäurekonservierung 427.
— gelbemulsionen, homogene 515.
— gelb-Hülsenfruchtmehl-Nährpräparat 603.
— gelb konservieren 564.
— gelb-Kunstabzugsatz 553.
— gelb-Lecithin-Zuckerpräparate 606.
— gelb-Milchpräparat 526.
— gelb-Milchzusatz 526.
— gelb-Nährpräparate 603.
— gelbpräparat 606.
— gelbpulver 565.
— gerste 468.
— inhalt trocken 565.
— konogen, Wasserstoffsuperoxyd, Haltbarkeit erhöhen 109.
— konservierung, Heißluft 569.
— konservierungsmittel 569.
— konservieren, Ozon 564.

- Ei** konservierung, Wasserglasbeschaffenheit 562.
 — olin-Tabletten 566.
 — oeeibchen, Eiersatz 566.
 — produktion erhöhen, Kalknahrung 419.
 — sparpulver Ideal 566.
 — teigwaren 468.
 — trocken konservieren 561.
Eiweiß-Alkaliverbindung, neutrale 566.
 — Ananasemulsion, Margarine 551.
 — artige Körper, künstlich 566.
 — bier 645.
 — biochemisch, Kammhefenzüchtung 602.
 — brot 601.
 — Eiersatzmittel 566.
 — eisenpräparat, spritlöslich 613.
 — Eisenpyrophosphatpräparate 613.
 — entfärben 564.
 — ermüdungshemmendes Präparat 689.
 — Fleischextrakt 582.
 — Formaldehyd-Sprengstoffkörnung 338.
 — Frauenmilchersatz 523.
 — futtermittel 400.
 — gewinnung 587.
 — gewinnung, Baumwollsamönrückstände 612.
 — gewinnung, Hefeextrakt 602.
 — gewinnung, Mais 449.
 — gewinnung, Thiosinamin 566.
 — haltige Nahrungsstoffe konservieren, Brom 426.
 — heimische Kräuter 498.
 — Kaffeeglasur 673.
 — klarpräparate 565.
 — kohlefilter 604.
 — kolloidaler Schwefel 67.
 — körper abscheiden, Seide 593.
 — Lecithinnährsalzpräparat 615.
 — lösung trocken 519.
 — milch 524.
 — nahrung, Eiersatz 566.
 — nährmittel, Kakaoschalen 685.
 — Phosphat-Margarine 553.
 — photographische Zwecke 565.
 — präparate, Bruch 533.
 — präparat, lösliches, Zuckerzusatz 523.
 — reinigung, Alkohol 414.
 — Schokolade 688.
 — spaltungsprodukte, Albuminersatz 588.
 — stoffabscheidung, Chlorate 604.
 — stoffe, heiß koagulierte, verbessern 565.
 — stoffe-Margarinezusatz 553.
 — trocknung 565.
Eibischwurzelextrakt, Salatölersatz 557.
Eichelbrot 478.
 — Futtermittel 396.
 — Kaffeesurrogat 678.
 — kakao 687.
Eisessig 506.
 — Fleischkonservierung 570.
Eisen s. a. Ferro- und Ferrit.
 — albuminatpräparat 613.
 — Aluminiumpulver-Blitzähren 344.
 — anreicherung, Gemüse 498.
 — bahnbetriebsabfälle, Brikettierung 373.
 — bahn, Knallsignal 346.
 — bahn-Rauchkammerlöse verwerthen 374.
 — beton s. a. Beton.
 — bier 645.
 — Blutpräparat 614.
 — chlorid, Tabakwarengiftung 694.
 — chlorür-Magneteisen-Gasreinigungsmasse 69.
 — cyanverbindungen, unlösliche 138.
 — doppelcyanide Kontaktkörper, Ammoniaksynthese 185.
 — Einwirkung, Kognak 658.
 — erzbrikettierung 378.
 — erzbriketts 382.
 — erze, mulmige, brikettieren 380.
 — erz, Wasserdampf, Wasserstoffgewinnung 171.
 — feilspäne-Konservierungsmittel 575.
 — gruppenmetalle, Ammoniaksynthese, Katalysator 186.
 — gruppenmetalle, Katalysatoren, Stickoxydsynthese 132.
 — gußspäne, Wasserstofferzeugung 171.
 — haltige Backwaren 470.
 — haltiger Kunsthonig 488.
 — hämol 589.
Eisen katalysator, Ammoniaksynthese 185.
 — katalysator, Cyanverbindungen 144.
 — katalysatoren, Wasserstofferzeugung 175.
 — Kieselsäure-Casein-Nährpräparat 614.
 — kohlen-saures, Milchkonservierung 521.
 — lactat, Obstbaumimpfung 233.
 — manganlactatsirup 614.
 — Molkepräparat, fleischextraktartig 526.
 — molybdänkatalysator, Ammoniakgewinnung 186.
 — nitrid, Katalysator, Ammoniaksynthese 185.
 — oxyd agglomerieren 379.
 — oxydbindemittel, Feinerzbrikettierung 378.
 — oxydhydrat, Leuchtgas, Schwefelwasserstoffentziehung 68.
 — oxydhydrat-Magnesiumcarbonat, Gasreinigungsmasse 69.
 — oxydkatalysatoren, Ammoniaksynthese 185.
 — oxydkunststein, Wasserstoffgewinnung 173.
 — oxydul, kohlen-saures, Fruchtsaftentfärbung 620.
 — oxydul, Milchkonservierung 521.
 — oxyd-Wärmespeicher 365.
 — peptonat 613.
 — phosphide, Phosphatdüngemittelnebenprodukt 57.
 — präparat, spritlöslich 613.
 — pyrit, Sprengstoffzusatz 263.
 — pyrophosphat, Eisenpräparate 613.
 — saccharatsirup 614.
 — salicylsäures, Eierkonservierung 560.
 — salze, Acetylenreinigung 156.
 — schlieg, Eisenschwammgewinnung 171.
 — Schokolade 688.
 — schutz, Pikrinsäureeinfluß 316.
 — schwamm, Wasserstoffgewinnung 171.
 — seltene Erden, Katalysatoren 132.
 — sulfat s. a. -vitriol.
 — sulfat, Schwefelkieslein brikettieren 379.
 — verzinktes, Einmachegefäße 429.
 — vitriol, Phosphatdüngemittel 237.
 — vitriol, Stalldüngerbehandlung 211.
 — wässer, künstliche 628.
 — wasserstoffdichte Gefäßwandung 183.
 — (Nickel) Wasserstoffgewinnungskatalysator 175.
 — Wismutkatalysator, Ammoniakoxydation 132.
Elektra-Sterne 344.
Elektrizität, Boden- (Pflanzen-) Behandlung 236.
 — Hefegewinnung 595.
 — Milchsterilisierung 521.
 — Rüben-ertragsteigerung 236.
 — Weinverbesserung 639.
Elektrode, Ozonerzeuger 102.
 — Wasserstoffsperoxydherstellung 106.
Elektrolyse, Alkalichloride 36.
 — Stärkebleichung 446.
Elektroosmotische Wasserverdrängung, Nitrocellulose 286.
Elfenbein, pflanzliches, Futterwert 396.
Emilit-Sprengstoff 320.
Emmensäure, Feuerwerksherstellung 342.
 — Sprengstoff, Feuerwerk 319.
Emmentaler Käse, Propionsäurebildner 536.
Emser Salz, künstlich 628.
Emulsin, Milchersatz, Margarine 551.
Ensilage, Löslichkeit, Phosphatzusätze 395.
Enzym flüssigkeit, Teigbereitung 465.
 — Milchsäure bildend, Lupinensamen 590.
 — reinigung 594.
Epileptikerdiät, Kochsalzarme, Suppenwürfel 512.
Eponit, Olivenörraffination 548.
Erbsen s. a. Leguminosen.
 — brot 475.
 — mehl-Brotbereitung 476.
Erbswurst 580.
Erdalkalialzide, Stickstoffgewinnung 95.
Erdalkalicyanide 143.
 — alkalielektrolyse 38.
 — alkalimetall-Stickstoff-Wasserstoffverbindungen 150.
 — alkalimetallsulfide, Schwefelgewinnung 84.
 — alkalinitride, Alkalicyanidgewinnung 143.
 — alkalinitrite, Erdalkalinitratgewinnung 127.
 — alkalioxalate 667.
 — alkaliperoxyde 113.
 — alkaliperphosphate (-arsenate) 120.
 — alkalisulfhydrat, Schwefelwasserstoffbindung 71.
 — alkalisulfite 79.
 — alkalisulfite, Schwefeldioxyd-gewinnung 81.
 — alkalisperoxyd-gewinnung 112.
 — beeren sterilisieren 617.
 — beermarmelade 623.
 — beersirup, Aroma bewahren 622.
 — birne-Kaffee-Ersatz 680.
 — gas, Cyanid-gewinnung 147.
 — gas, Gipsaufarbeitung 81.
 — gas, Wasserstoffbereitung 178.
 — nußgrütze, Kaffeesurrogat 612.
 — nüsse, Kaffeesurrogat-gewinnung 680.
 — nußklee, Futtermittel 396.
 — nußkuchen, rhcinushaltige, Verfütterung 407.
 — nußmilch 528.
 — nußöl 547.
 — nußölkuchen, Eiweiß-gewinnung 612.
 — nußöl, Sprengstoffzusatz 272.
 — nußschalen Nährwert 396.
 — nußspeiseöl reinigen 549.
 — ölalfallschwefelsäure, Superphosphat 60.
 — öllartige, Produkte, Melessedestillation 683.
 — ölbrandlöschung, Kohlen-säure 383.
 — ölderivatgemisch, Sprengstoffe 275.
 — öl entschweifen 74.
 — ölfractionen, Spiritusdenaturierung 657.
 — ölgetränkte Sprengpatronen 271.
 — öl-Harzseife brikettieren 382.
 — öl, hochsiedende, Rotphosphorgewinnung 50.
 — öl-Kieselgurpatrone, Zündverfahren 279.
 — öl, Koks-gewinnung 366.
 — öl, nitriertes, Verwendung 320.
 — ölrückstände, Brikettbindung 371.
 — ölrückstand, ozonisierter, Erdölbindung 373.
 — ölrückstand-Wachs-Heizbrikett 371.
 — öl, Schwefelkohlenstoff, Sprengstoffzusatz 348.
 — öl-Sulfitablauge, Brennmaterial 371.
 — öl-Talg, Chloratsprengstoffe 271.
 — öl-Torf-Feueranzünder 364.
Erde, eßbare 698.
Erden, seltene, Salmiakspaltung 196.
Erfrischungsextrakt, stärkehaltige Stoffe 645.
Ermüdungshemmende Eiweißpräparate 689.
Ernährung Deutschlands, Krieg 420.
 — Krieg 471.
Erythrit, Perboratpräparate 105.
Erzbergbau, Sprengstoffe 251.
 — brikettierung, allgemein 378.
 — brikettierung, Salzlösung 378.
 — brikettierung, Sulfitablauge 375.
 — briketts, Phosphorsäure, Bindemittel 380.
 — koks-brikettierung, Wasserglas 381.
 — Ruß-brikettierung 378.
 — sulfidisches, entschweifen 84.
Essigälchen, abtöten 504.
 — aroma 507.
 — bildner, Füllmaterial 505.
 — bildner-nahrung, Malzextrakt 505.
 — bildung, Schwermetallsalzzusatz 505.
 — entfärben 638.
 — fabriksanlege 505.
 — gärung, Mangansalzzusatz 505.
 — Gemüsfärbung 499.
 — gewinnung, Bacterium xylinum 507.
 — gewinnung, Orleansverfahren 505.

Essiggewinnung, Reiswein 644.
 — lagern, Zementfaßkonstruktion 432.
 — pasteurisieren 504.
 — phosphathaltiger 507.
 — pilz 505.
 — pulver 507.
 — säure, Fleischkonservierungsmittel 572.
 — säure, Limonadenzusatz 629.
 — säure vergällen 504.
 — säure, Xyol, Destillation 506.
 Estragonessig 507.
 Eucasin 534.
 Eulactol 534.
 Euphosglas-Mistbeet 236.
 Eusitin, Malvaceenpräparat 689.
 Explosionsnachschaeden unschädlich machen 308.
 — s. a. Sprengwirkung.
 Explosivstoffe, allgemein 238.
 Extinkteurfüllung 334.
 Extradynamit 322.

F

Fackeln 345.
 — bengalische 363.
 — farbig brennend 345.
 — füllmassen 345.
 — unverbrennliche 345.
 Factisbildung, Schwefelchlorürabgasverwertung 87.
 — Kieseligersatz, Sprengstoffe 296.
 — wasserdicke Sprengstoffe 338.
 Fadenpilzkrankheit, Brot 459.
 Fäkaldünger 213.
 Fäkalien, Kalkphosphat, Ammoniakgewinnung 213.
 Färbebieber entbittern 438.
 Färbecaramel 438.
 Farblacke, Nahrungsmittel 437.
 — lacke, vegetabilische 437.
 — malzextrakt, entbittern 438.
 — malzfabrikation 438.
 — mischungen, Nahrungsmittel 436.
 — stoffkürzung, Eiweißpräparat 566.
 Fässer paraffinieren 431.
 — sterilisieren, Ozon 435.
 Faßgeläger, Kraftfuttermittel 402.
 — schweflungspräparat 434.
 Favier 324.
 Feigenwein 644.
 Feinerzagglomerierung 378.
 — erzbrikettierung, Chlorcalciumlösung 379.
 — salz 34.
 Feldbriketts 366.
 — früchte, Kochapparat 443.
 — kochgeschirrhitzmittel 372.
 — spat s. a. Kalisilikate.
 — spat aufschließung 26, 48.
 — spat aufschließung, Chlor 24.
 — spat aufschließung, Endlaugen 18.
 — spat aufschließung, Kalisalze, Zement 25.
 — spat aufschließung, Salpetersäurebehandlung 28.
 — spat aufschließung, Zementgewinnung 26.
 — spat-Kali- (Nebenprodukt-) gewinnung 22.
 — spat-, Phosphataufschließung 62.
 — spat, Stickstoffbehandlung 168.
 — spat, Stickstoff-Bindung 22.
 — spat verarbeiten, Atzalkalien 25.
 Feld-Leuchtgasreinigungsverfahren 194.
 Fehlingsche Lösung, Spiritusreinigung 655.
 Fenchel 509.
 — Öl, Sicherheitsprengstoffzusatz 260.
 Fermentation s. Tabak, Tee, Kakao usw.
 Ferment-Fondantpräparate 530.
 — Meerespflanzen, Vergärung 29.
 Ferri-, Ferro- s. a. Eisen.
 Ferricyankallium, Bariumsuperoxyd, Sauerstoffgewinnung 99.
 — cyanalkaliumgewinnung, Ferrosalz 138.
 — phosphat, Düngemittel 220.
 Ferrocyanisen 137.
 — cyanisenverbindungen, Gasreinigungsmassen 137.
 — cyanide 137.
 — cyanide, Blausäuregewinnung 139.

Ferrocyanide, Cyanidgewinnung 139.
 — cyanidsalze, Weißweinklärun 637.
 — cyanalkalium, Ammoniak- (Ameisensäure-) gewinnung 189.
 — cyanalkaliumgewinnung, Gasreinigungsmasse 134.
 — cyanalkalium, Pflanzenwachstum 233.
 — cyanalkalium-Sprengstoffgewinnung 274.
 — cyanatriumgewinnung, Ferrocyanalcium 138.
 — cyansalze, Sprengstoffmischungen 274.
 — cyanverbindungen, Gasreinigungsmasse 137.
 — cyanverbindungen, Kupfersalzzusatz 137.
 Ferrogen 603.
 Ferromanganschlacken, Düngemittel 234.
 — mangaun, Wasserstoffgewinnung 171.
 — silicium, Ammoniaksprenstoffzusatz 264.
 — silicium, Silicolprozeß 176.
 — silicium, Sprengstoffzusatz 325.
 — silicium, Wasserstoffbefeitung 173.
 — silicium, Wasserstoffgewinnung 176.
 Fersan, Eisennährpräparat 614.
 Fettsäureerhebung, Schlachttiere 406.
 — einfluß, Backfähigkeit 468.
 — emulsionen, homogene 515.
 — emulsionen, Wasserstofferezeugungszusatz 176.
 — futtermittel, Milchproduktion 406.
 — gehärtet, Ernährung 551.
 — gewinnung, Küchenabfälle 416.
 — gewinnung, Lupine 391.
 — härtung, Wasserstoffgewinnung 170.
 — Harzbrände löschen 383.
 — hochsiedendes, Rotphosphorgewinnung 50.
 — hydriert, Futtermittel 406.
 — Kakaobutterersatz 686.
 — käse, künstlich 535.
 — Ranzigwerden 558.
 — saure Basensalze, Backpulvermenge 462.
 — säuregewinnung, Schlempe 205.
 — säuren, höhere, Margarinezusatz 553.
 — säuresalze, Margarinezusatz 553.
 — säurezusatz, elektrolytische Chloratgewinnung 267.
 — steigerung, Milch, Palmkuchenfütterung 406.
 — (Leim-) trennung, Kadaveraufarbeitung 214.
 Feueranzünder, durchbrochenes Pappgehäuse 364.
 — anzünder, Holzfilz, Phosphorsäure 370.
 — anzünder, Holzwolke, Holzkohle 364.
 — anzünder, Perchlorate, Imprägnierungsmittel 368.
 — anzünder, Salpeter, Schwefel 368.
 — anzünder, Schutzkruste 365.
 — anzünderkerze, Kohlenstaub, Naphthalin 372.
 — gas, Branntweinschärfe 658.
 — griechisches 348.
 — löschapparat 383.
 — löschapparatfüllung, nichtgefrierende 385.
 — löschapparatfüllung, nichtgefrierende 385.
 — löschdose 384.
 — löschleinrichtung 383.
 — löschfüllungen, Erstarren verhindern 385.
 — löschmittel, Diazopreparate 384.
 — löschmittel, Zinntetrachloridtrihydrat 384.
 — löschpatrone 384.
 — löschpulver 384.
 — löschchen, Wasserdampf 383.
 — löschwasser Gefrierpunkt herabsetzen 385.
 — löschwesen, chemisches 383.
 — melder, automatisch, Silbersulfid 383.
 — werk, amorpher Phosphor 342.
 — werkerei, bromatfreies Chlorat 339.
 — werksatz, funkensprühend 363.
 — werkskörper, flüssige Luft 342.
 — werkskörper, stark detonierend 346.
 Fibrinogen 586.
 Fibrinrückstände, Futtermittel 416.
 Fichtensamen, Speiseölgewinnung 557.

Fichten-Tannenholz-Zündholzherstellung 353.
 Filter, anorganisch, Eiweißkohle 604.
 — behandlung, alkoholfreie Getränke 630.
 — elektrodenröhren, Alkalichloridelektrolyse 38.
 — waschapparate, Aluminiumfarbe 431.
 Finalmehl 473.
 Firnis, Leinöl, Salpetersäure 563.
 Fischabfälle, Düngewert 215.
 — abfälle, Fischöl- (Futtermittel-) gewinnung 417.
 — abfälle, Kraftfutter 417.
 — drei, elektrolytisch reinigen 604.
 — dünger 215.
 — eiweißgewinnung 584.
 — extrakt, fettfreier 584.
 — fässer, Geruchentfernung 434.
 — fett verwerten 534.
 — fleischextrakt 584.
 — fleisch, Kraftfutter 417.
 — fleischwürze 585.
 — futter, Fischabfälle 417.
 — geräuchert, Konservierung 578.
 — Geschmack verbessern 456.
 — guano 221.
 — konservierung, Gefrierprozeß 578.
 — lebend, Perphosphatbehandlung 120.
 — Lebendtransport 578.
 — Lebendtransport, Nitroabfallprodukte 211.
 — leimlösung, Brikettbindung 375.
 — mehl, Alkoholreinigung 415.
 — mehl entfetten 417.
 — mehl, Schweinefutter 579.
 — nährpräparate 584.
 — reate, Düngemittelgewinnung 220.
 — teichdüngung 230.
 — teichdüngung, Abwasser 417.
 — teile reinigen 584.
 — wurstkonserven 584.
 — wirzsaunen 585.
 — zerkleinerungsapparat 584.
 — zucht, Giftsalze 578.
 Flachs, Cellulose- (Futtermittel-) gewinnung 408.
 Flammen, bengalische, Schellackersatz 342.
 — werfermasse 348.
 Flamivor 324.
 Flaschen sterilisieren, Limonaden 628.
 Flechtextrakt, Kondensmilchzusatz 518.
 — -Spiritusgewinnung 653.
 Fledermansguano 221.
 Fleischbrei elektrolytisch reinigen 604.
 — brühkonserven 580.
 — dämpfer 581.
 — einpökeln 571.
 — eiweißgewinnung 582.
 — ersatz, Joghurt, Bereitung 541.
 — ersatz Milfix 583.
 — ersatz, Nährhefe 601.
 — ersatz, Ölkohleneiweiß 612.
 — extrakt 581.
 — extraktartiges Molke-Eisenpräparat 526.
 — extraktersatz, Hefe 602.
 — extraktersatz, Horndialysat, Leim 583.
 — extraktersatz, Leguminosen 608.
 — extraktersatz Oehsena 583.
 — extrakt, Kohlensäuredruckaufschließung 582.
 — fäser 431.
 — u. Fischfleisch, Unterschied, 578.
 — geräuchertes, Gipseinbettung 578.
 — gesalzene, entsalzen 578.
 — guano Lützelers 214.
 — kochen, Verluste 567.
 — konservendosen, Bombage 429.
 — -Konservensalze 571.
 — konserven, Trockenmilchzusatz 575.
 — konservierung, eingedampfter Saft 569.
 — konservierung, Fett-Eiweißschicht 569, 570.
 — konservierung, Leinendölle 570.
 — konservierung, Schwefeldioxyd 568.
 — konservierungssalze 572.
 — konzentriert 582.
 — kühlhallen ozonisieren 568.
 — mehl 576.

Fleischmehl, Alkoholreinigung 415.
 — mehl, aromatisch 579.
 — mehl, Gänsemaßfuttermittel 403.
 — mehl, Kadaver 415.
 — pepton 594.
 — pepton, Bouillonwürfelzusatz 593.
 — präservpulver 574.
 — räuchern 576.
 — rohes, Büchsenkonservierung 569.
 — saft, rohes Fleisch 581.
 — safttrocknung, kristallwasserfreie Salze 604.
 — Salpeterbehandlung 571.
 — Salzkonservierung, Keime 571.
 — Salzwasser, Druckkonservierung 571.
 — Schnellpökeln 571.
 — steriles, extraktivstoffreiches 581.
 — suppentafeln 580.
 — trockenung, niedrige Temperatur 576.
 — trockenung, Proteosezunahme 576.
 — vergiftungsbakterien, Kochsalzbehandlung 571.
 — warenstempelfarbe 437.
 — zwieback 580.
Fliegenpilz-Narkotikum 699.
Fliegerbrandbomben 348.
Floats Zusätze, Viehfuttermittelkonserven 395.
Flobertzündhütchen, Füllsatz 329.
Florylin, Trockenhefe 597.
Flugstaub s. a. Gichtstaub.
 — brikettieren, Flußsäure 381.
 — Kalisalzgewinnung 10.
Fluorammonium, Margarineapparate sterilisieren 554.
 — ammonium, Weinkonservierung 640.
 — natrium neben Wasserstoffsuperoxyd 104.
 — natrium, Nitroglycerinabscheidung 291.
 — salze, Sandbodenverbesserung 90.
 — wasserstoffsäure, Stärkezuckergewinnung 481.
Fluoridzusatz, Chloratgewinnung, elektrolytisch 207.
Flüssige Luft, Sprengmittelhülle 279.
Flüssigkeiten entwässern 604.
 — klären 636.
Flußsäure, Flugstaub brikettieren 381.
 — Formiate zersetzen 668.
 — Fruchtsäftekonservierung 620, 624.
 — Hefereinigung 598.
 — Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxydbildung 104.
 — Persulfatgewinnung, elektrolytisch 119.
 — Phosphataufschließung 60.
 — Stärkefabrikation 441.
Fondantzucker, Milchsäurekulturen 530.
Forcit-Sprengstoff 298.
Forma-Streumehl 468.
Formaldehyd, Aluminiumgefäße sterilisieren 433.
 — Düngerkonservierung 212.
 — Eierfrischerhaltung 560.
 — Eiweiß-Sprengstoffkörnung 338.
 — Fleischkonservierung 568.
 — Früchte konservieren 617.
 — gas-Eierkonservierung 560.
 — lösung, Fruchtekonservierung 617.
 — Margarineapparate sterilisieren 554.
 — Milchsterilisation 520.
 — präparat, Milcherfrischer 520.
 — Tabakentkottinisierung 693.
 — Traubenzuckerbehandlung 483.
Formiate s. a. ameisen-säure Salze.
 — Ätzalkali, Kohleroxyd 668.
 — gewinnung, Cyanalkalien 143.
 — Cyanalkaligewinnung 146.
 — Nitritgewinnung 126.
Forstwirtschaftsabfälle brikettieren 368.
Forstwirtschaft, Sprengstoffverwendung 251.
Fractorit 324.
Frada-Fruchtsäfte 620.
Fragmit, Schilfröhrruttermittel 413.
Frankolin 166.
Frauenmilch s. a. Mutter-, Säuglingsmilch.
 — ersatz, Kuhmilchfermentierung 524.
 — fett, Kuhmilchfett 522.
 — konservieren 522.
Fritillaria imperialis 451.

Fromage fort 537.
Frostschutz, Kalisalzdüngung 8.
Früchte bemalen 616.
Fruchtbrennwein, Destillationsvorrichtung 654.
 — brausepulver 629.
 — einkochen, Zuckerzusatz 618.
 — essenzen 626.
 — essenzen, künstliche 627.
 — Formaldehydkonservierung 617.
 — konservenblechdose, Lacküberzug 430.
 — konserven, Schrumpfen verhüten 623.
 — konservierung, Wassereinlagerung 624.
 — öle klären 627.
 — pasten 623.
 — präparate, Brotaufstrich 625.
 — Reifungsprozeß 616.
 — saft s. a. alkoholfreie Getränke.
 — saft, alkoholfreie 619.
 — saft aromatisieren 627.
 — saft, Citronensäuregewinnung 669.
 — saftdialyse, Beschleunigung 620, 623.
 — saft-Entalkoholisierung 631.
 — saftfabrikation, Melasse klären 489.
 — saft, Flußsäurezusatz 620.
 — saftgetränk, alkoholfrei 632.
 — saftgetränke, klarbleibende 630.
 — saftgewinnung 620.
 — saft klären, Kohle, Preßluft 636.
 — saftkonservierung 620.
 — saftliköre 661.
 — saftlimonaden, haltbar 629.
 — saftsterilisation, Microbin 624.
 — saft, Tabak verbessern 692.
 — saftvergärung, alkoholfreie Getränke 631.
 — Trockenvorrichtung 617.
 — weine 633.
 — zuckerstangen 490.
 — zucker, Weinsäuregewinnung 665.
 — zusatz, calciumchloridhaltiges Mehl 469.
Fruktol-Konservierungsmittel 427.
Fuchsin-Fleischkonservierung 570.
Fulminat-Schießbaumwolle-Sprengstoff 348.
Furfuracrylsäure, Konserviermittel 521.
Furfurol, Acetonersatz, Sprengelatine 305.
 — gewinnung, Reisspreu 447.
 — gewinnung, Sulfitablauge 412.
Futterdämpfer 392.
 — eiweiß 404.
 — kalkbereitung 419.
Futtermittelbrikettierung, Reissstärke 376.
 — briketts, Rübenextrakt-Bindemittel 411.
 — eingesäuerte, Nährwertveränderungen 395.
 — einsäuern 501.
 — Fischmehl entfetten 417.
 — gewinnung, Kohlarten 390.
 — gewinnung, Tang 413.
 — Hopfentreiber 402.
 — Kaktusmaischrückstände 653.
 — keimende Samen 396.
 — Knochenpeisefett 555.
 — lehre, Entwicklung 388.
 — Maisbehandlung 449.
 — Nährwerterhöhung, Zuckerkalk 410.
 — Ölgewinnung, Bassiesamen 407.
 — Ölkuchen entgiften 407.
 — Pülpe 398.
 — Rübenblätter 653.
 — säuerung, Nährstoffverluste 395.
 — Steinnußmehl 396.
 — Torf 413.
 — Treberpreßsaft 402.
 — Verdaubarkeit 893.
 — vergorene Sulfitablauge 219.
 — Weintrester 664.
 — Wertsteigerung, Darmbakteriengärung 389.
 — (Dünge-)mittelwert, Unkräuter 207.
 — Zersetzungsprozeß 389.
 — zerstäubung, Dauerware 406.

G

Galactogen 534.
Galalithabfälle, Düngemittel 216.
Galazyme 540.

Galläpfelpulver, Honigreinigung 486.
 — Sprengkräfterhöhung 273.
Gänsefett, Zusammensetzung 555.
 — fuß, weißer, s. a. Reismelde.
 — mastfutter, Hefe 418.
 — mastfuttermittel, Hefe, Fleischmehl 403.
Gärbottiche, Aluminiumfarbenanstrich 431.
 — gefäße, Eisen (Beton), Aluminiumanstrich 432.
 — gefäße, Material 433.
Gärungsbeschleunigendes Hefepreparat 599.
 — erregere s. a. Fermente.
 — gewerberückstände, Aufarbeitungsvorfahren 663.
 — hemmung, Metalle 429.
 — kohlen-säure, Pflanzenbau 231.
 — milchsäuregewinnung, Dextrose 529.
 — Schaumverhinderung, Wolf fett 652.
Gartendünger 229.
 — erdebakterien, Abfallvergärung 205.
 — erdeorganismen, Schlempeaufarbeitg. 663.
 — erdeverbesserung, Kohlenasche 217.
 — gewerberückstände, Kalkstickstoff 229.
 — Gärtnerei, Harnstoffnitratdüngung 229.
 — Gasfilterstaub, Briketbindemittel 380.
 — filtration, Kautschukmembranen 96.
 — gemische trennen, Lycodium 179.
 — generatorenbetrieb, Ammoniakgewinnung 192.
 — kalk, Rhodancalciumabscheidung 140.
 — komprimiert, Weinwirtschaft 635.
 — leitungen, Einfrieren verhüten 385.
 — leitungen, eingefrorene, auftauen 385.
 — olinbrände löschen 383.
 — Ozonbehandlung, Ammonsulfatgewinnung 195.
 — reinigung, Ammoniak-Sulfidgewinnung 72.
 — reinigungsmasse aufarbeiten 135.
 — reinigungsmasse, Blausäuregewinnung 139.
 — reinigungsmasse, Eisenoxyd, Calciumcarbonat 135.
 — reinigungsmasse, extrahieren 137.
 — reinigungsmasse, Ferrocyanisenverbindungen 137.
 — reinigungsmasse, Ferrocyanaliumgewinnung 134.
 — reinigungsmasse, Gaswasser, Verarbeitung 69.
 — reinigungsmasse Lux 69.
 — reinigungsmasse, Rhodanverbindungen. 69.
 — reinigungsmasse, Schwefel-, Cyan-gewinnung 136.
 — reinigungsmasse, Schwefelgewinnung 70.
 — reinigungsmasse, Zündholzreibungs-mittel 361.
 — reinigung, Sulfidlösungen 86.
 — schutzmasken, Tränkungsflüssigkeiten 122.
 — Schwefelwasserstoff entfernen 68.
 — Trockenmittel 179.
 — uhrenkorrosion, Acetylen 156.
 — waschwasser, Gichtstaub-Bindfähigkeit erhöhen 379.
 — wasser, Ammoniakgewinnung 193.
 — wasserammoniak, Phosphatdüngemittel 224.
 — wasser, Ammoniumcarbonatgewinnung 202.
 — wasser, Bisulfat, Schwefelammon-gewinnung 193.
 — wasserdestillation, Kohlensäuregewinnung 232.
 — wasser, Dünge-(Vertilgungs-)mittel 217.
 — wasser, Gips, Ammonsulfatgewinnung 195.
 — wasser, Kartoffeldüngung 217.
 — wasser, Salmiakgewinnung 200.
 — wasser, Schwefelwasserstoffentfernung 71.
 — wasser, Torfstreu, Düngemittel 217.
 — zählerwasser, Kartoffeln konservieren 442.
 — zündung, Zündbänder 337.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

