

Die Berieselung wurde gewählt, weil eine chemische Reinigung zu theuer wäre. Die Pumpstation mit 2 je 60 pferd. Dampfmaschinen wäre auch erforderlich, wenn das Kanalwasser nicht zur Berieselung verwendet, sondern in den Strom geleitet werden sollte, weil bei Hochwasser einige Stadttheile, welche nur durch Dämme gegen Überfluthung geschützt sind, durch den Rückstau des Wassers überschwemmt werden würden. Die Rieselelder umfassen jetzt etwa 660 ha⁵⁾). — Analysen u. dgl. werden leider nicht mitgetheilt.

Über die Reinigung der Pariser Abwasser auf den Rieselheldern bei Gennevilliers⁶⁾) macht A. Foy (Ann. ind. 1889 S. 91) neuere Mittheilungen. Darnach werden zur Zeit auf 700 ha Rieselfläche jährlich 26 000 000 cbm Abwasser gereinigt. Die Reinigung ist, obwohl etwa 3800 cbm auf 1 ha kommen, so vollständig, dass die Abflusswasser kaum bestimmbare Mengen von Stickstoff enthalten (Analysen sind leider nicht angegeben). Der Reinertrag für 1 ha Rieselheld soll jährlich 2400 bis 3200 M. betragen. Eine Zunahme von Infectionskrankheiten zu Gennevilliers hat während der 18 Jahre in keiner Weise stattgefunden. Paris liefert jährlich etwa 134 000 000 cbm Abwasser, welche nach einer Zusammenstellung der Stadtverwaltung ungefähr enthalten: 620 000 cbm Excremente, 500 000 cbm Kehricht und 132 000 000 cbm Wasser aus Küchen, Fabriken, Pissoirs u. dgl. Der grösste Theil wird noch direct nach der Seine abgeführt. Es ist demnach erklärlich, dass die Verunreinigung dieses Flusses in der Nähe von Paris eine gefahrdrohende Höhe erreicht hat. Das Wasser ist schwarz und muddig, zum Baden u. dgl. ungeeignet; diese Verunreinigung erstreckt sich bis etwa 123 km unterhalb Paris.

lung des Vereins deutscher Ingenieure am 20. August 1888 in Breslau.

⁵⁾ Über die Kosten machte Kaumann auf der Versammlung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege in Breslau 1886 folgende Angaben:

„Die Kosten der Kanalisation Breslaus einschl. der Aptirung der Rieselhelder bis zur vollständigen Fertigstellung dieser Anlagen werden die Höhe von 6 000 000 M. kaum erreichen, das ergibt für den Einwohner 20 M., davon 6 Proc. für Verzinsung und Amortisation gibt 1,2 M., dazu die Unterhaltungskosten mit 0,3 M. erfordert für den Kopf jährlich für Verzinsung, Amortisationen und Betrieb der ganzen Anlage 1,5 M., also für 400 Einwohner die hier etwa auf 1 ha zu rechnen sind, 600 M., wovon schon jetzt mindestens 100 M. durch die Verpachtung der Rieselhelder gedeckt werden, so dass für Einwohner und Jahr höchstens 1,25 M. verbleiben für alle übrigen Vortheile, die ihm die Schwemmkanalisation bietet.“

⁶⁾ Vgl. F. Fischer: Abfallstoffe S. *141; L. Schrader Zst. Hannov. Architekt. Ver. 1888 S. *632.

Nachdem sich die französische Regierung davon überzeugt hatte, dass die Abwasserreinigung durch Berieselung in jeder Weise vollkommen und empfehlenswerth sei, forderte sie die Pariser Stadtverwaltung auf, die gesammten Abwasser einer Reinigung zu unterwerfen und schrieb hierfür ausdrücklich die Berieselung vor. Man ist augenblicklich damit beschäftigt, die Art der Ausführung derselben festzusetzen.

(Schluss folgt.)

Brennstoffe, Feuerungen.

