

Ich habe Ihnen die Situation, wie sie sich mir heute darstellt, geschildert und will nun mit wenigen Worten das Fazit ziehen.

Das neue Gesetz hat die Grenzen, innerhalb deren ein Zuckerwasserzusatz zulässig ist enger gezogen, als sie erfahrungsgemäß unter der Handhabung des alten Gesetzes eingehalten wurden.

Wo sie aber liegen, ist in außerordentlich hohem Maße in das richterliche Ermessen und, soweit der Sachverständige ein Gehilfe des Richters ist, auch in das Ermessen des Sachverständigen gestellt. Jedenfalls genügt die Tatsache, daß ein Wein auf Grund der analytischen Zahlen allein nicht beanstandet werden kann, nicht zum Beweis, daß er nicht doch als erheblich vermehrt bezeichnet und unter Umständen eingezogen wird. Da für das Urteil der Sachverständigen objektive Grundsätze, nach denen die Frage entschieden werden kann, vielfach fehlen, so wird häufig das subjektive Empfinden ausschlaggebend sein, es wird häufig Meinung gegen Meinung stehen und, da sich diese vielfach nur behaupten und nicht beweisen lassen, so ist zweifellos eine starke Rechtsunsicherheit nicht zu leugnen. Diese zwingt den Produzenten zu äußerster Vorsicht, vor allem zur wirklichen Anerkennung des einmal herrschenden Gesetzes, und kann ihn nicht selten dazu veranlassen, um ja nicht erheblich zu vermehren, nicht genügend zu verbessern. Wie die Verhältnisse zurzeit liegen, kann man schließlich auch nur aufs Dringendste zu dieser Vorsicht raten. Sie muß ja allerdings erkaufte werden mit einem Verzicht auf vielleicht berechtigten Gewinn, aber doch ist es nötig, daß vor allem der agitatorischen Beunruhigung der Weinbranche der Boden entzogen wird und auch die öffentliche Meinung sich wieder davon überzeugt, daß die Korruption, die jetzt so stark hervorgehoben wird, keineswegs die vorherrschende Signatur dieses ganzen Erwerbszweiges ist, sondern immerhin nur die Ausnahme bildet.

Dann wird auch die Zeit gekommen sein, daß man von den verschiedenen Parteien aus (und möglichst ohne die große Masse des Publikums sensationell dabei heranzuziehen) ruhig und sachlich wird erwägen können, ob sich Normen finden lassen, nach denen sich die wirtschaftlich vernünftige Verbesserung von der nur durch die Habsucht diktierten übermäßigen Vermehrung wird scheiden und trennen lassen, sodaß man erstere dulden und letztere unterdrücken kann.

Phosphorwasserstoffvergiftung durch im elektrischen Ofen hergestelltes Ferrosilicium.

Von

P. Lehnkering-Duisburg.

Eisen legiert sich mit Silicium in fast allen Verhältnissen. Im schmiedbaren Eisen kann der Siliciumgehalt nur wenige tausendstel Prozent betragen, während andererseits auf elektrischem Wege Eisensilicide mit 80 % Silicium herstellbar sind.

Bis gegen den Schluß des 19. Jahrhunderts wurde Ferrosilicium mit 10—12 %, gelegentlich bis zu 16 % Silicium im Hohofen technisch gewonnen. Ein höherer Siliciumgehalt konnte wegen der hohen Temperatur, welche die Reduktion der Kieselsäure zu Silicium erfordert, im Hohofen nicht erreicht werden.

Das Bedürfnis nach einer Eisenlegierung mit möglichst hohem Siliciumgehalt lag vor, nachdem man die so günstigen Wirkungen von hochhaltigem, nur im elektrischen Ofen herstellbarem Ferrosilicium bei der Stahlfabrikation und der Eisengießerei erkannt hatte. Es hat daher nicht an erfolgreichen Bemühungen gefehlt, technische Verfahren zur elektrischen Gewinnung von Ferrosilicium ausfindig zu machen, da nur solche imstande sind, die zur Reduktion großer Mengen Kieselsäure erforderlichen hohen Temperaturen zu liefern.

Die Hauptproduktionsländer sind naturgemäß diejenigen, welche durch ihre Wasserkräfte in der Lage sind, elektrische Energie möglichst billig zu erzeugen, wie z. B. die Schweiz und Tirol, welche als Lieferanten hochsilicilierten Eisens für die Rheinisch-Westfälischen Stahlwerke besonders in Betracht kommen.

Die Darstellung dieses Materiales geschieht in der Weise, daß möglichst reine Eisenerze oder saure Schlacken, oder metallisches Eisen mit Quarz und Koks gemischt im elektrischen Ofen geschmolzen werden. Außer diesem Ferrosilicium bilden sich bei dieser Gelegenheit aus den Verunreinigungen des Eisens und des Kokes Nebenprodukte, welche, wie wir sehen werden, zu Unglücksfällen Veranlassung geben können.