- Gebäck s. a. Backwaren.
 — Fett, Einfluß 468.
 — Hefe, Backpulver 468.
 — Joghurt, Backflüssigkeit 466.
 — Roggenmehl, Zuckersatz 477.
 — voluminöse Form 468.
 Gebrauchswasser, Konservenfabriken 496.
 Geflügelfutter, Ebereschensamen 623.
 — futter, Ebereschensamen 418.
 — futter, Fischabfälle 417.
 — futtermittel 418.
 — futter, vergorene Schlempe 418.
 — Kalknahrung 419.
 Gefrierfisch 578.
 — fleischverwendung 568.
 — prozeß, Bier konzentrieren 641.
 Gehirnextraktion, Myelingeinnung 590.
 Gelatine, Albuminpräparate 566.
 — feste Wasserstoffsperoxyd 110.
 — -Fleischkonservierung 570.
 — -Honigreinigung 486.
 — Krystallschutzschicht 129.
 — Nahrungsmittel 583.
 — perlen, Milch eindicken 518.
 — -Speiseeiszusatz 490.
 Geleefrüchte 623.
 Gelo-Konservierungssalz 574.
 Gelose, Nahrungsmittelkonservierung 570.
 Gemüse, Adlernarprossen 414.
 — bau, Kalkstickstoffkopfdüngung 161.
 — bau, Moorboden 230.
 — Brühverluste 497.
 — dörren 500.
 — düngung, Kalkstickstoff 229.
 — einsäuern 501.
 — extrakte, Fleischbrühzusatz 512.
 — färbung 436.
 — grün färben, Kupfer 499.
 — konservieren blanchieren 496.
 — konservieren färben 499.
 — konservieren, Kupferungsfehler 499.
 — konservierung, halbtrocken 618.
 — trockentabletten 500.
 — trocknen, Malzdarren 500.
 — zubereitung, Nährstoffverluste 497.
 — zucht, Bodensterilisierung 237.
 Generatorgas, Ammoniakausbeute erhöhen 192.
 — gas, Schwefeldioxydentfernung 77.
 Generatorenruß, Erzbriketts 378.
 Genever-Brantwein 659.
 Genußmittelfarben, Kreuzbeerenlack 437.
 — figürlich bezeichnen 437.
 — lagern 428.
 — Säuern verhüten 424.
 Gerberieanthaarungsschleim, Düngemittel 216.
 Gerberlohe, Sprengpulvergewinnung 255.
 Gerberextrakte, Entschwefelung schwefelhaltiger Stoffe 74.
 — säure, Honigreinigung 486.
 — säure, Tabakrauchfiltration 694.
 — säureverbindungen (Kaffee) zerstören 676.
 — stoffextrakt, Kaffeesurrogat 681.
 Gerstendüngung, Sulfitablauge 229.
 — extraktzucker 481.
 — Graupenverbesserung 454.
 — kaffee 678.
 — Kalkstickstoffdüngung 161.
 — mehl, Brotbereitung 476.
 — mehl, Viehfutter 397.
 — Nährstoffbilanz 454.
 — Stickstoffdüngung 91.
 — wein, Traubenweinblume 635.
 Geschob, Aluminium-Sauerstoffträgergemisch 262.
 — füllung, Hexanitrodiphenylsulfid 318.
 — Pikrinsäureeinfluß verhindern 318.
 — zünder, Celluloid, Messingersatz 333.
 Geschützpulver 300.
 — rauchlos 316.
 Gesteine, Alkalihydratgewinnung 25.
 — Aluminiumsilikat- (Alkalien-) gewinnung 26.
 — natürliche, Düngemittel 25.
 Gesteinsprengung, loser Besatz 250.
 — Nachschwadern verhindern 308.
 — Wasser, Druck 250.
 Getränke, alkoholarme, Lupinensamen, Enzym 590.
 Getränke, alkoholfreie 630.
 — alkoholfreie, Essenz 627.
 — alkoholische, Acetylcellulosezusatz 661.
 — elektrische Behandlung 639.
 — exotische 644.
 — extrakt, Dextrin, Caramel 632.
 — kohlen säurehaltige, Bakterien 628.
 — kohlen säurereiche 631.
 — kumysartige 540.
 — Steinzeugfilter 630.
 — weinartige 644.
 Getreide auffrischen 456.
 — brennerei, Nährstoffverluste 650.
 — decortication 472.
 — denaturieren, kennzeichnen 456.
 — dumpfiges, verbessern 456.
 — heil, Getreideverbesserungsmittel 456.
 — keime, Nahrungsmittel 611.
 — keime, Speisewürze 513.
 — keimextrakt 611.
 — kleberarten, Brotbeschaffenheit 452.
 — körner aufblähen 447.
 — kornbehandlung, Kleieaufschließung 474.
 — korn-Schwefel-Schwelpräparat 610.
 — mehl s. a. Mehl.
 — -Mehlkleister, Kaffeesurrogat 678.
 — mehloses Brot 475.
 — Preßhefeerzeugung 596.
 — verarbeitung ohne Mahlen 472.
 — verdorbenes, wiederherstellen 456.
 Gewehr- und Geschützpulver 307.
 — granaten, Patentszusammenstellung 238.
 Gewürzessig 507.
 — japanisches, Cho-You 513.
 — Kieselsäure, Streugemenge 503.
 — Konservierungsmittel 503.
 — lösliches 503.
 — nelken 511.
 — nelken, künstliche 503.
 Ghee, Milchlakt, Westindien 555.
 Ghl, Untersuchungsergebnisse 555.
 Gichtgase s. a. Hochofengase.
 — staub agglomerieren 378.
 — staubrikettierung 378.
 — staubrikettierung, Kaliendlaugen 379.
 — staub, brikettieren, Phosphorsäure 380.
 — gasstaub, Düngemittel 10.
 — staub s. a. Flugstaub.
 Giftgeschosse 347.
 Gilsonit, Brikettbindung 372.
 Gips, Ammoniumsulfatgewinnung 197.
 — Ammonsulfat aus -sulfid 198.
 — -Brikettbindung 370.
 — Düngemittel 47.
 — Fleischkonservierung 570.
 — formen-Mehl, Stallstreu 47.
 — Gaswasser, Ammonsulfatgewinnung 195.
 — gewinnung, Salzpflanzenstein 33.
 — -Kalk-Glühprodukt 74.
 — Rauchfleisch aufbewahren 576.
 — Schwefelgewinnung 80, 81.
 — Schwefel- (Schwefelsäure-) gewinnung 82.
 — Schwefelsäure, Phosphataufschließung 60.
 — Stalldüngerkonservierung 211.
 — Weinklärun 636.
 Glacialin 573.
 Glanzkarton-Cellulosegewinnung, Kohlarten 390.
 Glasfabrikheizmaterial 368.
 — rohmateriale (Kali) Feldspat 22.
 — zucker 490.
 Glaubersalz s. a. Natriumsulfat.
 Glauconit, Portlandzement-, Alkaligewinnung 27.
 Gleditschie, Kaffee-Ersatz 681.
 Gliadin, Weizenmehl, Backvermögen 457.
 Gliadin-Brotzusatz 467.
 Glimmentladung, Wasserstoffsperoxydherstellung 106.
 — kokskohle 365.
 Glimmerarten, Düngemittel 23.
 Globulinbrot s. a. Blutbrot.
 Glucosegewinnung, Maissamenhülsen 448.
 — Speisefettzusatz 553.
 Glucose-Sprengstoffgewinnung 324.
 — syrup 489.
 — Zuckersersatz 624.
 Glühkörper-Petroleumlicht 365.
 — massen, Mineralfilz 365.
 — Ofenkohlen 366.
 — sternwunderkerzen 344.
 — stoffkohlen 366.
 — weinessenz 661.
 Glutaminsäure, Backpulver 465.
 — chlorhydrat, Melasseschlempe 662.
 Glutencasein, Maisbehandlung 449.
 Glutenin, Weizenmehl, Backfähigkeit 457.
 Glutin, kolloidale Schwefellösung 67.
 Glycerin, Ammoniumnitrat, Stickstoffgewinnung 95.
 — -Chloratsprengstoffzusatz 274.
 — -Chlorhydringemenge, Sprengölgewinnung 295.
 — Chlorhydringewinnung 295.
 — Coffeinentziehung 676.
 — Dynamiterzeugung 290.
 — Eierkonservierung 660.
 — Einhaltkonservierung 564.
 — ersatz, Dextrin, angefaulte Kartoffeln 442.
 — ersatz (Fett) Mannit 557.
 — ester, nitrirte 295.
 — extrakte, Nahrungsmittelindustrie 511.
 — Farbmazbereitung 438.
 — Feuerlöschmasseszusatz 385.
 — Früchtekonservierungsmittel 616, 617.
 — Gebäckkonservierung 460.
 — gewinnung, Schlempe 663.
 — gewinnung, Weintrester 664.
 — Hämoglobinpräparate 586.
 — kolloidaler Schwefel (Selen) 67.
 — Lecithinlösung 607.
 — leim-Nahrungsmittelkonservierung 428.
 — leim, Sprengstoffzusatz 298.
 — Leuchtgasgewinnung 366.
 — lösung, Luft-, Sauerstoffabtrennung 96.
 — medizinische Bonbonmasse 490.
 — Milchsäureverbindungen 530.
 — nitrirung, Abfallsäuren 291.
 — Pankreaspräparate 594.
 — Perboratpräparate 105.
 — phosphat, Milch 526.
 — phosphorsäure, Caseinpräparate 534.
 — phosphorsaures Lecithinsalz 607.
 — phosphorsäure, Marmeladenersatz 625.
 — -Trockenhefe 597.
 — -Weinverbesserung 640.
 Glycobakter-Yoghurtmilch 641.
 Glycyrrhizinverwendung 492.
 Glykokoll, Acetaldehyd, Weinfarbstoff 436.
 Glykolnitroprodukte, Nitroglycerin-gefrierbarkeit herabsetzen 299.
 — ranzige Fette verestern 558.
 — säurederivat, Backpulver 465.
 — säure, Lebensmittelindustrie 465.
 Goldregen 342.
 — regenblätter, Tabakersatz 696.
 — schlägerhaut, Luftdialyse 96.
 — schwefel, Streichholzzündmassen 355.
 — schwefel, Zündhölzermasse 355.
 Gorgonzolakäse, Schimmelpilze 536.
 Goudron, Aluminiumbottiche isolieren 433.
 Grahambrot 474.
 Granatapfel, Speisewürze 513.
 Granaten, Patentszusammenstellung 238.
 — füllung, Aluminium-Sauerstoffgemisch 262.
 — füllung, Siliciumchloridzusatz 279.
 Graphit, Calciumcarbidschutz 157.
 — Nitritgewinnung 125.
 Gras, Eiweißnähreextrakt 498.
 — papier, chinesisches 343.
 Graupen s. a. Mühlenprodukte.
 — Kartoffelmehlzusatz 475.
 — verbesserung 454.
 Greizerkäse 537.
 Gries usw. s. Mühlenprodukte.
 — Flüssigkeitsnebelbehandlung 457.
 Grisoutin 261, 324.
 — dynamit 264.
 Grogessenz 661.

Grotan, Braueredesinfektionsmittel 435.
Grubenlampen, Zündstreifenpräparierung 337.
Grudegries, Tragofenheizmittel 365.
Grünfutter, Einsüßung 390.
 — malz-Klebergewinnung 453.
 — pflanzennährstoffe 5.
 — sand, Portlandzement-, Alkaligewinnung 27.
Guaja kolsulfosäure, Emulgierbarkeit erhöhen 115.
 — Wasserstoffsuperoxyd, Haltbarkeit erhöhen 109.
Guanidin nitrat, Ammonnitratersatzsprengstoffe 265.
 — pikrat-Schießpulver 322.
 — Sprengstoffgemische 308.
 — Sprengstoffzusatz 322.
Guano aufschließen, färben 221.
Guanol 209.
 — Düngemittel 218.
 — Torfmeleassefuttermittel 218.
Gulaschextrakt 583.
 — konserven, Appertsche Methode 569.
Gün-Pekmes 621.
Gurken entbittern 497.
 — gesäuerte, Weichwerden verhüten 501.
Guß eiseneisenspäne, Leuchtstreichholz 363.
 — granatenfüllung 275.

H

Habers Ammoniaksynthese 182.
Hackfleisch s. a. Fleisch.
 — Konservensalze 571, 574.
 — konservierungsmittel, Sezolit 574.
Häcksel s. a. Strohhäcksel.
Hacoferin, Futtermittel 403.
Haferhülsen, Bäckereistreumehl 468.
 — kakao 687.
 — kakao entfetten 687.
 — Kalkstickstoffdüngung 161.
 — mehl 525.
 — Phosphordüngung 54.
 — schleim, frauenmilchähnliche Kuhmilch 525.
 — stroh, Schießpulver 283.
Hagebutten marmelade 623.
 — Tee-Ersatz 684.
Hagelschießen, Raketenbomben 346.
Halbschwefelphosphor-Tunkmasse 357.
Halogen nalkalielektrolyse, Zirkonapparate 38.
 — sauerstoffsalze, elektrolytisch, Tonerdezusatz 207.
 — sauerstoffverbindungen, Elektrolyse, Cerosalzzusatz 268.
 — verbindungen, Metalle 24.
 — wasserstoff, Halogen, Braunkohle 32.
Haloklastit-Sprengstoff 255.
Haloxilin-Sprengpulver 255.
Halwa 621.
Hämatinzerstörung 589.
Hämatogen 614.
 — sterilisieren 517.
Hämoglobin-Blutfarbstoff 586.
 — gewinnung 586.
 — lösung, weinartiges Getränk 644.
 — Tanninnährpräparat 588.
Hämozon 603.
Handelsdünger, Stallmist 207.
Händewärmeföhen, Glühkohlen 366.
Handgranaten, Patentzusammensetzung 238.
Handfüngung 233.
 — nitrierter, rauchschwaches Pulver 285.
Hantelmarke, Caseinlösungsmittel 532.
Harn, Ammonsulfatgewinnung 213.
 — aufarbeitung 206.
 — aufarbeitung, Futterhefegewinnung 404.
 — elektrolysieren, Ammoniakgewinnung 206.
 — Nährsalze, Hefefuttermittel 404.
 — säure, Ammoniumsulfat entfärben 199.
 — säuregehalterhöhung, N-Brot 601.
 — säure, Sprengpulver 255.
 — säure-Wasserstoffsuperoxyd, Konservierungsmittel 109.
 — stickstoff nutzbar machen 213.

Harn, Stickstoffverluste 210.
 — stoff-Calciumnitrat, Düngemittel 228.
 — stoff, Cyanamidoxydation 152.
 — stoffdüngesalze, Kalkstickstoff 152.
 — stoffe, Dynamitsprengstoffzusatz 324.
 — stoff, Futtermittelzusatz 400.
 — stoffgewinnung, Kalkstickstoff 152.
 — stoff-Kalkrückstand-Düngemittel 228.
 — stoff-Kohlenhydratfuttermittel 400.
 — stoffkristalle, Schießpulverzusatz 300.
 — stoffnitratdüngung, Gärtnerpflanzen 229.
 — stoffnitrat, Nitrocellulosepulver 322.
 — stoff, phosphorsaurer, Düngemittel 225.
 — stoff, Sprengstoffgemische 308.
 — stoff-Superphosphat-Sodadüngemittel 225.
 — stoff-Wasserstoffsuperoxydverbindung 110.
Hartgummireibflächen, Normalzündhölzer 358.
 — kautschuk, besonders widerstandsfähig 38.
 — salz, Sylvinscheidung 14.
Harz-Brikettbindemittel 372.
 — Chloratsprengstoff Pyrodialyt 276.
 — decke, Zündhütchenfüllung 333.
 — ersatz, Zuckerscheideeschlammdestillation 663.
 — Futtermittelnebenprodukt 408.
 — gepulvert, Scheibepulver 320.
 — Kaffeeglasuren 673.
 — Kaupräparate 698.
 — Kohlebrikettierung 372.
 — Nitratsprengstoffe 260.
 — nitriert, Melasse-Klärmittel 489.
 — öl, geschwefeltes, Nitroglycerinsprengstoff 257.
 — Paraffingemenge, Konservendichtungsmasse 428.
 — pech, Brikettbindemittel 376.
 — Pech-Kohlebriketts 374.
 — Pulverform 604.
 — pulver-Sprengstoff 277.
 — rückstand, Erzstaubbrikettierung 382.
 — Salpetersprengstoffe 260.
 — saure Salze, Salpetersprengstoffe 260.
 — Schlempegemenge, Ammoniakgewinnung 205.
 — seife-Erdöl-Brikettierung 382.
 — seife-Wasserglaslösung, Eikonsevirung 562.
 — Sprengstoff 277.
 — Sprengstoffmittel 258.
 — Trinitrotoluolsprengstoffzusatz 325.
Haschisch-Narkotikum 699.
Haselnußöl, Schokoladefettersatz 686.
Hatmakers Milchpulver 518.
Haufkohle, Stickstoff aus Luft 95.
Hausabfallviehfutter 417.
 — brandbriketts 373.
Hausenblase-Fleischkonservierungsmittel 570.
 — Honigreinerung 486.
 — Öreinerung 549.
 — Weinklämung 637.
Hausmüll-Brikettbindemittel 371.
 — müll Düngemittel 208.
 — tiere, Lecksucht 419.
 — tiere verwerten 567.
 — wein 649.
Hautabfall-Futtermittel 415.
 — entkalkungsrückstände, Düngemittel 216.
 — gerbung, Aluminiumborat 573.
Hefe s. a. Futterhefe, Mineralhefe, Nährhefe.
 — abgekocht, Schweinemastfuttermittel 403.
 — Acidalbuminpräparate 608.
 — Aluminiumeinfluß 433.
 — anthogene, Weinbukettentwicklung 635.
 — arten, Unterschiede 595, 461.
 — bereitung, malzfrei 600.
 — düngemittel 215.
 — Elersatzmittelzusatz 566.
 — entbittern 598.
 — entwässern 597.
 — enzyme, Backwarenzusatz 601.
 — ersatz, Traubenhäute 646.

Hefeextrakt, Eiweißgewinnung 602.
 — extrakt, Suppenzusatz 602.
 — Fleischextraktpräparat 602.
 — Futtereifei 404.
 — Futterkuchen 403.
 — futtermittel, Harn, Nährsalze 404.
 — futtermittel, Zuckerabwässer 404.
 — fütterung, Butterbeschaffenheit 543.
 — fütterung, Einfluß, Butter 403.
 — gährung, entalkoholisierter Wein 631.
 — Gänsemastfuttermittel 403.
 — Kartoffelfruchtwasser Verwendung 596.
 — konservierung, Phosphorsäure 597.
 — Magermilch, Speisewürze 526.
 — Milchsäurebakterien, Diastasegewinnung 591.
 — nährextrakte 600.
 — nährmittel, anorganische Salze 404.
 — nährstoffe, Alkoholgewinnung, Zucker 652.
 — nahrung, Bierhefe 597.
 — Nahrungsmittel 601.
 — nahrung, Superphosphat 600.
 — Obstweine 647.
 — Peptonengewinnung 593.
 — präparat, gährungsbeschleunigendes 599.
 — pulver 461.
 — reinigung, Flußsäure 598.
 — reinzucht 595.
 — Röstaroma 598.
 — Sauerstoffbehandlung 597.
 — Sprengstoff 279.
 — Stärke-, Speisemehl 602.
 — Sulfitablauge vergären 219.
 — teiggebäck 461.
 — Triebkraft erhöhen 598.
 — trocken 598.
 — wärmebeständig 542.
 — züchtung, Eiweißgewinnung 602.
Heide krautblüte, Tee-Ersatz 684.
 — farbstoff 437.
 — Futtermittel 413.
 — mehl, Viehfuttermittel 413.
Heidelbeerfarbstoff 437.
Heilgetränk, Molke 539.
 — kräuter, Kohlensäurebehandlung 604.
 — mittel, Bombongrundlage 490.
Heizmittel, Büchsenkonserven 430.
Helium, Ballonfüllung 180.
Hellhoffit, Sprengstoff 319.
Hemingway, Leuchtgas, Schwefelgewinnungsprozess 72.
Hensels Nährsalze 615.
Heraklin 257.
Heratol 156.
Heringe, osmotisch entsalzen 578.
Heringfett verwerten 584.
Hertzsche Wellen, Wein veredeln 639.
Heubereitung, chemische Veränderungen 393.
 — brikettierung 411.
 — ersatz, Kartoffelkraut 393.
 — mehl, Futtermittel 413.
 — Milchfett, Einfluß 402.
 — Futtermittelwert 388.
Hexamethylentetramin, Hefegärkraft erhöhen 598.
 — methylenetetramin nitriert, Sprengstoff 319.
 — methylenetriperoxyddiamin, Initialzündler 332.
 — nitroäthan, Sprengmittel 319.
 — nitrocellulose, Schießpulver 321.
 — nitrodiphenylamin, Sprengstoff 318.
 — nitrodiphenylamin-Trinitrotoluol, Sprengkörper 318.
 — nitrodiphenyloxyd, Pikrinsäureersatz 318.
 — nitrodiphenyl, Sprengstoff 318.
 — nitrodiphenylsulfid, Geschobfüllmasse 318.
 — nitrooxanilidsprengstoff 318.
Hibiscus, Nitrocellulose 283.
Himbeeren, Düngungseinfluß 2.
 — essig 507.
 — saftkonservierung 624.
Hirnnährwert, Schlachtvieh 567.
Hirschhornsalz, Brotreichmittel 468.
Hirsetränk Braga 645.
 — Konservierungsmittel 616.
Hobelspan, Teerfeueranzünder 364.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

- Kakaoschalen, Proteinstoffe extrahieren** 685.
 — Stärkezuckerermasse, Schokobona 687.
 — tabletteten 687.
 — tee 685.
- Kaktus, Alkoholgewinnung** 653.
Kälberaufzucht, Milchersatz Kisso 415.
Kalialaun, Ranzig-Fettsatz 555.
 — alaun, Fleischkonservierung 574.
 — ammonsalpeter, Zuckerrübenzüchtung 90.
 — anfangs-laugen, Düngemittel 48.
 — bergbau, flüssige Luft 278.
 — düngung, Glimmersorten 23.
 — düngung, schwere Böden 8.
 — end-laugen, Aufarbeitung 18.
 — end-laugen, Ätzkalkdüngemittel 18.
 — end-laugenbildung vermeiden 13.
 — end-laugen, Bromgewinnung 31.
 — end-laugen, bromhaltige aufarbeiten 32.
 — end-laugen, Gichtstaubbinding 379.
 — end-lauge, Kalisilikate aufschließen 24.
 — end-laugenkalk, Dünge-zwecke 48.
 — end-laugen, Koks-löschung 201.
 — end-laugen, Salzsäuregewinnung 20.
 — end-laugen, Stall-Luftverbesserungs-mittel 18.
 — end-laugen, Torf, Kalkstickstoffpräpa-rat 163.
 — end-laugen, versprühen, Feuer-gasstrom 18.
 — essigsäures, Kautabakkonservierung 698.
 — (Nebenprodukte), Feldspat 22.
 — gehalt, Tabak, Brennbarkeit 690.
 — gewinnung 25.
 — gewinnung, Kelp 29.
 — gewinnung, Silicate 22.
 — gewinnung, Zementmaterial 27.
 — haltige Gesteine aufschließen 222.
 — hydratreinigung 43.
 — hydrat, Weinensäuerung 638.
 — kalk, Düngemittel 48.
 — lauge s. a. Alkalihydrat.
 — Phosphorsäure, Düngemittel 222.
 — reiche Böden, Kochsalzdüngung 8.
 — reiche Pflanzennahrung, Diabetiker 467.
 — rohsalze, Jauchekonservierung 211.
 — rohsalzlösungen, Magnesiumchlorid entfernen 12.
 — rohsalz, Pottaschegewinnung 17.
 — rohsalz, Schwefelgewinnung 81.
 — rohsalze, Schwefelwasserstoff, Schwefel-gewinnung 71.
 — rohsalz, Sylvinauslösung 14.
 — salpeter 88, 127.
 — salpeter, Feuerwerksatz 342.
 — salpeter, Fleischeinpökeln 571.
 — salpeter, perchloratfrei 89.
 — salpeter, Sprengstoff 260.
 — salzdüngung, Vorteile 8.
 — salze, Feldspataufschliebung, Zement 25.
 — salze, frostschtützensde Wirkung 8.
 — salze, Geschichte 8.
 — salzgewinnung, Carnallit 12.
 — salzgewinnung, Feldspat 24.
 — salzgewinnung, Hochofengase 10.
 — salzgewinnung, Magnesia-zement, Nebenprodukt 13.
 — salzgewinnung, Schlempe 662.
 — salzgewinnung, Weinstreter 664.
 — salzlagerstätten, Entstehung 10.
 — salz, Magnesiumchlorid, Sprit-auslaugung 12.
 — silikate aufschließen, End-laugen 18.
 — silikate aufschließen, Magnesiumoxy-chlorid 24.
 — aufflaugen, Potaschegewinnung 17.
 — überchlorsaures, Sicherheitszündholz-masse 368.
 — Viehsalzzusatz 419.
- Kalium bicarbonat, Brotlockerungs-mittel** 463.
 — bicarbonatgewinnung, Pottaschemo-nydrat 17.
 — bichromatpulver 155.
 — bichromat, Sprengpulverersatz 255.
 — bitartratgewinnung, Weinrückstände 666.
- Kalium bitartrat, Schießpulver** 274.
 — bromsalze, Erzbrikettierung 379.
 — carbonat s. a. Pottasche.
 — carbonatgewinnung, Kälte 17.
 — chlorat, bromatfreies 270.
 — chlorat, elektrolytisch 268.
 — chloratsprengstoff 271, 277.
 — chlorat, Zinkchlorid, Nebenprodukt 266.
 — chloridabscheidung 12.
 — chlorid, Ammoniumnitratdünger 228.
 — chlorid, Elektrolyse 36.
 — chlorid, Fleischkonservierung 574.
 — chlorid, hochprozentig 14.
 — chlorid, Rohsalzlösung aufarbeiten 14.
 — chloridverdampfung 13.
 — fluorid, Pottasche- (Soda)gewinnung 17.
 — Magnesiumcarbonatreinigung, Pottaschegewinnung 16.
 — magnesiumsulfat, Carnallit 14.
 — metaphosphat, lösliches 59.
 — nitrat, Sprengstoffe 275.
 — oxyd 44.
 — perchlorat, Sprengstoff 266.
 — perchlorat, Sprengstoffgewinnung 274.
 — permanganat, Bluteiweißgewinnung 587.
 — persulfat, elektrolytisch 119.
 — sulfatgewinnung 14.
 — sulfat, Pottaschegewinnung 17.
 — sulfid 86.
 — superoxyd-gewinnung, Kaliumlegie-rungen 112.
 — tetroxyd, Atmungs-luft, regenerieren 122.
- Kalk, Alkoholentwässerung** 656.
 — brennen, überhitztes Wasser 232.
 — Carnallitdüngung 48.
 — dünger, kiesel-säurehaltig 46.
 — düngung, Hochmoorböden 46.
 — düngung, Kartoffeln 46.
 — einwirkung, Düngephosphate 54.
 — Fleischerhaltungsmittel 570.
 — gebrannter, Kartoffelkonservierung 442.
 — haltiges Brot s. Calciumbrot.
 — haltiges Wasser, Butterbereitung 543.
 — Kaligehalt, Düngemittel 48.
 — kiesel-saurer, Pflanzernahrung 46.
 — Konservendosen 430.
 — Kraftstroh 410.
 — Lupinenschädigung 48.
 — Magnesiadüngung 45.
 — Magnesiaverhältnis, Nahrungsmittel 469.
 — Magnesiaverhältnis, Pflanzenanbau 47.
 — Mergeldüngung 45.
 — milch, Brikettbindemittel 372, 377.
 — milch, Eierkonservierung 560.
 — milch, Getreideentschalung 472.
 — milch, Stärkefabrikationsabwässer 440.
 — milch, Strohaufschluß 410.
 — nahrung, Calciumlactat 469.
 — onitdüngung 230.
 — phosphate aufschließen 63.
 — phosphataufschliebung, Bisulfat 59.
 — präzipitierter phosphorsaurer 419.
 — Rohrzucker, Rahnverdückungsmittel 518.
 — salpeter s. a. Calciumnitrat.
 — salpeter s. a. Norgesalpeter.
 — salpeter, Ammonsalpetergewinnung 128.
 — salpeter, dicalciumphosphathaltig 225.
 — salpeter, fein zerkleinert 130.
 — salpetermischdünger 228.
 — salpeter, Salpetersäuregewinnung 123.
 — salpeterzusatz, Kalkstickstoff 163.
 — salze, Dünge-stoffgewinnung 228.
 — silikat, Düngemittel 47.
 — sorten, Hochmoordüngung 230.
 — sprengpatronen 279.
 — Stickoxydabsorption 130.
 — stickstoff s. a. Kalksalpeter.
 — stickstoff, Ammoniakgewinnung 131, 190.
 — stickstoffauslaugung, Metallentfernung 161.
 — stickstoff, Carbid, Calciumchlorid 160.
 — stickstoff, Cyanamidabscheidung 151.
- Kalk stickstoff, Dampfzersetzung, Am-moniumsulfatgewinnung** 190.
 — stickstoff, Dicyandiamidbereitung 151.
 — stickstoff, Dolomitsand, Düngemittel 163.
 — stickstoffgewinnung, Calciumcarbide 159.
 — stickstoff, Harnstoffgewinnung 152.
 — stickstoff, Kopfdünger 161.
 — stickstoff körnen 162.
 — stickstofflagerung 162.
 — stickstoff, Phosphatdüngemittel 223.
 — stickstoff, Salmiakgewinnung 200.
 — stickstoff, Sodaprobe-reinigung 158.
 — stickstofftaub, Alkoholgehalt 162.
 — stickstoff, Sulfitalblauge, Düngemittel 219.
 — stickstoff, Trockensalzkörnung 162.
 — stickstoffwirkung 91.
 — Torfkompost 208.
 — wasser, Speisefettreinigung 558.
- Kalomel, Buntfeuerersatz** 342.
Kalium, Dextrin, angefaulter Kartoffeln 442.
Kanalabwässer, Ammoniakgewinnung 206.
Kaolin, Fruchtsäftegewinnung 620.
 — Nitroglycerinabscheidung 291.
 — Wasserglas, Brikettiermittel 370.
 — Weinklärunge 636.
- Kapok, Acetylangasaufspeicherung** 157.
Kardamomfett, giftige Margarine 547.
Karlsbadersalz, künstlich 628.
Karpfenfutter 417.
 — Futterfett, Aufspeicherung 578.
 — zucht, Abwasserverwertung 417.
- Kartoffel aufbewahren, Erde** 442.
 — angefaulter, Dextrinbereitung 442.
 — beeren, Futtermittel 393.
 — Bodenbakterien, Massenkulturen 93.
 — bei, Sprengstoff 273.
 — Brotbereitung 475.
 — brot, Nährwert 475.
 — dämpfer 392.
 — düngung, Bakterientorf 209.
 — düngung, Gaswasser 217.
 — einsäuern 443.
 — erfrörene 442.
 — ertragsteigerung 392.
 — flocken, Strohstoff, Futtermittel 411.
 — fruchtsaft, Kiesel-säurefällung 608.
 — fruchtwasser-aufarbeitung 398.
 — fruchtwasser, Hefegewinnung 596.
 — fruchtwasser, Speisesirup 489.
 — Futtermittel, Wert 393.
 — fütterung, Milch-trägerin 392.
 — fütterung, Pferde 392.
 — gefrörene, genießbar machen 442.
 — grünstärke, Stärke-zuckerfabrikation 481.
 — kaffee-Ersatz 680.
 — Kalkdüngung 46.
 — Keimen verhüten 442.
 — kochapparat 443.
 — konservieren, Futtermittel 391.
 — konserven, leichtverdaulich 445.
 — konservierung, Gefrierprozeß 442.
 — konservierung, Säuerung 442.
 — krankheiten, Schwefelbehandlung 235.
 — kraut einsäuern 395.
 — krautheu, Futtermittel 393.
 — kriegsbrot 475.
 — lagerung, Lichteinfluß 442.
 — mehl, Brot, Backwaren 449.
 — mehl (-walmehl) 444.
 — präparate, Diabetsdiät 467.
 — Preßhefgewinnung 596.
 — Preßprodukt Papka 394.
 — pülpe, Kaffee-Ersatz 680.
 — reibsel, Auswaschapparat 441.
 — reibsel zentrifugieren 446.
 — saft, Preßhefgewinnung 600.
 — schalen, Kaffee-Ersatz 680.
 — schlempe, Rein-zuchtsäuerung 401.
 — schnitzanlagen 444.
 — spritzfabrikation, Trinkbranntwein 654.
 — stärke bleichen 446.
 — stärke, Brotmaterial 475.
 — stärkekleister, Brotsreichmittel 468.
 — stärkepreßsaft, Nährmittel 608.
 — stärke, reinigen 446.
 — stärke, Rübölreinigung 549.
 — Strohmehl-futtermittel 394.

Kartoffeltrockenkonserven, Schwefeldioxyd 445.
 — Trockenpflanze, Futtermittel 394.
 — trocknung, Bleichlaugbehandlung 445.
 — trocknung, Kalk, Druckkessel 394.
 — trocknung, Ozonstrom 445.
 — trocknung, Pflanzenschleimüberzug 445.
 — walmehl, Getreidemehlersatz 444.
 — walmehl, Gewinnung 475.
 — zucker, Milchsäuregewinnung 529.
Kaschkawalkäse 537.
Käsearten, Pilzreinkulturen 536.
 — bereitung, Labersatz, Pepsin 592.
 — bulgarische 537.
 — ersatz, Casein, Milch 534.
 — Fettzusatz 535.
 — gewinnung, Anaerobenreinzucht 536.
 — reifung, Wechselstrom 536.
 — vegetabilischer, Natto 540.
Kassawa mehlfuttermittel 414.
 — wurzel, Verwendung 451.
Kastanienmehl, Getreidemehlstreckmittel 476.
 — Spiritusgewinnung 653.
Katalase, Milchsäure 524.
Katalysator, Cernitrid 186.
 — Eisengruppenoxyde 132.
 — Eisengruppe, Wasserstoffgewinnung 175.
 — Futtermittelgewinnung, Holz 408.
Katalytische Gasreinigung 76.
Katechu, Kaupräparate 698.
Kath, narkotisches Genußmittel 699.
Kaupräparate, Catechugersäure 698.
Kautabkersatz 698.
 — Glycyrrhizinzusatz 492.
 — konservierung 698.
 — oxalsäurefrei 693.
 — saure 693.
Kautschukartiges Brikettbindemittel 371.
 — Fleischkonservierungsmittel 570.
 — Gasdurchlässigkeit 96.
 — milchsäure, Milchersatz 528.
Kaviarkonservierung 584.
Kawa-Kawa, Narkotikum 699.
K-Brot, Kartoffelmehlzusatz 475.
Kefir 538.
 — alkalisiert 538.
 — ferment, Caseinpräparat 534.
 — körner, Herkunft 538.
 — Margarineherstellung 556.
 — pilze konservieren 539.
 — vergorener, Caseinpräparat 539.
Keimpflanze, Ernährung 3.
Keimung, Physiologie 4.
Kejipilz, Wachstum befördern 482.
Keks, Eiweißersatz 612.
Kellners Stärkewert 388.
Kelp, Kaliquelle 29.
 — verarbeitung, Aceton 29.
 — Zusammensetzung 29.
Keramyl, Gärbotichdesinfektion 435.
Kesselbriketts, Forstabfälle 368.
Keblers Fluats, Beton-Sauerkrautbehälter Auskleidung 432.
Ketchupsaure 512.
 — Pilzextrakt 502.
Ketonöl, Spiritusdenaturierung 657.
Kichererbse, Backwerk 476.
Kiefernborke, Tabakzusatz 696.
 — nadeln, Futtermittel 414.
Kiesabbrände, Schwefeldioxydgewinnung 77.
Kieseleisen, Sprengstoffzusatz 263.
 — fluoralkali, Ätzalkaliegewinnung 42.
 — fluoratrium, Superphosphatgewinnung 65.
 — fluor, Nitroglycerin, Scheidung 291.
 — fluorwasserstoffsäure, Alkalihydroxydgewinnung 42.
 — gur-Chlorat-Erdölsprengstoff 271.
 — gur-Diazoppräparate, Feuerlöschmittel 384.
 — gur, Dynamiterzeugung 296.
 — gur-Dynamitsprengstoffe 324.
 — gur, Kartoffelkonservierung 442.
 — gur-Sprengstoffhülle 279.
 — gur-Sulfitablaug-Düngemittel 219.
 — Phosphorsäuredünger 65.