Lichtmessung. Nach weiteren Mittheilungen von O. Lummer und E. Brodhun (Z. Instrum. 1889 S. 41) zeigt Fig. 58 die Ansicht ihres neuen Photometers (vgl. S. 94 d. Z.). Die messingne Säule *s* trägt die Metallschiene *b*, auf welcher die Säulchen *s₁* und *s₂* aufgeschraubt sind. In den obereu Theilen der letzteren sitzen die Schrauben *m₁* und *m₂*, in deren Enden kegelförmig Pfannen eingedreht sind. Diese Pfannen bilden das Lager für die horizontale Axe *a* des Photometergehäuses *k*. Am Gehäuse ist bei *w* das Rohr *r* mit der verschiebbaren Lupe angebracht. Im Innern des Gehäuses liegen die Prismencombination *AB*, die beiden Spiegel, von welchen nur der eine *f* zu sehen ist, und der Photometerschirm *P*. Letzterer sitzt im Rahmen *n₁*, dessen Fussplatte auf dem Boden des Gehäuses *h* verschiebar und feststellbar ist; der Schirm kann behufs Erneuerung oder Drehung um 180° aus dem Rahmen *n₁* entfernt werden. Jeder der Spiegel *e* und *f* ist mit Hilfe je zweier durch den Boden von *h* hindurchreichender Schrauben von aussen her um eine wagrechte sowie um eine senkrechte Axe drehbar. Die Fassung *q* presst die Prismen *A* und *B* innig an einander und ruht auf einer Platte, welche in gleicher Weise beweglich ist wie der Rahmen *n₁*. Das Gehäuse *h* wird durch einen in der Figur abgenommenen Deckel mit Schlitz für den Griff des Schirmes *P* geschlossen. Durch die seitlichen Öffnungen kann Licht zum Papier von *P* gelangen. Bei der dargestellten Lage des Photometergehäuses wird ein als Anschlag dienender, in Fig. 58 nicht sichtbarer Schraubenkopf *k₁* durch eine an der Säule *s₁* verschiebbare Hülse fest an die Säule angedrückt. Nach Drehung der Axe des Gehäuses um 180° dient ein zweiter Schraubenkopf *k₁* als Anschlag. Die auf einem Schlitten der Photometerbank ange-

brachte Säule s kann auf und ab bewegt und um eine verticale Axe gedreht werden.

Der Schirm besteht aus doppelten Lagen Papier, welche durch ein Stanniolblatt getrennt sind. Man taucht das Papier in Wasser, trocknet es mit Fliesspapier und klemmt es noch feucht zwischen die beiden Metallplatten des Schirmes P . Auf diese Weise erhält man einen vollkommen undurchsichtigen Schirm mit gut ebenen und diffus reflectirenden Flächen. Dasselbe erreicht man durch eine Gypsplatte oder durch eine beiderseitig matt weiss angestrichene Metallplatte. e und f sind ausgesuchte, ebene, mit Quecksilberamalgam belegte Spiegel, welche von demselben Stück geschnitten sind. Statt

dieselben richtig eingestellt, wenn man nach Herausnahme der Lupe ein vollständiges geradliniges Kreuz erblickt. Der mittlere Theil desselben röhrt von der linken Seite des Papiers, der äussere von der rechten Seite her.

Der zweite Theil der Berichtigung, der auch für die Praxis in Betracht kommt, die Orientirung des Photometers auf der Bank, geht dahin, die durch den Schirm und den mit dem Photometerschlitten verschiebbaren Index gelegte Ebene senkrecht zur Axe der Bank zu stellen. Dazu richtet man ein durch eine Linse erzeugtes annähernd paralleles, mittels einer Blende begrenztes Lichtbündel so, dass es bei verschiedener Stellung des Photometerschlittens auf der Bank

