

reichster wissenschaftlicher Thätigkeit herausgerissen wurde und sein Hinscheiden die grossen Hoffnungen vernichtete, zu welchen sein reiches Wissen und seine vielseitige Erfahrung in seiner der Forschung noch weite Gebiete auflassenden Specialwissenschaft berechtigte.

Den verschiedensten Theilen der physiologischen Chemie ist seine Thätigkeit zu Gute gekommen. In der ersten Periode seiner wissenschaftlichen Arbeit wendete er sich, wohl noch beeinflusst von seinem Aufenthalt in Baeyer's, in der damaligen Gewerbeakademie zu Berlin befindlichem Laboratorium, der Untersuchung der Umwandlungen zu, welche rein chemische Verbindungen, besonders solche der aromatischen Reihe, im Thierkörper erleiden. Früchte dieser Zeit waren der Nachweis, dass eine Reihe von Benzolkohlenwasserstoffen im Organismus zu entsprechenden Phenolen oxydiert wird, Benzol sogar unter gleichzeitiger Bildung von Brenz-catechin und Hydrochinon, und dass eine Anzahl anderer Kohlenwasserstoffe unter Oxydation der Seitenketten die entsprechenden Carbonsäuren liefert, welche meist in Form der zugehörigen Hippursäuren durch den Harn abgeschieden werden. Anschliessend untersuchte Nencki die Einwirkung des Organismus auf subcutan injiziertes Indol und bestätigte dabei die frühere Behauptung, dass die Base in Form einer leicht in Indigo überführbaren Substanz ausgeschieden wird, welche später von Baumann als indoxylschwefelsaures Salz erkannt wurde. Bei seinen anschliessenden Untersuchungen über Pankreasverdauung erwies der Forscher die Richtigkeit der Kühne'schen Behauptung, dass unter den Producten der Eiweissverdauung Indolvorkäme, führte aber gleichfalls den Nachweis, dass nicht das Pankreasferment, sondern beginnende Fäulniss die Ursache des Entstehens dieser Base sei. Seine zum Zweck dieser Feststellung unternommenen Studien über Eiweissfäulniss brachten auch weiteres wichtiges Material über die bei dieser Zersetzung entstehenden Basen und legten den Grund zu den besonders von Nencki's Schüler Briege durchgeföhrten Forschungen über die Ptomaine.

Die Fäulnissstudien leiteten ihn zu Bakterienforschungen über, denen man besonders den Nachweis der Bakterien in den Organen des menschlichen und thierischen Körpers, die Aufklärung über den Einfluss der Mikroorganismen auf die Verdauung, die Einwirkung sauerstofffreier Gase auf das Wachsthum der Bakterien und andere Ergebnisse verdankt. Von weiteren Untersuchungen Nencki's sind zu nennen seine Studien über

die Harnfarbstoffe, über die Anwendung der Enzyme zu therapeutischen Zwecken, über die physiologische Wirkung von Salol und Naphtol, über Desinfectionsmittel und über die Rinderpest. Hervorragendes wissenschaftliches Interesse boten die vor ganz kurzer Zeit veröffentlichten Untersuchungen über die Reductionsproducte des Hämins, der Nachweis der nahen verwandtschaftlichen Beziehungen des Blutfarbstoffs und des Chlorophylls und ihrer Zugehörigkeit zur Pyrrolgruppe.

Nencki war im Jahre 1846 zu Boczki in Russland geboren, begann im Jahre 1863 seine Studien in Krakau, wandte sich jedoch in Folge der polnischen Aufstände nach Deutschland, wo er in Jena und Berlin zunächst Philosophie und Philologie studirte. Erst im Jahre 1867 ging er zum Studium der Naturwissenschaften und der Medicin über, wobei er von vornherein ein ausgesprochenes Interesse für den chemischen Theil der medicinischen Wissenschaft zeigte. Seinen rein chemischen Studien lag er, wie schon erwähnt, unter Baeyer's Leitung ob, zum physiologischen Chemiker bildete er sich in der Frerichs'schen Klinik unter Leitung von Naunyn und Schultzen aus. Nachdem er in Berlin medicinisch promovirt hatte, wendete er sich nach Bern, wo er zunächst als Assistent an dem pathologischen Institut eintrat, bald aber zum Honorarprofessor und später zum ordentlichen Professor und Director des physiologisch-chemischen Instituts ernannt wurde. Im Jahre 1891 wurde er zum Vorsteher des in Petersburg neu gegründeten Instituts für experimentelle Medicin berufen.

K.

#### Ueber die Entfernung der Kieselsäure aus alkalischen Laugen, insbesondere denjenigen des Sulfat-Cellulose-Verfahrens.

Von G. Lunge und W. Lohöfer.

Bekanntlich ist das Verfahren zur Darstellung von Papierfaser („Cellulose“) aus Holz und Stroh durch Kochen mit Natronlauge unter Druck grossentheils durch das viel billigere „Sulfatverfahren“ ersetzt worden, seitdem man sich überzeugt hat, dass Schwefelnatrium eine eher noch stärkere lösende Kraft auf das Lignin und andere „inkrustirende“ Bestandtheile, als das Ätznatron, ausübt, während angeblich das Ausbringen an fertigem Product höher ist, also die eigentliche Cellulose dabei weniger als durch Ätznatron angegriffen zu werden scheint.

Jedenfalls erspart man viel bei dem Er satze des unvermeidlichen Verlustes an Ätz-

natron bei der Regeneration durch Eindampfen der Kochlaugen, Calciniren des Rückstandes und Ätzendmachen der Lösung desselben, welcher Verlust 10 bis 15 Proc. bei jeder Operation beträgt; denn statt diesen Verlust durch einen entsprechenden Zusatz der theuren kaustischen Soda auszugleichen, wird dazu das billige Natriumsulfat (calcinierte Glaubersalz des Handels) verwendet. Wenn die damit versetzten eingedickten Laugen im Calcinirofen zur Trockne, Verkohlung und Schmelzung gebracht werden, so wird das Natriumsulfat durch die organische Substanz (nöthigenfalls unterstützt durch Zusatz von etwas Koks) reducirt und die Laugen enthalten dann eine Menge von Natriumsulfid, allerdings auch viel Natriumcarbonat, weshalb sie vor neuer Benutzung durch Behandlung mit Kalk in gewöhnlicher Weise kaustisch gemacht werden müssen.