Kieselsäure - Aluminiumstickstoffverbindungen, Zusatz 166.
 — säure, Bakterien, Trockenkulturen 93.
 — säure-Caseinpräparat 533.
 — säuregewinnung, Kali-, Tonerde-, Feldspat 22.
 — säure-Gewürz-Streugemenge 503.
 — säurehaltiger Düngekalk 46.
 — säurehydrat, Abwasserfällung 213.
 — säure, Kartoffelfruchtsaft fällen 608.
 — säure kolloidale, Teigbereitung 465.
 — säure lösliche, Nährpräparate 614.
 — säure, Milchkonservierung 520.
 — säure, Mineralwasser 628.
 — säure-Moos-Frikettbindemittel 376.
 — säure, Nahrungsmittel konservieren 616.
 — säure, Phosphatschlackenzusatz 57.
 — säure, pulverförmige Öle 604.
 — säureschmelze, Carnallitaufarbeitung 13.
 — säure, Sprengstoffbrisanz erhöhen 263.
 — säure, Sulfat, Schwefelgewinnung 80.
 — säure, Weinklärunge 636.
 — saurer Kalk, Pflanzenernährung 46.
Kieserit, Aufarbeitung angefaulter Kartoffeln 442.
 — Erzbrikettierung 379.
 — Kallendlangen festigen 18.
 — Rohsalz, Schwefelgewinnung 81.
 — Schwefelgewinnung 82.
Kindermehl 525.
Kindermilch s. a. Muttermilch, Säuglingsnahrung.
 — gewinnung, Kuhmilch 522.
 — Kuhmilch fermentieren 524.
Kindernährmittels a. Säuglingsnahrung
 — nährpräparate 525.
 — nahrung, vitaminreiche 525.
Kirchhoffs Stärkezuckerverfahren 481.
Kirschbranntwein 660.
Kirschen, Düngungseinfluß 2.
Kirschgeistaromastoffgewinnung, Palmkerne 549.
 — wasser 660.
 — wein 649.
Kissofutter, Kälberaufzucht, Milchersatz 415.
Klaunseuche, Sulfitablaugfuttermittel 412.
 — Sulfitablaugwirkung 412.
Kleber, s. a. Getreidekleber, Kunstmilchbereitung, Weizenkleber.
 — Eiweiß 566.
 — Ersatz, Kartoffelstärkekleister 475.
 — Gliadin-, Gluteninverhältnis 457.
 — Leguminosenbrot 476.
 — mehl-Zwieback 467.
 — nährmittel 467.
 — Stärketrennung 452.
 — trocknen 452.
 — verarbeitung, Dampfbehandlung 452.
Klee, menschliches Nahrungsmittel 478.
Kleialeuronzellen, Futterfett (eiweiß) 397.
 — aufschließung, Brotbereitung 473.
 — aufschließung, Finalmehl 473.
 — Bleichversuche, Verwertung 455.
 — brot 463.
 — extrakt, saurer, Brotbereitung 473.
 — Futtermittel 397.
 — melassefutter 400.
 — Phosphatmehl, Antirhachin 473.
 — vergorene, in Vollkornroggenbrot 473.
Klopfertrot 472.
Knallbänder 346.
 — bonbons 346.
 — fix, Radfahrbombe 346.
 — gassprengpatrone 279.
 — korke 346.
 — quecksilber-Chromatzündsätze 328.
 — quecksilbersatz 328.
 — quecksilberfabrikation 327.
 — quecksilber, initiieren 330.
 — quecksilber-Kaliumchlorat-Sprengstoff 329.
 — quecksilberreinigung 327.
 — quecksilber-Schießbaumwolle-Sprengstoff 348.
 — quecksilbersprengstoff, Explosionskraft erhöhen 329.

Knallquecksilberzündsätze, metallhaltige 328.
 — sätze 266.
 — sätze, Siebvorrichtung 333.
 — signalsprengstoff 346.
 — silber, Knallquecksilbersätze 328.
Knocke n. aufschließung, Düngezwicke 220.
 — brühextrakt, Melasseschlempe, Fleischextraktersatz 583.
 — fett, Anhydridsperisöl 557.
 — futtermehl 414.
 — kohle, Stalldüngersatz 212.
 — mehl, Bakterientorf 93.
 — mehldüngemittel, Vergleichswirkung 220.
 — mehl-Düngestoff 220, 228.
 — mehl, Ferriphosphatgewinnung 220.
 — mehl-Stallmistkonservierung 212.
 — Nährextraktgewinnung 583.
 — phosphatgewinnung, kohlen-saures Wasser 60.
 — Phosphorgewinnung 49.
 — rohe, Düngemittel 220.
 — Speisefettbereitung 555.
 — superphosphate, Stickstoffgehalt 220.
 — verarbeitung, Futtermehl 415.
 — wertung, Haushalt 583.
Knollenblätterschwamm, Champignon, Unterscheidung 502.
 — fruchtmehl, Brot, Backwaren 444.
Knorpel, Fleischextrakt 583.
Kobalt, chlorfreier Sauerstoff 98.
 — farben, Phosphorsäureanhydridgewinnung 51.
 — oxydsilikat-Katalysator, Sauerstoffgewinnung 99.
Kochgeschirrhreizmittel 372.
 — salz s. a. Alkalichlorid, Speisesalz u. Steinsalz.
 — salz-Butterkonservierung 545.
 — salz-Carbidpatronegewinnung 155.
 — salzdüngemittel 8.
 — salz, eisenhaltiges, weißschmelzen 35.
 — salz, Getreideentschalung 472.
 — salz-Kieselsäure-Streupulver 503.
 — salzlösung, elektrolysiert, Sterilisierung 456.
 — salzlösung, Feuerlöschmittel 384.
 — salzlösung, physiologische 35.
 — salz, Nahrungsmittelkonservierung 426.
 — salz, Natriumgewinnung 40.
 — salz, nicht hygroskopisch 35.
 — salzreinigung, Umschmelzen 34, 35.
 — salz, Sprengstoffe, Schlagwettersicherheit erhöhen 324.
 — salz, Tafelsalzgewinnung 34.
Kognak 658.
 — Blechgefäße 658.
 — essenz 658.
 — öl 627.
Kohlarten, Futtermittel 390.
 — gemüte, unangenehmen Geschmack nehmen 497.
 — rübe, Brotstreckungsmittel 477.
 — rüben, Brühverluste 497.
 — rüben, Dauerware 497.
 — rüben-geschmack beseitigen 501.
 — rübensaft-Getränke 644.
 — rübensauerkraut 501.
 — rübenspeisesirup 489.
 — rübentrocknung 477, 500.
Kohlenabsorption, Schwefeldioxydanreicherung 77.
 — anzünder s. a. Feueranzünder.
 — anzünder, Pappgehäuse 364.
 — asche, Gartnerdeverbesserung 217.
 — bergbauprengstoff 251.
 — bitumenarme, brikettieren 374.
 — bituminöse, Calciumcarbidgewinnung 154.
 — Brennbarkeit erhöhen 368.
 — brikettierung, rußförmiger Pechstaub 374.
 — briketts, gehärteter Teer 373.
 — briketts, poröse 373.
 — briketts, sauerstoffabgebende Schichten 368.
 — briketts, schwimmfähige 367.
 — carbonit 300, 324, 258.
 — gewinnung, Kohlenwasserstoffe 366.

- Kohlengrubensprengstoffe, zulässige**
 264.
 — haltige Schlämme, Düngemittel 231.
 — hydrate s. a. Stärke usw., Perchlorat-sprengstoffe 275.
 — hydrate, Kalkstickstoffzusatz 164.
 — hydrate, Oxalsäuregewinnung 667.
 — hydrate, Sprengelatinezusatz 298.
 — hydratsprengstoffe, hydrogenisiert 239.
 — hydrate, Zuckercouleur herstellen 439.
 — hydratzusatz, elektrolytische Chlorat-gewinnung 267.
 — klein-Brikettsherstellung 370.
 — Leuchtgasreinigung 136.
 — Luft, Wasserdampf, Ammoniakgewinnung 203.
 — Masut-Brikettierung 371.
 — oxydabsorption, Hopcalitemasse 179.
 — oxydgas, Fleischkonservierung 568.
 — oxyd, kontinuierlich 232.
 — oxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelgewinnung 78.
 — säureabsorptionspräparat 232.
 — säurebehandlung, Kalkstickstoff 162.
 — säure, Brennstoffbriketts, wetterbeständig 375.
 — säuredüngung 231.
 — säure-Fleischkonservierung 568.
 — säuregas-Feuerlöschmittel 383.
 — säure-Getreidekonservierung 456.
 — säuregewinnung, Gaswasserdestillat 232.
 — säuregewinnung, Pottascheabsorption 232.
 — säurehaltiges Acetylen 155.
 — säure, Kalkbrennen, überhitztes Wasser 232.
 — säure, Milchcaseinfällung 524.
 — säurereinigung, Düngungszwecke 231.
 — säure-Speisefettreinigung 558.
 — säure-Teiglockerung 461.
 — saures Wasser, Phosphoritaufschlie-ßung 60.
 — schicht-Calciumcarbidenschutz 157.
 — -Spritreinigung 655.
 — stäbchen 366.
 — staub-Asphalt-Brikettbindemittel 372.
 — stickstofftitan, Cyanamidgewinnung 150.
 — stoffdünger 219.
 — stoffstahl, Ammoniaksynthesebehälter 183.
 — stoff-Stickstoffverbindung 150.
 — stofftetrachlorid, Brandlöschung 383.
 — stoffträger, Sprengstoffe 255.
 — stoffverbindungen stickstoffhaltige, Ammoniakgewinnung 189.
 — -Sulfitablaugebriketts, wetterbestän-dig 375.
 — teer-Brikettbindemittel 373.
 — verkokung, Oxydationsmittel 368.
 — vorbereiten, Brikettierung 367.
 — wasserstoffe, Bromgewinnung 31.
 — wasserstoff-Chloratsprengstoffherstel-lung 271.
 — wasserstoffe chlorierte, Brikettbinde-mittel 371.
 — wasserstofffilter 604.
 — wasserstoffe, Nitroverbindungen 310.
 — wasserstoffe Ruß-, Wasserstoffgewin-nung 178.
 — wasserstoff-Salpeter-Ammoniakgewin-nung 196.
 — wasserstoff-Salpetersäuresprengstoff 320.
 — wasserstoff-Talg-Chloratsprengstoffe 271.
 — wasserstoffzusatz, Stickstoffverbren-nung 182.
 — Koji-Gewinnung, Reis 513.
 — Kokereisalpeterdüngung 90.
 — Kosfett 547.
 — Ölseise, Ananas-Eiweißemulsionsaroma 551.
 — Koks briketts 367.
 — gewinnung, Teer-, Erdölrückstand 366.
 — -Holzabfall-Briketts 373.
 — löschchen, Kallendlauge 201.
 — staubbriketts 374.
 — verbessern, Zimmeröfen 367.
 — Kolaextrakt, eiweißfrei 674.
- Kola - Kaffee-Ersatz, Zipangu** 680.
 — nuß 689.
 — pulver entbittern 689.
 — -Schokolade 688.
 — Kolloidale Metalle, Teigbereitung 465.
 — Kolloidaler Rahm 518.
 — Kolloidale Stoffe entwässern 597.
 — Kolloidummasse, Feuerwerkerei 342.
 — pulver, Phenanthrenzusatz 301.
 — wolle 280.
 — wolle, feuchte, Leimzusatz 298.
 — Kolophonium-Alkalisuperoxyd, Explosivi-tät aufheben 111.
 — Kompostanreicherung, Gaswasser 217.
 — düngerbereitung 208.
 — Kondensmilch 518.
 — Konditoreiwaren verzieren 490.
 — Koniferen s. a. Nadelholz.
 — Konserfix, Gurkenkonservierungsmittel 498.
 — Konservenblechdosenfalze abdichten 569.
 — -Dichtungsmasse 428.
 — dosenheizmittel 430.
 — doseninnenlack 430.
 — dosen, Weißblechersatz 430.
 — fabrikabwässer, Milchsäuregewinnung 529.
 — fabriken, Ozonsterilisation 496.
 — fleischähnliche 526.
 — künstliche Farbstoffe 436.
 — prüfung, Bebrütung 569.
 — salz 573.
 — salz, Gurkenkonservierung 498.
 — wurst 580.
 — Konservierung s. die einzelnen Kon-servierungsmittel.
 — mittel, unschädliche 427.
 — salze, Pflanzenmargarine 554.
 — Konsumsalz s. Speisesalz.
 — weine 639.
 — Kontaktkörper, Cyanverbindungen 144.
 — Kopfdüngung 2.
 — Kopolythenmehl, Phosphorsäure-gewinnung 60.
 — Pyrophosphorsäuredüngemittel 59.
 — Korkpulver-Holzmehl-Traubenkonservie-rung 616.
 — Korn s. a. Getreidebrennerei.
 — branntwein 658.
 — Körnerfruchtmehl, Brot, Backwaren 449.
 — Korund-Filtermaterial, Kaffee 675.
 — Kosmata, Eiersatzpulver 566.
 — Kosmetik, kolloidale Schwefellösung 67.
 — Kovastit-Sprengverfahren 278.
 — Krabbenextrakt 585.
 — konservierung 578.
 — paste 585.
 — Kraftbrot, Hefezusatz 601.
 — futtermittel s. Futtermittel.
 — gebäck, Blut, Wasserstoffsuperoxyd 473.
 — stroherzeugung, Kochkisten 409.
 — strohfutter, Verdaulichkeit 409.
 — stroh, Schwefelalkaliaufschlie-ßung 410.
 — Kräuteressig 507.
 — tee, Bohnen 684.
 — Trockenvorrichtung 617.
 — Kreat-Konservierungssalz 574.
 — Krebse, Lebendtransport 578.
 — Krebschalenfarbstoff 437.
 — Kreosot, Fleischkonservierung 575.
 — -Kalk, Traubenkonservierung 617.
 — öl, Rohpetroleum 371.
 — Kresotinsäure, Marmeladekonservierung 624.
 — Kreuzbeerenlack, Nahrungsmittelfarbe 437.
 — Kriblon, Weizenausputz, Futtermittel 393.
 — Kriegsbackpulver 462.
 — brot s. a. Brot.
 — brot, fadenziehendes, Milchsäurezusatz 459.
 — brot, Gärführung 471.
 — brot, Lupinensamen 476.
 — brotschäden 471.
 — brot, Wasserverlust 475.
 — gastechnik 180.
 — pulver, französische 238, 304.
 — Küchenabfälle, künstlicher Brennstoff 371.
 — abfallverwertung 416.
- Küchenkräuterauszug, Bouillonwürfel-zusatz** 512.
 — Kuhbaummilchsaft, Milchersatz 528.
 — milch s. a. Milch.
 — milchfett, Frauenmilchfett 522.
 — Muttermilchersatz 525.
 — Kühlschifftrub, Kraftfuttermittel 402.
 — Kulturgewächse, Düngemittelbedarf 2.
 — pflanzen s. a. Pflanzen.
 — pflanzen, Kalidüngung 8.
 — pflanzen, Kohlensäurebehandlung 231.
 — pflanzen, Natriumsulfateinfluß 8.
 — pflanzen, Nitrat- (Nitrit)assimilation 92.
 — pflanzen, Radiumeinwirkung 236.
 — Kummel 509.
 — Kumys 538.
 — bereitung 540.
 — ersatz, Ölkuchen 406.
 — künstlicher 540.
 — Kunstarack 659.
 — butter, Herstellung 552.
 — dünger, Abfallstoffe, Schwefelsäure 214.
 — fleisch Milfix 583.
 — gewürze 503.
 — hefe 599.
 — honig 487.
 — honig, eisenhaltiger 488.
 — honig, Honigunterscheidung 486.
 — honig, Weintraubenpreßrückstand 643.
 — kaffee, Rohbohnenextrakt 679.
 — kohle 366.
 — milch, Kleber 528.
 — milch, Nußmehl, Fettsäuren, Milch-säurebakterien 528.
 — milch, Sesamölemulsion 528.
 — rum 659.
 — speisefette 556.
 — steinbindemittel 370.
 — stein, Wasserstoffgewinnung 173.
 — tearomatisierung 684.
 — wein 643.
 — weine, fassonierte 642.
 — Kupferammoniakrhodanat 256.
 — chlorid, Kathodenpolarisation be-seitigen 37.
 — chlorür, Acetylenreinigung 156.
 — chlorür, Sprengstoffzusatz 274.
 — cyanverbindungsgewinnung, Ferro-cyanverbindungen 137.
 — Eisenpulver, Sprengstoffherstellung 263.
 — ersatz, Obsteinkochkessel 429.
 — grüne Gemüsekonserven 499.
 — Leuchtgas, Schwefelabscheidung 136.
 — Luft, Stickstoffgewinnung 95.
 — Milchkonservierung 521.
 — oxalat, Salpetersprengstoffzusatz 260.
 — oxalat, Sicherheitsprengstoff 263.
 — oxychlorid, Sauerstoffherstellung 99.
 — oxydkatalysator, Ammoniakoxydation 132.
 — oxydkathode, Chloratgewinnung 267.
 — oxydullösung, Kohlenoxydabsorption 179.
 — Pflanzenwachstum 233.
 — salz, fäulniswidrige Wirkung 426.
 — Salzsäurereinigung 21.
 — salze, Spiritusreinigung 655.
 — Schwefelwasserstoff entfernen, Wein 640.
 — sulfat, Bodendesinfektion 237.
 — sulfat, Niedermoorpflanzen 233.
 — sulfat, Schwefelsäuregewinnung, Schwefelwasserstoff 72.
 — sulfat, Schwefelwasserstoff entfernen Gase 68.
 — sulfat, Wasserstoffs-gewinnung 177.
 — sulfocyan, Zündholzmasse 358.
 — thiosulfate, Zündmassen 358.
 — überzug, Phosphor 50.
 — vitriollösung, Zündholzmasse 358.
 — vitriol, Tabakentwöhnung 692.
 — vitriol, Zündsatz 332.
 — Wasserstofferezeugung 173.
 — Zerstörung, Acetylen 155.
 — Kürbisbrot 477.
 — Kaffee-Ersatz 680.
 — Kwaß 645.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

L

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Laben, Raieb, Milchgärprodukt 540.
 Labersatz, Pepsin 592.
 — essenz 592.
 — fähigkeit sterilisierter Milch 516.
 — ferment, Milchsatz 524.
 — ferment, Wirksamkeit 535.
 — gerinnung befördernd, Milch 595.
 — gewinnung, Kälbermagendestillation 592.
 — gewinnung, Verwertung 592.
 — Kindermilchpräparat 524.
 — präparate sterilisieren 592.
 — pulver 592.
 Lackdecke, Zündhütchenverschluss 333.
 — lagern, Zementfaßkonstruktion 432.
 — überzug, Fruchtkonservenblechdose 430.
 Lactinase Christi 642.
 Lactalbumin, Muttermilchersatz 523.
 — Natriumhydroxydverbindung 533.
 Lactid, Backpulver 465.
 — gewinnung, Milchsäure 464.
 Laktitensatz 492.
 Laktin, Pflanzenbutter 556.
 Laminarsäure, Nahrungsmittelhaut 428.
 Lamingsche Gasreinigungsmasse 69.
 Landmine, Konstruktion 347.
 Landwirtschaft, Sprengstoffverwendung 251.
 Lathyrus sativus, Kaffeebohnenersatz 677.
 Laubblätterfuttermittel, Spritextraktion 414.
 — Eiweißnähextrakt 498.
 — heuextraktion, Futtermittel 393.
 — imprägnieren, Tabakextrakt 695.
 Lävulosegewinnung 494.
 — Speisefettzusatz 553.
 — trocken 440.
 Lebensmittel lagern 428.
 — verfälschungen, Krieg 677.
 Leblebji, Kichererbse, Nahrungsmittel 476.
 Le Bouquethülse, Nicotinentziehung 694.
 Leciferrin 603.
 Lecithin, Eiweißnährsalzpräparat 615.
 — gewinnung, Eigelb 606.
 — gewinnung, Hülsenfrüchte 606.
 — konservieren, Chinin 607.
 — lösung, Glycerin 607.
 — Pflanzenwachstum, Beschleunigung 220.
 — präparat, Buttermilch 606.
 — reinigen 607.
 — Zersetzlichkeit 607.
 — Zuckerpräparate, Eigelb 606.
 Lecksuchtbekämpfung, Melassefuttermittel 400.
 — Haustiere 419.
 Lederabfälle, Düngemittel 216.
 — abfälle, entfettete Schweinefuttermittel 415.
 — abfall, Schwefelsäureaufschließung 216.
 — bereitung, Aluminiumborat 573.
 — dichtung, gasgefüllte Sprengpatronen 279.
 — Leimabfall, Brikettbindemittel 377.
 — mehl, Düngewert 216.
 — mehl, Moormasse, Brennstoff 377.
 — späne, Brikettzusatz 377.
 Leguminosenblätter, Spinatersatz 498.
 — Fleischextraktersatz 608.
 — Kleberbrot 476.
 Leichtöl, Schwefel extrahieren, Gasreinigungsmasse 70.
 Leim, Brikettbindemittel 371.
 — fabriklationslaugen, Alkaliphosphatgewinnung 59.
 — Fleischkonservierung 570.
 — gewinnung, Conchylienschalen 225.
 — Glycerin, Sprengstoffzusatz 299.
 — leder, Nahrungs- (Futtermittel) 415.
 — niert, Sprengstoff 320.
 — (Fett)trennung, Kadaveraufarbeitung 214.
 Leinöl 547.
 — öl, Carbidumhüllung 155.
 — öl, Futtermittelzerstäubung 406.
 — öl, geschwefeltes, Chloratsprengstoff 276.
 — öl, Konservierungsmittel 428.
 — öl-Melasse, Brikettmittel 376.

Leinöl reinigen 549.
 — öl, Salpetersäure, Firnis 563.
 — samen, Blausäurebildung 407.
 — samenöl, Brikettbindemittel 376.
 Leuchtgas, Ammoniak, auswaschen 193.
 — gas, Ammoniakdoppelsalze abscheiden 193.
 — gas, Ammoniakgewinnung, Abwasser-
 verwertung 193.
 — gas, Ammonitratgewinnung 129.
 — gas elektrisch behandeln 193.
 — gasentschwefelung, Gaswasser 71.
 — gasentschwefelung, Natronlauge 72.
 — gasgewinnung, Zucker, Glycerin, Vase-
 lin 366.
 — gas, Kupfersalze, Schwefelentziehung
 68.
 — gas, Polysulfidgewinnung 71.
 — gasreinigung, Ballonfüllgas 180.
 — gas, Rhodansalzgewinnung 140.
 — gas, Schwefelentziehung, Hochspan-
 nungsentladung 76.
 — gas, Schwefel- (Ammonsulfat)gewin-
 nung 195.
 — gas, Schwefelreinigung 194.
 — gas, Schwefelsäuregewinnung 72.
 — gas-, Stickstoff-, Cyankaligewinnung
 143.
 — gas, Wasserstoffbereitung 180.
 — kugeln 342.
 — minen 347.
 — patronen, schellackfrei 342.
 — raketen 347.
 — spiritus, Benzolölzusatz 656.
 — stab, funkensprühender 344.
 — streichhölzchen 363.
 Leucit, Ätzalkaligewinnung 25.
 — Aufschließung 222.
 — Kallisationsgewinnung 22, 28.
 Leuconostocpflanz, alkoholfreie Getränke
 630.
 Licheninmehl, Torfbrikettzusatz 376.
 Liebesgabenverfälschungen 677.
 Ligninstoffe, Oxalsäuregewinnung 667.
 Lignit, Sprengstoff 203, 264.
 Lignon, Alkoholeratz, Knäuelquecksilber-
 prozeß 327.
 Ligroin, Kaffee-Extraktgewinnung 675.
 Lägusterbeeren, Kaffee-Ersatz 681.
 Likör, Acetylcellulose 661.
 — altern 639.
 — fabrikation, heimische Pflanzen 658.
 — filtrieren, Holzkohle 659.
 — lagern, Zementfaßkonstruktion 432.
 — milchhaltig 661.
 — Palmspirit 549.
 — süßen, Stärkerisurp 661.
 — veredeln 659.
 — veredeln, Hertzsche Wellen 639.
 — weinherstellung 642.
 Limonaden s. a. Brauselimonaden.
 — herstellung 619.
 — keimfreie 628.
 — künstliche 626.
 — Milchsäurezusatz 629.
 — pulver 507, 629.
 — schaummittel 629.
 — Süßholzwurzel 629.
 — tropensicher 629.
 Linsen s. a. Leguminosen.
 Lithiumcarbonatgewinnung, Ambly-
 gonit 33.
 — erze aufschließen 33.
 Lithotractor 258, 324.
 Löflund Milchpräparate 526.
 Lohe, Brikettbindung 377.
 Lokomotivbriketts funkenflugsicher 367.
 Löschgase, Feuerlöschrichtungen 383.
 Löwenzahn, Kaffee-Ersatz 680.
 Luft, Ammoniakgemenge katalytisch
 oxydieren 131.
 — brot, aerated bread 461.
 — Düngemittelherzeugung 95.
 — filtration, Sauerstoffgewinnung 96.
 — flüssige s. a. Sprengluftverfahren.
 — flüssige, Feuerwerkskörper 342.
 — flüssige, Sprengladungen, Wasserzusatz
 279.
 — flüssige, Sprengmittel 278.
 — flüssige, Tränkungsrichtung 279.
 — hefe 595.
 — ozonisieren 101.

Luftschiffe, Ammoniak, Füllmittel 180.
 — schiffahrtsgas, Leuchtgas 180.
 Lumpen vorbereiten, Nitrirung 283.
 Lundholms Sprengstoffe 321.
 Lunte mit Flamme brennend 337.
 Luntensatz nicht verlöschend 337.
 Lupinen, alkaloidarme züchten 609.
 — alkaloidfrei gezüchtet 391.
 — entbitterung, Diffusion 391.
 — entbitterung, elektrisch 391.
 — entbitterung, Nebenprodukte 609.
 — fett 609.
 — Futtermittel 391.
 — giftstoffe, Gewinnung 609.
 — Phosphordüngung 64.
 — samen, Enzym 590.
 — samen, Kaffeesurrogat 679.
 — samen, Kriegsbrot 476.
 — samen, Lecithingewinnung 606.
 — Schädigung, Kalkdüngung 48.
 — Verwertung 609.
 Lupulin, Hopfenbehandlung 696.
 Lustfeuerwerkerei 339.
 Luteolin, Kaupräparatzusatz 698.
 Lutsche Gasreinigungsmasse 69.
 Luzerneblätter, Spinatersatz 498.
 — Diastase 691.
 — einsäuern 395.
 — Enzymgewinnung 590.
 Lycopodium, Chloratpulverzusatz 272.
 — Gasgemische trennen 179.
 — gelatinierter Nitrokörper 305.
 — Zündbandmasse 336.

M

Mageninhalt, Futtermittel 418.
 — saft, Schweinsmagenverarbeitung 594.
 Magerkäse, Herstellung 537.
 — kohlenstaub, Brikettbereitung 373.
 — milch, Buttergemenge, Trockenfet-
 milch 519.
 — milch, Caseingewinnung 531.
 — milchersatz, Futtermittel, Ölkuchen-
 produkt 406.
 — milch, Futtermittel 415.
 — milchhaltbarmachung, Wasserstoff-
 superoxydzusatz 520.
 — milch, Milchzuckerreinigung 529.
 — milchpulver, Brotzusatz 466.
 — milch, Salzbutterverarbeitung 546.
 — milch, Speiserohfettmullierung 553.
 — milch, Trockenkraftfuttermittel 519.
 Maggikwürze 512.
 Magnesia - Bi, Kalkdüngung 45.
 — Alkalicyanidgewinnung 144.
 — borsäure, Nahrungskonservierungs-
 mittel 426.
 — Kalkverhältnis, Nahrungsmittel 469.
 — pulverförmige Öle 604.
 — träger, Ruthenium-Katalysator 184.
 — verfahren, Kaliumcarbonatgewinnung
 16.
 — zement, Brikettbindemittel 370.
 — zement, Kalinebenprodukt, Bergever-
 satz 13.
 Magnesium ammoniumchlorid, Salmiak-
 gewinnung 201.
 — carbonat, Citronensaftkonservierung
 622.
 — carbonat, dreifach gewässert 16.
 — carbonat, haltbar 16.
 — chlorid, Beseitigung, Kaliendlaugen 18.
 — chlorid, Chlorgewinnung 20.
 — chloridentfernung, Carnallit 13.
 — chlorid entfernen, Kaliröhrlösungen 12.
 — chlorid-Kalialsalz, Spritauslaugung 12.
 — chlorid, Kalisilicate aufschließen 24.
 — chlorid, Kalkphosphate aufschließen
 63.
 — chloridlauge, Feuerlöschmittel 384.
 — fackeln 345.
 — Feuerwerksatz 342.
 — flüssige Luft, Sprengkapsel 279.
 — formiat, Margarinezusatz 553.
 — hydrat, Mündungsfeuer verhüten 308.
 — hydrosulfid 86.
 — hydroxydlösung, Hefereinigung 598.
 — hydroxyd neben Schwefelwasserstoff
 78.
 — hypochlorit, Brikettbindemittel 370.

- Magnesiumkaliumcarbonat, Pottascherstellung** 16.
 — Kalkverhältnis, Pflanzenanbau 47.
 — Kathode, Chlorate elektrolytisch 268.
 — Nitrat 130.
 — Nitrid 169.
 — Oxychlorid, Kalisilicate aufschließen 24.
 — Perborat 117.
 — Peroxyd 113.
 — Pulver, Blitzzähren 344.
 — Silicat, Düngemittel 47.
 — Sulfat, Ammoniumsulfatgewinnung 197.
 — Sulfat, Schwefeldioxydgewinnung 77.
 — Sulfat, Streichholzimprägnierungsmittel 360.
 — Sulfit 79.
 — Superoxyd, elektrolytisch 114.
 — Superoxydhydrat 114.
 — Superoxyd-Nitrocelluloseschießpulver 301.
 — Superoxyd, Tabakkonservierung 692.
 — Wein künstlich altern 639.
- Mahlprodukte denaturieren, kennzeichnen** 466.
 — Produkte, Flüssigkeitsnebel, Behandlung 457.
 — Salz 34.
- Maikäfer, Düngemittel** 215.
- Maisblätter einsäuern** 395.
 — Brot 476.
 — Eiweiß 449.
 — Entfettet, Stärkegewinnung 447.
 — Ersatz, Zuckerrübenfuttermittel 394.
 — Extraktion Amylalkohol 449.
 — Grieß 449.
 — Kaffee 679.
 — Keimextrakt 611.
 — Kolben, Essigbildnerfüllung 505.
 — Kolben, Xylosegewinnung 448.
 — Korn entschälen 449.
 — Maischen, Hefebereitung 600.
 — Mehl, Brot, Backwaren 449.
 — Mehl, Brotbereitung 476.
 — Mehl entkeimen 449.
 — Mehl frisch erhalten 449.
 — Nahrungsmittel 448.
 — Öl, Maisentkeimung 449.
 — Samenhülisenaufarbeitung 448.
 — Schrotbrot, Roggenschwarzbrotersatz 474.
 — Stärkegewinnung 449.
 — Stärkezuckergewinnung 481.
 — Strohcellulose, Futtermittel 411.
 — Unreif, Kaffee-Ersatz 679.
 — Maisin, Arznei- (Nährmittel)hülle 449.
 — Majonnaise, Gerinnen verhüten 557.
 — Majoran, Handelsorten 509.
 — Verfälschung 509.
- Makkaroni, Brotteigzusatz** 460.
 — Herstellung 468.
 — Kartoffelmehlzusatz 475.
- Maklurin, Kaupräratzusatz** 698.
- Makrobin** 615.
- Malagawine** 642.
- Malerfarbenbindemittel, Caseinsalz** 533.
- Maltoseindustrie** 482.
- Malvaceenpräparat, Eusin** 689.
- Malzabsud, Viehfutter** 397.
- Malz**
 — Auszug, apfelweinartiges Getränk 635.
 — Backwerk 466.
 — Brotteig 466.
 — Blutpräparat 539.
 — Darren, Obst-, Gemüsetrocknung 500.
 — Extrakt 611.
 — Extrakt, Caseinpräparat 534.
 — Extrakt entbittern 438.
 — Extrakt, Essigbildnerernährung 505.
 — Extrakt, Hefekonservierung 597.
 — Extrakt, Milchpräparate 526.
 — Extrakt, Vorrichtung 611.
 — Freie Maischen 600.
 — Joghurtpräparat 541.
 — Kaffee-Fabrikation 677.
 — Kakao 637.
 — Keim, Erfrischungsextrakt 645.
 — Keimfutter, Milchproduktion 402.
 — Mehl, Marmeladenersatz 625.
 — Milchpräparate 526.
 — Milch, Verdaulichkeit erhöhen 524.
 — Nitriert, Sprengstoffe 323.
- Malz-Schokolade** 688.
 — Stärke- (Kleber)gewinnung 453.
 — Stärkeverzuckerung 482.
 — Treber, Brotteigzusatz 601.
 — Weine 644.
 — Würzegetränk, alkoholfrei 632.
 — Zusatz, Brotbereitung 466.
- Mälzereiabfälle, Kraftfuttermittel** 402.
- Mam-Tôm** 585.
- Mandeln entbittern, Marzipanherstellung** 491.
 — Kernersatz, Getreidekeime 611.
 — Milch 528.
 — Milch, Weinbukettverstärkung 635.
 — Stärkemehl, Backwaren 468.
- Manganat, elektrolytische Spritreinigung** 655.
 — Masse, Sauerstoffgewinnung 97.
- Mangandioxyd-Acetylenreinigung** 156.
 — Düngung 234.
 — Eisenerze, Wasserstoffgewinnung 171.
 — Katalysator, Ammoniaksynthese 185.
 — Oxyd agglomerieren 379.
 — Oxyde, Düngemittel 234.
 — Oxyd, palmitsaures, Zündmasse 358.
 — Salze, Essigbildung 505.
 — Superoxyd s. a. Braunstein.
 — Superoxydbindemittel, Gichtstaub-brikettierung 378.
 — Verbindungen, Düngemittel 234.
- Maniokamehlfuttermittel** 414.
- Maniokwurzeln, Stärkegewinnung** 451.
- Mannit, Fettglycerinersatz** 557.
 — Perboratpräparate 105.
- Manöverpulver** 307.
 — Rauchschwaches 321.
- Margarine s. a. Speisefett.**
 — Apparate, sterilisieren 554.
 — Aromatisierung 551.
 — Baumwollsaamenöl desordrieren 549.
 — Bereitung, Milchbehandlung 550.
 — Cocosfett, Rohzusatz 554.
 — Eiweiß, Phosphatzusatz 553.
 — Fabrikation 552.
 — Fabrikation, gehärteter Tran 551.
 — Gereinigtes Speisepalmöl 549.
 — Geschmack verbessern 553.
 — Giftig wirkende Fette 547.
 — Joghurtbakterien 556.
 — Kefir 556.
 — Krankheiten 554.
 — Luftbehandlung, Milcharoma 551.
 — Milchzusatz 551.
 — Verpackung, Transport 554.
- Margonal, El-Spar-Tabletten** 566.
- Marmeladenersatz, Pflanzenmehl** 625.
 — Extrakt, zuckerlos 624.
 — Früchte 623.
 — Gewinnung, Fruchtdialysierung 623.
 — Glycyrrhizinzusatz 492.
 — Konservierung, Hydrinsäure 624.
 — Konservierung, m-Kresotinsäure 624.
 — Stärkesirup 624.
- Marseiller Seife, Wasserstoffsuperoxyd haltbar machen** 108.
- Marti, El-Spar-Tabletten** 566.
- Martinschlacken, minderwertige** 62.
- Marylebonesahne** 528.
- Marzipanartige Massen** 468.
 — Lackierung 491.
 — Mandelentbitterung 491.
 — Masse, Mandelersatz 491.
- Maschinenölzusatz, Oxalsäuregewinnung** 667.
- Mastfuttermittel, Trockenhefe** 403.
- Masut, Kohlebrikettierung** 371.
- Masut, Koksgeinnung** 366.
- Maté, Erfrischungstrank** 683.
 — Extrakt eiweißfrei 674.
- Meat Preserve, Hackfleischsalz** 572.
- Medizinalfußwein** 642.
- Medulin** 590.
- Meeressalgenasche, Aufarbeitung** 29.
 — Algengemüse 498.
 — Pflanzen, Kaligewinnung 29.
 — Pflanzen vergären 29.
- Meerrettichessig** 507.
 — Saft, Milchkonservierung 521.
- Meerschamuträger, katalytisches Osmium** 184.
 — Wasser, Speisesalzgewinnung 35.
- Megasan, Kartoffelkonservierung** 442.
- Mehl s. a. Getreidemehl.**
 — Backfähigkeit verbessern 457.
 — Beeren, Kaffee-Ersatz 681.
 — Behandlung, Ultralicht 456.
 — Bleichen, Nitrosylchloridgewinnung 455.
 — Calciumchloridhaltiges, Diastaseszusatz 469.
 — Calciumchloridzusatz 469.
 — Eiersatzmittelzusatz 566.
 — Entfeuchtetes 456.
 — Ergebigkeitsteigerung 457.
 — Ersatz, Brauereihefe 601.
 — Ersatz, Kartoffeln 444.
 — Flüssigkeitsnebelbehandlung 457.
 — Kohlebrikettierung 376.
 — Konservieren, Entfeuchtung 456.
 — Verbesserung, Persulfat 455.
- Melasse ablaugen, Ammoniakgewinnung** 205.
 — Betaingewinnung 662.
 — Bleichen, Preßhefefabrikation 596.
 — Blutfutter 416.
 — Brennschlempe, Preßhefefabrikation 600.
 — Protzusatz 477.
 — Butylalkoholgewinnung 651.
 — Cellulose, Hefefuttermittel 400.
 — Entzuckerungsrückstand, Schlachthausabfalldüngemittel 218.
 — Erzbrikettierung 382.
 — Giftstoffe 400.
 — Kalkstickstoffzusatz 164.
 — Klären, Nitroharz 489.
 — Kohle brikettieren 396.
 — Nitriert, Sprengstoff 289.
 — Öl, Nitrosprengstoffe 294.
 — Produkte, Maysersatz 394.
 — Roßkaastanienerfutter 396.
 — Salzenaturierung 35.
 — Schlempe 651, 662.
 — Schlempe, Ammoniakgewinnung 205.
 — Schlempe aufarbeiten 663.
 — Schlempe, Cyanverbindungen 134.
 — Schlempe, Destillationsöl, Schwefelkohlenstoffentfernung 76.
 — Schlempe, Düngemittel 218, 227.
 — Schlempe, Glutaminsäuregewinnung 465.
 — Schlempe, Knochenbrühextrakt, Fleischextratersatz 583.
 — Sirup 489.
 — Spiritusgewinnung 651.
 — Sprengstoff 275.
 — Stickstoffgehalt 400.
 — Strohstoff, Futtermittel 411.
 — Tonerdephosphat, Verarbeitung 227.
 — Torffutter 400.
 — Vergorene nitrieren 239.
 — Verwertung 400.
- Melkogen, Futtermittel** 415.
- Mellinit** 316.
- Menschenfett, Speisefettzusammensetzung** 556.
- Menthol-Zigaretten** 699.
- Mercerisation, Baumwollnitrierung** 281.
- Mergel, Kalkdüngung** 213.
 — Stallmistkonservierung 212.
- Mesitylen nitriert, Sicherheitssprengkapseln** 329.
- Messingersatz, Geschoßzünder, Celluloid** 333.
- Metaldehyd, Brennstoff** 366.
- Metallabfälle, Calciumsilicatbrikettierung** 381.
 — Acetyleneinwirkung 155.
 — Azide 331.
 — Azide, Initialzündung 330.
 — Carbide s. a. Carbide.
 — Carbide, gewinnen 153.
 — Caseinverbindungen 533.
 — Cyanide, Ammoniakgewinnung 190.
 — Cyanide, Cyanwasserstoffgewinnung 139.
 — Drahtelektrode, Ozonerzeuger 102.
 — Einwirkung, Pikrinsäure 316.
 — Gärungshemmendes 429.
 — Halogenverbindungen 24.
 — Haltige Sprengstoffe, Firnisüberzug 256.
 — Hydride 177.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