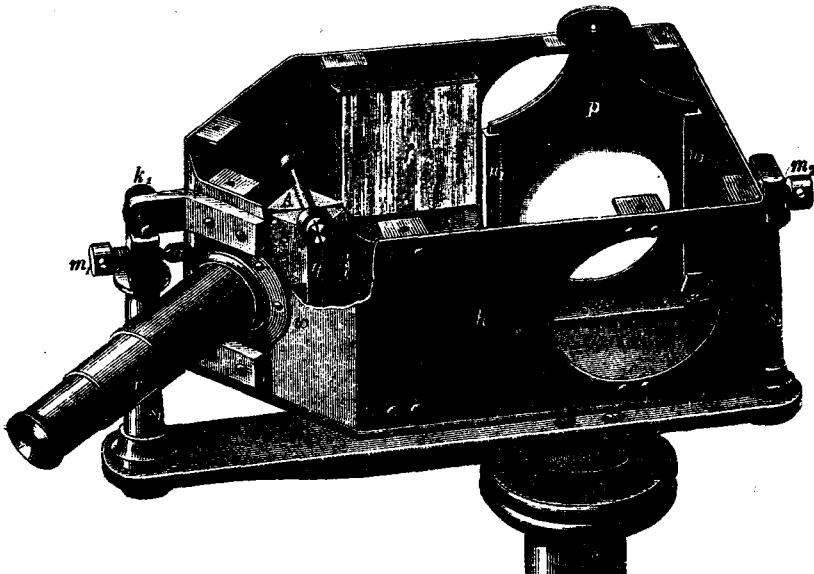


Fig. 58.

derselben können natürlich auch total reflektirende Prismen benutzt werden. Vor der Lupe ist in gewisser Entfernung ein Diaphragma angebracht, welches grösser als die Pupille sein muss. Dem Gesichtsfelde kann man dadurch eine scharfe Umgrenzung von gewünschter Form geben, dass man die äusseren Theile der Hypotenuse von B mit Asphaltlack bestreicht.

Bei dem beschriebenen Apparat ist die Justirung des Gehäuses in sich folgendermassen ausgeführt worden. Zuerst wurde der Schirm und die gemeinsame Hypotenuse des Prismenpaars in eine durch die Umdrehungssachse des Gehäuses hindurchgehende Ebene gebracht. Um die Spiegel einzustellen, zeichnet man auf jeder Seite des runden Papierschirmes eine durch die Mitte gehende wagrechte und eine ebensolche senkrechte Linie. Bei gleichem Abstand der Spiegel von der Photometeraxe sind

stets die Mitte des Schirmes trifft. Daan läuft die Axe des Bündels parallel der Axe der Bank. Jetzt ersetzt man den Schirm durch einen passenden ebenen Spiegel und orientirt das Photometer, bis die reflectirten Strahlen in ihre ursprüngliche Richtung zurückgeworfen werden. Diese Orientirung geschieht mittels Drehung des Bügels $s_1 b s_2$ (Fig. 58) um die Axe der Säule s und Verstellung des als Anschlag dienenden Schraubenkopfs k_2 . Nach Umdrehung des Spiegels und Gehäuses stellt man auch k_1 so, dass die Strahlen in sich zurückgeworfen werden, damit beim Umlegen eine Drehung von wirklich 180° eintritt.

Um die Verbindungslinie der Flammenzentren durch die Mitte des Schirms und zu diesem senkrecht zu legen, müssen die durch die Flammen entworfenen Schatten zweier vor den Öffnungen des Gehäuses h in geeigneter Weise angebrachten Blenden

auf die Mitten der Schirmseiten fallen. Die Blenden können in ähnlicher Weise, wie es Krüss bei seinen Photometern thut, beweglich an dem Gehäuse angebracht sein. Die richtige Lage der Blenden lässt sich mittels des vorerwähnten parallelen Strahlenbündels leicht prüfen.

In der Praxis wird für die Orientirung des Photometers folgendes vereinfachte Verfahren ausreichen. Man centrirt die Lichtquellen auf ihren Tellern und macht ihren Abstand von der Bank gleich dem des Schirmes; hierauf beobachtet man bei Verschiebung des Photometers (nach Herausnahme der Lupe) die beiden von den Blenden entworfenen Schatten. Wie früher die Bilder der Kreuze sich ergänzten, so müssen nunmehr bei richtiger Aufstellung des Photometers die beiden sichtbaren Schattentheile sich stets zu einem vollständigen Schattenbilde vereinigen.

Die störenden Einflüsse am Bunsen'schen Photometer bespricht B. Nebel (Centr. Elektrotechn. 1888 No. 34). Weitauß der grösste Einfluss auf die Schärfe der Beobachtungen röhrt von dem seitlich in das Auge dringenden Licht her. Dasselbe kommt entweder direct von den Lichtquellen, oder wird bei stärkeren Lichtquellen doch von den mattschwarzen Wänden des Photometerraumes reflectirt. Diesem Übelstand suchen die Beobachter dadurch abzuhelpfen, dass sie ihren Kopf und den Vordertheil des Photometergehäuses mit einem schwarzen Tuch bedecken oder sich eine Kapuze aus Pappe anfertigen. Das Tuch eignet sich für eine geringe Zahl von Beobachtungen, hat man indessen längere Zeit zu photometriren, so wird der Kopf heiss, die ausgeathmete Kohlensäure kann nicht mehr recht entweichen, wodurch die Urtheilskraft wesentlich gestört wird; bei der Kapuze sind diese Einflüsse etwas geringer, dagegen dringt reflectirtes Licht von der gegenüberliegenden Wand und dem Photometergestell in das Auge.