Bei der Verarbeitung von Holz ist die Regenerirung des Alkalis wesentlich nur eine Frage des Brennmaterials und des Ersatzes der mechanischen Verluste an Natron. Anders bei der Zellstofffabrikation aus Stroh, dessen grosser Kieselsäuregehalt sich sehr unangenehm bemerklich macht. Das daraus entstehende Natriumsilicat hat für die Aufschliessung der Faser kaum einen Werth und kann nur als störender Ballast angesehen werden. Allerdings wird es beim Kausticiren durch den Kalk grösserentheils, wenn nicht ganz, zersetzt, aber ertheilt dann dem Kalkschlamm eine eigenthümliche schmierige, zähe Beschaffenheit, welche dessen Filtriren und Auswaschen ungemein erschwert. Notorisch entstehen dadurch grosse Verluste, die zu mehrfachen Bemühungen für Beseitigung dieses Übelstandes geführt haben. Wir halten uns nicht bei den zu diesem Zwecke anderweitig gemachten Vorschlägen auf, sondern beschreiben nur das von uns dafür ausgearbeitete Verfahren.

Selbstverständlich muss die Entfernung der Kieselsäure aus den Laugen in der Weise geschehen, dass dieselben für den Zweck der Zellstofffabrikation brauchbar bleiben, und ebenso selbstverständlich muss das Verfahren hinreichend billig sein. Es lag nahe, die bekannte Zersetzung der alkalischen Silicatlösungen durch Kohlensäure heranzuziehen, aber dabei zeigt sich sofort ein Übelstand, welcher die technische Verwerthung dieser Reaction unter gewöhnlichen Umständen unmöglich macht. Die Kieselsäure scheidet sich nämlich unter gewöhnlichen Umständen in gallertartigem Zustande aus, und die Lösung lässt sich davon nur äusserst schwer trennen. Im Kleinen braucht man selbst bei Anwendung des Vacuums mehrere Stunden,

um 100 ccm Flüssigkeit von der Gallerte abzufiltriren, gleichviel ob man ein gewöhnliches Papierfilter, ein Hartfilter oder Asbest verwendet, und dabei ist das Filtrat immer milchig getrübt. Im Grossen ist dieser Weg gewiss nicht gangbar.

Es fragte sich nun, ob nicht die Ausscheidung der Kieselsäure in einer weniger oder gar nicht gallertartigen Form erfolgen könne, in der sie leichter filtrirbar würde. Da die Gallerte aus Hydraten oder Hydrogelen der Kieselsäure besteht, so war es wahrscheinlich, dass weniger wasserhaltige Kieselsäuren eine andere physikalische Beschaffenheit haben würden, und dies konnte durch Ausfällung in der Hitze oder nachträgliches Erhitzen geschehen. Der Versuch zeigte aber, dass dies beim Kochen unter gewöhnlichem Drucke nicht erreicht wurde. Der Gedanke stieg nun auf, dass dies doch bei höherem Drucke, also entsprechend höherer Temperatur, der Fall sein möchte, und ein Vorversuch im Einschlussrohr bei 200° ergab in der That eine leicht filtrirbare Lösung. Immerhin konnte dieses Verfahren nicht als praktisch brauchbar angesehen werden, führte aber doch auf den richtigen Weg. Es gelingt nämlich schon bei mässiger Fröhöhung des Siedepunktes der Lösung durch Herstellung eines Überdruckes von höchstens einer halben Atmosphäre den angestrebten Zweck vollständig zu erreichen.

Der benutzte Apparat hat folgende Gestalt. Ein Rundkolben (1 Liter fassend) aus starkem, böhmischen Glase ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen versehen. Durch die erste Öffnung geht ein ziemlich tief in den Kolben hineinragendes Rohr, welches zur Einleitung der Kohlensäure dient; durch die zweite ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer, und durch die dritte ein Rohr, welches inwendig gerade unterhalb des Stopfens mündet, sich aussen nach unten biegt und in ein 75 cm hohes U-Rohr ausgeht, das zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt wird und zur Herstellung des Überdruckes dient. Der äussere Schenkel des U-Rohres ist mit einem Kautschuckschlauche verbunden, an dessen Ende ein Trichter angebracht wird. Diese Vorrichtung dient Anfangs zum Einfüllen des Quecksilbers und späterhin als Sicherheitsventil, indem man den Schlauch nach unten biegt und den Trichter auf dem Boden eines ziemlich grossen Becherglases aufstehen lässt, das bei zu starkem Drucke herausgeschleudertes Quecksilber aufnehmen kann.

Zur Ausführung eines Versuches wird das U-Rohr zunächst leer gelassen und gewaschene

Kohlensäure in den Kolben geleitet. Wenn es sich zeigt, dass aus dem Trichter fast reines CO<sub>2</sub> austritt, so schüttet man Quecksilber in das U-Rohr und setzt das Einleiten des Gases fort, bis der Druck auf 10—15 cm Quecksilber gestiegen ist, worauf man die Verbindung mit dem Kohlensäuregasometer durch einen Quetschhahn abstellt. Wenn man nun erwärmt, wobei sich sofort Kieselsäure abscheidet, so steigt natürlich in Folge der Absorption von Kohlensäure das Quecksilber im inneren Schenkelrohre zurück. Es wird dann sofort neue Kohlensäure eingeleitet, damit die Flüssigkeit stets unter Druck steht, wobei man schliesslich bis nahe an 40 cm Quecksilber kommen kann. Nachdem das Kochen unter Druck die erforderliche Zeit gedauert hat, wird die Verbindung mit dem Gasometer unterbrochen, durch langsames Öffnen des Quetschhahnes das Gas zum Ausgleich des Druckes aus dem Kolben ausströmen gelassen und der Inhalt darauf entleert.

### 1. Versuche mit reinem Natriumsilicat.

a) 5 ccm concentrirte Wasserglaslösung wurden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und im Druckkolben erhitzt. Beim Beginnen der Erwärmung schied sich eine glasige feste Masse ab, die sich bei weiterem Erhitzen auf dem Boden des Gefässes festsetzte. Als nach ungefähr 15 Minuten die ganze Flüssigkeit erstarrt war, trat bei weiterem Erhitzen ein so starker Druck ein, dass der Boden des Gefässes herausgeschleudert wurde. Ein zweiter analog ausgeführter Versuch zeigte dieselben Erscheinungen. Die ausgeschiedene Kieselsäure war leicht und klar filtrirbar. Das klare Filtrat ergab bei der Prüfung noch einen kleinen Rückstand von Kieselsäure.