- Metalliegierung, flüchtige Sprengstoffumhüllung 338.
 — nitride 166.
 — oxyd, Aluminium, Sprengstoffe 262.
 — papierpatronen, Sprengstoffumhüllung 338.
 — phosphide, Unterphosphorsäuregewinnung 52.
 — Phosphorsäurepräparate, wasserlösliche 52.
 — salze, Pflanzenwachstum 233.
 — schmelzfarben, Phosphorsäureanhydridgewinnung 51.
 — sulfate, katalytische Düngemittelsätze 235.
 — superoxyde 114.
 — überzüge, Sprengkörper 338.
 — Wasserdampf, Wasserstofferzeugung 173.
 Metallisierung hölzerner Gärbottiche 431.
 Meta phosphate, löslich 59.
 — phosphat, Topfpflanzenzünger 229.
 — phosphorsäure, Butterkonservierungsmittel 545.
 — phosphorsäure, citratlösliche Salze 61.
 Methan, Cyanverbindungen gewinnen 147.
 — gewinnung, Wassergas 175.
 — haltiges Acetylen 155.
 — Luft, Stickoxydgewinnung 124.
 — Wasserstoffbereitung 178.
 Meth ylkohol, Caseincalciumfällung 533.
 — alkohol, Eigelbkonservierung 564.
 — alkohol, geflorene Gasleitungen, auf-tauen 385.
 — alkohol, Spiritusdenaturierung 657.
 — amine, Ammoniakgewinnung 205.
 — salicylat, Teersatzveredelung 684.
 Meyers Normalzindholz 358.
 Micuratu, Milchgärprodukt 540.
 Miedziankit, Dynamitersatz 271.
 Miesmuschel extrakt 585.
 — Präparate 585.
 Mikrobium, Frischerhaltungsmittel 574.
 — bin, Fruchtsaftsterilisierung 624.
 — binsäure, Marmeladekonservierung 624.
 — organismen s. a. Bakterien.
 Milcharoma, Margarine, Luftbehandlung 551.
 — aufbewahrung, Gefrierprozeß 515.
 — behandlung, Margarinebereitung 550.
 — biorisierung 517.
 — caseincalcium, phosphorsaures Eisen 614.
 — casein, Calciumverbindung 533.
 — Caseingehalt vermindern 524.
 — Caseingewinnung 531.
 — dauerwaren, Geldwert 514.
 — desodorieren 518.
 — destillationsprodukte, Margarinezusatz 553.
 — Eiersatz 566.
 — Eigelbpräparat 526.
 — eindickverfahren 518.
 — Eiseiweißpräparat 614.
 — eiweiß, Backwaren 531.
 — eiweißschokolade 688.
 — entrahmung 515.
 — erfrischer, Formaldehydpräparat 520.
 — erhitzung, Wertminderung 516.
 — ersatz Emulsion 551.
 — ersatz, Futtermittel 415.
 — ersatz, Käberaufzucht, Kisso 415.
 — ertragnis, Kartoffelfütterung 392.
 — essig, milchzuckerhaltig 507.
 — fermentiert, Säuglingsnahrung 524.
 — fettemulsionen, homogene 515.
 — Fettstoffanreicherung 515.
 — gärprodukte, sardinische, ägyptische 540.
 — gefäßsterilisierung 435.
 — gefrorene, Ultralichtbestrahlung 521.
 — gesäuerte, Fettverbesserung 555.
 — Glycerophosphatzusatz 526.
 — kakaopulver 687.
 — Kochgeschmack beseitigen 517.
 — kochen, Veränderungen 516.
 — kondensieren, Leimperlen 518.
 — kondensierte, Joghurtpuddingberei-tung 541.
 — konzentration, Gefrierprozeß 518.
 — Labgerinnung befördern 535.
 Milch-Lactatbildung, Nährpräparat 604.
 — Malzpräparat 526.
 — Margarineverbesserung 551.
 — Nährmittel 534.
 — Öl, Kunstsahne 528.
 — Ozonbehandlung 521.
 — Palmkuchenfütterung, Fettsteigerung 406.
 — pasteurisierapparat 517.
 — pasteurisierte, Wärmeausnutzung 517.
 — pasteurisierungsarten 516.
 — Pasteurisiervorrichtung 516.
 — präparat, salz- und zuckerarm 527.
 — Preßdruckkonservierung 515.
 — produktion, fetthaltige Futtermittel 406.
 — pulver 518, 519.
 — Ricinusölpräparat 557.
 — Röhrentransport 515.
 — rostige Gefäße 515.
 — säure s. a. Gärungsmilchsäure.
 — säure, Antimondoppelsalze, Beizmittel 530.
 — säure, bakterielle, Brotbereitung 459.
 — säurebakterien, Fondantpräparate 530.
 — säurebakterien, Futtermittel, Ein-säuerung 395.
 — säurebakterien, Kakaopräparate 687.
 — säurebakterien, Kartoffeleinsäuerung 443.
 — säurebakterienkonserve 530.
 — säurebakterien, Nahrungsmittelkon-servierung 561.
 — säurebakterien, Reinkultur 530.
 — säurebildung, Lupinensamenenzym 590.
 — saures Calcium - Natrium, Calcium-ernährung 470.
 — säuredestillation ohne Vakuum 530.
 — säureester 530.
 — säure, fadenziehendes Brot, verbessern 459.
 — säure, Genußmittelzusatz 629.
 — säure, Glycerinverbindungen 530.
 — säure, Lactidgewinnung 464.
 — säurelösung, Eigelbkonservierung 564.
 — säurereinigung, Amylalkohol 530.
 — säurereinkultur, Sauerrahmbutter 544.
 — saure Salze, Backpulver 464.
 — säuresalze, Margarinezusatz 553.
 — säure, Schwefelwasserstoffoxydation 68.
 — säureverwendung, Textilindustrie 529.
 — serumgetränke, alkoholfrei 539.
 — Speisewürze 526.
 — sterilisierung, Druck 515.
 — sterilisierung, Hochdruck 517.
 — sterilisierung, Labfähigkeit erhalten 516.
 — suppenpulver 526.
 — Trockenpräparat, Haltbarkeit 519.
 — Trockenvorrichtung 519.
 — trocknen, Calciumsaccaratzusatz 519.
 — verdampfer 519.
 — Verdaulichkeit erhöhen 524.
 — vermehrung, Placentapräparat 522.
 — vieh, Futtermittel, Vergleich 397.
 — vieh, Hefefütterung 403.
 — wein, kumysartig 540.
 — zucker, Calciumchloridverbindungen 470.
 — zuckerfrei, Dialyse 527.
 — zucker (Casein)gewinnung, Magermilch 531.
 — zuckerlösung reinigen 529.
 — zucker, Molkenaufarbeitung 527.
 — zucker, Nahrungskonservierungsmittel 426.
 Milfix 518.
 — Kunstfleisch 583.
 Minelit, Sprengstoff 271.
 Mineanfüllung, Hexanitrodiphenylsulfid 318.
 — Landkrieg 347.
 — pulver 273.
 Mineralhefe 595.
 — hefe, Futtermittel 404.
 — öl, Kaffee glasieren 673.
 — öle, Salatölersatz 557.
 — öl, Sprengstoff 271.
 — phosphatdüngemittel 64.
 — wasser, keimfreie 628.
 Mineralwasser, kieselsäurehaltig 628.
 Mineralien, Stickstoffbehandlung 168.
 Mint 258, 324.
 Mischdünger, Zusammenkleben verhin-dern 215.
 Miso, Sojabohnenbrei 513.
 Mispelmarmelade 623.
 Mistbeet s. Treibbeet.
 Mistellen, Likörweine 642.
 Mistelweine 633.
 Mixed Pickles 498.
 Mogdadkaffee 677.
 Mohrrüben, Kartoffelsuppenmehl 443.
 Molkeabscheidung, Magermilch 581.
 — aufarbeitung, Milchezucker 527.
 — Eisenpräparat, fleischextraktartig 526.
 — Essenz, alkoholfreie Getränke 627.
 — getränke 539.
 — Heilgetränkergewinnung 539.
 — klären, Kohle, Preßluft 636.
 — kuren 539.
 — limonade 539.
 — Milchzuckerergewinnung 529.
 — nährserum, Frauenmilchersatz 523.
 — Senfgewinnung 508.
 — Stalldüngerkonservierung 212.
 Molybdän - Eisen - (Nickel)katalysator, Ammoniakgewinnung 186.
 — katalysator, Ammoniaksynthese 184.
 — nitrid, Ammoniakgewinnung 168.
 — nitrid, Ammoniaksynthese 184.
 — Stickstoffverbindungen 168.
 Monochlordinitroglycerin, Sprengstoffzusatz 299.
 Moor s. a. Hochmoor.
 — boden, Desinfektion, Erntesteigerung 420.
 — bodengemüsebau 230.
 — boden, Kieselgur-Sulfitablauge, Dünge-mittel 219.
 — boden kultivieren 230.
 — boden, Salpeterdüngung 89.
 — böden, Stickstoffverlust vermeiden 230.
 — boden, Sulfatcelluloseabfallkalk 45.
 — erde, Salpeteranreicherung 208.
 — masse, Ledermehl, Brennstoff 377.
 Moos, Kieselsäure, Brikettbindemittel 376.
 — marmelade 623.
 — torf, Düngemittel 212.
 — torf, Stichtorfbrikettzusatz 375.
 Morin, Kaupräparatzusatz 698.
 Morphinzigaretten 699.
 Mostbereitung 648.
 — bereitung, Behältermaterial 433.
 — entsäuern 638.
 — konservierungsmittel Microbin 624.
 — konzentration 621.
 — läuten, Schaumwein 646.
 Mostichrezepte 508.
 Mowamehl, Düngemittel 407.
 Mühlenprodukte, Milchsuppenpulver 526.
 Müll, Düngemittel 208.
 — Kadaverdüngemittel 214.
 Mulmen eisenhaltige, brikettieren 382.
 Mundzeichen, türkische 698.
 Muschel extraktgewinnung 585.
 — Lebendtransport 578.
 — schalen, Düngemittel 230.
 Musculin 590.
 Muskatblüte 509.
 — nüsse 509.
 — weinherstellung 642.
 Mutterlaugesalz, Jodgewinnung 30.
 — milch s. a. Frauen-, Säuglingsmilch.
 — milchersatz, Kuhmilch 522.
 — milchersatz, Papayotin 524.
 — milchersatz, Soja 528.
 — milchverbesserung, Placentanahrung 522.
 Myelin, Hirnsubstanz 590.
 Myrosinabtötung, Ölkuchen 407.

Nadal, Konservierungsalz 574.
 Nadelölzernadeln, Brikettbinde-mittel 368.
 — Tabakersatz 696.
 Nähr - Hämoglobinpräparate 586.
 — hefebrot 601.

N ä h r h e f e, Fleischersatz 601.
 — hefegeewinnung, Bierhefe 598.
 — hefe vgl. Nährpräparate.
 — mittel, Getreidekeimextrakt 611.
 — mittel, eiweißhaltige konservieren, Brom 426.
 — präparate, diätetische 603.
 — präparat, Eisen-Kieselsäure, Casein 614.
 — präparate, Fische 584.
 — präparat, N-Syrup 610.
 — präparate, Zuckercarbonate 610.
 — salz, Essigbildung 505.
 — salzimprägnierung, Saatgut 229.
 — salzkafee 678.
 — salzkakao 687.
 — salz, lecitinhaltig 615.
 — salze, Makroben 615.
 — salz, Schokolade 688.
 — salz, Torfdüngemittel 208.
N a h r u n g s m i t t e l f a r b e n, Kreuzbeerenlack 437.
 — mittelfarblacke 437.
 — mittelfärbung, Teerfarbstoffe 436.
 — mittel, figürlich bezeichnen 437.
 — mittel, flüssige, Trocknen 518.
 — mittel, Kalk, Magnesiaverhältnis 469.
 — mittelkonservierung, Anforderungen 425.
 — mittelkonservierung, chemische, Höchstgrenzen 425.
 — mittel konservieren, Entfeuchtung 456.
 — mittelkonservierung, Gewürze 503.
 — mittel, künstliche Farbstoffe 436.
 — mittel, Packungen 436.
 — mittel, voluminöse Form 468.
 — mittelsättigungswert 422.
 — mittel, Säuren verhüten 424.
N a p h t h a l i n, Erzstaubbrikettierung 382.
 — Feueranzündkerze 372.
 — Kohle, bitumenarme brikettieren 374.
 — Sägespäne brikettieren 372.
 — schwefel 67.
 — Steinkohlenbrikettierung 372.
 — Zündholzmassenherstellung 355.
N a p h t h e n s ä u r e n, Spritzenaturierung 657.
N a p h t h o l g e b, Teigwarenfärbung 436.
N a t r i u m a c e t a t, Feuerwerkssatz 342.
 — acetat, Fleischkonservierung 574.
 — acetatlösung, Gemüse, Pilzkonservierung 501.
 — acetat, Wasserstoffsperoxyd haltbar machen 109.
 — amidgewinnung, Bleinatriumlegierungen 149.
 — ammoniumsulfat 90.
 — bicarbonat, Brotlockerungsmittel 463.
 — bicarbonat, Butterkonservierung 545.
 — bicarbonat, Getreidekonservierung 456.
 — bisulfatgewinnung 79.
 — calciumlactat, Calciumernährung 470.
 — carbonat, Schwefelwasserstoffgewinnung 73.
 — chloratprengstoff 271.
 — chlorid s. Koch-, Speise-, Steinsalz usw.
 — chloridelektrolyse, abgeschrägte Kathode 268.
 — chloridreinigung 34.
 — cyanid, rein 148.
 — Dialkalicyanamidgewinnung 150.
 — ferrit, Alkalihydratgewinnung 41.
 — gewinnung, Kochsalz 40.
 — hydrosulfid, wasserfrei 86.
 — Kaliumsuperoxyd, Atemsapparattfüllung 122.
 — metallisches, Zündmassenersatz 359.
 — nitrat, Butterkonservierung 545.
 — nitrat, Nitrophenolsalzprengstoffe 261.
 — niträtgewinnung, Chilesalpeter 125.
 — oxydgewinnung, elektrolytisch 44.
 — perborat 116.
 — perborat, Bierdruckleitungen reinigen 434.
 — percarbonat, saures 120.
 — persulfat, Natriumsulfatelektrolyse 119.
 — phosphat, Aufschließungsmaterial 56.
 — phosphat, Diabetikerernährung 467.
 — phosphat, sekundäres Backpulver 463.
 — phosphat, -wolframat, Feuerlöschmittel 384.
 — phosphorsaures, Fleischkonservierung 574.

N a t r i u m s u l f a t, Einfluß, Pflanzenwachstum 8.
 — sulfatgewinnung, Braunkohlenasche 84.
 — sulfid, Barytsalpeter 130.
 — sulfidgewinnung 85.
 — sulfidgewinnung, Natriumhydrat 41.
 — sulfid, Salzsäuregewinnung 85.
 — sulfid, wasserfreier Spiritus 656.
 — sulfid, Eigelbkonservierung 564.
 — sulfid, Fleischkonservierung 574.
 — sulfid, Salmiakgewinnung, Kochsalz 79.
 — superoxyd, elektrolytisch 44.
 — superoxyd, geschmolzenes 111.
 — superoxydhydrat 111.
 — superoxyd, Konservendosen 430.
 — superoxydmasse, Sauerstoffentwicklung 121.
 — superoxyd, Schießbaumwolle, Entzündung, Wasser 288.
 — superoxyd, Stäuben aufheben 111.
 — superoxyd, Wasserstoffsperoxydbildung 104.
 — thiosulfat s. a. Thiosulfat.
 — thiosulfat, Schwefelgewinnung 74.
 — thiosulfat, Sprengstoffzusatz 262.
 — thiosulfat, wasserfrei 83.
 — thiosulfat, Zündsatz 332.
N a t r o n a m m o n s a l p e t e r, Zuckerrüben-düngung 90.
 — essigsaures, Fleischkonservierung 574.
 — gewinnung, Silicataufschließung 25.
 — hydratgewinnung, Permutitumsetzung 42.
 — hydrat, kristallisiert 43.
 — -Kallauge, Eierfärbung 563.
 — kohlen-saures, Carameltzuckerfärbung 438.
 — kraftstroh 410.
 — lauge s. a. Alkalihydrat.
 — lauge, Getreideentschälung 472.
 — lauge, Tabakentgiftung 693.
 — salpeter s. a. Chilesalpeter.
 — seife, Spritreinigung 655.
 — unterschweifigsaures, Fleischkonservierung 575.
 — wasserglas, Düngemittel 223.
 — wirkung, Düngemittel 8.
N a t t o 513.
 — Pflanzenkäse 540.
 — Sojabohnenprodukt 540.
N a t u r a l b u m i n 589.
N a u m a n n s c h e r Blumendünger 229.
N - B r o t, Harnsäuregehaltherhöhung 601.
N e b e l d u r c h d r i n g e n d e Flammen 365.
N e g e r k a f f e e 677, 679.
N e l l y t, Erdöl-Schwefelkohlenstoffprengstoff 348.
N e m a t o d e n s. Essigälchen.
N e r v e n, Kraft-Nährsalz 603.
 — nahrung 603.
 — salze 615.
N e s s e l k r a u t, Eiweißnähreextrakt 498.
N e u f c h a t e l e r Käse, Reifung 537.
N e u m e y e r s Schieß- und Sprengpulver 255.
N e u t r a l s c h m a l z 555.
N e u t r a l s u l f i t, Ammoniumsulfatgewinnung 198.
N e u t r o x y d, Speisefettreinigungsmittel 558.
N i c k e l, chlorfreier Sauerstoff 98.
 — katalysator, Stickoxydgewinnung, Ammoniak 132.
 — Katalysator, Wasserstoffbereitung 178.
 — katalysatoren, Wasserstoffgewinnung 175.
 — kochgeschirre 429.
 — molybdänkatalysator, Ammoniakgewinnung 186.
 — oxydul, Ätzalkaligewinnung 40.
 — stahl, Ammoniaksynthesebehälter 183.
 — sulfat, Gemüsekonservenfärbung 499.
 — wasserstoffdichte Gefäßwandung 183.
N i c o l 534.
N i c o m o r s t a b l e t t e n 694.
N i c o t i n s. a. Tabak.
 — bindung, Zigarettenmundstücke 694.
 — entfernung, Tabakfabrikate 693.
 — gehalt, Tabakfabrikate 690.
 — gewinnung, Tabakabfälle 695.
 — industrie, englische 695.
N i l s c h l a m m 7.
N i t r a g i n, Bodenimpfung 93.
 — Bodenstickstoffbakterien 93.

N i t r a t - (N i t r i t) a s s i m i l a t i o n 92.
 — Cyanidgewinnung 146.
 — gemenge, Sprengstoffe 128.
 — gewinnung, alkalihaltige Gesteine 28.
 — Harzsprengstoffe 260.
 — Krystallisation, Schutzschicht 129.
 — Malzkeimsprengstoffe 273.
 — -Nitritgewinnung gleichzeitig 127.
 — reduktion, Nitritgewinnung 125.
 — sprengstoffe, wasserdichte Umhüllung 338.
 — Verhalten im Ackerboden 89.
N i t r i d e s. a. Alkali-, Erdalkalinitride.
N i t r i e r b ä d e r, Nitrocellulose 280.
N i t r i f i k a t i o n, Boden 90.
N i t r i t g e f a h r, Fleischpökellung 571.
 — nitrate, Düngemittel 130.
 — Nitratgewinnung 127.
 — Pflanzenwachstum 92.
 — Salpeterreduktion, Zinkblende 125.
N i t r o a c e t y l c e l l u l o s e 288.
 — Azoverbindungen, Sprengstoffzusatz 276.
 — benzolgetränkte Sprengpatronen 271.
 — benzol, Nitrostärkepulver 323.
 — benzol, Pikrinsäure, Chloratprengstoffe 276.
 — benzol-Pikrinsäure, Nitroglycerinsprengstoffe 324.
 — benzol, Zuckerwarenparfümierung 491.
 — carbolsäureprengstoffe 319.
 — caseinsprengstoff 320.
 — cellulose s. a. Nitroglycerin.
 — celluloseabfallsäure 292.
 — cellulose, Ammonsalpetersprengstoffe 264, 322.
 — cellulose, Ätherlösung 305.
 — cellulosebrandbombe 348.
 — cellulose, Cellulose vorchlorieren 282.
 — cellulose, Denitrierung 287.
 — cellulose, Dinitronaphthalinschießpulver 322.
 — cellulose, Dinitrotoluolhülle 307.
 — cellulose, elektrolytisch 285.
 — cellulosegelatinierungsäther reinigen 305.
 — cellulosegelatinierung, elektroosmotisch 298.
 — cellulosegelatinierung Furfuröl 305.
 — cellulose gelatinierte, Zinkchlorid 305.
 — cellulose, instabile Produkte entfernen 286.
 — cellulose körnen 305.
 — celluluselösung, konstante Viskosität 305.
 — cellulose, Lumpen 283.
 — cellulosemischungen, Wasseranschle-mung 298.
 — cellulose, Nitrierungsart 285.
 — cellulose, Nitroglycerinpulver rauch-schwache 298.
 — cellulose, pikrat- (chlorat)überzogen 307.
 — cellulosepulver, bestimmter Stickstoff-gehalt 307.
 — cellulosepulverersatz 287.
 — cellulosepulver, französische 238, 287.
 — cellulosepulver, geschichtet 307.
 — cellulosepulver, Hexanitroäthanzusatz 306, 319.
 — cellulosepulver, kolloidumüberzogen 307.
 — cellulosepulver, poröses 300.
 — cellulosepulver, Säurederivatzusatz 305.
 — cellulose, Säureverdrängungsverfahren 286.
 — cellulose, Säurewiedergewinnung 280.
 — cellulosesprengstoffe, aufgepreßte Pi-krinsäure 321.
 — cellulosesprengstoff, Düngergewinnung 217.
 — cellulose, Stabilitätsuntersuchung 287.
 — cellulose, Staubform 285.
 — cellulose, Stickwasserstoffsäurepatronen 331.
 — cellulose, strukturlose 305.
 — cellulose, Trinitrotoluolpulver 321.
 — cellulose, verschiedener Staaten 304.
 — cellulose, vorerhitzte Cellulose 281.
 — cellulose, Wasserverdrängung, Elektro-osmose 286.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Nitrocellulose, Zündschnurersatz 336.
 — chlorhydrin, Nitroglycerinsprengstoff 299.
 — chlorhydrinsprengstoffe 295.
 — chlornaphthalin, Salpetersprengstoffe 325.
 — colle 320.
 — cumol 257.
 — diazobenzolperchlorat, Initialzündung 332.
 — erdöl, Verwendung 320.
 — gelatinepulver, progressives 307.
 — glycerin s. a. Nitrocellulose.
 — glycerin, Abfallsäure 291.
 — glycerinabfallsäuren, Sodaneutralisation 292.
 — glycerin, Anforderungen, Glycerin 290.
 — glycerin-, Chlorat-, Ricinusölsprengstoffe 276.
 — glycerin-, Dinitroglyceringemenge 293.
 — glycerin entsäuern 291.
 — glycerinester, gemischte 295.
 — glycerinfabrikation, Ausbeuten 291.
 — glyceringallerte, Gewinnung 298.
 — glycerin, Gefrierterperatur herabsetzen 293.
 — glyceringelatine, Pikrinsäurezusatz 324.
 — glycerin-Guanidinpulver, rauchlose 300.
 — glycerin-Nitratprengstoff 257.
 — glycerin - Nitrocellulose - Dicyandiamidpulver 300.
 — glycerin-Pikrinsäure-Sprengstoff 295.
 — glycerinpulver, Phenanthrenzusatz 301.
 — glycerin (-cellulose) -pulver, Seifenzusatz 308.
 — glycerin, Scheidung erleichtern 291.
 — glycerinsprengstoffe gefrorene, Beständigkeit 299.
 — glycerinsprengstoff, Hilfselatine 295.
 — glycerinsprengstoffe, leimhaltige, gelatinieren 298.
 — glycerinsprengstoff-Pikrinsäure-Mononitrobenzollösung 324.
 — glycerin, Verhalten, Erhitzen 293.
 — guanidin-Schießwolle, stabilisieren 287.
 — harnstoffsprengmittel 265.
 — harz, Melasseklärmittel 489.
 — harz-Salpeter, Jagdpulver 258.
 — harz, Salpetersprengstoff 261.
 — hexamethylentetraminsprengstoff 319.
 — isobutylglycerintrinitrat - Herstellung 295.
 — kohlenhydratgemenge, rauchloses Schießpulver 323.
 — kohlenwasserstoff - Metall - Legierungssprengstoff 314.
 — körper, Dynamitzusatz 299.
 — körper, Salpetersäuresprengstoffe 325.
 — körper, Schießwollgelatinierung 321.
 — körper-Sprengstoffe, kombinieren 277.
 — körper, wasserdichte Sprengstoffumhüllung 338.
 — kresolsulfosäuren, Sprengstoffzusatz 261.
 — mannit, Zündmasse phosphorfrei 358.
 — melasse, Petragit 289.
 — melassesprengstoffe 289.
 — methan 295.
 — naphthalin, Sprengstoff 261.
 — naphthalinsulfosäure, Sprengstoffe 257.
 — papier-Ammoniumnitratprengstoff 322.
 — pentaerythritgewinnung, technisch 289.
 — pentaerythrit, Zündsätze 329.
 — phenol-Metallsalzprengstoffe 261.
 — phenol-Salpetersprengstoffe 261.
 — phenol, Sprengstoff 277.
 — phenolsulfosäure, Sprengstoffe 257.
 — phtalsäure, Chloratsprengstoffe 314.
 — pylin 255.
 — sprengstoffe, Lagerung 287.
 — sprengstoffe, Verpackung 287.
 — sprengstoffe, Stabilität 287.
 — stärke, Ammoncarbonatsprengstoffe 289.
 — stärke, Pulvermittel 258.
 — stärke, Salpetersprengstoffe 323.
 — stärke, Sprengmittel 289.
 — stärke-sprengstoffe, Wirkung mildern 289.
 — stärke stabilisieren 289.

Nitrostärkevorbehandlung 289.
 — sylvchlorid, Mehlbleichung 455.
 — toluol - Nitroglycerinsprengstoffe 299.
 — toluol, Trinitrotoluolreinigung 312.
 — verbindungen, Kohlenwasserstoffe 310.
 — zucker, Sprengstoff 258.
 — colle, Sprengstoffzusatzmittel 277.
 Nitrose, Gase, Ammoniumsulfatbildung 198.
 — Gase aufarbeiten 124.
 Nordhäuserkornwürze 658.
 — seealgen, Aufarbeitung 30.
 Norgesalpeter, haltbar 130.
 — Ölzusatz 130.
 — Produktion 123.
 Norgin, Nahrungsmittelhaut 428.
 Notbrote, Holzmehl 478.
 Novosol, Gärbotthanstrich 431.
 N-Syrup, Nährpräparat 610.
 Nucleinsäure, Backpulver 465.
 Nudeln, Kartoffelmehlzusatz 475.
 Nuoc-Mam 585.
 Nurso, Eichelkakaopräparat 687.
 NuB kernersatz, Getreidekeime 611.
 — mehl, Kunstmilch 528.
 Nüsse, schwefeln 617.
 Nutrose 534.

O

Obolus apollinis, Phosphordünger 222.
 — Obstaufbewahrung, Kühlräume 616.
 — baumbehandlung, Eisenlactat 233.
 — branntwein 600.
 — einkochkessel, Kupfersatz 429.
 — ergebnisse, Verfärbung beim Sterilisieren 623.
 — essig 507.
 — Kaldigung 8.
 — konservierung, halbtrocken 618.
 — konservierung, verzinkte Eisengefäße 429.
 — kulturen, Düngbedarf 229.
 — marmelade s. a. Marmelade.
 — Tomatenessig 507.
 — trester, Futtermittel 402.
 — trester, Hefefuttermittel 403.
 — trester verarbeiten, Futtermittel 664.
 — trocknen, Malzdarren 500.
 — wertung 618.
 — weinbereitung, Reinhefe 647.
 — wein, elektrisch konservieren 639.
 — weingärung, Salmiakzusatz 647.
 — weinnachweis, Wein 647.
 Ochsen, Pflanzenfischextrakt 583.
 Ofenauskleidung, schwefelalkalifast 20.
 Oidium lactis, Kultur, Seetang 29.
 Oktonitroäthylendiphenyldiamin, Sprengstoff 318.
 Öl, ätherisch, Sicherheitsprengstoffzusatz 260.
 — Benzinbrände löschen 383.
 — brandlöschung, Kohlensäure 383.
 — Chloratsprengstoffzusatz 276.
 — emulsionen, homogene 515.
 — fabrikationsrückstände, Proteinmehlbrot 466.
 — Fett, Coffeinentziehung 676.
 — Fett, Sprengstoffmittel 262.
 — Fett verbessern 555.
 — Fruchtsaftaufbewahrung 620.
 — gas, Blausäuregewinnung 147.
 — gehärtet, Sprengstoffzusatz 272.
 — geschwefelt, Chloratsprengstoffzusatz 276.
 — gewinnung, Weinbeeren 681.
 — kuchen, Eiweißgewinnung 612.
 — kuchenfuttermittel, extrahierte 405.
 — kuchen, Kraftfuttermittel 406.
 — kuchen, Magermilch, Futtermittelerersatz 406.
 — kuchen, Phosphorverbindungen gewinnen 606.
 — kuchenpulver 612.
 — kuchen, Senfölbildung verhüten 407.
 — kuchen senfölfrei 407.
 — Milch-, Kunstsaahneprodukt 528.
 — palmenfrüchte aufarbeiten 549.
 — präBrückstände, Ernährungszwecke 612.
 — Pulverform 604.