Der Schirm erhält die Gestalt eines festen Schiebers, um die Schienenseiten leicht vertauschen zu können. Den Fettfleck stellte Nebel in der Weise her, dass er zunächst auf einem Reissbrett über einem guten dicken Bogen Fliesspapier einen Bogen ungeleimtes Maschinenpapier von 0,061 mm Dicke aufspannte. Eine mit Stiel versehene, genau abgedrehte Messingscheibe von 20 mm Durchmesser wurde zuerst erwärmt, dann in geschmolzenes Walrath eingetaucht, der Über- schuss an der Gefäßwand abgestreift und nach einem Drehen, damit sich der Rest auf der Scheibe gleichmässig vertheile, vor-

sichtig auf das Papier aufgesetzt. Nachdem der Bogen in passenden Entferungen mit solchen Fettflecken versehen ist, wird nun von den am besten gelungenen das überschüssige Walrath entfernt, indem man auf die betreffenden Stellen gutes, ziemlich dickes Fliesspapier legt und mit einer nur schwach erwärmt Metallscheibe solange darüber geht, bis jeder Glanz des Fettdecks verschwunden ist. Zu starkes Erwärmeln führt zu einer nicht gewünschten Vergrösserung desselben. Auf den besten wurde nun ein Rahmen von kräftigem Schreibpapier geklebt und nach genügendem Trocknen von dem Reissbrett heruntergenommen. Leider blieb auch hier das Papier nicht straff, weshalb er bei einem neuen Papier ein dünnes Messingrähmchen mit Cannadabalsam aufklebte; nach dem Loslösen von dem Reissbrett wurde die Rückseite ebenfalls auf ein Messingrähmchen gelegt und die Ränder durch Papierstreifen zusammengehalten. — Da die beiden Augen gewöhnlich verschiedene Sehkraft besitzen, in ganz besonderem Maasse bei solchen, welche viel mit dem Fernrohr beobachten, so ist es nöthig, dass man sich auch bei dem Photometriren daran gewöhnt, nur mit einem Auge die Messungen auszuführen, zumal es bei dem einen oder anderen Beobachter mehr oder weniger häufig vorkommt, dass die beiden Bilder leicht in ein einziges übergehen. Natürlich muss zwischen zwei Einstellungen das Auge geschlossen werden, damit der vorige Lichteindruck vollständig verschwindet und das Auge wieder ausruht.

Die Theorie des Bunsen'schen Photometers bespricht E. Liebenthal (J. Gasb. 1889 S. 78). Die Genauigkeit, mit der man eine Einstellung des Photometers wiederholen kann, hängt, ausser von der jeweiligen Veranlagung der Augen und der Farbe und Natur der Lichtquellen, auch noch von der Helligkeit ab, welche der Schirm im Gleichgewichtszustande besitzt. Die letztere ist wiederum vom Abstande der Lichtquellen abhängig. Als günstigste Helligkeit H empfiehlt sich diejenige des diffusen Tageslichts. Wofern es die Grösse des Beobachtungsraumes gestattet, wird man also den Abstand der Lichtquellen so wählen, dass man grade jene Helligkeit H erhält. Es wird damit zugleich die Grundvoraussetzung der photometrischen Berechnungen, dass man es mit punktförmigen Lichtquellen zu thun habe, nahezu erfüllt, und zwar um so mehr, einen je grösseren Glanz diese Lichtquellen besitzen. Beim Vergleiche zweier Amyl-acetalatlampen fand er jene günstige Helligkeit bei einem Abstande von 0,9 bis 1,0 m. Er

vermochte alsdann unter normalen Umständen eine Einzeleinstellung auf 0,9 Proc. genau zu wiederholen; ja zu einer sehr günstigen Tageszeit, wo alle das gleichförmige Leuchten beeinträchtigenden Einflüsse möglichst beseitigt waren, betrug diese Unsicherheit sogar nur 0,5 Proc. Kleiner als 0,9 darf man indessen den Abstand nicht wählen, wenn man nicht gegen die eben erwähnte Grundvoraussetzung verstossen will.