b) 5 ccm der Lösung wurden mit 10 ccm Wasser verdünnt und im Druckkolben eine Stunde lang zum Sieden (bei 103°) erhitzt. Die sich ausscheidende Kieselsäure war wenig gallertartig, mehr stückig und sehr leicht und klar filtrirbar. Das Filtrat zeigte noch wenig Kieselsäure. Während des Erhitzens im Druckkolben stiess die Flüssigkeit stark, wodurch der Überdruck des Quecksilbers fortwährend zwischen 20 und 30 cm schwankte.

c) 5 ccm Lösung, mit 15 ccm Wasser verdünnt, ergab nach dem Erhitzen auf 104° und unter einem Drucke von 35 bis 38 cm Quecksilber eine dickgelatinöse, milchige bis glasige Ausscheidung, welche mit heissem Wasser aufgenommen sehr leicht und klar filtrirbar war. Das Filtrat enthielt ebenfalls noch Kieselsäure.

d) 5 ccm Wasserglas, mit 50 ccm Wasser verdünnt, wurden 1 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 104° und 36 bis 38 cm Druck gekocht, wodurch sich die Kieselsäure gallertartig, aber stückig abschied. Die Ausscheidung war gut und schnell filtrirbar und im Filtrate zeigte sich noch ein geringer Gehalt an Kieselsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Kieselsäure aus den löslichen Silicaten durch Behandeln mit Kohlensäure unter geringem Überdruck in einer Form ausgeschieden wird, welche sehr leicht und klar von der übrigen Flüssigkeit durch Filtration getrennt werden kann. Es ist hierbei gleichgültig, in welcher Concentration die Silicatlösung vorliegt.

Da die angestellten Versuche einen günstigen Erfolg zeigten, so war die nächste Aufgabe zu untersuchen, welches Ergebniss die Strohstoffschmelzsoda der Praxis, die neben Natriumsilicat noch aus Carbonat, Hydroxyd, Sulfid, Sulfit, Sulfat und Unlöslichem besteht, unter den gleichen Bedingungen liefern würde.

### 2. Versuche mit Schmelzsoda.

10 g der aus einer Strohstofffabrik bezogenen Schmelze wurden eine halbe Stunde lang mit Wasser gekocht, die dunkelbraune Lösung mit Wasser auf 100 ccm gebracht und sammt dem Unlöslichen in den Druckkolben gespült. Sobald die Flüssigkeit vollständig erkaltet war, wurde die Kohlensäure oberhalb der Flüssigkeit eingeleitet, wobei sofort ein starker Schwefelwasserstoffgeruch auftrat, welcher nach kurzer Zeit wieder verschwand. Die Flüssigkeit wurde dann eine Stunde bei 103 bis 107° und 35 bis 39 cm Quecksilberdruck gekocht; die Temperatur- und Druckschwankungen sind auf das starke Stossen der Flüssigkeit zurückzuführen. Als nach Beendigung des Versuches der Kolben geöffnet wurde, war wieder Schwefelwasserstoffgeruch wahrnehmbar. Im Kolben hatte sich die Kieselsäure flockig und durch das Unlösliche in der Schmelzsoda dunkelgrün gefärbt abgeschieden und zeigte sich sehr leicht filtrirbar.

Das Auftreten von freiem Schwefelwasserstoff musste freilich Bedenken erregen. Es war ja möglich, dass die eingeleitete Kohlensäure zunächst ausschliesslich oder doch vorzugsweise das Schwefelnatrium zersetze und erst nach Umwandlung derselben auf das Silicat einwirke. Dies würde nicht nur dadurch schädlich sein, dass der ausgeschiedene Schwefelwasserstoff, falls er nur als indifferentes Gas wirkt, den Gasdruck der Kohlensäure vermindert, sondern noch viel mehr dadurch, dass bei diesem Verfahren das

Schwefelnatrium, also gerade der für die Zellstofffabrikation wichtigste Bestandtheil der Schmelzsoda, zerstört würde, womit seine Unbrauchbarkeit für die Praxis ausgesprochen wäre. Andererseits war es aber auch möglich, dass der Schwefelwasserstoff dem Silicat gegenüber nicht indifferent ist, sondern dasselbe ebenso wie die Kieselsäure zersetzt. Zur Aufklärung dieser Fragen wurde der folgende Versuch angestellt.

10 g Schmelze wurden in 100 ccm Wasser gekocht, vom Unlöslichen abfiltrirt und ohne Kohlensäurezugabe  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang bei  $104^{\circ}$  und 38 cm Quecksilberdruck ruhig zum Sieden erhitzt. Es fand hierbei nicht die geringste Ausscheidung statt; auch zeigte die Flüssigkeit keinen Schwefelwasserstoffgeruch. In diese Lösung wurde nun Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und darauf eine Stunde (ohne Kohlensäure) bei  $103$  bis  $106^{\circ}$  und 35 bis 40 cm Druck unter starkem Stossen gekocht. Es fand dabei eine flockige Ausscheidung statt, welche sehr leicht filtrirbar war und ein klares Filtrat lieferte.

Aus diesem Versuche folgt also, dass die Kieselsäure aus dem Alkalisisilicate durch freien Schwefelwasserstoff unter Druck gefällt wird.

Es ist bekannt, dass die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff fast gleich starke Säuren sind. Um Schwefelwasserstoff aus Sulfiden durch Kohlensäure vollständig auszutreiben, muss man einen grossen Überschuss an Kohlensäure anwenden, mindestens so viel als zur Bildung von  $\text{NaHCO}_3$  erforderlich ist. Umgekehrt kann man aus einer Lösung von Natriumcarbonat durch Schwefelwasserstoff viel Kohlensäure austreiben. Hieraus können wir nun schliessen, dass die Kohlensäure gleichzeitig auf das Silicat und auf das Schwefelnatrium einwirkt. Der dabei frei werdende Schwefelwasserstoff setzt dann sofort weiteres Natriumsilicat in Schwefelnatrium und Kieselsäure um. Aus den drei Factoren: Schwefelnatrium, Natriumsilicat und Kohlensäure geht am Schlusse der Operation das Schwefelnatrium unverändert hervor, und aus dem Silicat hat sich Natriumcarbonat und ausgeschiedene Kieselsäure gebildet.

Dass das Schwefelnatrium bei dem beschriebenen Verfahren so gut wie vollständig erhalten bleibt, geht aus folgenden Versuchen hervor.

10,000 g Schmelzsoda wurden mit Kohlensäure unter Druck gekocht. Die ausgeschiedene Kieselsäure wurde auf dem Filter zurückgehalten und gründlich ausgewaschen und das klare Filtrat auf 500 ccm mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung wurden 50 ccm

= 1 g Schmelzsoda mit  $\frac{1}{10}$  N.-Jodlösung zur Bestimmung des Schwefelnatriums titriert.