Im März dieses Jahres verließ das Rheinschiff „Caroline“ Mannheim, beladen mit Wein, Seife und 750 Zentnern auf elektrischem Wege hergestellten Ferrosiliciums, welches aus der Schweiz stammte und für ein Werk in Essen bestimmt war.

Auf dem Schiffe befanden sich drei Wohnabteile, eins vorne im Bug, für die Mannschaft, ein zweites auf dem Achterdeck und ein drittes im sogenannten „Achteronder“, letztere beiden für die Schifferfamilie. Das erste und dritte Abteil war gegen den Laderaum durch wasserdichte Schotten luftdicht abgeschlossen. Das zweite befand sich über dem Laderaum, in welchem das Ferrosilicium verstaut war. Leider war der Abschluß dieses Wohnraumes gegen den Laderaum so mangelhaft, daß die Luft aus dem letzteren ständig von dem Tag und Nacht geheizten Aufenthaltsort zweier kleiner Kinder des Schiffers angesaugt werden mußte.

Die Kinder im Alter von $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ Jahren wurden unmittelbar nach der Abfahrt von Mannheim bettlägerig, infolge von Schwindel, der von Erbrechen begleitet war. Nach 2 Tagen in Duisburg angekommen, wurde ein Arzt zu Rate gezogen, welcher „Fleischvergiftung“ annahm. Am folgenden Tage trat bei beiden Kindern der Tod ein. Auffallend war, daß auch der im selbigen Raume wie die Kinder befindliche Kanarienvogel gleichzeitig starb. Die Eltern der Kinder, welche sich nicht ständig in dem fraglichen Wohnraum aufhielten, sondern auch während der Nächte häufig ins Freie kamen, haben lediglich an Kopfschmerzen und Benommenheit gelitten.

Der hiesige Königliche Kreisarzt, mit der Ermittlung der Todesursache beauftragt, ersuchte mich um meine Mitwirkung. Als ich erfuhr, daß unter dem Aufenthaltsort der beiden gestorbenen Kinder hochhaltiges Ferrosilicium gelagert gewesen sei, lag mir der Gedanke nahe, daß diesem Stoffe giftige Gase entströmt sein könnten, welche den Tod herbeigeführt hatten, wenn auch eine Kohlenoxydvergiftung durch Ofengase nicht von der Hand zu weisen war.

Eine Untersuchung des Ferrosiliciums hatte nun folgendes Ergebnis:

Die Eisenlegierung war in rohen, undichten Holzfässern verpackt, in welche Luft und Wasser ungehindert eindringen konnten. Beim Öffnen eines Fasses machte

sich ein widriger Geruch bemerkbar, wie er beim Auflösen von hochgekohltem Eisen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auftritt.

Eine Probe wurde herausgenommen und im Laboratorium näher untersucht. Der Siliciumgehalt betrug 57,69 %.

Durch einen Teil der Probe wurde dann ein trockner Luftstrom geblasen, die austretende Luft mittels vorgelegten Ätzkalis von etwa beigemengtem Schwefelwasserstoff befreit, und zunächst in eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung geleitet, um etwa vorhandenes Acetylen abzufangen.

Ein Niederschlag von Acetylenkupfer entstand weder jetzt, noch bei einem späteren Versuch, wo das Ferrosilicium vorher mit Wasser angefeuchtet worden war, sodaß auf Abwesenheit von Calciumcarbid geschlossen werden mußte.

Anders lag aber die Sache, als eine wässrige Lösung von Silbernitrat vorgelegt wurde. Schon beim Überleiten trockener Luft über das Ferrosilicium, und nachfolgendem Einleiten in die Silberlösung entstand in letzterer sofort ein starker braunschwarzer Niederschlag, der sich sogar bildete, als eine Schale mit Silberlösung in ein geöffnetes Faß mit Ferrosilicium gesetzt wurde.

Der Niederschlag konnte nach der Sachlage nur bestehen aus reduziertem Silber, oder aus Phosphorsilber, oder, obwohl sehr unwahrscheinlich, aus Arsensilber. Wie die weitere Untersuchung ergab, lag nur Phosphorsilber vor.

Um quantitativ zu bestimmen, wieviel gasförmigen Phosphorwasserstoff das Ferrosilicium bei Gegenwart von Wasser zu bilden vermöchte, eine Frage, die hier von Wichtigkeit schien, da es beim Einladen heftig auf die undichten Fässer geregnet hatte, wurden mehrere hundert Gramm feinkörnigen Ferrosiliciums in einem Kolben mit Wasser übergossen, und solange Luft durchgeblasen, als noch die entweichende, in eine Silberlösung geleitete Luft dort einen Niederschlag erzeugte.

Es wurden 0,0227 g gasförmiger Phosphorwasserstoff aus 1 kg Ferrosilicium gewonnen, entsprechend 851 g für die ganze Ladung. Die Bildung dieses Phosphorwasserstoffes konnte lediglich aus Phosphorcalcium erfolgt sein, weil Phosphoreisen mit Wasser keinen Phosphorwasserstoff bilden kann, da es sich überhaupt nur mit Säuren in dieser Weise zersetzt. Der Gesamtphosphorgehalt des Ferrosiliciums betrug übrigens 0,15 %.