Hat man nun zwei Lichtquellen, die in Einheiten L der Amylacetatlampe die Leuchtkräfte L und L_1 besitzen, und wünscht jene Helligkeit H zu erzielen, so muss der ins Gleichgewicht gebrachte Schirm um die in Metern ausgedrückten Strecken

$a = 0,45 \sqrt{L_i}$; $b = 0,45 \sqrt{L} \dots \dots 6)$
von den Lichtquellen L_i und L entfernt sein; mithin ergibt sich der zu wählende Abstand d. dieser Lichtquellen durch die Formel:

$$d = 0,45 (\sqrt{L} + \sqrt{L_1}) \dots \dots \dots (7)$$

L_1	L	a	b	d
L_a	16 L_a	m	m	m
L_a	100 L_a	0,45	1,80	2,25
100 L_a	324 L_a	0,45	4,50	5,00
		4,50	8,10	12,60

Ist z. B. L_1 eine Amylacetatlampe und L eine 16 mal so starke Lichteinheit, so würde also der für die Helligkeit günstigste Abstand 2,25 m betragen. In der Gas-technik lässt sich die Formel (7) sehr gut anwenden. Dagegen würde sie in der Elektrotechnik, wo man es häufig mit sehr grossen Leuchtkräften zu thun hat, auch bei Anwendung von Zerstreuungslinsen, Längen ergeben, welche die Grösse des zur Verfügung stehenden Dunkelzimmers bei weitem übertreffen. In diesem Falle hat man es demnach mit einer die Grösse H be-

Die Grundsätze einer guten Beleuchtung suchen Busquet und Bussy mathematisch zu entwickeln (Ann. de la soc. des sciences ind. de Lyon 1888; Gastechn. 11 S. 218).

Die Vorrichtung zur Untersuchung des Leuchtgases von W. Hills (J. Gaslight. 1888; Gastechn. 11 S. 194) kann nur sehr ungenaue Zahlen geben.

Zur Destillation von Erdöl empfiehlt C. W. Bilfinger (briefl. Mitth.), dasselbe durch eine hin- und hergebogene weite eiserne Röhre fliessen zu lassen, wovon je zwei Windungen mit Mantel aus Eisenblech umgeben sind. In jeder zweiten Röhre ist mitten eine Öffnung zum Ableiten der Öldämpfe angebracht. Die beiden oberen Röhren werden mit Dampf von 100° geheizt, die nächsten mit überhitztem Dampf von 200° , die folgenden mit solchem von 300° , schliesslich 400° .

Entschwefeln von Erdöl. Nach W. H. Pitt und G. H. van Vleck (D.R.P. No. 45958) gibt es Erdölsorten, welche einen ekelhaften knoblauchartigen Geruch entwickeln, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, und bei der Destillation die erhaltenen Producte so in Mitleidenschaft zischen, dass diese für die verschiedenen Zwecke, denen dieselben gewöhnlich dienen, ungeeignet werden. So wird die Reihe der flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche allgemein unter dem Namen Naphtha, Benzin, Kerosin und Schmieröl bekannt und aus solchem Erdöl hergestellt sind, mit dem Knoblauchgeruch vollständig marktfähig, so dass die Destillation dieser knoblauchartig riechenden Erdölsorten in der letzten Zeit vollständig zurückgegangen, wenn nicht gar ganz verlassen ist.