Zwei dieser Art ausgeführte Versuche lieferten folgende Resultate:

I. 38,79 ccm; 38,82 ccm, im Mittel 38,80 ccm  $\frac{1}{10}$  Jod  
II. 38,64 - 38,68 - - - 38,66 -  $\frac{1}{10}$  -

1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Jod entspricht 0,0039 g  $\text{Na}_2\text{S}$ , folglich sind in 1 g Substanz

I. 0,1513 g  $\text{Na}_2\text{S}$  oder 15,13 Proc.  $\text{Na}_2\text{S}$ .  
II. 0,1508 g  $\text{Na}_2\text{S}$  - 15,08 Proc.  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Nach einer genau ausgeführten Analyse der Schmelzsoda sind in dieser 15,54 Proc.  $\text{Na}_2\text{S}$ . Es war also bei obigem Versuche nur ein Verlust von 0,44 Proc. eingetreten, welcher sich durch Aneinanderschalten mehrerer Apparate sicher auf ein Minimum hätte reduciren lassen. Hiernach ist also ein Verlust von Schwefelwasserstoff kaum eingetreten.

Um nun auch festzustellen, ob die Kieselsäure vollständig ausgefällt wird, wurde folgender Versuch gemacht.

10,000 g Schmelze wurden mit Kohlensäure gekocht, die Flüssigkeit von der Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrat mittels Salzsäure die Kieselsäure in bekannter Weise bestimmt. Es wurden nur 0,0126 g  $\text{SiO}_2$  gefunden. Diese stammt aber kaum von unzersetzt gebliebenem Natriumsilicat, sondern kann als freie Kieselsäure angesehen werden, welche in dem kohlensäurehaltigen Filtrat gelöst war. Liebig<sup>1)</sup> hat gefunden, dass die löslichen Silicate schon ohne Druck vollständig durch Kohlensäure zersetzt werden, und Struckmann<sup>2)</sup> fand, dass von durch Kohlensäure aus Alkalisisilicat gefälltem Kieselsäurehydrat 0,0136 Theile in 100 Theilen Wasser löslich sind.

Aus den angegebenen Versuchen geht hervor, dass in der Behandlung der Schmelzsoda mit Kohlensäure unter Druck ein Mittel gegeben ist, um die Kieselsäure in leicht filtrirbarer Form und für die Praxis genügend quantitativ abzuscheiden.

Versuche über Kausticirung der nach obigem Verfahren gewonnenen Laugen.

Die Schmelzsoda wird im Betriebe in Wasser gelöst und mit Kalk kausticirt, um daraus die frischen Kochlaugen für die Zellstofffabrikation zu erhalten. Wenn man nun nach dem oben beschriebenen Verfahren die Fällung der Kieselsäure aus der Schmelzsoda mit Kohlensäure vornehmen wollte, so wäre es von grosser Wichtigkeit zu wissen, ob die Kausticirung in diesem Falle direct ohne Filtration der Kieselsäure vorgenommen werden

<sup>1)</sup> Liebig, Agriculturchemie, 6. Aufl., S. 112.

<sup>2)</sup> Struckmann, Annalen 94, S. 341.

kann oder nicht. In ersterem Falle würde man die lästige und kostspielige Operation des Filtriren und Auswaschens der Kieselsäure ersparen. Es fragt sich aber, ob nicht die Anwesenheit der Kieselsäure einen so erheblichen Mehrverbrauch an Kalk beim Kausticiren verursacht, dass die Vortheile des Verfahrens durch dessen Mehrkosten illusorisch gemacht würden. Wir werden diese, freilich nur durch Versuche in grössterem Maassstabe endgültig zu entscheidende Frage einigermaassen aufklären können, wenn wir feststellen, wie hoch der Kausticirungsgrad bei Anwendung einer bestimmten Kalkmenge mit und ohne Filtration der Kieselsäure ist.

Zunächst wurde mit reiner Soda festgestellt, wie viel Procent davon bei einem Überschuss von 20 Proc. Kalk, wie er wohl im Grossen ungefähr angewendet werden mag, bei einem Laboratoriumsversuch in Ätznatron umgewandelt werden kann.

Zur Bereitung der Kalkmilch wurde zu einer reinen Chlorcalciumlösung eine concentrirte Lösung von etwas weniger als der zur Umsetzung nöthigen Menge Ätznatron gesetzt. Der ausgeschiedene Kalk wurde auf einer Nutsche gesammelt, gründlich gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte, und dann mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen gebracht. 20 ccm der Kalkmilch mit Phenolphthalein und  $\frac{1}{5}$  N.-Salzsäure, langsam bis zur Entfärbung titriert, brauchten im Mittel 46,42 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl, entsprechend 0,25995 g Ca O.

Es wurden dann folgende Versuche ange stellt.

1. 5,8547 g Soda wurden in einer Porzellanschale in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, darauf 3,7117 g Ca O = 285,55 ccm Kalkmilch (20 Proc. Überschuss) zugesetzt und die ganze Flüssigkeit unter lebhaftem Sieden und fleissigem Umrühren eine Stunde lang erhitzt. Von der Lösung wurde eine Probe durch ein trockenes Hartfilter filtrirt und vom Filtrat je 20 ccm mit  $\frac{1}{5}$  N.-Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein und von Methylorange titriert. 20 ccm brauchten im Mittel mit Phenolphthalein 28,00 ccm, mit Methylorange 28,56 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl. Da durch Phenolphthalein alles Ätznatron und die Hälfte des Carbonates angezeigt wird, während Methylorange die Summe beider anzeigt, so ergeben sich für Na OH 27,44 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl. Es wurden also 96,08 Proc. kausticirt.

2. 6,0017 g Soda, genau wie bei Versuch 1 mit 3,8048 g Ca O kausticirt, brauchten mit Phenolphthalein 25,62 ccm, mit Methylorange 26,14 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl, also 96,02 Proc. kausticirt.

3. 5,0598 g Soda wurden jetzt statt mit 20 Proc. mit 50 Proc. Überschuss, also mit 4,0097 g Kalk kausticirt. Durch Titration wurde dann ermittelt mit Phenolphthalein 23,27 ccm, Methylorange 23,69 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl, also 98,48 Proc. kausticirt.

4. 5,0389 g Soda, analog 3 mit 50 Proc. Überschuss (3,9931 g) kausticirt, ergaben mit Phenolphthalein 22,69 ccm, Methylorange 23,11 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl, folglich 96,36 Proc. kausticirt.