Die Entstehung des Phosphorcalciums erklärt sich ungezwungen aus dem Phosphorgehalt des Eisens und Koks, sowie dem Kalkgehalt des letzteren. Aus dem Phosphorcalcium bildet sich mit Wasser zunächst flüssiger Phosphorwasserstoff, der sich leicht zersetzt in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff.

Die über dem erschöpften Ferrosilicium stehende Wasserschicht enthielt so viel Ätzkalk gelöst, daß dessen Menge für 1 kg Ferrosilicium 0,0476 g betrug, also erheblich mehr, als dem gefundenen Phosphorwasserstoff entsprach, was auch zu erwarten stand, da schon lange vor der Untersuchung Phosphorwasserstoff entwichen war. Bei der ungemeinen Giftigkeit des Phosphorwasserstoffes, und infolge des Umstandes, daß die verunglückten Kinder nicht aus dem stark geheizten und nicht gelüfteten Aufenthaltsraum herauskamen, welcher ständig die Gase aus dem Laderaum ansaugte, ist es erklärlich, daß nach 3 Tagen der Tod eintrat.

Die Obduktion der Leiche des jüngeren Kindes ergab das Bild des Erstickungstodes, wie nach Angabe der Herren Obduzenten bei einer Phosphorwasserstoffvergiftung, die sonst wenig besondere Erscheinungen an der Leiche bieten soll, erklärlich. Auf die Obduktion des anderen Kindes wurde verzichtet.

Die chemische Prüfung der Leichenteile ergab nichts Positives, ebensowenig wie die spektroskopische Untersuchung des Blutes. Somit war wenigstens festgestellt, daß keine Kohlenoxydvergiftung vorlag.

Da meine Untersuchung erst 3 Tage nach dem Tod der Kinder ausgeführt werden konnte, ist es bei der leichten Oxydierbarkeit des Phosphorwasserstoffs im Blut nicht zu verwundern, wenn er als solcher, und selbst nicht als phosphorige Säure mehr in der Leiche nachzuweisen war.

Nähere Nachforschungen haben nun ergeben, daß auf weiteren 4 Rheinschiffen, welche auf elektrischem Wege hergestelltes Ferrosilicium geladen hatten, im letzten halben Jahre noch folgende plötzlichen Todesfälle eingetreten sind, deren Ursache damals nicht aufgeklärt wurde, aber vermutlich in Phosphorwasserstoffvergiftung zu suchen ist:

1. Bei einem 2jährigen Kinde.
2. Bei einer Frau, deren gleichzeitig erkrankte, an Land gesetzte Schwester genas.
3. Bei einem Schiffer nebst seiner Frau.
4. Bei Hund und Katze eines Schiffers, welche in den Laderaum gekommen waren.

Wie gefährlich das hochhaltige Ferrosilicium übrigens auch sonst sein kann beweisen die beiden im Januar 1904 in Liverpool beobachteten großen Explosionen von Ferrosilicium, welche wahrscheinlich auf die Entwicklung und Entzündung von Phosphorwasserstoff zurück zu führen sein dürften.

Chemische Untersuchungen an Moselweinen.

Von

W. I. Baragiola-Traben-Trarbach a. d. Mosel.

Es sollen im folgenden einige unseres Erachtens interessante Analysenergebnisse bekannt gegeben werden, die zwar nicht das Ergebnis rein wissenschaftlicher Untersuchungen darstellen, wie die Arbeiten, die sonst an dieser Stelle gebracht werden, die aber als Erfolg einer regelmäßigen analytischen Betriebskontrolle in den Kellereien der Firma Adolph Huesgen zu Traben-Trarbach a. d. Mosel, in dem wohl größten Betriebe dieser Art im Moselgebiete, zunächst praktisches Interesse haben, dann aber wohl auch die Aufmerksamkeit wissenschaftlicher Kreise für kurze Zeit in Anspruch zu nehmen geeignet sein dürften. Es wird dies um so mehr der Fall sein, als hierdurch wohl zum ersten Male von seiten der Praxis ein genauer Einblick in den Betrieb einer größeren Kellerei offen gewährt wird und dadurch den Laboratoriumsversuchen im kleinen, wie die Versuchsanstalten sie in der Regel anzustellen gezwungen sind, und den wenigen Versuchen mit größeren Mengen, zu denen die Mittel eines wissenschaftlichen Instituts auch nur selten reichen, eine Reihe von Versuchen im größten Maßstabe angereicht wird, die vielleicht zur Klarlegung und Lösung wichtiger Fragen beitragen dürften.

Bekanntlich nimmt in den Großbetrieben die Umgärung, behufs Beschaffung der kleineren bzw. billigeren Konsumweine, einen breiten Raum ein. Sie bietet uns das einzige Mittel, die sauren Obermoseler Weine durch Verteilen der Kellerarbeit