Öl, rauchlose Pulver 301.
 — ruß, Koks-, Holzabfall-Briketts 373.
 — samen, extrahieren, pressen 547.
 — samen, Stärkemehl, Backwaren 468.
 — sardinen 578.
 — säureanhydrid, Speiseöl 557.
 — spiritus, Speiseöl, Nebenprodukt 549.
 — verbessern 639.
 — zusatz, Kalkstickstoff 164.
 — zusatz, Norgesalpeter 130.
 Olmitettsäuren 567.
 Oliven konservierung 548.
 — öl, entmargarinieren 548.
 — ölextraktion 548.
 — ölgewinnung, elektrolytisch 548.
 — öl, ranziges, verestern 558.
 — öl reinigen 548.
 — öl, Weingeschmack verbessern 640.
 Oenocyanin 437.
 Oenolin, Weinfarbstoff 437.
 Ooskop, Eierprüfapparat 559.
 Opiumgewinnung (-genuß) 699.
 — zigaretten 699.
 Orange s. a. Apfelsine.
 — schalen, Backpulver 464.
 — schalen, Tee-Ersatzzusatz 684.
 — trockenfeigen 617.
 Organbrei trocknen 604.
 Orglatsirup 627.
 Ormit, Sprengstoff 255.
 Orthoklas s. a. Feldspat.
 Orthophosphate, lösliche 59.
 Osmiumkatalysator, Ammoniaksynthese 184.
 Osmose, Fleischkonservierung 576.
 Oetkers Backpulver 464.
 Ovarin 590.
 Ovos, Hefeweißpräparat 602.
 Oxalate, schlagwetterssichere Sprengstoffe 261.
 — zusatz, Sauerstoffgewinnung 98.
 Oxalsäure entfernen, Tabak 698.
 — saure Erdalkalien 667.
 — saure, Rhubarberkompott 497.
 — saure, Weinstein säuregewinnung 666.
 Oexmanns Strohkräftfutter 411.
 Oxon, Natriumsuperoxyd, Sauerstoffzeugung 122.
 Oxydase, Milchzusatz 524.
 Oxyhämoglobinmaltose 589.
 Oxyolith, Sauerstoffentwicklung 121.
 Oxyolith, Wasserstoff-, Sauerstoffgewinnung 177.
 Ozokerit, Rohpetroleum, Brikettbindemittel 371.
 Ozon, Ammoniakwasserentschwefelung 70.
 — apparate, wassergekühlte 102.
 — behandlung, Gase, Ammoniumsulfatgewinnung 195.
 — bereitung, Luft entwässern 102.
 — einwirkung, Champignonkulturen 236.
 — Fäßer, sterilisieren 435.
 — Gewinnung, Verwertung 101.
 — haltiger Sauerstoff 98.
 — Hefentbitterung 598.
 — hochkonzentriertes, Stickstoffperoxydherstellung 123.
 — Kartoffelrocknung 445.
 — Kolloidwasserung 597.
 — Mehlbleiche 455.
 — Milchsterilisation 521.
 — sterilisierung, Konservierfabriken 496.
 — Tabakentgiftung 698.
 — wasser 455.
 — Weinbehandlung 639.
 — Whiskyentfäulung 659.
 Ozonisatoren 102.
 Ozonisierung, Fleischkühlhallen 568.

P

Padec 585.
 Palein, Nitrostrohprengstoff 282.
 — Sprengstoff 283.
 Palladium, Acetylenadsorption 157.
 — katalysator, Wasserstoffgewinnung 175.
 — Zinknitrid- (Ammoniak)gewinnung 169.

Palmaerphosphat 58.
 Palma, Futtermehl 407.
 Palmöl 566.
 Palmkernkuchenbutter, Beschaffenheit 549.
 — kernkuchen, Milchlager, Einfluß 402.
 — kernölseifefett 549.
 — öl gehärtet, Speisefette 551.
 — ölkuchenfütterung, Milch, Fettsteigerung 406.
 — öl, reinigen, Spiritus 549.
 — spiritusgewinnung, Ölpalmenfrüchte 549.
 — wein 644.
 — zuckersyrup 489.
 Panklastit 319.
 Pankreas 590.
 — dauerpräparat 594.
 — extrakt 594.
 — ferment, Muttermilch, künstliche 524.
 Pankreatin 594.
 Pansenmisch-Eiweißsparfutter 413.
 Papayotin, Fleischpräparate 594.
 — Frauenmilchersatz 524.
 Papier, alaungetränkt, Fackeln 345.
 — fabrikation, Abfallkalk, Düngemittel 45.
 — fabrikation, Gerstenextraktzucker-rückstand 481.
 — flocken, Brennstoffbrikkettierung 376.
 — imprägnieren, Tabakextrakt 695.
 — maché-Cellulosegewinnung, Kohlarten 390.
 — pülpe, Schwarzpulversprengstoff-mischung 265.
 — rohstoff, Zuckerrohrfasern 283.
 Sprengstoff 289.
 — stoff, Holz, alkalische Chlorbehandlung 408.
 — zündhölzer 353.
 Papka, Prefkartoffel 394.
 Pappen-Cellulosegewinnung, Kohlarten 390.
 Pappgehäuse, Kohlenanzünder 364.
 Paprika 510.
 — Bienenfütterzucker denaturieren 486.
 — essig 507.
 Paraffin, Alkalieemulsion, Wasserstoff-erzeugung 176.
 — Dinitrotoluolschmelze, Sprengstoff 277.
 — Feldbriketts 366.
 — geschmolzenes, Sprengstoffzusatz 271.
 — Harzgemenge, Konservendichtungsmassen 428.
 — Mündungsfeuer verhüten 308.
 — Nitrocellulosepulver überziehen 307.
 — öl, Eierkonservierung 561.
 — papier, Brot, Frischerhaltung 460.
 — Rotphosphorgewinnung 50.
 — rückstand, Erzstaubbrikkettierung 382.
 — Sprengstoffzusatz 263, 264, 271.
 — Zementbottichauskleidungsmasse 432.
 Paraffinierte hölzerne Gärbottiche 431.
 Paragaytee 683.
 Paralacticus, Joghurtpilz 542.
 Paralddehyd, Alkoholversatz, Knallqueck-silberprozeß 327.
 — Ozonfixierung 101.
 Paraußmilch 528.
 Pariser Kohlen 373.
 Parkinson, Sauerstoffverfahren 97.
 Patentalbumin 588.
 Patentbrot 473.
 Patronen s. a. Sprengpatronen.
 — hülsen, metallisiert 338.
 — hülsen, Schießbaumwolle 338.
 — hülsen, Schwefelüberzug 338.
 Pech, Brikkettbindemittel, Calciumchlorid-zusatz 374.
 — ersatz, Naphthalin, Steinkohlenbrikkettierung 372.
 — fackeln 345.
 — Kohlebrikkettierung 372, 374.
 — Leuchtpatronen 342.
 — Teerprodukt, Brikkettbindemittel 373.
 Pekmes 621.
 Pektin körperrgewinnung, vergorene Meerespflanzen 29.
 — Rübenschnittelverarbeitung 594.
 Pemman, Fleischpräserve 576.
 Penkertsche Zange 335.
 Pentaerythritgewinnung, technisch 289.

Pepsin 590, 594.
 — Blutnährpräparate 588.
 — Diastase, Traubenzuckernährpräparat 610.
 — Labersatz 592.
 — Tabakveredelung 691.
 Pepton 590, 594.
 — albumosefrei 593.
 — darstellung, Hefe 593.
 — Diabetikerbrot 467.
 — Eialbumin, Zusatz 566.
 — gewinnung, Hefe 602.
 — reinigung 593.
 — Schokolade 688.
 — Seidenfibroin 593.
 Peras-Briketts 373.
 Perborate s. a. Persalze.
 — Calcium, Magnesium, Zink 117.
 — entwässern 115.
 — Fabrikation 115—117.
 — Konstitution 115.
 — Mutterlaugen verwerten 115.
 — präparate, leicht löslich 105.
 — rostfreie Zündsätze 328.
 — Wasserstoffsperoxydtabletten 110.
 Perborax 116.
 Percarbonatgewinnung 120.
 Perchlorate 269.
 — aromatischer Amine 269.
 — elektrolytisch 268.
 — entfernung, Chilesalpeter 89.
 — Fackeln 345.
 — Feueranzünder, Imprägnierungsmittel 368.
 — freier Kalisalpeter 89.
 — Knallquecksilberzusatz 328.
 — Nitratpulver 256.
 — Permanganatsprengstoff 274.
 — Sprengstoffe, Aluminiumzusatz 274.
 — sprengstoffe, Düngemittel 217.
 — sprengstoffe, gießbare 275.
 — sprengstoffe, Stärke-, Paraffinzusatz 275.
 — sprengstoffe, Zusätze 271.
 Per- s. a. Super-.
 Perchlorsäure s. a. Überchlorsäure.
 — gewinnung 269.
 Perdit Sprengstoff, Düngemittel 217.
 Pergamentpapier, geschmeidig machen 428.
 Pergaminpapier, Brot, Frischerhalten 460.
 Perhydratbasen 111.
 Perhydrol, Verwendung 103.
 Perilaökuchen, Futtermittel 407.
 Perkeo, Löschapparate 883.
 Permanentweiß, Konservendüchsenan-strich 430.
 Permanganat, Blutentfärbung 587.
 — Eisen-, Gips-, Konservenheilmittel 430.
 — elektrolytisch 119.
 — Lupinenbitterung 609.
 — Perchloratsprengstoffe 274.
 — rostfreie Zündsätze 328.
 — Sauerstoffgewinnung 97.
 Permonit, schlagwettersicherer Spreng-stoff 264.
 Permutite Düngemittel 228.
 — Natronlaugegewinnung 42.
 Peroxyde 118.
 — Atmungsluft erneuern 122.
 — gewinnung, Alkalimetalle, Luft 112.
 — Persalze 111.
 Perphosphate (-arsenate) 120.
 — gewinnung 61.
 — ungiftige 110.
 Persalze s. a. Perborat, Natriumperborat,
 — Alkaliperborat usw.
 — anreichern 120.
 — Bisulfat, Wasserstoffsperoxydgewin-nung 104.
 — Broterzeugung 464.
 — elektrolyse, Wasserstoffsperoxyd-gewinnung 106.
 — elektrolytisch 119.
 — entwässerte 115.
 — fabrikation, Mutterlauge aufarbeiten 115.
 — feste Form 120.
 — Glühstoffkohlenzusatz 366.
 Persäuren 118.
 Perschwefelsäure, Wasserstoffsperoxyd-gewinnung 105.

Persilicate 120.
 Persulfate Bleichseifen 118.
 — elektrolytisch 119.
 — Hefesterilisierung 597.
 — Mehilverbesserung 455.
 — Wasserdampf, Wasserstoffsperoxyd-gewinnung 105.
 — Wasserstoffsperoxydgewinnung 105.
 Persulfocyanäure, Initialzündsätze 332.
 Pertetrorat 116.
 Perverbindungen, Mehlbehandlung 455.
 Petragit, Nitromelasse 289.
 Petralit, Sprengstoff 324.
 Petrefacten, Phosphordünger 222.
 Petroklastit, Sprengstoff 255.
 Petroläther, Tee-Extraktion 682.
 Petroleum, Brikkettbindemittel 371.
 — Feuerwerkzusatz 342.
 — lichtglühkörper 365.
 — Sprengstoffzusatz 271.
 Pfannenstein verwerten 33.
 Pfefferbruch 510.
 — ersatz 510.
 — minzlikör 661.
 — sorten 510.
 — Verfälschung 510.
 Pfeifen-, Magnesiumoxyd-, Gipsform-masse 694.
 Pfeilgeschosse 347.
 Pferdédung, Sprengstoffzusatz 255.
 — futter, Meeresalgen 413.
 — Kartoffelfütterung 392.
 — schrotbrot 418.
 Pfirsichkerne, Mandelkernersatz 491.
 Pflanzenbehandlung, elektrochemische 236.
 — blätter, Tee-Ersatz 681.
 — butter, Joghurtbakterien 556.
 — butter, neutrale 556.
 — eiweißarten 603.
 — eiweiß, Wasserstoffsperoxydbehand-lung 606.
 — elektrisch behandeln 236.
 — fette, Giftstoffe 547.
 — günstige Metallsalze 233.
 — käse 540.
 — künstliche Düngung 1.
 — margarine konservieren 554.
 — milch, Fruchtkerne 528.
 — nährlösung, Bodenbakterien 93.
 — nährsalz Liebbe 229.
 — nährstoffe, Deutschlands Versorgung 1.
 — nährstoffe, elektrolytisch reinigen 604.
 — nährstoffe, mineralische 7.
 — öl, Kunstmilch 528.
 — Phosphatnahrung 53.
 — saffittation 604.
 — schädlinge vertilgen, Gaswasser 217.
 — schleimüberzug, Trockenkartoffel 445.
 — stoffe, Phosphorverbindungen 606.
 — wachstumsbeförderung, elektrolytisch 236.
 — wachstum, Beschleunigung, Lecithin 229.
 — wachstum, Ferrocyanalkalium 233.
 — wachstum, Humusextraktdüngung 209.
 — wachstum, Kohlensäuredüngung 281.
 — wachstum, Schwermetallsalz, Reiz-wirkung 233.
 — zucht, Kulturtopf 236.
 Pflaumenmus, serbisches 623.
 Pharaoschlangen 343.
 Phenanthren, rauchlose Pulver 301.
 — Sprengstoffmittel 260.
 — Sprengstoffumhüllung 338.
 — Sprengstoffzusatz 324.
 — Zündholzmassenherstellung 355.
 Phenoläther, Wasserstoffsperoxyd,
 — Haltbarkeit erhöhen 109.
 — Bronggewinnung 31.
 — Caseinlösung, Konservierungsmittel 532.
 — Entschwefelung schwefelhaltiger Stoffe 74.
 — phthalein, Schokoladebonbons 688.
 Phonolith s. a. Kalisilicate.
 — Ätzalkaligewinnung 25.
 — aufschließung 48.
 — Düngewirkung 23.
 — Hochmoor, Kalkdüngung 230.
 — tuff, Erzbrikkettierungszusatz 380.
 — verarbeiten, Alkalinitrate 28.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Phonolithverwertung, Thomasschlackezusatz 222.
 Phosgen, Schwefeldioxyd, Thionylchloridgewinnung 87.
 Phospham, Blausäuregewinnung 146.
 Phosphat, Ammoniakdüngemittel 223.
 — Ammoniak, Kalkdüngemittel 226.
 — aufschließen 222.
 — aufschließen, Bisulfat 59, 60.
 — aufschließen, Calciumchlorid 63.
 — aufschließen, Chlor, Nebenprodukt 62.
 — aufschließen, Chlorsäure 58.
 — aufschließen, elektrisch 55.
 — aufschließen, elektrolytisch 62.
 — Aufschließungsmaterial 56.
 — aufschließen, Nebenproduktgewinnung 64.
 — aufschließen, Salpetersäurezusatz 223.
 — aufschließen, Schwefeldioxyd 61.
 — Backpulver 463.
 — behandlung, Milch, Säuglingsnahrung 523.
 — dünger neben Aluminium- (Eisen)-chlorid 63.
 — dünger, angereicherte 61.
 — düngemittelgewinnung, Kalkstickstoff 223.
 — düngemittel, Eisenvitriolzusatz 237.
 — düngemittel, schwefelhaltig 226, 235.
 — dünger, Vergleich, Ausnutzung 220.
 — eisenreiche aufschließen 55.
 — Essigbildungsnährsalz 505.
 — Gaswasser, Ammoniakdüngemittel 224.
 — geringwertige verwerten 53.
 — gesteine, Chile 53.
 — gewinnung, arme Schlacken 53.
 — gewinnung, Leimfabrikationsablaugen 59.
 — haltiger Essig 507.
 — haltige Gesteine aufschließen 222.
 — Kadaveraufarbeitung 214.
 — kali, Düngewirkung 222.
 — Kalkgegenwart, Wirkung 54.
 — Kohlensäureaufschluß 60.
 — kreide, Erze briкетieren 380.
 — Pentoxydumsetzung 56.
 — Phosphorgewinnung 49.
 — präzipitat, Phosphorsäure, Thomasmehlfällung 58.
 — Salzvolum vergrößern 35.
 — schlacken, basische ausnützen 61.
 — Stalldüngergemenge 227.
 — unaufgeschlossen, Düngewirkung 54.
 — vorkommen 53.
 — wasserstoffsperoxydhaltige, ungiftige 110.
 — zusätze, Viehfutterkonserven 395.
 Phosphatid, Eiweißverbindungen, Fische 584.
 Phosphide entfernen, Stickstoffdünger 167.
 Phosphoraluminium 52.
 — Ammoniakdüngemittel 226.
 — Ammoniakwirkung 50.
 — amorph, Feuerwerk 342.
 — amorph, Sprengstoff 274.
 — amorph, Streichholzmasse giftfrei 357.
 — Bleigeschoßfüllung 348.
 — calciumgewinnung 52.
 — Calciumcarbidgewinnung 348.
 — düngemittel, Apatit 223.
 — eisen, Phosphatdünger 57.
 — gewinnung, Phosphorwasserstoff 49.
 — haltige Zündsätze 328.
 — hellroter 50.
 — hellrot, Zündholzindustrie 356.
 — hellrötlich, Zündmassenherstellung 356.
 — Krystallisation 50.
 — ofen 49.
 — oxychloridgewinnung 52.
 — pentasulfid 52.
 — pentasulfid, Zündholzmasse 357.
 — Phosphataufschluß 56.
 — raffinieren 49.
 — roter s. a. Rotphosphor.
 — roter, Sprengkapsellack 328.
 — roter, Zündholzmassenherstellung 357.
 — säure, Ammoniakdüngemittel 224.
 — säureanhydrid, Metallschmelzfarbengewinnung 51.
 — säure, Bindemittel, Erzbriquets 380.
 — säure, Brotlockerungsmittel 463.

Phosphorsäuredüngung, Ammonsulfateinfluß 54.
 — säure, Eiweißstoffabscheidung 604.
 — säuregehalt, weitausgemahlener Weizen 471.
 — säure, Stärkezuckerergewinnung 481.
 — säure, Hefe, Gärkraft erhöhen 589.
 — säure, Hefekonservierung 597.
 — säure, Holzfizl, Feueranzünder 370.
 — säure, Kalidüngemittel 222.
 — säure, kalkfreie 56.
 — säure, Kieselsäuredünger 65.
 — säure, Kochsalzreinigung 35.
 — säureminerale anreichern 53.
 — säurepräparate, wasserlösliche 52.
 — säure reinigen 51.
 — säure, sirupöse Düngemittel 54.
 — säure-, Stickstoffmischdünger 225.
 — säure, Wasserstoffsperoxydgewinnung 104.
 — saurer Harnstoff, Düngemittel 225.
 — sesquisulfid 50.
 — sesquisulfid, Zündholzmassen, giftfrei 357.
 — schlacke s. a. Thomasschlacke, Abwasserfällung 213.
 — schlacken, minderwertige 62.
 — schlacken, Sandzusatz 57.
 — Schokoladenpräparate 688.
 — schwarzer 50.
 — suboxyd, Zündholzmasse 356.
 — sulfidgewinnung 52.
 — sulfuret, Zündholzmassen 356.
 — transport 50.
 — tribromid, Rotphosphorgewinnung 50.
 — trisulfid, reinigen 357.
 — trisulfid, Zündstreifenmasse 337.
 — trisulfid, Zündholzmasse 357.
 — verbindungen abscheiden, Vegetabilien 600.
 — verbindung, vegetabilisch reinigen 607.
 — verkupfern 50.
 — wasserstoff entfernen, Acetylen 156.
 — wasserstoffherzeugung 52.
 — wasserstoff, fester, Zündholzindustrie 356.
 — Zündbandgemenge 337.
 — zündhölzer, Nekrose 351.
 Phosphorit 53.
 — düngemittel 64.
 — mehl, Kalkstickstoff briкетiert 164.
 — minderwertig verarbeiten 222.
 Physiologisches Normalsalz 615.
 Phytin, Hafereiweiß 54.
 Pikratfabrikation 316.
 — Nitropapiersprengstoffe 322.
 — pulver, Bichromat, Permanganatzusatz 310.
 Pikrin - Salpetersäure, Emmensäure 319.
 — saure Salze, explosive 316.
 Pikrinsäure-Ammonial-Vergleich 262.
 — Calciumcarbonatzusatz 316.
 — einfluß, Eisen schützen 316.
 — ersatz Amatol 261.
 — geschmolzene 361.
 — gewinnung, Ausbeuteerhöhung 315.
 — Metall-Einwirkung 316.
 — Nitrobenzol-Chloratsprengstoffe 276.
 — Nitroglycerin gelatinitieren 324.
 — Nitroglycerin, Sprengstoff 295.
 — pyrotechnische Zwecke 342.
 — Salpeterpulver, Kohlensäure 257.
 — Sprengstoffbrisanz erhöhen 263.
 — Spritlösung, Nitrocellulosesprengstoff 221.
 — Torpedofüllung 325.
 — Trinitrotoluolkitt 316.
 Pikrylchlorid, Natriumsperoxydsprengmittel 315.
 Pilze, eßbare, Strohnährboden 502.
 — extrakt, Bouillonwürfel 512.
 — extrakt, Ketchup 502.
 — geräucherte 502.
 — gewürzduftende 502.
 — krankheiten, Schwefeldüngung 235.
 — Tabaksauce 698.
 — wärze 502.
 — zucht, Stärke, verzuckernde Enzyme 482.
 Piment 510.
 Placentapreparat, Milchvermehrung 522.

Plasmonbrot 466.
 — herstellung 534.
 Platin, Acetylenadsorption 157.
 — anodenelektrolyse, Ozonerzeugung 102.
 — katalysator, Brückigkeit verhüten 131.
 — metall, Ammoniak- (Stickoxyd)synthese 185.
 — metallelektroden, Wasserstoffsperoxydherstellung 106.
 Plättelisenbrennstoff 365.
 — glühstoff 366.
 Plumbat, Sauerstoffgewinnung 100.
 Plumboxanverfahren 100.
 Pökelfleisch, Nährstoffverluste 571.
 — osmotisch entsalzen 578.
 Polyglycerin, Sprengöl 295.
 — sulfide s. a. Sulfide.
 — sulfidgewinnung, Leuchtgas 71.
 — thionatverfahren, Ammonsulfatgewinnung 194, 195.
 — thionsäuren, Zündholzindustrie 355.
 — thionsäuren, Zündholzmassezusatz 359.
 Porterbier, Glycyrrhizinzusatz 492.
 Portlandzementabgase, Düngemittelsalze 27.
 — Alkaligewinnung 27.
 — Feldspat aufschließen 26.
 Porzellanfabrikheizmaterial 368.
 Posidoniasfaser, Schießwollherzeugung 283.
 Posidonienschiefer, Brennbriquets 373.
 Pottaschegewinnung, Kainit 17.
 — gewinnung, Kaliumchlorid 17.
 — gewinnung, Schlempekohle 15.
 — Kaliummagnesiumcarbonat 16.
 — Schutzhülle 225.
 Poudres B 304.
 Poudretverfahren, Fäkalienverwertung 213.
 Prähoc 585.
 Präposit 255.
 Präservesalz 572.
 Preiselbeersaft, Benzoesäuregehalt 647.
 Preßhefe s. a. Hefe.
 — hefefabrikation 595.
 — hefegewinnung, zuckerfreie Stärkesaftwürzen 600.
 — hefe, Nährzwecke 598.
 — hefe, Tabakveredelung 691.
 — hefe, Zellsaftgewinnung 602.
 — kartoffel 443.
 — kartoffel, Papka 394.
 — schlamm, Düngemittel 227.
 — torf, Briquetbindemittel 372.
 Primär-Diabetikerbrot 467.
 Promethen, Sprengstoff 271.
 Proteingewinnung, Schlempe 610.
 — hydrolysierte Düngemittel 214.
 — mehnbrot 466.
 — stoffe entfetten 532.
 Protektor, Konservierungssalz 574.
 Proteose, Zunahme, getrocknetes Fleisch 576.
 Protoplasmaausscheidung, Hefe 602.
 Pseudoschwefelcyan, Initialzündsätze 332.
 Puddingpulver 491.
 — phosphorsaures Carbamid 629.
 Puder-Milch-Schokolade 687.
 Pudrolith, Sprengpulver 256.
 Pülpe, Dauerfuttermittel 398.
 — Kartoffelfuttermittel 394.
 — Stärkergewinnung 446.
 Pulver s. a. bei den Spezialsorten.
 — des 20. Jahrhunderts 274.
 — militärische Jagdzwecke 321.
 — progressives 307.
 — rauchloses 325.
 — rauchloses, Phenanthrenzusatz 301.
 — rauchlose, Säurederivatezusatz 305.
 Punschessenz 661.
 Puratylene 156.
 Putzpulver- (Tafelsalz)gewinnung 34.
 Pyrodialyt, Chlorat, Harzsprengstoff 272, 276.
 Pyricit, Brauereidesinfektionsmittel 435.
 Pyrit, Alkalinitratherstellung 125.
 Pyrophosphat, Ätzkaligewinnung 39.
 Pyrophosphate, Backpulver 462, 463.
 — Kuhmilchfällung 523.
 — Säuglingsmilchzusatz 523.
 Pyrophosphorsäure, Doppelsperoxyphosphate 56.
 — düngemittel, Kopolithenmehl 59.

Pyrophosphorsäure, Eisen-, Eiweißpräparate 613.
— säure, Wasserstoffsuperoxydpräparat 110.
Pyroxylin, Jagdpulver 320.
— massen, Lösungsvorrichtungen 304.
Pyrrrolot, Zuckerschleim destillieren 663.

Q

Qualitätsweine 639.
Quark, Käseerzeugung 537.
Quarzbehälter, Ammoniakgewinnung, Anwärmmittel 183.
— glasgefäße, Wasserstoffsuperoxydaufbewahrung 108.
— Kalk, Erzbrikettierung 379.
— steine, Cyangewinnung 134.
Quecken, Weingeist 653.
— wurzel, Brikettbindemittel 373.
— wurzel, Kaffee-Ersatz 681.
Quecksilber, Aluminium, Wasserstoffentwicklung 176.
— chlorid, Eisencyanverbindungen, Blausäuregewinnung 139.
— Gefahr, Aluminiumgärbottiche 433.
— kathode, Wasserstoffsuperoxydgewinnung 106.
— Rotphosphorgewinnung 50.
— salze, Acetylenreinigung 156.
— sulfocyanid, Knallsatzmischung 332.
Quittenwein 649.

R

Radesamen, Futtermittel 396.
Radfahrbombe, Knallfix 346.
Radioaktin, Düngemittel 236.
Radionemanation-Tabakveredelung 691.
— Pflanzenwachstum 236.
— Tabakveredelung 691.
Raffinade, flüssige 487.
Raffinosegewinnung, Baumwollsamenehl 482.
Rahmentlüftung, haltbare Butter 546.
— gewinnung 515.
— Ozonbehandlung 521.
— pasteurisieren, Milchpasteurisierungswärme 517.
— Pasteurisiervorrichtung 516.
— präparat, Caseinzusatz 518.
— präparat, festes, haltbares 518.
— säuern, Butterung 544.
— säuerung, Aromabildner 544.
— säuerungsmilch, pasteurisieren 516.
— säuerung, Reinkulturen 544.
— säuerung, Salzsäurezusatz 544.
— schokolade 688.
— verdickungsmittel 518.
Rainweidebeeren, Kaffee-Ersatz 681.
Raketenbomben, Hagelschießen 346.
Rangoonbohne, Zubereitung 495.
Rapskuchenfütterung, Butterbeschaffenheit 543.
— kuchen, Giftwirkung beseitigen 407.
— kuchen, Nahrungsmittelgewinnung 612.
— ölkuchen grün färben 406.
Rauchentwickelnde Streichhölzer 363.
— entwickler 347.
— kammerlöcher verwerten 374.
— körperkonstruktion 347.
— fleisch konservieren 570.
— tabake imprägnieren 692.
Räucherfarbe 436.
Ravigote 507.
Reduktionskohlestäbchen 366.
Regenerationstabletten 689.
Reis, Kojigewinnung 513.
— kleie, Vitamingewinnung 420.
— konservierung 447.
— körner aufblähen 447.
— mehl, Brotzusatz 475.
— mehl, Stärkegewinnung 447.
— melde, Nahrungsmittel 451.
— meldepilzsuppenmehl 609.
— spreu, Furfurolgewinnung 447.
— rückstände verarbeiten 447.

Reisstärke - Chromleim, Brikettbindemittel 376.
— stärkegewinnung, Ammoniak 447.
— stärkegewinnung, Vakuumauslaugung 447.
— Zucker-, Wein-, Essiggewinnung 644.
Reisig, Futtermittel 414.
Renntierflechte, Futtermittel 413.
Rhabarber konservieren 497.
— stengel, Oxalsäure entfernen 497.
— Wasserkonservierung 496.
Rhenaniaphosphat 222.
Rhodanbariumgewinnung, Gasreinigungsmasse 140.
— blei, Zündhölzer 358.
— calciumabscheidung, Gaskalk 140.
— chromammoniumsälze, Zündholzköpfe 359.
— chromammoniumwasserstoffsäure, Zündmasse 359.
— kalium, Blutlaugensalzfabrikation 137.
— kupfer, Cyanalkaligewinnung 142.
— Metallverbindungen 256.
— metallverbindungen, Sprengstoffe 332.
— salze, Cyanatgewinnung 149.
— salzgewinnung, Leuchtgas 140.
— verbindungen absorbieren, Kupfersalze 136.
— verbindungen, Ammoniakgewinnung 189.
— verbindungen, Gasreinigungsmasse 69.
— verbindungen, Phosphorsäure 359.
— verbindungen, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak 141.
— verbindungen, Zündholzreibflächen 359, 361.
Rhodiumkatalysator, Wasserstoffgewinnung 175.
Ricinabscheidung, Ricinusölkuchen 407.
Ricinusölkuchen, Futtermittel 407.
— ölkuchen raffinieren 612.
— öl, Magermilchpräparat 557.
— ölpräparat, pulverförmig 557.
— Sojaölkuchen, Futtermittel 406.
Rieselfeldpflanzen, Düngemittel 213.
Rieseneier 563.
— kelpzusammensetzung 29.
Rinderfett 555.
— rückenmark, Margarinezusatz 553.
Rindspankreasextrakt 594.
Ringäpfel 617.
Robbenfleisch 578.
Roburit 259, 325.
— marken 257.
— Wattersicherheit erhöhen 259.
Roggenstroh s. a. Stroh.
— ausgewachsener, Brotbereitung 456.
— brot, Kaffeesurrogatgewinnung 678.
— schwarzbrotsatz, Maisschrotbrot 474.
Rohkartoffelkonservierung 442.
— naphthalin, Feueranzünder 372.
— petroleum, Spiritusdenaturierungsmittel 657.
— zucker, Kunsthoniggewinnung 487.
Röhrenpulver, rauchschwaches 298.
Rohrzucker, Bienenfütterung 486.
— invertierung 479.
— lösung, Kefirpilzkonservierung 539.
— lösung, Schießbaumwolle härten 287.
— Sauermilchpräparate 542.
— Sirupbereitung 489.
— vergärung 651.
Röntgendurchleuchtung, reiner Sauerstoff 121.
Roquefortkäse 537.
Rosalit, Würstfärbemittel 436.
Rosenblätter imprägnieren, Tabakextrakt 695.
Rosinenwein 643.
Robkastañienabfallfutter 414.
— Branntwein 653.
— mehl, Brotbereitung 476.
— Melassefutter 396.
— Nahrungsmittel 476.
— Spritgewinnung 450.
— stärke 450.
— verarbeitung 450.
Rostfreier Zündsatz, Schwefelstickstoff 331.
Röstgasgewinnung, Kaliohosalze 81.
— Schwefelgewinnung 78.
Rostopschin-Likör 661.

Rostspat, Wasserstoffgewinnung 171.
Rotphosphorgewinnung, Phosphortribromid 50.
Rotwein couleur, Azofarbstoff, Caramelezusatz 436.
— entfärben 638.
Rübenaflaufwasser Hefegewinnung 600.
— blätter, Sprit-(Futtermittel-)gew. 653.
— Brotstreckmittel 477.
— einsäuerung Nährstoffverluste 395.
— ertragsteigerung Elektrizität 236.
— extrakt Heu-(Stroh-)Brikettierung 411.
— kaffee-Ersatz 680.
— kochapparat 443.
— krautrocknung 393, 398.
— maischen Schaumverhinderung Wollfett 652.
— Nichtzuckerstoffe verwerten 400.
— rohsaft-Kalkfuttermittel 400.
— saft Erfrischungsgetränke 630.
— schlemp, Reinzuchtsäuerung 401.
— schnitzel einsäuern 395.
— schnitzel Pektinengewinnung 594.
— sirup s. a. Melasse.
— sirupmarmelade 625.
— (Äpfel) Spiritusgewinnung 653.
— trocknung Kalk Druckkessel 394.
— Weingewinnung 643.
Rüb-Öl-Leinöl-Sprengpulvermittel 260.
— öl 547.
— ölkuchen, Eiweißgewinnung 612.
— öl-Speisefettgewinnung 549.
Rubidiumjodid 32.
— verbindung Cyanidbildung 144.
Rubro-Carnit 436.
Rückenmarknährwert, Schlachvieh 567.
Rum 659.
— couleur 438.
Runkelrüben-Essigfabrikation 507.
Rus s. a. Öruß.
— Cyangewinnung 143.
— Düngemittel 219.
— Gichtstaubbriketts 378.
— Sauerstoffspargungen 279.
— staub Kohlebrikettierung 374.
— Wasserstoffgewinnung Kohlenwasserstoffe 178.
— zusatz Ammonsalpetersprengstoff 260.
Russischer Hospitalkwaß 645.
Rutheniumkatalysator 184.

S

Saatgutimprägnierung, Nährsalze 229.
— kartoffelkonservierung 442.
Saccharin, einheitliches Caramel 438.
Saccharin s. a. Süßstoffe.
— Chloratsprengstoffzusatz 273.
— Fruchtsaftsüßung 493.
— Obstkonservierungsmittel 624.
Sächsisch-Blau, Phosphorsäureanhydridgewinnung 51.
Safrankultur 510.
Saffleischkonserven, Wasserstoffsuperoxydzusatz 575.
Sägemehl, Futtermittel 408.
— mehl, Koks-Teer-Örußbriketts 373.
— mehl, Maschinenöl, Oxalsäuregewinnung 667.
— späne, Braunkohlenstaub brikettieren 369.
— spanbriketts 368.
— späne brikettieren, Rohnaphthalin 372.
— spänekohlen, Glühstoffkohlen 366.
— späne-Kunstdüngererzeugung 219.
Sago, Kartoffelmehlzusatz 475.
— palmenmark-Brikettbindung 376.
Sahne s. a. Rahm.
— Haltbarkeit erhöhen 546.
— kakao 687.
— künstliche 528.
Sakka-Sultankaffee 677.
Saladinkaffee 679.
Salatöle s. a. Speiseöl.
— Ölersatz, Eibischwurzelextrakt 557.
— Pressung 547.
— tunken 557.
Salicylsäure-Bierkonservierung 640.
— -Brotkonservierung 460.
— -Butterkonservierung 545.