Um den normalen Kausticirungsgrad zu erreichen, genügt also im Kleinen ein Überschuss von 20 Proc. Kalk und Kochen von einer Stunde.

Zur Ausführung der Kausticirungsversuche mit Natriumsilicat wurde die auch schon früher zu den Fällungsversuchen benutzte reine Wasserglaslösung vom specifischen Gewicht 1,255 angewandt. 20 ccm dieser Lösung wurden mit Wasser auf 500 ccm verdünnt, wovon 50 ccm mit Methylorange als Indicator 24,73 ccm und 24,75 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl brauchten. Gravimetrische Kieselsäurebestimmungen ergaben 0,4834 bis 0,4838 g Si O<sub>2</sub>. Es sind demnach in 20 ccm Wasserglaslösung 4,8360 g Kieselsäure enthalten und der Natrongehalt entspricht 247,40 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl.

Von der zur Verwendung gelangenden Kalkmilch brauchten 20 ccm mit Phenolphthalein als Indicator 49,76 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl.

Die dem Natron von 20 ccm Silicatlösung entsprechende Kalkmenge ergiebt sich nach folgender Proportion:

$$49,76 : 20 = 247,40 : x = 99,44 \text{ ccm.}$$

Die Kausticirungen wurden folgendermaassen ausgeführt:

### 1. Mit Filtration der Kieselsäure.

20 ccm Silicatlösung wurden mit Wasser auf 200 ccm verdünnt, und aus dieser Lösung mit Kohlensäure durch Kochen unter Druck die Kieselsäure, wie früher beschrieben, ausgefällt. Der Inhalt des Kolbens wurde dann filtrirt und der Niederschlag bis zur neutralen Reaction ausgewaschen. Das klare Filtrat wurde eine halbe Stunde zur Vertreibung der in der Lösung vorhandenen überschüssigen Kohlensäure gekocht, darauf auf 100 ccm eingedampft und mit 20 Proc. Überschuss der theoretisch erforderlichen Kalkmenge, also mit 119,3 ccm Kalkmilch versetzt. Die Flüssigkeit wurde während einer Stunde zum wallenden Sieden erhitzt, darauf durch ein trockenes Hartfilter filtrirt und vom klaren Filtrat je 20 ccm mit Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein und Methylorange titriert. Es wurde gebraucht mit Phenolphthalein 27,00 ccm, mit Methylorange 30,78 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl, was einem

Kausticirungsgrade von 75,47 Proc. entspricht.

Eine zweite analog ausgeführte Bestimmung ergab Phenolphthalein 34,58 ccm, Methylorange 39,20 ccm = 76,43 Proc. Kausticirungsgrad.

## 2. Ohne Filtration der Kieselsäure.

Die Silicatlösung wurde nach der Fällung der Kieselsäure und einhalbständigem Auskochen direct mit 119,3 ccm Kalkmilch gekocht und darauf filtrirt. 20 ccm des Filtrates brauchten

Versuch a) Phenolphthalein 16,85 ccm, Methylorange 25,34 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl, was einer Kausticirung von 32,99 Proc. entspricht.

Versuch b) Phenolphthalein 16,18 ccm, Methylorange 24,36 ccm  $\frac{1}{5}$  N.-HCl, also nur 32,84 Proc. kausticirt.

Der Vollständigkeit wegen wurde noch versucht, ob bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumcarbonat und Natriumsilicat (im Verhältnisse 1 : 1) und Anwendung eines für beide hinreichenden Überschusses von Kalkmilch eine bessere Kausticirung zu erreichen wäre; aber, wie zu erwarten, fand dies nicht statt. Bei Filtration der Kieselsäure wurden 74,00—74,47 Proc., ohne Filtration derselben 36,92—36,61 Proc. des Natrons in Ätznatron verwandelt.

Diese ungenügenden Resultate müssen wesentlich daraus erklärt werden, dass erstens bei dem eingeschlagenen Verfahren nicht normales Carbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sondern kohlensäurerichere Producte entstehen, und dass zweitens auch die gefällte freie Kieselsäure auf den Kalk einwirkt. Beides sind ja an sich wahrscheinliche Reactionen, doch mussten sie quantitativ verfolgt werden.

Es fragt sich also zunächst, welches Natriumcarbonat bei dem beschriebenen Verfahren entsteht. Zu diesem Zwecke wurden 250 ccm einer reinen Natriumcarbonatlösung nach dem Sättigen mit Kohlensäure, wie früher beschrieben, unter Druck gekocht. Die Lösung wurde darauf in einer Porzellanschale bei Versuch a eine halbe Stunde, bei Versuch b und c je eine Stunde zum lebhaften Sieden erhitzt und darauf im verschlossenen Kolben erkalten gelassen. In dieser Lösung wurde durch Titration mit Salzsäure und Methylorange das Natron und durch volumetrische Bestimmung im Kohlensäureapparat von Lunge und Marchlewski die Kohlensäure bestimmt. Die im Folgenden wie auch später noch angeführten Werthe sind Mittel aus zwei Bestimmungen, welche titrimetrisch höchstens um 0,03 ccm und volumetrisch um 0,10 ccm differirten.

a) 30 ccm der ausgekochten Lösung erfor-

derten  $13,75 \text{ ccm } \frac{1}{5} \text{ N.-HCl} = \frac{13,75 \times 0,0046}{23}$

$= 0,00275 \text{ Mol. Na}$ ; sie ergaben 46,00 ccm  $\text{CO}_2 = \frac{46 \times 0,001965}{44} = 0,002055 \text{ Mol. CO}_2$ .

Folglich war das Verhältniss von  $\text{Na} : \text{CO}_2 = 0,00275 : 0,002055 = 4 : 2,99$ .

b) 30 ccm ergaben 16,26 ccm  $\frac{1}{5} \text{ N.-HCl}$  und 54,30 ccm  $\text{CO}_2$ ; Molecularverhältniss  $\text{Na} : \text{CO}_2 = 0,003252 : 0,002426 = 4 : 2,98$ .

c) 30 ccm Lösung = 13,89 ccm  $\frac{1}{5} \text{ N.-HCl}$  und 46,36 ccm  $\text{CO}_2$ ; Molecularverhältniss  $0,002778 : 0,00205 = 4 : 2,95$ .

In allen drei Fällen ging also eine Lösung von reinem Natriumcarbonat durch Kochen mit Kohlensäure unter einem Überdrucke von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre bei einer Temperatur von 103—106° und nachheriges  $\frac{1}{2}$ —1 stündiges Kochen ohne Druck in eine Lösung über, in der das Verhältniss von  $\text{Na} : \text{CO}_2$  fast genau 4 : 3 war. Dies wäre nun ein wirkliches Natriumsesquicarbonat:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{NaHCO}_3$ , d. h. ein solches, in dem 3 Moleküle  $\text{CO}_2 = 6$  Valenzen der Kohlensäure auf 4 Valenzen des Natriums kommen. Bekanntlich hat man ein Salz von dieser Zusammensetzung im festen Zustande nicht erhalten können; das früher sogenannte Sesquicarbonat hat sich als Vierdrittelcarbonat ausgewiesen (d. h. 4 Valenzen  $\text{CO}_2$  auf 3 Na), und ist z. B. die natürliche Trona (Urao) =  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (vergl. Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur in Lunge's Soda Industrie, 2. Aufl., II, 47). Es scheint aber, als ob man durch kürzeres Kochen einer mit  $\text{CO}_2$  behandelten Sodalösung in oben beschriebener Art nicht auf die Zusammensetzung der Trona, sondern annähernd auf die des wirklichen Sesquicarbonats kommt, so weit es die Analyse der Lösung selbst zeigen kann.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man Natriumsilicatlösung nach Ausfällen mit Kohlensäure unter Druck und Filtriren der Kieselsäure eine halbe bis eine Stunde offen kocht und dann verschlossen erkalten lässt. Bei drei Versuchen ergab sich das Molecularverhältniss  $\text{Na} : \text{CO}_2 = 21 : 15 ; 21 : 15 ; 69 : 51$ , also immer wieder sehr annähernd 4 : 3, aber doch etwas mehr Natrium als diesem Verhältniss entspricht, wenn auch erheblich weniger als bei Trona.

Wir werden demnach nicht fehlgehen, wenn wir das Sesquicarbonatverhältniss als das für Berechnung der zum Kausticiren erforderlichen Kalkmenge maassgebende annehmen. Bei Versuchen mit einer mit Kohlensäure behandelten und durch Filtration von der Kieselsäure getrennten Silicatlösung fand sich, wenn man genau die nach Obigem berechnete Kalkmenge anwendete (bei einstün-

digem Kochen), ein Kausticirungsgrad von 78,95—79,23 Proc.; bei 10 Proc. Überschuss von Kalk: 85,95—86,26 Proc.; erst bei 20 Proc. Überschuss von Kalk kam man auf 96,54 bis 96,33 Proc. Kausticirungsgrad.

Zur Controle wurde eine mit  $\text{CO}_2$  behandelte und dann gekochte Lösung von reinem Natriumcarbonat in ganz analoger Weise kaustificirt und ergab bei Anwendung der theoretischen Kalkmenge 78,37 Proc., bei 10 Proc. Überschuss von Kalk 85,46 Proc., bei 20 Proc. Überschuss 95,60 Proc. Kausticirungsgrad.

Wir können also festhalten, dass in einer nach unserem Verfahren behandelten, von der gefällten Kieselsäure getrennten Lösung 20 Proc. mehr als die aus dem Kohlensäuregehalt zu berechnende Menge Kalk erforderlich ist, um 96 Proc. des Natrons in  $\text{Na OH}$  umzuwandeln.

Nun kam aber noch die wichtige Frage, wie sich die Sachen verhalten, wenn man sich die Filtration der Kieselsäure ersparen will. Es sei gleich bemerkt, dass der beim Kausticiren in Gegenwart von Kieselsäure entstehende Schlamm körnig ist, sich rasch absetzt und ein klares Filtrat giebt. Aber man musste von vornherein erwarten, dass die Kieselsäure sich dabei mit Kalk verbinden und einen Mehrverbrauch an diesem Körper herbeiführen werde.

Zur Feststellung des Kalkzusatzes wurde zunächst natürlich die für die vorhandene  $\text{CO}_2$  nötige Menge berechnet und sodann angenommen, dass die  $\text{Si O}_2$  in normales Calciumsilicat,  $\text{Ca Si O}_3$ , übergehe. Bei zwei nach diesen Verhältnissen angestellten Versuchen, wobei nur die theoretischen Kalkmengen verwendet wurden, kam man auf das Maximum des Kausticirungsgrades, nämlich 96,15 bis 95,60 Proc. Da nun aber die vorhandene Kohlensäure jedenfalls ungefähr 20 Proc. mehr als die theoretische Menge  $\text{Ca O}$  gebraucht hatte, so musste die Kieselsäure weniger als die für  $\text{Ca Si O}_3$  erforderliche Menge gebraucht haben. In der That zeigte sich Folgendes, als man statt 100 Proc. der für die eben gegebene Formel erforderlichen Kalkmenge die folgenden kleineren Mengen  $\text{Ca O}$  anwendete (zuzüglich des der  $\text{CO}_2$  entsprechenden):

bei 85 Proc.	94,27—95,46 Proc. Kausticirung
- 75 -	95,45—95,17 - -
- 70 -	90,59—90,00 - -
- 65 -	81,62—82,00 - -

Ganz deutlich ist es daraus, dass man mit 75 Proc. der theoretischen Kalkmenge auskommt, aber nicht darunter. Vermuthlich bildet der Kalk mit der gefällten Kieselsäure ein saures Salz, etwa im Verhältniss 3  $\text{Ca O}$  auf 4  $\text{Si O}_2$ , wobei daran erinnert sein möge, dass das Mineral Talk ein Magnesiumsilicat

von ganz analoger Formel bildet, nämlich  $\text{Mg}_3(\text{Si O}_3)_4 \text{H}_2$ .

Um in reinem Natriummetasilicat,  $\text{Na}_2\text{Si O}_3$ , in welchem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Si O}_2 = 1 : 1$  ist, alles gebildete Sesquicarbonat in Ätznatron überzuführen, sind nach obigen Versuchen an Kalk nötig

der theoretischen Menge  
mit Filtration der Kieselsäure 120 Proc.  
ohne - - - 195 Proc.

Man muss also einen ziemlich bedeutenden Überschuss an Kalk anwenden, um das Natron ebenso gut in Ätznatron überzuführen, als dies nach Abfiltriren der Kieselsäure möglich ist. Dies verursacht natürlich Mehrkosten für den Kalk selbst, ferner durch die Vergrösserung des Niederschlages eine Erschwerung des Auswaschens, die aber kaum derjenigen der im anderen Falle nötigen doppelten Filtration gleichkommen würde; um so mehr, als der Gehalt an Alkalisilicat in der Sulfatschmelze höchstens 30 Proc. der Gesamtssalze ausmacht, also der Mehrverbrauch an Kalk durch die Kieselsäure im Verhältniss zu dem für alles Natron nötigen Kalk eine entsprechend geringere wird.