- Salicylsäure** -Früchtekonservierung 617.
 —Fruchtsaftkonservierung 624.
 —Gemüsekonservierung 498.
 —Komplexsalze, Wasserstoffsperoxydzusatz 109.
 —Nahrungsmittelkonservierung 427.
 —Weinverbesserung 640.
- Salmiak** aufarbeitung, Schwefelwasserstoff-, Sodagewinnung 73.
 —Düngemittel, Sodaprozeß 201.
 —gewinnung, Hochofen 201.
 —lösung-Pulverstabilisierung 287.
 —Magnesia, Ammoniakgewinnung 196.
 —Obstweinvergärung 647.
 —Sprengstoffzusatz 308.
 —wetterichere Sprengstoffe 261.
- Salon-Christbaumfeuer** 343.
 —petroleum 655.
- Salpeterabfall** 89.
 —Alkalicyanamidumsetzung 127.
 —Ammonitratgewinnung 128.
 —Fleisulfid-Nitritgewinnung 125.
 —düngung, kalkreicher Moorboden 89.
 —Feueranzünder 368.
 —Fleischpökellung, Nitritgefahr 571.
 —Harzsprengstoffe 260.
 —Kohlenwasserstoffe, Ammoniakgewinnung 196.
 —Nahrungsmittelkonservierung 571.
 —Nitroharzsprengstoffe 261.
 —Nitrophenolsprengstoffe 261.
 —pilz 92.
 —pulver, Pikrinsäurezusatz 257.
 —säure, Ätznatron 40.
 —säuredämpfe-Cellulosenitrierung 282.
 —säureester, Sprengstoffe kombinieren 277.
 —säure, Gesteinsaufschlüsselung 28.
 —säuregewinnung, Ammoniakdestillation 131.
 —säuregewinnung, Ammoniak-Thoroxyd-katalysator 132.
 —säuregewinnung, industrielle Abfallgase 124.
 —säuregewinnung, Kalksalpeter 123.
 —säure-Holzkohlenbriketts 366.
 —säure-Kohlenwasserstoffsprenstoff 320.
 —säure-Nitrokörpersprengstoffe 325.
 —säure-Pikrinsäure, Emmonsäure 319.
 —säure, rauchende, Selbstherstellung 123.
 —säure-Stallmistbehandlung 413.
 —säure, Vakuumdestillation 123.
 —sprengstoffe, gießbare 259.
 —sprengstoffzündung, Trinitrotoluol 334.
 —Superoxydgewinnung 112.
 —synthetischer 89.
- Salzblöcke**, gegossen 35.
 —butter 545.
 —denaturierung, Melasse 35.
 —diazobenzolsulfosaures, Sprengstoffherstellung 314.
 —fischwürze Nuoc-Mam 585.
 —gefäße (-böden), Sorelzement 33.
 —heringe entsalzen 578.
 —lösung, Gichtstaub brikettieren 378.
 —pflanzenstein verwerten 33.
 —reinigung 35.
 —rohes, reinigen 34.
 —Safttrocknung 604.
 —säure, arsenfrei 21.
 —säure, Eierfärbung 563.
 —säure-Fettreinigung 549.
 —säure-Fleischbrühezusatz 582.
 —säure-Fleischkonservierung 572.
 —säuregewinnung, Bisulfat, Kochsalz, Kohle 21.
 —säure-(Chlor-) gewinnung, Calciumchlorid 20.
 —säure-Kleienbrotbereitung 463.
 —säurereinigung 21.
 —säure, schwefelsäurefrei 21.
 —sole reinigen 33, 34.
 —solereinigung, elektrolytisch 34.
- Samen impfen**, Wurzelbakterien 93.
 —keimende, Futtermittel 396, 4.
 —keimung, Wasserstoffsperoxyd 229.
 —verbesserung, Bakterienimpfung 93.
- Samoswein**, Alkoholgehalt 642.
- Sanatogen** 534.
- Sand** bodendüngung, Ammoniumfluorid 90.
 —Phosphorschlackenzusatz 57.
 —präparierter, Früchtekonservierungsmittel 616.
 —Thomasschlackenprozeß 63.
- Sanguis-Wurstfärbemittel** 436.
- Sanokapseln**, Milch, Calciumglycerophosphat 523.
- Sanol**, Bluteiweißpräparat 587.
- Sanose** 534.
- Saponin** extraktion Radesamen 396.
 —zusatz, Genußmittel 629.
- Sardellen** butter 556.
 —essig 507.
- Sardinen**, Ölkonservierung 578.
- Sarton**, Sojapräparat, Diabetiker 467.
- Sassafrasrinde**, Tabakentgiftung 693.
- Saubohnen**, Kaffee-Ersatz 679.
- Sauerampfer**, Konservieren 497.
 —futtermittel 395.
 —futtermittel s. Futtermittel.
 —krautabwässer, Milchsäuregewinnung 529.
 —kraut, Betonbehälter, Lagergefäße 432.
 —kraut-Einsäuerung 501.
 —kraut, Kohlrüben 501.
 —milch, Kindernahrung 525.
 —milchkonserven, Joghurtbakterien 542.
 —milchpräparate, konzentrierte 542.
 —rahmbutter 544.
 —stoffabgebende Briketts 98.
 —stoffabgebende Massen 121.
 —stoff, argonhaltiger, Argongewinnung 102.
 —stoffbäder, Perphosphat 120.
 —stoff, Chlorat-Kohlepatronen 98.
 —stoff, chlorfrei 98.
 —stoff, elektrolytisch 96.
 —stoff, elektrolytischer, Aktivierung 102.
 —stoff entfernen, Gasgemische 179.
 —stoffentwicklung, Chloralkalzersetzung 99.
 —stoff, flüssiger, Sprengstoff 279.
 —stoffgaszerzeugung, Leuchtzwecke 99.
 —stoffgewinnung, Alkaliplumbatersatz 100.
 —stoffgewinnung, Alkalisperoxyd-gemenge 122.
 —stoffgewinnung, Luft, Ätznatron 97.
 —stoffgewinnung, Manganatmasse 97.
 —stoffgewinnung, Oxylith 121.
 —stoff, Herstellung, Laboratorium 98, 121.
 —stoff, Kippcher Apparat 121.
 —stoff-Kohlensäure, Weinverbesserung 639.
 —stoff, Likörveredelung 659.
 —stoff, Malzextrakt 603.
 —stoff, medizinische Zwecke 121.
 —stoff, metallurgische Prozesse 96.
 —stoff, Nährsalz 65.
 —stoff, ozonhaltiger 98.
 —stoffpräparate, Mehlbehandlung 455.
 —stoffreiche Salze, feste Form 120.
 —stoff-Rußsprengungen 279.
 —stoff, Tabakveredelung 691.
 —stoff, Unterseebootmaschinen 98.
 —stoff, Wasserstoff, elektrolytisch 177.
 —stoff, Wasserstoffsperoxyd, haltbar 108.
 —stoff, Wein künstlich altern 639.
 —teig, Backpulver 465.
 —teiggebäck 461.
- Säuglingsnahrung**, Buttermehlschmelze 525.
 —nahrung, Lävulose 484.
 —nahrung, Magermilch, Papayotinbehandlung 524.
 —nahrung, Pyrophosphat-Caseinfällung 523.
 —milchgewinnung, Kuhmilch 522.
 —milch, hochkonzentriert 527.
 —milch, Lactalbumingehalt 523.
 —milch, milchzuckerarme 523.
 —milch, salzarme caseinreiche 527.
 —milch, Soja 528.
 —Muttermilch, Placentanahrung 522.
- Säureerreger**, Buttergewinnung 544.
 —organische, Melasseschlempe 662.
- Säure**, organische, mündungsfeuer-sichere Sprengstoffe 308.
 —organische, Schwefelwasserstoffoxydation 68.
 —organische, Weintrester 664.
 —organische, Zuckersaftkonservierung 624.
 —schweflige, Maisstärkefabrikation 440.
 —schweflige, Nahrungsmittelkonservierung 426.
- Saxifragin** 265.
- Sbrinkkäse** 537.
- Schäfers physiologisches Nährsalz** 615.
- Schalottenessig** 507.
- Schaltierkonservierung** 578.
- Schaumcider** 648.
 —Feuerlöschverfahren 383.
 —weine 633.
 —wein, eingepreßte Kohlensäure 646.
 —weinflaschen, wiederverwenden 646.
 —weinsteife lüften 646.
- Schellackfeuerwerk** 341.
 —Kaffeeglasurmittel 673.
 —lösung, Früchtekonservierung 616.
 —Scherbet 621.
- Schießbaumwolle** s. Nitrocellulose 280.
 —baumwollabfallaugen aufarbeiten 291.
 —baumwolle, Denitrierung 287.
 —baumwollgelatinierung, Nitrokörper-zusatz 321.
 —baumwolle, gepreßte 288.
 —baumwolle imprägnieren 287.
 —baumwolle-Knallquecksilber, Sprengstoff 398.
 —baumwolllösung, Brennspritus 305.
 —baumwolle, nasse, detonieren 308, 334.
 —baumwolle-Natriumsperoxyd, Wasser-zündung 288.
 —baumwoll-Nitrobenzolgelatine 321.
 —baumwoll-Patronenhülsen 338.
 —baumwollpulver, rauchlos, progressiv 307.
 —baumwollscheibenüberzug stabilisie-rend 338.
 —baumwollstabilisierung, Nitroguanidin 287.
 —baumwolle, Stabilität 287.
 —baumwolle, Verbrennen großer Mengen 288.
 —baumwollzersehung 287.
 —papier 275.
 —pulver s. auch Pulver und die einzelnen Arten.
 —pulverbestandteil, Zuckerrohrmark 283.
 —pulver, braunes 255.
 —pulverentzündungsmasse 355.
 —pulverzerzeugung, China 255.
 —pulver, Feuerwaffen 323.
 —pulver, flammloses 301.
 —pulver, Perchloratzusatz 256.
 —pulver, progressives 256.
 —pulver, rauchloses 258.
 —pulver, rauchschwaches 272.
 —pulver, Schwefelbrand löschen 384.
 —pulver, wasserlösliches 256.
 —pulver, weißes 278.
- Schiffsbrände bekämpfen** 383.
- Schildkrötenglasur**, Braubottichanstrich 431.
- Schilf-Brennstoffbriketts** 369.
 —rohr, Bienenfutter 418.
 —rohr, Spirit- (Futtermittel-)gewinnung 663.
 —rohrverwendbarkeit 413.
 —rohrwurzel, Kaffee-Ersatz 680.
- Schillerwein** entfärben 638.
- Schinken** beize 571.
 —frisch erhalten 570.
 —konservieren 575.
 —räuchern 576.
- Schimmelpilzgärung**, Milchsäure 529.
 —Margarine 554.
- Schimose**, japanischer Sprengstoff 316.
- Schlachthausabfallverwertung** 214.
 —häuser, Düngemittelfabrikation 215.
 —häuser, Materialverarbeitung 567.
 —hofabfall, Melassenzuckerungsrückstand, Düngemittel 218.
 —hofabfalltrocknung, Futtermittel 416.
 —tiere, Fettsäureanreicherung 406.

Schlacht tiermageninhalt, Brikettbindemittel 376.
 — tier-Wammeninhalt, Brennstoff 376.
 — vieh, Mageninhalt, Futtermittel 413.
 Schlackenpulver, Kohlenbriketts, Sulfitablage 375.
 Schlagwettersichere Sprengstoffe 264.
 Schläuche, Düngemittel 220.
 Schlehenmarmelade 623.
 — wein 649.
 Schlemmkreide, Honigreinigung 486.
 — Zuckerfuttermittelzusatz 400.
 Schlempe s. Melasseschlempe.
 — Blausäuregewinnung 134.
 — Cyanammongewinnung 134.
 — entwässern 597.
 — futter, Giftstoffe 400.
 — Harzzusatz, Ammoniakgewinnung 205.
 — Kartoffel einsäuern 443.
 — kohle, Ätzalkaligewinnung 39.
 — kohle-Bauxitbriketts, Ammoniakgewinnung 205.
 — kohle, Pottaschegewinnung 15.
 — konservieren, Reinzuchtsäuerung 401.
 — Milchfett, Einfluß 402.
 — Nährstoffgewinnung 401.
 — Proteinabscheidung 610.
 — Verdaulichkeit erhöhen 401.
 — vergärung, Ammoniak- (Fettsäure-) gewinnung 663.
 — verwertung 400.
 Schlichtepreparate s. a. Appreturpräparate.
 Schlickdüngemittel 226.
 — verwenden 419.
 Schließ-Salpeter, Düngemittel 91.
 Schlüterbrot 472.
 Schmalz entfärben 558.
 — öl 555.
 — produkte härten 567.
 — stearin 555.
 Schmetterlinge, irrende 344.
 Schnaps s. a. Likör.
 Schnellröhre 576.
 Schnittbohnen, Wasserkonservierung 496.
 Schnupftabak, oxalsäurefrei 693.
 — sauce 698.
 Schokobona 687.
 Schokoladepilz 645.
 — bonbons Yabs, Abführmittel 688.
 — Cerealiennährpräparat 688.
 — eiweißhaltig 688.
 — ersatz 688.
 — fabrikate, Kakaobutterersatz 686.
 — fettersatz, Haselnußöl 686.
 — hygienische 688.
 — lacke 688.
 — massen rösten 686.
 — Phosphorpräparate 688.
 — präparate, Getreidekeimextrakt 611.
 — präparate, Milchsäurebakterien 687.
 Schönaufarbeitung 14.
 Schoop-Verfahren, Gärbottiche metallisieren 431.
 Schörl-Kalidüngemittel 23.
 Schornsteinbrände löschen 383.
 Schotenhülsenextrakt 512.
 Schrotbrot 474.
 Schuhmachers Feinerzbrickettierungsverfahren 379.
 Schwarzbeersaft 437.
 — brot 458.
 — pulver 256.
 — pulverersatz 255.
 — pulver, pikrinsäurehaltig 257.
 — pulver, schicht, Sprengstoffumhüllung 338.
 — wurzelmarmelade 625.
 Schwedische Streichhölzermasse 355, 358.
 Schwefelabscheidung, Leuchtgas, Kupfer 130.
 — alkalifeste Ofenauskleidung 20.
 — alkaligewinnung, Alkalisulfate 85.
 — alkaligewinnung, elektrolytisch 85.
 — alkali, Strohaufschliebung, Futtermittel 410.
 — antimon-Zündholzmasse 358.
 — bindung, Briketts, Kalkzusatz 367.
 — blüte-Düngemittelzusatz 235.
 — chlorür-Brandbombenfüllung 348.
 — chlorverbindungen, Sprengstoffgelatinierungsmittel 288.

Schwefeldämpfe verdichten 66.
 — dichlorid 87.
 — dioxydabsorption, Dicalciumphosphat 77.
 — dioxyd-Ammoniak, Ammoniumsulfatgewinnung 195, 198.
 — dioxyd entfernen, Röstgase 78.
 — dioxyd, Feuerlöschverfahren 383.
 — dioxydgewinnung, Magnesiumsulfat-spaltung 77.
 — dioxyd-Kartoffeltrockenkonserven 445.
 — dioxyd-Kohlensäure-Ammonsalzgew. 77.
 — dioxyd, Nitritgewinnung 126.
 — dioxyd, Ozonbehandlung, Ammonsulfatgewinnung 195.
 — dioxyd, Phosphataufschliebung 59.
 — dioxyd, Phosphatschlacken aufarbeiten 61.
 — dioxyd, Schiffsbrände bekämpfen 383.
 — dioxyd, Würste, Behandlung 577.
 — Düngemittel 235.
 — entfernen, Leuchtgas 194.
 — entfernen, Wasserstoff 179.
 — entziehung, Leuchtgas, Natronlauge 72.
 — ersatz, Schwarzpulver 256.
 — erze, Gichtstaub, agglomerieren 378.
 — erze, Schwefelgewinnung, elektrolytisch 84.
 — erze, Sulfitablage, Brikettierung 382.
 — farbstoffablagen, Schwefelgewinnung 74.
 — Feueranzünder 368.
 — gase entfernen, Leuchtgas 195.
 — Getreidekonservierung 456.
 — -Getreidekorn-Nährpräparat 610.
 — gewinnung, Bisulfat 84.
 — gewinnung, Erdalkalischwefelverbindungen 81.
 — gewinnung, Erdalkalisulfide 84.
 — gewinnung, Felds Polythionatverfahren 195.
 — gewinnung, Gasreinigungsmasse 70.
 — gewinnung (Cyan-), Gasreinigungsmasse 136.
 — gewinnung, Kaliohlsalze 81.
 — gewinnung, Leuchtgas 195.
 — gewinnung, Natriumthiosulfat 74.
 — gewinnung, Röstgase 78.
 — gewinnung, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd 78.
 — gewinnung, Sulfitablage 74.
 — gewinnung, Sulfite 79.
 — gewinnung, Teufelwasser 71.
 — Graupenbehandlung 454.
 — haltiger Phosphatdünger 226.
 — haltige Stoffe entschweifen 74.
 — harzöl, Sprengstoffe 257.
 — Katalysator Ammoniumsulfatgewinnung 198.
 — kiesaufarbeitung 84.
 — kieslein brikettieren 379.
 — kohlenstoff entfernen, Leuchtgas 76.
 — kohlenstoff-Feuerlöschung 383.
 — kohlenstoff-Fleischkonservierung 568.
 — kohlenstoff-Kohlenbrikettierung 369.
 — kohlenstoff, kontinuierlich 75.
 — kohlenstoff, Moorböden desinfizieren 230.
 — kohlenstoffreinigung 75.
 — kolloidaler, Glutininlösung 67.
 — kolloidaler, in Glycerinlösung 67.
 — -Konservierungsmittel 428.
 — körper, Faßschweifung 434.
 — natrium, Alkalihydratgewinnung 41.
 — natriumgewinnung 85.
 — Nebenprodukte, Salmiakgewinnung 200.
 — oxyde, Brennstoffflammen, Synthese 124.
 — phosphorgewinnung 50.
 — reinigung 66.
 — roh entteeren 66.
 — sauerstoffverbindungen, Schwefelgewinnung 79.
 — säureabgas-Verwendung, Düngemittelherzeugung 159.
 — säure-Brikettbindemittel 371.
 — säure-Eierkonservierung 560.
 — säure-Fleischkonservierung 572.
 — säuregewinnung, Gips 82.

Schwefelsäuregewinnung, Schwefelwasserstoff 72.
 — säure-Kartoffeltrocknung 445.
 — säure-Rohkartoffelkonservierung 442.
 — säure-Speisefettreinigung 558.
 — säure-Weintresteraufarbeitung 664.
 — span-Weinfässer 434.
 — stickstoff-Züandsätze 331.
 — tetrachloridgewinnung, Phosgen, Schwefeldioxyd 87.
 — überzug, Patronenhülsen 338.
 — veränderungen, Ackerboden 235.
 — verbindungen abscheiden, Teerödestillate 76.
 — wasserstoffabsorption, Erdalkalisulfhydratbildung 71.
 — wasserstoffentfernung, Wein 639.
 — wasserstoffentziehung, Leuchtgas, Eisenoxydhydrat 68.
 — wasserstoff entziehen, Wein 640.
 — wasserstoffgase, Schwefelsäureanhydridgewinnung 78.
 — wasserstoffgewinnung, Laboratorium 73.
 — wasserstoffgewinnung (Soda-), Salmiak 73.
 — wasserstoffwasser-Aufbewahrung 74.
 — -Zündholzmassen 357.
 Schweflige Säure, Bierfässer, Desinfektion 434.
 — Säure, Stärkefabrikation 440.
 — Fleischkonservierung 568.
 Schweinefutter, Adlerfarn, Wurzelstöcke 414.
 — futter, Fischabfälle 417.
 — futter, Leimleder 415.
 — futter, Wasserpest 413.
 — mast, Bierhefefuttermittel 403.
 — mast, Rentabilität 392.
 — schmalz, Ersatz 555.
 — schmalz, Ranzigwerden verhüten 555.
 Schweinsblasen-Konservenverschluß 428.
 — magensaft 594.
 Schwermetallazide 331.
 — metalloxalate, Sauerstoffgewinnung 98.
 — spat-Diaphragma, Alkali-Elektrolyse 38.
 Securogen 324.
 Seealgen-Düngemittel 219.
 — allgemein-Brikettbindemittel 376.
 — fischtransport, Borsäurekonservierung 578.
 — muscheln, Extraktgewinnung 585.
 — schlick, Ammoniakgewinnung 206.
 — schlick, Cyanverbindungen 134.
 — schlick, Verwendung 419.
 — tang, Futtermittel 411.
 — tang vergären 29.
 — tangzusammensetzung 29.
 — tiere, Futter-(Düngen)-mittel 417.
 — wasserelektrolyse 37.
 Sehnen-Fleischextrakt 583.
 Seideavivierung, Milchsäure 529.
 Seidenfibroinpepton 593.
 — gaze-Siebe reinigen 441.
 Seidls Calciumbrote 468.
 Seifenbildung, Thiosulfatlaugenaufarbeitung 83.
 — -Brotteigzusatz 459.
 — -Butterkonservierung 545.
 — duftende Pilze 502.
 — fabrikation, Spritdenaturierung 657.
 — füllmittel, Getreidekeimextrakt 611.
 — Geschützpulverzusatz 308.
 — Konservendmassen 428.
 — lösungen, Bierkonservierung 561, 562.
 — lösungen klären, Preßluft 636.
 — Sprengstoffzusatz 272.
 — -Wasserstoffsperoxyd haltbar machen 108.
 — zusatz, Wasserelektrolyse 177.
 Sekt s. Schaumwein.
 Selen, Katalysator, Ammoniumsulfatgewinnung 198.
 — kolloidal, Glycerinlösung 67.
 Selfraisingbrot 465.
 Selliessenz 627.
 Seltene Erden, Katalysatoren, Ammoniakoxydation 132.
 Senfarten 508.
 Senfgelee 508.
 — gurken 498.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

- Senf** - Nahrungsmittelkonservierung 503.
 — Ölbildung verhüten, Futterrölkuchen 407.
 — Öl, Butteraromaerzeugung 551.
 — Ölkuchen, senfölfreie 407.
 — Öl-Milchzusatz 521.
 — pflanzendüngung 209.
 — pulver 508.
 — rezepte 508.
 — schwarzer 508.
 — Weinzusatz 635.
Sennhütte-Kräutermelasse 400.
Serpeks Stickstoffbindungsverfahren 165.
Serum sterilisieren 517.
Serum trocknen 519.
Servator-Konservierungsmittel 573.
Sesam kuchen, Futterwert 406.
 — Öl 547.
 — Ölkuchen, Eiweißgewinnung 612.
 — Öl, Kunstmilch 528.
 — samenmilch 528.
 — speiseöl reinigen 549.
Sèves 642.
Sheyu 513.
Siccocarn-Fleischkonservierung 576.
Sicherheitspulver 334.
 — sprengpulver 260.
 — sprengstoffe, Salzzusätze 263, 265.
 — zünder, Zündschnüre 336.
 — zündhölzer 358.
Sieborrichtung, Sprengstoffe 333.
Siflural, Braueredisinfektionsmittel 435.
Signalgeschosse 347.
 — lampe, Konstruktion 348.
 — licht 341.
 — leucht, farbige 346.
Silberelektroden, Alkalielektrolyse 37.
 — katalysator, Stickoxydsynthese 132.
 — sulfid, automatische Feuermelder 383.
 — wasserstoffdichte Gefäßwandung 183.
Silicid, Ammoniakgewinnung 188.
Silicium calciumverbindungen, stickstoffhaltige 167.
 — chloridzusatz, Granatenfüllung 279.
 — eisen-Feldspatbearbeitung 25.
 — elektroden, Stickoxydsynthese 123.
 — nitrid, Alkalicyanidgewinnung 150.
 — nitrid, Düngemittel 233.
 — nitrid reinigen 167.
 — Salpetersprengstoffzusatz 263.
 — Stickstoffbindung, Kalk 167.
 — stickstoffverbindungen, Ammoniakgewinnung 167.
 — tetrachloridgewinnung 24.
 — Wasserstoffgewinnung 176.
 — wasserstoff, Kontaktgift 131.
Silikat aufschließung 26.
 — aufschließung, nasse 24.
 — Dynamitsprengstoffzusatz 324.
 — gesteine aufschließen, Nitrate 28.
 — gesteine, kalihaltige, aufschließen 25.
 — gesteine, Rückstände, Düngemittel 28.
 — kalihaltige, aufschließen 27.
 — verarbeiten, Kali 23.
 — verarbeiten, Metallchloride 24.
Silikol verfahren, Wasserstoffgewinnung 170.
 — Wasserstoff-Wasserglasprozeß 176.
Sinodor, Fleischkonservierungsmittel 574.
Sirup bereitung, Rohrzucker 489.
 — Brotzusatz 477.
Sitogen-Hefeextrakt 603.
Soda, Ammonsalzgewinnung 197.
 — gewinnung, Kaliumfluorid 17.
 — prozeß, Kalkstickstoffbetriebsvereinigung 158.
 — rückstände aufarbeiten 74.
 — rückstände, Schwefelrückstände aufarbeiten 70.
Sojabohne 513.
 — bohne, Anbau 495.
 — bohnenbrot 608.
 — bohnenbrot Tao-Tijung 513.
 — bohne-Brotbereitung 476.
 — bohnenweiß 612.
 — bohne, Harnverarbeitung 213.
 — bohnen-Kaffee-Ersatz 679, 681.
 — bohnenkeime, Spargelersatz 498.
 — bohnenmehl, Brotbereitung 476.
 — bohnenmehl, Schweinemastfutter 406.
 — bohnenpräparate, Käsebereitung 540.
 — bohnenpulver 491.
Soja bohnen-Schokoladeersatz 688.
 — bohnen, Wein klären 637.
 — bohne, Zusammensetzung 494, 495.
 — butter (-käse) 528.
 — dauerkäse 540.
 — Diabetikerpräparat Sarton 467.
 — industrie 513.
 — käse Natto 540.
 — korn-Nährmittelgewinnung 608.
 — mehlersatz, Erdnußgrütze 612.
 — milch 528.
 — Ölkuchen, Caseingewinnung 540, 612.
 — sauce 513.
Soldena, Milchkonservierungsmittel 520.
Sole behälter, Sorelzement 33.
 — elektrolyse, Bromgewinnung 31.
 — (Kaliendlaug), Feuerlöschmittel 384.
 — reinigen 33.
Solventnaphtha, Nitroprodukte 320.
Solvophosphate 55.
Sonnen blumen, Ölkuchen, Eiweißgewinnung 612.
 — licht-Weinverbesserung 639.
Sorelzement, Salzböden (-gefäße) 33.
Sorgho-Trinkbranntweingewinnung 659.
Sorgho marten-Stärkegewinnung 451.
 — zuckersyrup 489.
Sozolith 573.
 — Hackfleisch konservieren 574.
Spalenkäse 537.
Spargel aufbewahrung 498.
 — gemüseersatz 498.
 — samen, Kaffee-Ersatz 681.
 — säuerung verhüten 496.
 — spitzen konservieren 498.
Speise cottonöl 549.
 — fette, amerikanische 555.
 — fettbehandlung, Alkalien 549.
 — fett, Benzoessäurekonservierung 427.
 — fette gehärtete 551.
 — fette, Joghurtbakterien 556.
 — fett, Knochen 555.
 — fett, Lävulosezusatz 553.
 — fette, menschenfettähnliche 556.
 — fettverbesserung, elektrolytisch 544.
 — fettverpackung, Pergamentpapier 428.
 — gelatine 583.
 — gelatine, Früchtekonservierung 616.
 — Öl, Fichtensamen 557.
 — Öle klären 548.
 — Öl, Milchpräparate s. a. Speisefette.
 — Öle, Mineralöle 557.
 — Öl, raffiniertes Olivenöl 548.
 — Öle reinigen 548, 549.
 — Öl, Trübungen 547.
 — Öle verbessern 555.
 — palmölgewinnung 549.
 — rohffettmullgierung 553.
 — salz s. a. Tafelsalz.
 — salz 34.
 — salz, Calciumsaccharatzusatz 35.
 — salzersatz, Bromnatrium 512.
 — salzgewinnung, Kochsalz 35.
 — saucen, Indochinesische 585.
 — Säuern verhüten 424.
 — syrup, Kartoffelbruchwasser 489.
 — syrup, Kohlruben 489.
 — würzgewinnung, Getreidekeime 513.
 — wärze, Magermilch 526.
Spelz mehlerverdaulichkeit 471.
Spiegel eisenschlacken, Mangandüngemittel 234.
Spinat, Eisenanreicherung 498.
 — ersatzgemüse, Reismelde 451.
 — ersatz, Leguminosenblätter 498.
Spiritosen, s. a. Liköre, Schnellreifung.
 — färben, Zuckercouleur 439.
 — reifen 659.
 — Verfärben verhüten 431.
Spiritus s. a. Alkohol.
 — s. a. Brantwein.
 — Benzolölzusatz 656.
 — Brennerel, Nährstoffverluste 650.
Sprit, denaturierter, Durchgräbung 657.
 — Eiernkonservierung 560.
 — entfuselung 655.
 — fässer 431.
 — fässer reinigen 434.
 — Gasleitungen Einfrieren verhüten 385.
 — gewinnung, Melasse 651.
 — gewinnung, Roßkastanien 450.
 — gewinnung, Weinbeeren 681.
Sprit, Phosphorsäure, kalkfreie 56.
 — Pyridingeruch entfernen 655.
 — reinigung, Schichtenbildung 655.
 — reinigung, Wasserstoffsuperoxyd 655.
 — wasserfrei, Schwefelnatrium 656.
 — Zuckerrüben 652.
Spongien zucht, Jodgewinnung 30.
Spreng sprengstoff, Tetranitromethanzusatz 319.
Spreng gelatine, Kohlenhydratzusatz 298.
 — gelatine, nasse Schießwolle 298.
 — gelatinesprengstoffe, wettersicher 301.
 — gelatine, Tanninzusatz 301.
 — gelatine, Theorie 297.
 — kapseln, Bleiazidfüllung 331.
 — kapseln, Feuchtigkeitsabschluß 333.
 — kapselfüllung s. a. Initialzündung.
 — kapselfüllung, Nitrodiazobenzolperchlorat 332.
 — kapsellack, roter Phosphor 328.
 — kapsellose Chloratsprengstoffzündung 335.
 — körper, Metallüberzüge 338.
 — kulturverfahren 251.
 — ladungen, dichte Zentrifugieren 313.
 — ladungen, flüssige Luft, Wasserzusatz 279.
 — ladungen, schmelzbare Sprengstoffe 313.
 — ladungen, Versager entfernen 250.
 — luftverfahren 278.
 — mittel, Feuerwerkskörperherstellung 256.
 — Öl, Glycerindischwefelsäure 295.
 — papierherstellung 275, 289.
 — patronen, Brennstoffimprägnierung 271.
 — patronen, erdölgetränkt 271.
 — patronen, flüssige Luft, Tränkungs- vorrichtung 279.
 — patronen, gasgefüllte dichten 279.
 — patronen, Schichten 307.
 — patronen, wasserumgebene 250.
 — stoff s. a. Pulver, Schießpulver usw.
 — stoffabdichtung, Harz, Celluloidlösung 338.
 — stoffabfallsäuren, Wiedergewinnung 292.
 — stoffbindemittel, Sulfitablaugung 255.
 — stoffe, Baulichkeiten 249.
 — stoff, direkt detonierend 257.
 — stoffe, Grubenbetrieb 263.
 — stoffglycerin 290.
 — stoffhülle, flüchtige Metallegierung 338.
 — stoffindustrie, Ammoniumnitrat 128.
 — stoffe, japanische 316.
 — stoff, klimabeständiger 277.
 — stoff, Kohlenstoffträger 255.
 — stoffkörnung, Formaldehyd-Eiweiß 338.
 — stoff, langsam abbrennend 277.
 — stoffe, langsam explodierend 257.
 — stoffmischungen, Wasseranschläm- mung 298.
 — stoff, Nitratgemenge 128.
 — stoffe, Patentübersicht 338.
 — stoffe, plastische 277.
 — stoffe, schlagwettersicher, Asbestum- hüllung 338.
 — stoffe, schlagwettersichere 257, 261.
 — stoffe, Superphosphatindustrie 251.
 — stoffumhüllung, Trikotgewebe 338.
 — stoffe, unempfindlich machen 262.
 — stoffverbrennungswärme mildern 308.
 — stoffe, Vernichtung 249.
 — stoffe, wasserdichte Faktiumhüllung 338.
 — stoffe, wässrige Lösungen eindampfen 256.
 — stoffwirkung 239.
 — stoffzündung, Chlor einleiten 326.
Spreng ungsnachscharaden, Salzgemenge 308.
Sprund elsalzgewinnung 628.
Sämitt, Backwerk, Kichererbsen 476.
Stachel beerwein 648.

Stalldünger, Ammonsulfatkonzentration 212.
 — dünger, Phosphatgemenge 227.
 — dünger, Stickstoffverluste 210.
 — dünger, Superphosphatgemisch 227.
 — dünger, Wasserglasbehandlung 211.
 — luft verbessern, Kaliendlaugen 18.
 — mist und Handelsdünger 207.
 — mistkonservierung, Superphosphatgips 211.
 — mist, nitriert, Teichdüngung 211.
 — mist, Salpetersäure 413.
 — mist, Torfstreuzusatz 212.
 — streu, Stickstoffbindemittel, Gipsabfall 47.
 Stangenschwefel, Fackeln 345.
 Stärke, Albuminpräparate 566.
 — arten, Backtemperatur 462.
 — Brikettbindemittel 371.
 — Dextrosegewinnung, elektrolytisch 483.
 — Erischungsextrakt 645.
 — fabrikation, Apparate 441.
 — fabrikation, Fruchtwasser, Hefegewinnung 596.
 — fabrikation, Siebapparate 441.
 — fabrikation, Verunreinigungen abscheiden 446.
 — gewinnung 446.
 — gewinnung, Maniokwurzeln 451.
 — gewinnung, Roßkastanien 450.
 — gewinnung, Strohkochwasser 451.
 — gewinnung, Vakuumauslaugung 447.
 — großstrahlige 441.
 — Hefe, Speisemehl 602.
 — Kartoffelreibsel, zentrifugieren 446.
 — Kleberteiggewinnung 453.
 — Klebertrennung 452.
 — kleister, Brikettbindemittel 371, 376.
 — kleister, Schwarzpulver 258.
 — kleister, Wasserstoffsuperoxyd haltbar machen 109.
 — körner auflösen 447.
 — materialien, körnen 441.
 — mehl, Sprengstoff 277.
 — Nährpräparat 608.
 — nitrieren 323.
 — nitrierte, Nitrocellulosesprengstoff 323.
 — pülpe, Cellulosegewinnung 446.
 — reibsel, Waschmaschine 441.
 — reinigung, Flußsäure 441.
 — saft, Preßhefegewinnung 600.
 — schlagwetter sichere Sprengstoffe 255.
 — Siebreinigung 441.
 — Spirituosenklärung 637.
 — Sprengstoffzusatz 273.
 — stoffe, Kohlebrikettierung 376.
 — syrupfabrikation 480.
 — syrup, Liköre süßen 661.
 — syrup, Marmeladen 624.
 — trinitrat, Wirksamkeit 289.
 — trockenapparat 441.
 — veränderung, Backprozeß 460.
 — Verkleisterungstemperaturen 440.
 — Verwertung, Kleie 455.
 — verzuckerung 482.
 — verzuckern, schweflige Säure 481.
 — völlig wasserfrei 440.
 — vorbehandlung, nitrieren 289.
 — Weinsäuregewinnung 665.
 — wert, Futtermittel 388.
 — zucker, Ammoniakgas, Zuckercouleur 439.
 — zucker, Dextroseanhydrid 483.
 — zucker, gepreßt 483.
 — zuckergewinnung 481.
 — zuckerarmel 438.
 Staßfurter Abraumsalze 211.
 Stearinsäure, Perboratmutterlaugen verwenden 115.
 Stechginstertabak 696.
 Steinarten, harte, sprengen 316.
 — kohlenbriketts, Naphthalin 372.
 — kohlenpech, Sprengpulverersatz 255.
 — kohlensteer, Brikettbindemittel 373.
 — kohlensteeröl, Schwefeldioxydabsorption 77.
 — metzbrot 472.
 — nußabfälle, Futtermittel 413.
 — nußabfall, Spritzgewinnung 653.
 — nußcellulosesprengstoff 283.
 — nuß, Futtermittelwert 396.
 — nuß, Kaffee-Ersatzprodukt 680.