Was den Natronverlust betrifft, der bekanntlich dadurch entsteht, dass sich eine unlösliche Natronverbindung, der Gay-Lussit  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ca CO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , bildet, so beträgt dieser, auf bei 105 bis 110° getrockneten Kalkschlamm bezogen, wie aus nachfolgenden Analysen hervorgeht, etwa zwei Proc., d. h. in dem trockenen Kalkrückstand sind 2 Proc.  $\text{Na}_2\text{O}$  enthalten.

	a)	b)
$\text{Si O}_2$ . . .	32,73	32,65
$\text{Ca O}$ . . .	35,44	35,26
$\text{Na}_2\text{O}$ . . .	1,90	2,19

Um sich über die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens eine Vorstellung machen zu können, muss man die Vortheile und Nachtheile dieses Verfahrens denen der ohne Ausfällung der Kieselsäure arbeitenden gegenüberstellen.

Um gewöhnliche Soda bis zu 95 Proc. in Ätznatron überzuführen, sind bekanntlich 120 Proc. des berechneten Kalkes nötig. Bei dem neuen Verfahren geht aber das Natron in Sesquicarbonat über, wodurch also die Kalkmenge  $\frac{3}{2}$  mal so viel, also 50 Proc. mehr beträgt, wozu noch 75 Proc. für die Kieselsäure kommen, was also im Ganzen 245 Proc. des Kalkes ausmacht, den man für das vorhandene Natron brauchen würde, wenn dieses als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vorhanden wäre, also genau die doppelte Menge des Kalkes, den man ohne Behandlung mit Kohlensäure braucht. Dies versteht sich also für den Fall, dass man die ausgefällte Kieselsäure gleich in der Flüssigkeit belässt und direct

kausticirt. Versteht man sich aber zum Filtriren der Kieselsäure, so reducirt sich die Kalkmenge dem entsprechend.

Nicht zu übersehen ist noch der Umstand, dass durch Zurückhaltung im Kalkschlamm hauptsächlich in Form von Gaylussit (s. o.) etwas Natron verloren geht und dass dieser Verlust jedenfalls im Verhältniss zur Masse des Kalkschlamms steht. Wenn man bei dem alten Verfahren pro 1000 kg Na OH etwa 18 kg, im Kalkschlamm verliert (vergl. Lunge, Soda-industrie, II, 649), so wird man hier auf 36 kg Verlust rechnen müssen.

Diesen Nachtheilen stehen als Vortheile des neuen Verfahrens gegenüber die nahezu vollständige Wiedergewinnung des in der Schmelze vorhandenen Natrons und die ausserordentlich leichte und schnelle Filtration des Kalk-Kieselsäureschlammes.

Das alte Verfahren hat den Vortheil, erheblich weniger Kalk zur Erlangung des gleichen Kausticirungsgrades zu gebrauchen, weil das vorhandene Carbonat als normales  $Na_2CO_3$  zur Kausticirung gelangt. Dem stehen folgende Nachtheile gegenüber. Wenn auch der grössere Theil des Silicates schon durch den Kalk beim Kausticiren zersetzt wird, so geht doch immer ein Theil als Natriumsilicat in die Endlauge, und ferner nimmt der Kalkschlamm in diesem Falle ein grosses Volumen und eine gelatinöse Beschaffenheit an, wodurch eben die Natronverluste bedeutend grösser werden können. Ferner wird in Folge der Beschaffenheit des Niederschlages naturgemäss auch mehr Waschwasser und längere Zeit für das Aussüssen gebraucht, wodurch für das Eindampfen der Waschwässer und die längere Erhaltung des Vacuums gegenüber dem leicht filtrirbaren Schlamm des neuen Verfahrens Mehrkosten an Brennstoff entstehen.

Jedenfalls hat eben die Praxis gezeigt, dass bei dem alten Verfahren, d. h. der directen Kausticirung der Silicatläugen mit Kalk, fast unerträgliche Übelstände entstehen, denen gegenüber die oben gezeigten Mehrkosten des neuen Verfahrens, beim Wegfall aller Schwierigkeiten der Filtration, vielleicht doch das geringere Übel bilden.

Je reicher die Schmelze an Alkalisilicat ist, um so lohnender wird naturgemäss die Methode der Kieselsäurefällung angewandt werden können; eine wirkliche Entscheidung über die Brauchbarkeit des Verfahrens lässt sich natürlich nur durch Versuche im Grossen erwarten.

Ein grosser Nutzen wäre es fernerhin auch, wenn man die abgeschiedene Kieselsäure und den Kalkrückstand noch weiter

technisch verwerthen könnte; z. B. zur Fabrikation von Cement, wodurch die Rentabilität des Verfahrens um so mehr gesichert wäre.

#### Schlussfolgerungen.

Für die Sulfatzellstofffabrikation ist es von grosser Wichtigkeit, dasjenige Natron, welches im Laufe des Processes in das für diesen Process anscheinend werthlose Natriumsilicat übergeht, wieder nutzbar zu machen, ohne dabei das daneben vorhandene, hier speciell werthvolle, Natriumsulfid zu zerstören.

Es liegt am nächsten, dies dadurch zu erreichen, dass man das Natriumsilicat durch Behandlung mit Kalkhydrat in Ätznatron umwandelt; aber dies verursacht in der Praxis grosse Schwierigkeiten und Verluste, weil der dabei entstehende Niederschlag von Calciumsilicat sehr volumös, gallertartig und schwer auszuwaschen ist. Dagegen lässt sich die Aufgabe lösen durch Umwandlung des Natrons in kohlensaures Salz unter Ausfällung der Kieselsäure in leicht filtrirbarer Form. Dies gelingt nicht durch Behandlung der Lösung mit Kohlensäure bei gewöhnlicher oder auch bis zum Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck erhöhter Temperatur, weil dabei die Kieselsäure als sehr schwer filtrirbare Gallerte ausfällt, wohl aber vollkommen durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Rohsodschmelze unter Erhitzung zum Sieden bei einem Überdrucke von ca.  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre, wobei die Temperatur auf 103 bis 107° steigt.

Die Kieselsäure wird aus Alkalisilicatlösung unter diesen Bedingungen so gut wie vollständig gefällt und zwar in einer Form, welche ein sehr schnelles und klares Filtriren ermöglicht. Wenn man das Einleiten der Kohlensäure nicht länger als bis zur völligen Ausfällung der Kieselsäure fortsetzt, so geht alles vorhandene Schwefelnatrium unverändert aus der Kochoperation hervor.

Das Natrium des Silicates geht durch diese Behandlung mit Kohlensäure in ein Carbonat über, in welchem das Verhältniss von Kohlensäure zum Natrium annähernd der Formel  $Na_2CO_3 + 2 NaHCO_3$  entspricht.

Um eine durch Behandeln einer Natrium-metasilicatlösung ( $Na_2SiO_3$ ) mit Kohlensäure unter einem Überdrucke von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre bei 103 bis 107° entstandene Carbonatlösung (1 : 10 H<sub>2</sub>O) nach Filtration der ausgeschiedenen Kieselsäure bis zu dem für die Praxis erforderlichen Grade, d. h. bis zur Umwandlung von 96 Proc. des Natriums in Ätznatron, zu kausticiren, sind 120 Proc. des auf die Kohlensäure berechneten Kalkes nötig; berechnet auf das vorhandene Natron beträgt diese Menge 170 Proc., da, wie oben erwähnt, statt  $Na_2CO_3$

das Carbonatgemisch  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaHCO}_3$  entsteht.

Bei der Kausticirung ohne Filtration der ausgefällten Kieselsäure verlangt die Kieselsäure noch 75 Proc. des der Formel  $\text{CaSiO}_3$  entsprechenden Kalkes, da sich ein saures Calciumsalz der Kieselsäure, vielleicht von der Formel 4 ( $\text{SiO}_3$ )  $\text{Ca}_3\text{H}_2$ , bildet. Es sind also in diesem Falle im Ganzen ca. 250 Proc. des auf das Natron des Silicates berechneten Kalkes nöthig, um eine möglichst kohlen säurefreie Lösung von Ätnatron und Schwefelnatrium zu erhalten.

Wir müssen es nun der Praxis überlassen, ob sie aus diesen im Kleinen festgestellten Thatsachen einen Nutzen ziehen kann oder nicht.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Ueber Montanwachs.

Von Edgar von Boyen.

Das Product, welches heute unter der Bezeichnung „Montanwachs“ in den Handel kommt, entstammt der sächsisch-thüringischen Schweelkohle und stellt ein weisses hochschmelzendes Kerzenmaterial dar, welches in seiner Qualität das Stearin und Paraffin weit übertrifft. Bei meinen früheren Arbeiten über Braunkohlentheerproducte interessirte mich besonders das Bitumen, welches nach der Untersuchung von Brückner und Wackenroder aus einer ganzen Reihe verschiedener Körper bestehen sollte. Da Pyropisit seinerzeit noch auf fast allen Fabriken der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie vorhanden war, so extrahirte ich denselben mit verschiedenen Lösungsmitteln und erhielt dabei stets als Extract das gleiche Braunkohlenbitumen, wie es jetzt in grossen Quantitäten in der Montanwachs-Fabrik Völpke, Provinz Sachsen, dargestellt wird und das Ausgangsmaterial für das dort erzeugte Montanwachs bildet. Dieses Bitumen bildet eine ozokeritfarbige, harte geruchlose Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 80 und  $90^\circ\text{C}$ . liegt. Diese bei früheren Versuchen öfters beobachtete Differenz im Schmelzpunkte rührte nicht, wie ich Anfangs glauben wollte, von der Verschiedenheit der Fundstätten der Kohle, sondern von der Verschiedenartigkeit der benutzten Extraktionsmittel her. Photogen oder Braunkohlenbenzin, sowie Steinkohlentheeröle gaben ein schwärzeres Bitumen von höherem Schmelzpunkt und stets grössere Ausbeuten an Extract als Benzin, Äther oder Fuselalkohol. Doch wurde dieses Plus durch die

geringere Ausbeute an Montanwachs wieder paralysirt. Mit dem Bitumen stellte ich umfangreiche Reinigungsversuche mittels Chemikalien an, die jedoch zu keinem brauchbaren Resultat führten; selbst nach der Angabe von Brückner gelang es nicht, daraus reine Körper darzustellen. Wiederholtes Ausfällen aus Lösungsmitteln und Behandeln mit Thierkohle und anderen Entfärbungsmitteln lieferte immer nur unkristallinische, gelbe oder gelbbraune Massen, die weder technischen, noch wissenschaftlichen Werth besitzen konnten. Salpetersäure und Chlor ergaben hellere bis gelbe Producte, die jedoch Chlor und Nitrokörper enthielten und wegen Geruch und mangelnder Capillarisation als Kerzenmaterial unbrauchbar waren. Übermangansaures Kalium und Kaliumdichromat in saurer oder alkalischer Lösung brachten elementare Umsetzungen hervor, ohne eine Reinigung des Bitumens zu bewirken. Concentrirt oder rauchende Schwefelsäure verkohlte die Substanz, selbst wenn man als Schutzmittel Paraffin zusetzte. Bei der Behandlung mit mehr als 100 Proc. rauchender Säure und Entfärbungspulver erhielt man durch Benzinextraction aus dem schwarzen asphaltähnlichen Reactionsproduct fast weisse Montansäure, doch war die Ausbeute so gering und die Behandlung so kostspielig, dass ein darauf basirendes Fabrikationsverfahren unrentabel sein müsste.

Als ich das Bitumen aus der Glasretorte destillirte, erhielt ich eine talgähnliche unkristallinische Masse von  $55-60^\circ$  Schmelzpunkt. Wiederholte Destillationen erniedrigten den Schmelzpunkt immer mehr, so dass zuletzt hauptsächlich Öl und wenig Paraffin resultirten.

In ein neues und glücklicheres Stadium kamen meine Versuche, als ich in der Fabrik Gerstewitz<sup>1)</sup> in der Lage war, grössere Quantitäten Bitumen darzustellen und mit Dampf zu destilliren. Hierbei zeigte sich, dass das Bitumen in eine wachsgelbe, ziemlich trockene kristallinische Masse von über  $70^\circ\text{C}$ . liegendem Schmelzpunkt übergeführt wurde, welche durch nochmalige Dampfdestillation sich nicht in Paraffin und Öl zersetzte, sondern an Krystallisierungsfähigkeit gewann. Durch wiederholtes Pressen des mit Benzin vergossenen Bitumendestillats und darauf folgende Behandlung mit Entfärbungsmitteln erhielt ich eine weisse kristallinische Masse von über  $70^\circ\text{C}$ . liegendem Schmelzpunkt. Dieses Resultat war ausserordentlich überraschend

<sup>1)</sup> Herrn Director Wernecke, welcher meine Versuche durch seine reiche Erfahrung und Hülfsmittel der Fabrik mit seltener Liebenswürdigkeit unterstützte, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.