Steinsalz, brikettieren 34.
 — salzdenaturierung Bauxit 35.
 — salzreinigung 34.
 — salz, Volumen vergrößern 35.
 — zeugfilter s. a. Filter.
 Stephaniekaffee 679.
 Sterne, Feuerwerk 344.
 — funken, Feuerwerkssatz 363.
 Sticokoxyde absorbieren, Amylacetat 124.
 — oxyd, Absorption, Kalk 130.
 — oxydabsorption, Magnesiumoxyd 130.
 — oxyd anreichern 124.
 — oxyd, Erdöl entschwefeln 74.
 — oxyd, flüssig, Sprengmittel 279.
 — oxydgewinnung, Ammoniak, Uran-katalysator 132.
 — oxydkatalyse, Wismutkatalysator 132.
 — oxyd, Luft, Methan verbrennen 124.
 — oxyd, Mehl bleichen 455.
 — oxyd, Nitrosylchloridgewinnung 455.
 — oxyd, Oxalsäuregewinnung 667.
 — oxydsynthese, Ammoniak, Luftzuführung 131.
 — oxydsynthese, seltene Erd-Katalysatoren 132.
 — oxydsynthese, Siliciumelektroden 123.
 — oxydsynthese, Titankatalysator 185.
 — oxyd, Wasserglas, Ammoniakgewinnung 181.
 — oxydul, Ammoniak, Blausäurebildung 145.
 — oxydulgewinnung, Ammoniumnitrat 131.
 — stoff abscheiden, Luft 100.
 — stoffabsorption, Calcium 169.
 — stoffbakterien, Reinkulturen 93.
 — stoffbindung, Bariumoxyd, Holzkohle 143.
 — stoffblei, Zündsatz, quecksilberfrei 332.
 — stoffdünger 88.
 — stoffdünger, Burkheisers Salz 90.
 — stoffdüngemittel, Krieg 90.
 — stoffdünger, Wirkungsvergleich 91.
 — stoff, Feldspat vereinen 22.
 — stoffgehalt, Melasse 400.
 — stoffgewinnung, Dampf, Luft 173.
 — stoffgewinnung, Luft, Hautkohle 95.
 — stoffgewinnung, Schwefelsäureendgase 159.
 — stoff- (Wasserstoff)gewinnung, Wasser-gas 175.
 — stoffkalk s. a. Kalkstickstoff, Calcium-cyanamid.
 — stoffkalkwirkung 91.
 — stoff-Kohlenstoffverbindung 150.
 — stoffpentoxyd 123.
 — stoff, Pflanzennährstoff 6.
 — stoff, Phosphatdüngemittelgewinnung, Kalkstickstoff 223.
 — stoff, Phosphorsäuremischdünger 225.
 — stoff, Reindarstellung 95.
 — stoffreinigung, Kalkstickstoffgewinnung 160.
 — stoff, Sauerstoffsalze 127.
 — stoffsauerstoffverbindungen s. a. Stick-oxyle.
 — stoffverbindungen s. a. Aluminium-nitrid usw.
 — stoff, Wasserstoffgasgemisch 182.
 — wasserstoffsalze, Knallquecksilberersatz 331.
 — wasserstoffsäure 330.
 — wasserstoffsäure, Nitrocellulosepatrone 331.
 Stiltonkäse, Schimmelpilze 536.
 Stockfackeln 345.
 Stoffe voluminöse, Feuerlöschmittel 383.
 Strahlige Kartoffelstärke 441.
 Straßenabraum, Düngemittel 213.
 — belag, Sulfitablauge-Emulsion 371.
 Streichholz s. a. Zündholz.
 — hölzer imprägnieren 360.
 — hölzer, Nachglimmen vermeiden 360.
 — hölzer, Selbstzündung vermeiden 360.
 — hölzerreibflächenmasse 361.
 — holzköpfe färben 360.
 — holzmasse, giftfrei 357.
 — holztunkmasse, wasserbeständige 355.
 Strohaufschliebung, Ammoniak, Futtermittel 409.
 — aufschliebung, kaltes Alkali 410.

Strohaufschliebung, saure 409.
 — brikettierung 411.
 — einfluß, Bodenstickstoff 210.
 — futtermittel, calciumhaltig 419.
 — futtermittel, Kartoffelgärprodukt-zusatz 411.
 — häcksel, Hefefuttermittel 403.
 — kochwasser, Stärkengewinnung 451.
 — mehl, Bäckereistreumehl 468.
 — mehl, Futter-(Nahrungs-)mittel 411.
 — mehl, Kartoffelfuttermittel 394.
 — mehl, Nährwert 478.
 — Nährboden, eßbare Pilze 502.
 — nitrocellulose 283.
 — stofffutter, Nährwert 411.
 — stoffmelasse, Futtermittel 411.
 — Zuckerruttermittel 400.
 — Zuckervergällung 400.
 Strontianitaurarbeitung 130.
 Strontiumhydrat, Alkaliverbindungen gewinnen 41.
 — hydroxyd-(Chlor-)gewinnung, Strontiumchlorid 38.
 — hydroxyd, Wasserstoffsuperoxyd-zusatz 109.
 — nitrat 130.
 — nitrat, Chloratsprengstoffe 275.
 Sturmzündhölzer 363.
 Styphninsäuresprengstoff 315.
 Styra, Trinitrotoluolsprengstoffzusatz 325.
 Sudschuk 621.
 Sulfatcelluloseabfallkalk, Moorböden 45.
 — (Schwefelsäure)gewinnung, Bisulfat 82.
 — (Chlor)gewinnung, Chloride 20.
 — Kieselsäure, Schwefelgewinnung 80.
 — Schwefelgewinnung, Tetrachlorkohlenstoff 81.
 — Sulfitgewinnung 79.
 Sulfidgewinnung, Carbonate, Schwefelwasserstoff 86.
 — Zuckerkalkschlamm, Schwefelwasserstoffgewinnung 73.
 Sulfitablauge, Ammonsalpetersprengstoff 260.
 — ablauge, Asphalt, Bodenbelag 371.
 — ablaugebrennstoff, Oxydationsgase 375.
 — ablauge, Brikettbindemittel 371.
 — ablauge, Desinfektionsmittelemlusion Ackerboden 237.
 — ablauge, Düngemittel 219, 227.
 — ablauge, Eierkonservierungsmittel 561.
 — ablauge, Erdöl, Brennmateriale 371.
 — ablauge, Feuerlöschmittel 384.
 — ablauge, Fischteich, Düngemittel 417.
 — ablauge, Formaldehyd, Brikettbindemittel 375.
 — ablauge, Furfurol, Futtermittelgewinnung 412.
 — ablauge, Futtermittel 412.
 — ablauge, Gerstendüngung 229.
 — ablauge, Glühstoffkohlen, Bindemittel 366.
 — ablauge, Kalkstickstoffdüngemittel 219.
 — ablauge, Kalkstickstoffzusatz 164.
 — ablauge, landwirtschaftliche Verwendung 219.
 — ablaugepulver, Düngemittel 219.
 — ablauge, Schwarzpulverbindemittel 255.
 — ablauge, Schwefelerze brikettieren 382.
 — ablauge, Schwefelgewinnung 74.
 — ablauge, Streichholzzündmasse, Bindemittel 353.
 — ablauge, Tierseuchenbekämpfung 412.
 — ablauge, Torfbriketts 375.
 — celluloase, Brikettbindung 376.
 — celluloase, Verwendbarkeit 282.
 — (s. a. Natriumsulfid-) gewinnung, Sulfate 79.
 — Wein, Braunwerden verhüten 640.
 Sulfo cuprobrium polythionat, Zündholzmasse 355, 359.
 — cyanate, Cyanidgewinnung 142.
 — oxylessigsäure, Diastasepräparate 591.
 — polythionate, Zündholzindustrie 355.
 Sulfurylchlorid 87.
 Super- s. a. Per-
 — Clifite, Kohlenrubensprengstoff 264.
 — oxyde, Atmungs-luft reinigen 122.
 — oxyd, Brandbomben 348.
 — oxyd, Carbide, Sprengstoff 279.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

Superoxydgewinnung, Salpeter 112.
 — oxydhydrate 111.
 — oxyd, Kupfersäurelösung, Sauerstoff-
 entwicklung 121.
 — oxyde, rostfreie Zündsätze 328.
 — oxyd, Spiritusreinigung 655.
 — phosphat, basisches 58.
 — phosphat, Bindemittel, Stalldünger-
 gemisch 227.
 — phosphat, Chilesalpetergemenge 225.
 — phosphat, Düngemittel 227.
 — phosphat, Erdölabfallschwefelsäure 60.
 — phosphatfabrikation, kontinuierlich 55.
 — phosphatgewinnung 61.
 — phosphatgewinnung, Salpetersäurezu-
 satz 223.
 — phosphatgips, Stallmistkonservierung
 211.
 — phosphat, Harnstoff, Soda-Düngemittel
 225.
 — phosphat, Hefenährmittel 404.
 — phosphat, Hefenahrung 600.
 — phosphat, Herstellung, schwefelsäure-
 frei 61.
 — phosphatindustrie, Sprengstoffe 251.
 — phosphat, Kieselfluornatriumgewin-
 nung 65.
 — phosphat, Phosphorperoxydum-
 setzung 56.
 — phosphat, präzipitiertes 226.
 — phosphatversion im Boden 58.
 — phosphat, Rohphosphat, Kadaverauf-
 schließung 214.
 — phosphat, Schlempe, Düngemittel 55,
 218.
 — phosphat, schnell trocknen 60.
 — phosphat, Schutzhülle 225.
 — phosphat, Stallmistkonservierung 211.
 Suppe, Fleisch-, Zuckerextraktion 582.
 Suppen, Hefeextrakt 602.
 — würfel s. a. Bouillonwürfel.
 — würfel, Epileptikerdiät 512.
 — würfelgewinnung, Tang 512.
 — wärze, Fleischersatz 612.
 Süßholzextrakt 492.
 — holzsaft, Nahrungsmittelfärbung 437.
 — holzwurzel, Getränke-Industrie 629.
 — holzwurzel, Verwendung 492.
 — stoffe, künstliche 493.
 — weinherstellung 642.
 Syvinaabscheidung 14.
 — herauslösung, Kalihydroxid 14.
 Syvinit, Kalitverarbeitung 14.
 Synaptase, Milchersatz, Margarine 551.
 Syrup, Chloratsprengstoffe 273.

T

Tabakabfälle, Nicotiningewinnung 695.
 — Aromatisierung 691.
 — blätter, Glühfähigkeit 692.
 — blätter, künstliche 696.
 — blätter, künstliche Färbung 692.
 — blätter, Trichloräthylenbehandlung
 693.
 — chemie 690.
 — deckblätter bleichen 692.
 — Düngung 690.
 — entgiftung 693.
 — entnicotisieren, Benzin 693.
 — entwöhnung 692.
 — extrakt verbessern 695.
 — fabrikate, Menthol-, Thoriumoxydzu-
 satz 690.
 — fabrikate, Nicotiningehalt 690.
 — Fermentation, Vorgänge 670.
 — geschmack verändern, Campherdämpfe
 692.
 — geschmack verbessern 692.
 — Kalidüngung 8.
 — oxalsäurefrei 693.
 — pfeifen, Magnesiumoxyd, Gipsform-
 masse 694.
 — rauch entnicotisieren 694.
 — rauchfilter, Nicotinbindung 694.
 — russischer, Nicotiningehalt 693.
 — saft fermentieren 695.
 — saft, Tabakveredlung 691.
 — samen, künstliche Keimung 690.
 — sauce 698.
 — verbessern, Wärmebehandlung 691.

Tabakveredlung 691.
 — Zusatzstoffe 691.
 Taette, Sauermilch 540.
 Tafelsalz, Kochsalzverdampfung 34, 35.
 — syrup, Rohrzucker 489.
 Takakoji 513.
 Talg, Brikettbindemittel 371.
 Talkum, Mühlenprodukte schönen 454.
 — Nitroglycerinabscheidung 291.
 Tamarindente 683.
 Tang, Suppenwürzpräparate 512.
 — verarbeitung, Spiritus, Futtermittel
 413.
 Tannenrinde, Sprengstoffzusatz 255.
 Tannin, Chloratsprengstoffe 275.
 — Chloratsprengstoffzusatz 274.
 — Entschwefelung schwefelhaltiger Stoffe
 74.
 — Kaupräparatzusatz 698.
 — lösung, Tabakrauchfiltration 694.
 — Sprengelatinezusatz 301.
 — Wasserstoffsuperoxydkonservierungs-
 mittel 109.
 — Weinklärung 637.
 Tantalelektroden, Wasserstoffsuperoxyd-
 herstellung 106.
 — Stickstoffreindarstellung 95.
 Tao-Tijung, Sojabohnenbrot 513.
 Tao-Yu, Sojabohnengewürz 513.
 Tapiokamehl, Kassawa 451.
 Tartus, Weinsteinersatz, Backpulver 468.
 Tata-Eiweiß 563.
 Teclron 385.
 Tee aromatisierung 684.
 — aufzubereitung 682.
 — ersatz, Beerenfruchtblätter 684.
 — ersatzgetränk Yerba Mate 683.
 — ersatztabletten 684.
 — extrakt 682.
 — extrakt, eiweißfrei 674.
 — extrakt, fest 682.
 — Fermentation, Vorgänge 670.
 — Fleischkonservierung 571.
 — getränk gegen Ermüdung 683.
 — konserven 682.
 — packung, Bleibätter 682.
 — schwarzer, Weinklärungsmittel 637.
 Teer, Chlorschwefelprodukt, Sprengstoff-
 umhüllung 338.
 — destillat, Spritdenaturierung 657.
 — farbstoffe, Eierfärbung 563.
 — farbstoffe, Gemüsekonserven färben
 499.
 — farbstoffe, Guano färben 221.
 — farbstoffe, Nahrungsmittel 436.
 — farbstoffe, Türkischrotöl, Eier färben
 563.
 — farbenstoffe, Zuckerwaren 490.
 — härtung, Kohlebrikettierung 373.
 — Hobelspanfeueranzünder 304.
 — Kalk, Brikettbindemittel 373.
 — Koksgewinnung 366.
 — öle, Brikettierung 382.
 — Öl, Chloratsprengpatrone 272.
 — Öldestillate, Schwefelverbindungen ab-
 scheiden 76.
 — Ölfraktion, Spritdenaturierung 657.
 — Öl, geschwefeltes, Sprengstoffe 257.
 — öle, rohe, Sprengstoffgewinnung 320.
 — Öl, Schwefelgewinnung, Gase 78.
 — Öl, Sulfitablaugebriketts 375.
 — ozonisiert, Brikettbindung 373.
 — Pechprodukt, Brikettbindemittel 373.
 — Phosphorsäure, Reinigung 51.
 — seife, Brikettbindemittel 373.
 — Sprengstoff, 272, 277.
 — Sprengstoffzusatz 271.
 — Spritdenaturierung 657.
 — zusatz, Sulfitablauge, Brikettbinde-
 mittel 375.
 Teichdüngung 418.
 — düngung, nitririerte Abfallprodukte 211.
 — düngung, nitririerte Wasserpflanzen 417.
 — schlammdüngung 213.
 Teigbacken verhitzen 468.
 — ausbeuteberechnungstabelle 459.
 — bereitung, kolloidale Metalle 465.
 — lockerungsmittel 461.
 — Weingärung 685.
 Tellurkatalysator, Ammoniaksynthese
 186.

Tellur-Katalysator, Ammoniumsulfat-
 gewinnung 198.
 — kontaktsubstanz, Ammoniakoxydation
 132.
 Tengkwangfett 686.
 Termalen, Streumehl 468.
 Terpentinöl, Bluteiweißbehandlung
 589.
 — Bromgewinnung 31.
 — Eiweißkonservierung 564.
 — nitrirt, rauchschwache Pulver 276.
 — Ozonreicherung 101.
 — Sprengstoff 275, 274.
 Testin 590.
 Tetralit 317.
 Tetrachlorkohlenstoff, Feuerlöschmittel
 383.
 — chlorkohlenstoff, Sulfate, Schwefel-
 gewinnung 81.
 — chlorkohlenstoff, Vanilleschoten 511.
 — chlormethan, Diazopreparate, Feuer-
 löschmittel 384.
 — nitroanilin, Sprengstoff 317.
 — nitroäthylanilin, Sprengkapselöffnung
 329.
 — nitrodiglycerin 295.
 — nitromethan, Sprengstoffe 319.
 — nitromethylanilin s. Tetryl.
 — nitromethylanilin 317.
 — phosphatdüngemittel 64.
 — phosphortriäthylid reinigen 357.
 Tetryl - Azidsprengekapsel 330.
 — Sprengkapseln 331.
 — Tetranitroanilin 317.
 Teufelswasser, Schwefelgewinnung 71.
 Thalliumtrioxyd, Phosphorsäuregener-
 sator 359.
 Theobromin, Milchkonservierung 520.
 Thermit, Sprengstoffgemenge 334.
 — verfahren, Carbidbildung 158.
 Thermophor 430.
 Thermosflaschen, Joghurt 541.
 Thiogenprozeß, Hüttenrauch, Schwefel-
 gewinnung 78.
 Thionatbehandlung, Schwefeldioxyd 77.
 — laugenschwäche 195.
 — Schwefelabscheidung 79.
 Thionylchlorid 87.
 Thiophenabscheidung, Teeröledestillation
 76.
 Thiophosphite, Zündholzmassen 356.
 Thiosinamin, Eiweißextraktion 566.
 Thoma ammoniakphosphatkalk 226.
 — Gichtprozeß 57.
 — mehl, Ammoniumsulfat, Mischdünger
 228.
 — mehldüngemittel, Vergleichswirkung
 220.
 — mehlersatz, präzipitiertes Superphos-
 phat 226.
 — mehl, Kalkgehalt 222.
 — mehl, Phosphorsäurelösungen fällen 58.
 — phosphatmehl, Ammoniaksalzdünger
 224.
 — schlacke, Alkaliphosphatgewinnung 59.
 — schlacke aufschließen, Wasserglas 65.
 — schlackebriketts 382.
 — schlacke, citratlösliche 63.
 — schlacke, citratphosphorsäurereich 57.
 — schlacke, Erzbrikettierung 380.
 — schlackenmehl anreichern 53.
 — schlacke, Phospholithabfallsatz 222.
 Thoriumoxyd, Zinknitrid-(Ammoniak)-
 gewinnung 169.
 — oxyd, Menthol-Zigaretten 690.
 — saiz, Düngemittel 236.
 — oxydkatalysator, Ammoniakoxydation
 132.
 Tierfette, Giftstoffe 547.
 — kadaver, Fleischmehlgewinnung 415.
 — magen, Brikettbindung 376.
 Tinkturen, klarbleibende 503.
 Tischlerleim, Brikettbindemittel 375.
 Titan-Katalysator, Ammoniaksynthese
 185, 186.
 — nitride, Ammoniakgewinnung 188.
 — nitride, Pflanzendünger 233.
 — nitrid reinigen 167.
 — Sauerstoffabtrennung, Gase 179.
 — stickstoff, Cyanamidgewinnung 150.
 — stickstoffverbindungen 160.
 — tetrachloridgewinnung 24.

Tokayerwein 633, 642.
Toluol, Moorböden desinfizieren 230.
 — nitrierung, Einzelheiten 311.
Tomaten, Ertragssteigerung, Kohlen-säuredüngung 231.
 — Fallobstessig 507.
 — Ketchupsauce 512.
 — konserven, trockene 498.
Ton, Braunkohlenfilterschlamm briкетtieren 370.
 — erde, Alkalisilicate s. a. Feldspat.
 — erde, Ammoniakgewinnung 187.
 — erde, essigsäure, Fleischkonservierung 570.
 — erdehydratgallerte, Kohlebriкетtierung 375.
 — erde-, Kieselsäure-, Kaligewinnung, Feldspat 22.
 — erdepalmat, Konservendichtmassen 428.
 — erdephosphatdüngemittel 223.
 — erdephosphat-, Melasseverarbeitung 227.
 — erde, phosphorsaure, Weinklärungs-mittel 636.
 — erdesulfid, Ammoniakgewinnung 198.
 — erde, Zinksuperoxydmischung 114.
 — erdesatz, Chlorate elektrolytisch 267.
 — Kaffee-Entgiftung 676.
 — Milchkonservierung 520.
 — schlamm, Briкетtbindemittel 380.
 — Schwefelreste entfernen, Leuchtgas 76.
 — Sprengstoff, Bohrlochbesatz 250.
Tonkabutter, Konditorei 659.
Tonnal, Weinaßwaschflüssigkeit 434.
Topfkulturen, Düngüsse 229.
 — pflanzendüngung 229.
Topinambur, Kaffee-Ersatz 680.
 — Spiritusgewinnung 653.
Torf, Alaun, Briкетtbindemittel 371.
 — Ammoniakgewinnung 203.
 — Ammoniumsulfat, Düngemittel 208.
 — asche, Eierkonservierung 560.
 — aufschlebung, Futtermittel 413.
 — bindemittel, Blechdosenfalte abdichten 569.
 — briкетts, Sulfitablauge, Moostorfzusatz 375.
 — briкетts, Unkrautpflanzenmehlzusatz 376.
 — düngemittel, Ammoniakbehandlung 208.
 — entgasung, Ofenkonstruktion 204.
 — extrakt, Ammoniak-(Fettsäure-)ge-winnung 205.
 — Feueranzünder, Erdöl 364.
 — Feueranzünder, Salpeter, Schwefel 368.
 — Holzkohle, Hefefuttermittel 403.
 — Kaliendlaugen, Kalkstickstoffpräparat 164.
 — Kalkkompost 208.
 — koks, Ammoniakgewinnung 203, 204.
 — Leuchtgas, Ammoniakanreicherung 193.
 — Luft, Dampf, Ammoniakgewinnung 203.
 — melassefutter 400.
 — Melasseschlempe, Düngemittel 218.
 — Milch desodorieren 518.
 — moor kultivieren 230.
 — moos, Mageninhalt, Futtermittel 413.
 — moos, Phosphorsäuredüngemittel 227.
 — moose, Schießpulver 283.
 — mull, Desinfektionswirkung 209.
 — mull, Früchtetkonserviermittel 616.
 — mull, Futtermittel 413.
 — mull, Kartoffelkonservierung 442.
 — Nährsalzdüngemittel 208.
 — Nitroglycerinsprengstoff 324.
 — Phosphatgemenge, Bakteriendünge-mittel 93.
 — pulver, Briкетthülle 367.
 — Stallmistkonservierung 212.
 — streu, Gaswasser, Düngemittel 217.
 — streu, Salpeteranreicherung 208.
 — streu, Sulfitablauge-Düngemittel 219.
 — Sulfitablaugebriquetts, wetterbeständig 375.
 — vergasung, Ammoniakgewinnung 203.
 — wrazenstaub, Sägeaspäne briкетtieren 369.
 — Zuckervergällung 400.

Torpedofüllmasse 277.
 — füllung, Hexanitrodiphenylsulfid 618.
 — motoren, Sauerstoffversorgung 98.
Townsens Natriumchloridelektrolyse 36.
Trachyttuff, Erzbriquetierungszusatz 381.
Trafnikerkäse 537.
Tragantin, Briкетtüberzug 367.
Tragant, Marzipanbereitung 491.
 — Wasserstoffsuperoxyd haltbar machen 109.
Tragofenheizmittel, Grudegriß 365.
Tranemulsionen, homogene 515.
 — gehärtet, Margarine 551.
Trappstinkenkäse 537.
Trass, Ammoniakbildungskatalysator 132.
Traubenbier 644.
 — Fruchtzucker 483.
 — häute, Weinbereitung 646.
 — kerntinktur, Weinkrankheiten 640.
 — konservierung 616.
 — most 621.
 — most, Mostrichetterstellung 508.
 — reifung 633.
 — saftkonserven 621.
 — zucker, Caramelbildung 439.
 — zucker entfärben, zerkleinern 483.
 — zucker, Formaldehydbehandlung 483.
 — zucker, Hefekonservierung 597.
 — zuckerhydrat, kristallisiert 483.
 — zucker, Milchkonservierungsmittel 520.
 — zucker, Milchsäuregewinnung 529.
 — zucker, Pepsin, Nährpräparat 610.
 — zucker, Perboratpräparate 105.
 — zucker, Wasserstoffsuperoxydzusatz 109.
Treber melassefutter 400.
 — Nährmittel 610.
 — preßsaft, Schweinefutter 402.
 — zusatz, Rohrzuckerverarbeitung 651.
Treibbestgläser 236.
Trester s. a. Wein- oder Obsttrester.
 — futtermittel 402.
 — melasse, Futtermittel 402.
 — wein 643.
 — Weinsteingewinnung 666.
Tribolin 603.
Tricalciumphosphat 64.
 — Düngerkonservierung 211.
 — Eiweißverbindungen 613.
Trichloräthylenbehandlung, Tabak 693.
 — Trinitrotoluolreinigung 312.
Tricyantriamid, Sprengstoffgemische 308.
Trilit, Darstellung 311.
Trimethylamin, Blausäuregewinnung 134.
 — gewinnung, Schlempe 663.
 — gewinnung, Weintrester 664.
Trinatriumphosphat, Salzsäurereinigung 34.
Trinitroanilin, Sprengstoff 314.
 — anisol, Sprengstoff 321.
 — benzoessäure, Sprengstoffgewinnung 314.
 — benzolsprengstoff 310, 314, 321.
 — körper, nasse Schießwolle detonieren 334.
 — kresolsalze, explosible 316.
 — kresol, Schießpulver 325.
 — kresol, Torpedo-, Geschößfüllung 325.
 — kresylatsprengstoffe 314.
 — naphthalin, Sprengstoffgemenge 257, 261.
 — oxylsprengstoff 314.
 — phenoldinitroglycerin 295.
 — phenolsulfosäure-Sprengstoffe 257.
 — phenylnatriumsuperoxyd, Spreng-mittel 315.
 — resorcin, Bleisalz, Zündsätze 329.
 — resorcinsprengstoff 315.
 — toluolabfallaufarbeitung 312.
 — toluol, Darstellung 311.
 — toluol, detonierende Zündschnur 335.
 — toluol, Dinitronaphthalin, Salpeter-sprengstoffe 261, 263.
 — toluol, gekörnt, plastisch 313.
 — toluol, große Sprengkörner 313.
 — toluol, Herstellung 317.
 — toluol, Hexanitrodiphenylamin, Sprengkörper 318.
 — toluol, Kaliumchloratsersatz 329.
 — toluolkörper, Zündung 326.
 — toluol-Perchloratsprengstoffe 275.
 — toluol, Pikrinsäurekitt 316.

Trinitrotoluol, reinigen 312.
 — toluol, Salpetersprengstoffzündung 334.
 — toluol, Sicherheitsprengstoff 261, 265.
 — toluol, Sprengstoffgemisch, flüssig 312.
 — toluol, Torpedofüllmasse 313.
 — trimethylbenzol, Sprengstoffgewin-nung 263.
Trinkbranntwein 658.
 — branntwein, Kartoffelspritfabrikation 654.
 — wassersterilisation 101.
Trockenapfelsinen 617.
 — ei, Vakuumtrocknung 565.
 — ferment, Joghurt 541.
 — futter, Küchenabfälle 416.
 — hefe, Futtermittel 403.
 — kartoffelbrot, Diabetiker 467.
 — milch, haltbare 519.
 — milch, Magermilch und Butter 519.
 — milch, Saftfleischkonserven 575.
Trocknen fester Körper 440.
Trommers Fleischdecoct 582.
Tropon 603.
Trypsin, Magermilch, Speisewürze 526.
 — Muttermilchersatz 524.
 — reinigung 594.
Tschandu, Opiumextrakt 699.
Tschek 621.
Tuaregkäse 540.
Tunken, Hefeextrakt 602.
Tunkfeuerzeugmasse 348.
Tunnelbau, Sprengstoffe 251.
Tuong 513.
 — Sojabohnen, Reiswürze 513.
Türkischer Honig 490.
Türkischrotöl, Zündholzherstellung 353.
Typha aufschließung, Nährpräparate-gewinnung 608.
 — Stärkepflanze 498.

U

Überchlorsäure 269.
 — schwefelsäure, gekühlte Anoden 118.
 — schwefelsäurereinigung, Wasserstoff-superoxydgewinnung 105.
 — schwefelsäure Salze s. Persulfate.
Ulmennrinde, Speisefettreinigung 549.
Ultralichtbestrahlung gefrorener Milch 521.
 — licht, Mehlbehandlung 456.
 — licht, Pflanzenbeeinflussung 236.
 — marinersatz, Zuckerbläuung 436.
 — violette Strahlen, Bierfässer, sterili-sieren 435.
Unwickelungspapier, Zigarren 696.
Universalschnellklärung, Wein 637.
Universitätsmahl, Kinderernährung 525.
Unversum, Branntweinschärfe 658.
Unkräuter, Futter-(Dünge-)mittelwert 207.
Unkrautpflanzenmehl, Torfbriquetts-zusatz 376.
 — vertilgung, Alkalidichromate 233.
 — vertilgung, Gaswasser 217.
Unterphosphorsäure darstellung 52.
 — seeboot, Lufterneuerung 122.
 — seebootmaschinen, Sauerstoffversor-gung 98.
Uranearbid, Katalysator, Ammoniak-synthese 184.
 — katalysator, Ammoniakoxydation 132.
 — pecherz, Zündholzmassezusatz 355.
 — verbindungen, Düngezwicke 233.
 — Zinknitrid-(Ammoniak-)gewinnung 169.
Urate, Nachschwaden, Unschädlich-machung 308.
Urease, Sojabohne, Ammoniumsulfatgewin-nung 213.
Urin, Düngung, Krieg 213.

V

Valeriansäureamylester, Fruchtessenzen 627.
Vanadin, Katalysator, Ammoniaksyn-these 186.
 — oxydul, arsenhaltige Salzsäure reinigen 21.

Vanadinzusatz, Oxalsäuregewinnung 667.
 Vanadium, Chloratgewinnung 268.
 Vanille 511.
 — extrakt 511.
 — Glycerinextrakt 511.
 — schoten extrahieren 511.
 — zucker 511.
 Vanillin, Magermilchkonservierung 521.
 Vapor, Wursträucherungspulver 576.
 Vaselin, Alkaliemulsion, Wasserstoff-
 erzeugung 176.
 — Öl, Tangaschenextraktion, Jodgewin-
 nung 30.
 — rauchlose Pulver 301.
 — Sprengstoffzusatz 271.
 — Zucker, Glycerin, Leuchtgasgewinnung
 366.
 Vegetabilien, Alkoholbehandlung 604.
 — Phosphorverbindungen abscheiden 606.
 Vegetalin 556.
 Veilchenessig 507.
 Velerine 325.
 — sprengstoffe 314.
 Venus Lecithin 603.
 Verbrennungsgase, Stickstoffgewinnung
 95.
 Versager, gefahrlos entfernen 250.
 Vertilgungsmittel, Düngemittel 237.
 Viehsalzersatz Kainit 419.
 — Kalizusatz 419.
 Viehställe, Ammoniakbindemittel 211.
 Vierka-T-Weinhefe Früchte 617.
 Vignorit, Sprengstoff 314.
 Vinose, Fruchtsaft 621.
 Vioxpulver, Obst, Konservierung 616.
 Vis cose, Konservendichtung 428.
 — Wursthwaren, Umhüllungsmaterial 577.
 Vitamine, Gewinnung 420.
 — reiche Kindernahrung 525.
 Vitriolaufschließung, Phosphate 60.
 Vogelnester, ebare 563.
 Vollkornbrot 472.
 — brot, Gebißbeeinflussung 458.
 — ernährung, Krieg 471.
 — mehl, angekeimtes Getreide 474.
 — rogenbrot, vergorene Kleie 473.
 Volna, Fleischersatzmasse 583.
 Vulkanphonolith, Düngewert 23.

W

Wachholderbeerbranntwein 660.
 Wachs, Caramelfarbezusatz 439.
 — fackeln 345.
 — Fett, Feueranzünder 371.
 — Kakaobutterersatz 686.
 — kerzenzündmasse 363.
 — Margarinezusatz 553.
 — Pulverform 604.
 — zündhölzer 363.
 Wagenheizung, Kohlenbriketts 365.
 Waldhumusdüngung 209.
 — laub, Heuextraktion, Futtermittel 393.
 — meisteressenz 626.
 — meisterextrakt, eiweißfrei 674.
 Wallfischfett, gehärtet, Butterersatz 551.
 Wallonit 261, 324.
 Walnüsse s. a. Nüsse.
 — geschweifte 617.
 — Ketchupsauce 512.
 Walzensinter-Bindemittel, Gichtstaub-
 brikettierung 378.
 Wampenhalt, Schlachttiere, Brennstoff
 376.
 Wärmespeicherbrikett 365.
 Wasser, s. a. Abwasser, Gebrauchswasser
 usw.
 — aloe, Futterwert 413.
 — bau, Sprengstoffe 251.
 — bomben 250.
 — dampf, Feuerlösch 383.
 — dampfgewinnung, Wasserstoffsuper-
 oxyd 105.
 — elektrolysiervorrichtung, Filtereinrich-
 tung 177.
 — elektrolyse, Seifenzusatz 177.
 — entfernung, Destillation 440.
 — gas, Stickoxyd, Ammoniakgewinnung
 181.
 — Gefrierpunkt herabsetzen 385.
 — glas, Acetylenreinigung 156.

Wasserglas, Brikettiermittel 370.
 — glas, Caseinlösungsmittel 532.
 — glas, Chemikalienschutzschicht 462.
 — glas, Eierkonservierung 562.
 — glas, Elektrolytzusatz, Ammoniakge-
 winnung 196.
 — glas, Erzbrikettierung 381, 382.
 — glas, Schlempeabreinigung 401.
 — glas, Sprengstoffeigenschaften ver-
 bessern 262.
 — glas, Sprengstoffhülle 279.
 — glas, Stalldüngerbehandlung 211.
 — glas, Tabakveredlung 691.
 — glas, Thomasschlacke aufschließen 65.
 — glas, Wasserstoff, Silicolprozeß 176.
 — klären, Kohle, Preßluft 636.
 — leitungsrohre, Zink 429.
 — pest, Futter-, (Dünge)mittel 413.
 — pflanzen, nitririerte, Teichdüngung 417.
 — stoff s. a. Ballongas.
 — stoff, Arsenwasserstoff entfernen 179.
 — Sprengstoff, Besatz 250.
 — stoffbeständiges Gefäß, Silber 182.
 — stoffdichte Gefäßwandungen 183.
 — stoff, elektrolytische Apparate 177.
 — stoff erzeugende Legierung 176.
 — stoffgas, Weinverbesserung 640.
 — stoffgewinnung, aktiviertes Aluminium
 176.
 — stoffgewinnung, Calciumhydrid, Alkali-
 superoxyd 122.
 — stoffgewinnung, Eisenschlamm 171.
 — stoffgewinnung für Fethärtung 170.
 — stoffgewinnung, Kohlenwasserstoffe
 178.
 — stoffgewinnung, Krieg 170.
 — stoffgewinnung, sodagetranke Kohle
 174.
 — stoffgewinnung, Wassergas, Carbid
 174.
 — stoffhaltiges Acetylen 155.
 — stoffkalk 177.
 — stoffkatalyse, Luftbeimengung 179.
 — stoff, kohlenoxydfrei 172.
 — stoff, Kohlenoxyd-Wasserdampfge-
 mische, Wasserstoffgewinnung 175.
 — stoff, kontinuierliche Herstellung 172.
 — stoff, Kupfersulfatgewinnung 177.
 — stoppersulfidgewinnung 86.
 — stopfpolyulfide 86.
 — stoff, Reaktionsraum-Auskleidung 173.
 — stoff reinigen, Ammoniaksynthese 179.
 — stoff, Sauerstoff elektrolytisch 177.
 — stoff, Schwefel entziehen 179.
 — stoff, Stickstoffgasgemisch 182.
 Wasserstoffsuperoxyd s. a. Per-
 hydrol.
 — Alkoholmischungen, haltbare 109.
 — Aufbewahrung, Quarzgefäße 108.
 — beständigkeit erhöhen, Benzoyl ester
 109.
 — Bluteiweiß 587.
 — Blutfärbung 587.
 — Brauereiapparatesinfektion 435.
 — Brotbereitung 459, 464.
 — destillieren 105.
 — Einfluß auf Keimung 229.
 — elektrolytisch 106.
 — entwickelnde Tabletten 110.
 — Fischteile reinigen 584.
 — Flaschenversand 108.
 — neben Fluornatrium 104.
 — Frauenmilch konservieren 522.
 — Getreideverbesserung 456.
 — haltige Phosphate, ungiftige 110.
 — Harnstoffverbindung 110.
 — Hefeentbitterung 598.
 — höchstkonzentriert 107.
 — Joghurtmilchbehandlung 542.
 — Kellerwirtschaft 640.
 — Kognakveredlung 656.
 — Lecithin haltbar machen 607.
 — lösungen destillieren 107.
 — lösung, Ölreinigung 549.
 — lösung, Zinggefäße 108.
 — Magermilchaltbarmachung 520.
 — Milchgefäße sterilisieren 435.
 — Perboratgewinnung 116.
 — Percarbonatgewinnung 120.
 — Persäure-, (Peroxyd)-gewinnung 118.
 — präparate, feste 110.
 — Pyrophosphorsäurepräparat 110.

Wasserstoffsuperoxyd, Saft-
 fleischkonserven 575.
 — Sauerstoffgewinnung, Laboratorium
 121.
 — säure-, (erdalkali)frei 104.
 — Selbstherstellung 104.
 — Sprengstoffgewinnung 332.
 — Spritreinigung 655.
 — Tabak leichen 692.
 — Zahnpasta 109.
 Wasserstoffsynthesen, Edelstahlbe-
 hälter 183.
 — stofftrisulfid 86.
 — stoff, Wasserglas-Silicolprozeß 176.
 — zusatz, Sprengladungen, flüssige Luft
 279.
 Wawellit 53.
 Weichkäse, fetter 537.
 — konservieren 537.
 Weichsaffatkonservierung 624.
 Weidenröschen, Tee-Ersatz 684.
 Wein s. a. Getränke, alkoholfreie.
 — alkoholfreier 631.
 — altern 639.
 — Asbest-Cellulosefilter 637.
 — ausfrieren 641.
 — baulungung, Gasreinigungsmasse 217.
 — beeren, wilde, Öl-(Sprit-)gewinnung
 631.
 — bereitung, Behältermetall 433.
 — bergdüngung, Gips 47.
 — Blauwerden verhüten 434.
 — Braunwerden verhüten 640.
 — bukket, künstliche Verstärkung 635.
 — bukketschimmel, alkoholfreie Getränke
 630.
 — bukkettstoffe 635.
 — destillationsrückstände, trocken destil-
 lieren 205.
 — elektrisch konservieren 639.
 — entfärben 638.
 — entherben 638.
 — essig 504.
 — essig, Selbstbereitung 507.
 — essig, Tabak verbessern 692.
 — färbemittel 437.
 — farbstoff, Weißwein 436.
 — fasser ausschweifen 434.
 — fasser neue, Behandlung 431.
 — fasser reinigen 434.
 — fasser sterilisieren, Tonnal 434.
 — geist, Eierkonservierung 530.
 — hefe aufarbeiten 664.
 — hefebereitung 599.
 — hefe trocknen 664.
 — hefe, Weinsäuregewinnung 666.
 — klären, Kohle, Preßluft 636.
 — klären, Sojabohnenmehl 637.
 — klärung, Zinkvitriol, Blutlaugensalz
 636.
 — Konservierung, Fluorammonium 640.
 — Korkgeschmack 640.
 — künstlich altern 639.
 — lagern, Zementfaßkonstruktion 432.
 — mostkonzentration 621.
 — Nachgärung 646.
 — Obstweinzusatz erkennen 647.
 — pasteurisation, Homothermenöfen 641.
 — rebetriebe, Futtermittel 414.
 — reibholz, Fütterungsversuche 414.
 — rückstände, Alkalitaratlösungen 666.
 — rückstände, Aufarbeitung 664.
 — säure, Backpulver 464.
 — säuregewinnung 664.
 — säuregewinnung, Schlempe 663.
 — säuregewinnung, Weintrester 664.
 — säure, Hefereinigung 598.
 — säure, Stärke-, Dextrin-, Zuckerzer-
 legung 665.
 — saure Salze, Backpulver 664.
 — saures Natron, Weinsteinabfälle 666.
 — schönung 636.
 — steinabfälle, saures, weinsaures Natron
 666.
 — steinersatz, Tartus, Backpulver 463.
 — steinfabrikationsmutterlaugen aufar-
 beiten 665.
 — steinlösung reinigen 665.
 — steinsäure, Fabrikation 15.
 — steinsäure, Kunsthonig 488.
 — stein, Verfälschung, Backpulver 462.

Weintraubenkämme, Streu- (Brenn-)material 403.
 — traubenpreßrückstand, Kunsthonig, Kunstwein 643.
 — treberextraktionsessig 507.
 — trester, Hefefutterkuchen 403.
 — trester, Kaffee-Ersatz 681.
 — trestermelasse, Futtermittel 402.
 — Universal, Schnellklärung 637.
 — Vakuumdestillation 631.
 — verbesserung, Kohlensäure 639.
 — verdorbener, Essiggewinnung 507.
 — verfabung verhüten 431.
 — wirtschaft, komprimierte Gase 635.
 — Zehren verhindern 431.
 Weißbierhefe, Nährzwecke 598.
 — blechersatz, Kriegskonservendosen 430.
 — brot, Altbackenwerden verhüten 460.
 — dornfrüchte, Kaffee-Ersatz 681.
 — dornmarmelade 623.
 — gebäck, Herstellungsdauer 459.
 — pulver 256.
 — zuckergewinnung, Rohrzucker 487.
 — zucker, Kunsthonig 487.
 Weizen, Ausmahlung 471.
 — ausputz, Kriblon, Futtermittel 393.
 — diastase 591.
 — gemalzter, Backwerk 406.
 — kleber, geruchlos machen 452.
 — klebernährmittel 467.
 — mehl, Backfähigkeit, Kleber 457.
 — mehl, Sprengstoffmittel 277.
 — mehl, Stärke, Klebertrennung 452.
 — mehverbesserung, Malz, Brotteig 464.
 — muffigen, brauchbar machen 456.
 — schalenabfall, Stärkefabrikation 397.
 — stärkefabrikation 452.
 Werderol, Konservierungspräparat 427.
 Werg, Feueranzünder 368.
 Wermutkrautpulver, Viehsalzzusatz 419.
 — likör 661.
 — wein 642.
 Westfalit, Aluminiumwollezusatz 316.
 — Wettersicherheit erhöhen 259.
 Wetter s. a. Schlagwetter.
 — dynamit 324.
 — sichere, wasserumhüllte Sprengpatronen 338.
 Whisky filtrieren, Holzkohle 659.
 — Schnellreifung 659.
 Wicke, Nahrungsmittel 609.
 Wickensamen, Futtermittel 396.
 Wiener Leim 452.
 Wieseneruersatz, Kartoffelkrautheu 393.
 — futter, Milchfetterhöhung 402.
 Windfackel 345.
 — richtung bestimmen, Streichhölzer 363.
 Wismutkatalysator, Ammoniakoxydation 132.
 — katalysator, Ammoniaksynthese 186.
 — seltene Erden, Katalysatoren 132.
 Witheritaufarbeitung 130.
 Wittenberger Wetterdynamit 324.
 Wolfram elektrod, Wasserstoffsuperoxydherstellung 106.
 — katalysatoren, Ammoniaksynthese 184.
 — Stickstoffverbindungen 168.
 Wollabfälle, Düngemittel 216.
 — abfälle verflüssigen 216.
 — fettabwässer, Ammoniak-, (Fettsäuren)gewinnung 205.
 — fett, Rübenmaisichen, Schaumverhinderung 652.
 — haarrückstände, Brikketbindemittel 377.
 — saattmehlfuttermittel 414.
 Woodsche Legierung, Gefäßauskleidung, Wasserstoffarbeiten 183.
 Wöppchenbrot 478.
 Worcesterhiresauce, Sojabohnenprodukt 513.
 Wrumen, Spiritusgewinnung 653.
 Wurstersatz, geräucherte Pilze 502.
 — fett entfärben 558.
 — geschmack, Hefearten 577.
 — häute, künstliche 577.
 — hülle, Viscose 577.
 — räucherungspulver Vapor 576.
 — salz 574.
 — schwefeln 577.

Wursttrocknung 576.
 Wurzelbakteriengewinnung 93.
 Würzhefe 595.

X

Xylangewinnung, Maissamenhülsen 448.
 — Strohkräftfutter 410.
 Xylol, Essigsäuredestillation 506.
 — nitriert, Sicherheitssprengkapseln 329.
 Xylosegewinnung, Maiskolben 448.
 Xyloidine, Definition 280.

Y

Yabs, Schokoladebonbons 688.
 Yeast-powder, Hefepulver 461.
 Yerba Mate, Tee-Ersatzgetränk 683.

Z

Zahnaries, Calciumchloridzufuhr 469.
 — caries, Schwarzbrotnahrung 458.
 — paste, Wasserstoffsuperoxyd, Stärkekleister 109.
 Zeolithoid, Bierstein 645.
 Zeinentziehung, Mais 449.
 Zellpech, Brikketbindemittel 375.
 — pech, Kalkstickstoff, Stäuben verhindern 164.
 — pech, Schwarzpulverbindemittel 255.
 — stoffsulfitaublage s. a. Sulfitaublage.
 Zement, Alkalien-, (Aluminiumsilicat-)gewinnung 26.
 — bottiche, Gärbetriebe 432.
 — bottiche, Paraffinmasseauskleidung 432.
 — faßkonstruktion, Weinlagerung 432.
 — gärefäße, Verwendbarkeit 433.
 — gewinnung, Alkali, Nebenprodukt 27.
 — gewinnung, Kalisalzgewinnung, Feldspat 25.
 — Koksstaubbriketts 374.
 — material, Kaliverflüchtigung 27.
 — Zementrohmaterialien, (Kali-), Feldspat 22.
 — Zündholzreibflächen 361.
 Zeolithe, Ammoniakbildungskatalysator 132.
 — Düngemittel 228.
 Zherbe puante, Kaffee 677.
 Zichorien, Kaffee-Ersatz 679.
 — kaffee, Fabrikation 677.
 — wurzel 679.
 — wurzel, Inulingehalt 484.
 — wurzelschrot-Futtermittel 414.
 Ziegeltee 682.
 Zigarren, Menthol-, Thoroxyd Gehalt 699.
 Zigarettenhülsen, Wattlefüllung 694.
 — mundstücke, Imprägnierung 694.
 — papier, tabakähnlich 696.
 Zimernerfeuerwerk 344.
 — pflanzendüngemittel 229.
 — pflanzen, Kulturtopf 236.
 Zimt 511.
 — künstlich 503.
 — Nahrungsmittelkonservierung 503.
 Zimtrinden 511.
 Zinkaluminiumlegierung, Sprengkraft erhöhen 262.
 — amalgam, Perboratgewinnung 117.
 — blenderösterei, Entsäuerungskalk, Desodorierung 211.
 — blende, Salpeterreduktion, Nitritgewinnung 125.
 — Bodeneinfluß 233.
 — chlorid, gelatinierte Nitrocellulose 305.
 — chlorid, Kaliumchlorat, Nebenprodukt 266.
 — Chromkatalysator, Wasserstoffgewinnung 175.
 — cyanamid, Dicyandiamidgewinnung 151.
 — cyanid, Cyanalkalischmelzen reinigen 148.
 — fackel 345.
 — gefäße, Konservenbehälter 428.
 — Katalysator, Ammoniaksynthese 186.
 — Konservendosen 429.

Zinknitrid 169.
 — oxyd, Chloratfabrikation 266.
 — oxyd, Drogenentbitterung 609.
 — perborat 117.
 — peroxyd 113.
 — sulfatlösung, Kartoffelkonservierung 442.
 — sulfid, Sicherheitszindhölzer 358.
 — sulfidweiß, Cyankalinebenprodukt 142.
 — sulfitt 79.
 — superoxyd, elektrolytisch 114.
 — superoxyd, Tonerdemischung 114.
 — verbindungen, Pottaschegewinnung 17.
 — Wasserleitungsrohre 429.
 Zinntetrachloridtrihydrat, Feuerlöschmittel 384.
 Zipangu, Kaffee-Ersatz 680.
 Zirkonmasse, Halogenalkalielektrolyse 38.
 — nitrid reinigen 167.
 — quarzsteine, Cyangewinnung 134.
 — Sauerstoffabtrennung, Gase 179.
 — Stickoxydgewinnung 124.
 Zucker s. a. Rohrzucker usw.
 — abwässer, Hefefuttermittel 404.
 — ahorn, Äpfelsäuregewinnung 669.
 — Alkoholgewinnung 652.
 — artengewinnung, Gespinnstfasern 408.
 — bläung, Indanthren 436.
 — Bodenbakterien, Einfluß 92.
 — Brotzusatz 477.
 — Calciumhalogenidprodukte 470.
 — Caramelfarbe 439.
 — Carbidpatronengewinnung 155.
 — Carbid überziehen 157.
 — carbonat, Nährpräparate 610.
 — couleur 438.
 — couleur, Feueranzündkerzen überziehen 372.
 — couleur, Nebenprodukt, Bassiesamen-aufarbeitung 407.
 — couleur, Stärkezucker, Ammoniakgas 439.
 — Düngemittelzusatz 235.
 — essig 507.
 — fabrikation, Ammoniak, Nebenprodukt 205.
 — fabrikationsrückstände, Betaingewinnung 662.
 — fabrikrückstände, Aufbereitungsverfahren 663.
 — Fleischkonservierung 570, 575.
 — fütterung 400.
 — gehalterhöhung, Brot 466.
 — (Stärke)gewinnung, Roßkastanien 450.
 — gewinnung, Stärke, elektrolytisch 483.
 — Hefegewinnung, Krieg 404.
 — honig, Bienen-, Zuckerfütterung 486.
 — imprägniertes Holz, Kaffee-Ersatz 681.
 — inversion, Kunsthonig 487.
 — kalk, Futtermittel, Nährwerterhöhung 416.
 — Kalk, Rahmverdickungsmittel 518.
 — kalkschlamm, Sulfide, Schwefelwasserstoffgewinnung 73.
 — Lecithin-Eipräparate 606.
 — Leuchtgasgewinnung 366.
 — lösung, Eierkonservierung 560.
 — lözungskonzentration, Früchte konservieren 618.
 — nitriert, Sprengstoffmittel 289.
 — Oxalsäuregewinnung 667.
 — Pankreaspräparate 594.
 — rohrfasern, Papierrohstoff 283.
 — rohrmark, Schießpulverfabrikation 283.
 — rohrsyrup 489.
 — rübe s. a. Rübe.
 — rübenblätter, eingesäuerte, Futterwert 395.
 — rüben-Brotaufstrich 625.
 — rüben, Brotherbeitung 477.
 — rübedüngemittel, Bleinitrat 234.
 — rübedüngung, Kochsalz 8.
 — rübenfuttermittel, Maisersatz 394.
 — rübenmangandüngung 234.
 — rübe, Nahrungsmittel 498.
 — rübenrohsaft, Kalkfuttermittel 400.
 — rübensaft, Erfrischungsgetränke 630.
 — rüben, Spiritusbrennerei 652.
 — rübe, Stickstoffdünger, Vergleich 91.
 — rübe, Stickstoffdüngung 88.
 — saftgewinnung, Ahorn, Birke 489.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

- Zuckersaftkonservierung, Säuren** 624.
 — scheideschlamm, Trocken destillieren 663.
 — scheideschlamm, Zusammensetzung 218.
 — schlamm, Düngemittel 218.
 — Spirituosenklärung 637.
 — sprengstoff, hydrogenisiert 289.
 — Süßkraft erhöhen 479.
 — vergärung, Alkohol, Aceton 651.
 — vergällung, Stroh, Torf 400.
 — waren, Calciumlactatzusatz 490.
 — waren färben 490.
 — zusatz, calciumchloridhaltiges Mehl 469.
 — zusatz, Hefetrocknung 598.
Zündbandgemenge 337.
 — bänder, Imprägnierung 357.
 — band, paraffiniert 337.
 — band, rußfrei, brennend 336.
Zündhölzer s. a. Streichhölzer.
 — bengalische 363.
 — drahtersatz 353.
 — draht, Wassertränkung 353.
 — fester Phosphorwasserstoff 356.
 — imprägnierung, Bromat 362.
 — industrie 351.
 — kopflose Bariumchlorat 362.
 — masse, gefahrlos 356.
Zündhölzer massen, ungiftig 357.
 — massen, Verbrennungsgeschwindigkeit verlangsamen 360.
 — masse widerstandsfähig 355.
 — nichtknallende 357.
 — phosphorfreie Hartgummireibplatte 358.
 — Rauchentwicklung 363.
 — reibfläche, Persulfocyanensäure 361.
 — schwefelfrei 355.
 — späne imprägnieren 360.
 — zündmasse, Bindemittel 353, 355.
Zündhütchenabschluß, Aufschmelzackdecke 333.
 — hütchen füllen 333.
 — hütchenfüllmasse 328.
 — massen, giftfreie 358.
 — masse, Platindraht 334.
 — mischung, chlorat-phosphorhaltig 328.
 — mittel, Sprengungen, flüssige Luft 278.
 — nadelgewehrpatronen, Zündmasse 334.
 — papier, japanisches 343.
 — satz, Chlorat-, Aluminiumzusatz 328.
 — satz, elektrische Zündung 334.
 — sätze, empfindliche Siebvorrichtung 333.
 — satzfabrikation 333.
 — sätze, Knallquecksilberersatz 328.
 — satz, kontinuierlich 334.
Zündsätze, phosphorhaltige 328.
 — sätze, rostfreie, Bariumnitrat 328.
 — satz, rostfrei, Schwefelstickstoff 331.
 — schnur, biegsame 336.
 — schnur, Celluloidverbindung, Zünderkopf 336.
 — schnur, detonierende 335.
 — schnüre, dosenartiges Verbindungsstück 335.
 — schnur, nitrierte Fäden 336.
 — schnur, Papierumwicklung 336.
 — schnüre, rotgefärbt 336.
 — schnüre, wasserdicht machen 336.
 — stäbchen, japanische 343.
 — streifen, Phosphortrisulfid 337.
 — streifenpräparierung, Grubenlampen 337.
 — verfahren, flüssige Luft, Erdölpatrone 279.
 — waren, Phosphornachweis 351.
Zwetschgenbranntwein 660.
 — Düngeeinfluß 2.
 — gelstaromastoffgewinnung, Palmkerne 549.
Zwiebackröstung, Fettzufuhr 468.
Zwiebelessig 607.
 — saftbonbons 490.
Zwischenzündpulver, brennbares 334.
Zwitterzündhölzer 362.

Die Zahlen beziehen sich nicht auf die Seiten, sondern auf die Kapitelnummern.

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

Die Luftstickstoffindustrie

Mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung
von Ammoniak und Salpetersäure

Von

Dr.-Ing. Bruno Waeser

Mit 72 Figuren im Text und auf einer Tafel

Geheftet 16.—, gebunden 20.—

Chemiker-Zeitung: Ein Werk wie dieses hat entschieden gefehlt. Der Herausgeber hat es mit hohem Geschick verstanden, das weit verzweigte Gebiet straff zusammenzufassen und in allen wesentlichen Teilen und Ausläufern übersichtlich darzustellen. . . Sehr gute Dienste tut dem Benutzer der Anhang, in dem wir eine sorgfältige und vollständige Zusammenstellung der in- und ausländischen Buch- und Zeitschriften-Literatur über die Stickstoffindustrie finden.

Technische Rundschau: Die ausgezeichnete Arbeit verdient volle Anerkennung u. weiteste Verbreitung. Zeitschrift f. angew. Chemie: Wie der Verfasser im Vorwort betont, will die vorliegende Arbeit versuchen, ein Quellenwerk zu sein, und es muß vorweg bemerkt werden, daß diese Absicht in vollem Umfange erreicht worden ist; denn kein einziges Buch aus der heute schon beträchtlich angeschwollenen Literatur über Stickstoff überhaupt und Luftstickstoff im besonderen berücksichtigt in gleichem Umfange und gleich gründlicher Weise alle Gebiete, die unmittelbar oder auch nur mittelbar mit der Frage der Luftstickstoffindustrie zusammenhängen. . . Eine geschickte Gliederung hat es aber zustande gebracht, daß trotzdem die Übersichtlichkeit in der Behandlung der gesamten Fragen nicht gelitten hat. Als besonders interessant müssen die Abschnitte über die wirtschaftliche Entwicklung der einzelnen Verfahren und Unternehmungen bezeichnet werden, da sich diese Betrachtungen nicht nur auf Deutschland, sondern auf alle Kulturstaaten und auch Nichtkulturstaaten der Erde erstrecken und dartun, welche Umstände oft mitspielen, wenn ein Verfahren nicht nur die Landesgrenzen, sondern auch die Grenzen von Erdteilen überschreitet.

Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen

Von **Dr. F. Muhlert**

Mit 54 Figuren im Text. Geheftet 12.—, gebunden 14.—

Inhaltsübersicht: Einleitung — Eigenschaften und Konstitution — Technische Gewinnung von Stickstoff — Technische Darstellung von Wasserstoff — Erzeugung von Ammoniak (1. durch Zersetzung komplizierter Verbindungen; 2. durch Umsetzung einfacher Stickstoffverbindungen; 3. aus Stickstoff und Wasserstoff) — Raffination des Ammoniaks und der Ammoniaksalze — Gewinnung der Cyanverbindungen (1. durch Abbau zusammengesetzter organischer Körper; 2. Umsetzung einfacher Stickstoffverbindungen; 3. Synthese von Cyanverbindungen vermittels atmosphärischen Stickstoffs) — Die Verarbeitung und Raffination der Cyanverbindungen (1. Ferrocyanverbindungen; 2. Cyanalium und Cyannatrium; 3. Rhodankalium und andere Rhodansalze) — Die Analyse — Verwendung und Verbrauch — Register.

Chemiker-Zeitung: . . . Das Buch dürfte bald in allen einschlägigen Bibliotheken, speziell in allen Büchereien der Werke, welche sich mit Ammoniak, Salpetersäure und Cyanverbindungen befassen, einen unentbehrlichen Bestandteil bilden: denn es gehört zu den Büchern, die sich, ihrem Inhalt nach, von selbst einbürgern.

Österreichische Chemiker-Zeitung: . . . will Verfasser mit vorliegendem Bande einen kurzen „Überblick über den heutigen Stand der Technik und einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung, welche dahin geführt hat, geben“. Diese Absicht ist ihm in seinem reich mit vorzüglichen Zeichnungen und sorgfältig mit Literaturangaben ausgestatteten Werke auch trefflich gelungen, und es ist auch besonders mit dem über die Cyanverbindungen handelnden Teile eine Lücke unserer neueren Literatur ausgefüllt.

Die Preise verstehen sich in Goldmark (4.20 Goldmark = 1 Dollar).

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen

Begründer:
Prof. Dr. Ferd. Fischer

Herausgeber:
Prof. Dr. Arthur Binz

Bisher erschienen folgende Bände:

Allgemeine chemische Technologie:

- Kolloidchemie.** Von Prof. Richard Zsigmondy, Göttingen. Vierte Auflage. Gebunden 18.—.
- Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. Konrad Hartmann, Berlin. Mit 254 Abbildungen. Gebunden 17.—.
- Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen.** Von Ing. Carl Naske, Berlin. Dritte Auflage. Mit 415 Abbildungen. Geheftet 14.—, gebunden 16.—.
- Mischen, Rühren, Kneten.** Von Prof. Dr.-Ing. H. Fischer, Hannover. Zweite Auflage. Durchgesehen von Prof. Dr.-Ing. Alwin Nachtweh, Hannover. Mit 125 Figuren im Text. Geheftet 5.—, gebunden 7.—.
- Sulfurieren, Alkalischnmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wichelhaus, Berlin. Mit 32 Abbildungen und 1 Tafel. Vergriffen.
- Verdampfen und Verkochen.** Mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrikation. Von Ing. W. Greiner, Braunschweig. Zweite Auflage. Mit 28 Figuren im Text. Geheftet 6.—, gebunden 8.—.
- Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen.** Von Ingenieur F. A. Bühler. Zweite Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. Ernst Jänecke. Mit 339 Figuren im Text. Geheftet 7.—, gebunden 9.—.
- Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben.** Von Dipl.-Ing. C. Michenfelder. Mit 261 Abbildungen. Gebunden 15.—.
- Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken.** Mit besonderer Berücksichtigung der Abwärmeverwertung bei Wärmekraftmaschinen. Von Obering. V. Hüttig, Professor an der Technischen Hochschule Dresden. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 157 Figuren und 22 Zahlentafeln im Text und auf 6 Tafelbeilagen. Geheftet 20.—, gebunden 23.—.
- Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen.** Von Dr. Rudolf Bauer (†), München. Zum Druck fertiggestellt von Prof. Dr. H. Wieland, München. Mit 4 Abbildungen. Gebunden 18.—.
- Messung großer Gasmengen.** Von Ob.-Ing. L. Litinsky, Leipzig. Mit 138 Abbildungen, 37 Rechenbeispielen, 8 Tabellen im Text und auf 1 Tafel, sowie 13 Schaubildern und Rechentafeln. Geheftet 16.—, gebunden 18.—.

Die Preise verstehen sich in Goldmark (4.20 Goldmark = 1 Dollar).

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen

Begründer:
Prof. Dr. Ferd. Fischer

Herausgeber:
Prof. Dr. Arthur Binz

Bisher erschienen folgende Bände:

Spezielle chemische Technologie:

- Kraftgas. Theorie und Praxis der Vergasung fester Brennstoffe.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer. Zweite Auflage. Neu bearbeitet und ergänzt von Reg.-Rat Dr.-Ing. J. Gwosdz. Mit 245 Figuren im Text. Geheftet 12.—, gebunden 15.—.
- Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung.** Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Zweite Auflage. Mit 180 Abbildungen. Geheftet 14.—, gebunden 18.—.
- Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Direktor Dr. W. Scheithauer, Waldau. Mit 70 Abbildungen. Zweite Auflage. Geheftet 12.—, gebunden 14.—.
- Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Dr. Otto Lange, München. Mit 26 Abbildungen. Gebunden 24.—.
- Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten.** Von R. G. Max Liebig, Hüttdirektor a. D. Mit 205 Abbildungen. Gebunden 30.—.
- Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 111 Abbildungen. Gebunden 16.—.
- Chemische Technologie des Leuchtgases.** Von Dipl.-Ing. Dr. Karl Th. Volkmann. Mit 83 Abbildungen. Gebunden 8.—.
- Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen.** Von Dr. F. Muhlert, Göttingen. Mit 54 Abbildungen. Geheftet 12.—, gebunden 14.—.
- Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.** Von Prof. Walther Mathesius, Berlin. Zweite Auflage. Mit 39 Abbildungen und 118 Diagrammen. Geheftet 27.—, gebunden 30.—.
- Die Kaliohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Dr. W. Michels und C. Przibylla, Vienenburg. Mit 149 Abbildungen und einer Übersichtskarte. (Vergriffen. Neue Auflage in Vorbereitung.)
- Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen.** Von Prof. Dr. Friedr. Rose, Straßburg. Gebunden 20.—.
- Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie.** Von Privatdozent Dr. J. Klimont, Wien. Zweite Auflage. Mit 43 Abbildungen. Geheftet 4.50, gebunden 7.50.
- Chemische Technologie der Legierungen.** Von Dr. P. Reinglaß. Die Legierungen mit Ausnahme der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Mit zahlr. Tabellen und 212 Figuren im Text und auf 24 Tafeln. Gebunden 25.—.
- Der technisch-synthetische Campher.** Von Prof. Dr. J. M. Klimont, Wien. Mit 4 Abbildungen. Geheftet 5.—, gebunden 7.—.
- Die Luftstickstoffindustrie.** Mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Ammoniak und Salpetersäure. Von Dr.-Ing. Bruno Waeser. Mit 72 Figuren im Text und auf 1 Tafel. Geheftet 16.—, gebunden 20.—.
- Chemische Technologie des Steinkohlenteers.** Mit Berücksichtigung der Koksbereitung. Von Dr. R. Weißgerber, Duisburg. Geheftet 5.20, gebunden 7.30.

Die Preise verstehen sich in Goldmark (4.20 Goldmark = 1 Dollar).

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

Chemische Apparatur

Zeitschrift für die maschinellen
und apparativen Hilfsmittel der chemischen Technik

Schriftleitung: Ziv.-Ing. **Berthold Block**

Die „Chemische Apparatur“ bildet einen Sammelpunkt für alles Neue und Wichtige auf dem Gebiete der chemischen Großapparatur. Außer rein sachlichen Berichten und kritischen Beurteilungen bringt sie auch selbständige Anregungen und teilt Erfahrungen berufener Fachleute mit. Nach allen Seiten völlig unabhängig, will sie der gesamten chemischen Technik (im weitesten Sinne) dienen, so daß hier Abnehmer wie Lieferanten mit ihren Interessen auf wissenschaftlich-technisch neutralem Boden zusammentreffen und Belehrung und Anregung schöpfen.

Die Zeitschrift behandelt alle für die besonderen Bedürfnisse der chemischen Technik bestimmten Maschinen und Apparate, wie z. B. solche zum Zerkleinern, Mischen, Kneten, Probenehmen, Erhitzen, Kühlen, Trocknen, Schmelzen, Auslaugen, Lösen, Klären, Scheiden, Filtrieren, Kochen, Konzentrieren, Verdampfen, Destillieren, Rektifizieren, Kondensieren, Komprimieren, Absorbieren, Extrahieren, Sterilisieren, Konservieren, Imprägnieren, Messen usw. in **Originalaufsätze** aus berufener Feder unter Wiedergabe zahlreicher Zeichnungen.

Die **Zeitschriften- und Patentschau** mit ihren vielen Hunderten von Referaten und Abbildungen sowie die **Umschau** gestalten die Zeitschrift zu einem

Zentralblatt für das Grenzgebiet von Chemie und Ingenieurwissenschaft. Mitteilungen aus der Industrie, Patentanmeldungslisten, Sprechsaal sowie Bücher- und Kataloge-Schau dienen ferner den Zwecken der Zeitschrift.

Alle chemischen und verwandten Fabrikbetriebe, insbesondere deren Betriebsleiter, ferner alle Fabriken und Konstrukteure der genannten Maschinen und Apparate und die Erbauer chemischer Fabrikanlagen, endlich aber auch alle, deren Tätigkeit — in Technik oder Wissenschaft — ein aufmerksames Verfolgen dieses so wichtigen Gebietes erfordert, werden die Zeitschrift mit Nutzen lesen.

Monographien zur chemischen Apparatur

Herausgegeben von **Dr. A. J. Kieser**

Bisher erschienen:

Heft 1: **Schröder, Hugo**, Die Schaumabscheider als Konstruktionsteile chemischer Apparate. Ihre Bauart, Arbeitsweise und Wirkung. Mit 86 Fig. im Text. Geh. 3.—.

Heft 2: **Jordan, Dr.-Ing. H.**, Die drehbare Trockentrommel für ununterbrochenen Betrieb. Mit 25 Figuren im Text. Geheftet 1.—.

Heft 3: **Schröder, Hugo**, Die chemischen Apparate in ihrer Beziehung zur Dampf- faßverordnung, zur Reichsgewerbeordnung und den Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. Eine gewerberechtliche Studie. Mit 1 Figur im Text. Geheftet 1.50.

Heft 4: **Block, Berthold**, Die sieblose Schleuder zur Abscheidung von Sink- und Schwebestoffen aus Säften, Laugen, Milch, Blut, Serum, Lacken, Farben, Teer, Öl, Hefewürze, Papierstoff, Stärkemilch, Erzschlamm, Abwässern. Theoretische Grundlagen und praktische Ausführungen. Mit 131 Fig. im Text. Geh. 6.—, geb. 8.—.

Die Preise verstehen sich in Goldmark (4.20 Goldmark = 1 Dollar).