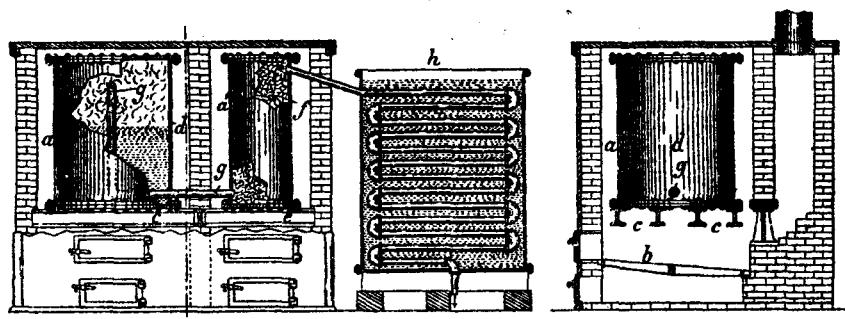


Fig. 59.

trächtlich übersteigenden Helligkeit zu thun, welche, abgesehen von leicht zu begehenden persönlichen Fehlern, auch eine grössere Unsicherheit der photometrischen Einstellung im Gefolge hat.

Um derartige Erdölsorten so zu behandeln, dass sie marktfähige Producte geben, sollen die heissen Dämpfe über heisses Eisen oder Kupfer geleitet werden.

In dem mit Feuerung b (Fig. 59) ver-

sehenen Heizraum *a* ist der Destillationskessel *d* auf Träger *c* gestellt. Die hier entwickelten Erdöldämpfe entweichen durch Rohr *g* in den Behälter *f*, welcher mit zerkleinertem Eisen oder Kupfer gefüllt ist, um an diese Metalle den Schwefel und damit die Ursache des schlechten Geruches abzugeben. Die so gereinigten Dämpfe werden in dem Kühler *h* verflüssigt.

Leuchtgas herstellung. Nach E. Schwarzer (D.R.P. No. 45 651) werden an Gasretortenöfen, deren Steigeröhren an ihrer Einmündung in die Vorlage eine ausschaltbare hydraulische Abschlussvorrichtung haben, immer je zwei Retorten an ihren hinteren Enden durch ein mittels Ventils absperrbares Rohr verbunden, um abwechselnd das in einer dieser Retorten bei vorgeschrifteter Destillationszeit entstehende Gas durch die andere Retorte hindurchleiten zu können, welche ihre Beschickung mit Kohlen später empfangen hat, um somit die im Gas sonst fortgeführte Wärme zum Theil nutzbar zu machen und die Beschaffenheit des Gases aufzubessern.

Verbrennung. H. B. Dixon und H. W. Smith (Chem. N. 59 S. 65) machen Mittheilungen über unvollständige Oxydation bei Gasverpuffungen. Dieselben liessen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss zur Wasserbildung in Bleiröhren verpuffen und fanden, dass stets ein Theil der Gase unvereinigt zurückblieb, einerlei, ob ein geringer Wasserstoff- oder Sauerstoffüberschuss vorhanden war. Um den Rückstand untersuchen zu können, liess man zunächst so viel Kohlensäure in das Versuchsröhr, dass der Druck im Innern desselben mit dem der Atmosphäre gleich war, trieb darauf durch weiteres Einleiten von Kohlensäure 1 l Gas aus dem andern Ende aus und fing es über Natronlauge auf. Bei der Berechnung der durch die Verpuffung nicht vereinigten Gase musste berücksichtigt werden, dass der Stickstoff, von dem der ausgetriebene Rückstand nie frei war, theilweise schon vor der Verpuffung vorhanden, zum Theil aber erst nach derselben in die Röhre eingetreten war. Da eine genaue Bestimmung dieser Theile nicht wohl möglich war, so wurde einmal der gesammte Stickstoff als zum Rückstand gehörig angesehen, dann aber als Verunreinigung betrachtet und der demselben entsprechende Sauerstoff in Abzug gebracht. Man erhielt so einen höchsten und einen niedrigsten Werth und sah das Mittel als richtig an. Kohlenoxyd, welches die aufgefangenen Gase

ebenfalls enthielten, musste als brennbares Gas mit in Rechnung gezogen werden. Bei einem geringen Sauerstoffüberschuss in den zu verpuffenden Gasen (A) wurde dasselbe als Bestandtheil des Rückstandes angesehen, bei einem geringen Wasserstoffüberschuss (B) hing die mitzurechnende Menge von einem etwa vorhandenen Sauerstoffüberschuss ab. Die Röhren hatten folgende Maasse:

		I		II		III		IV	
Länge m		100	170						
Durchmesser mm		9	4	19	100				
Rückstand	cc	220	82	150	75	235	100		
Wasserstoff	Proc.	20,5	38,6	54,3	46,1	44,2	8,2		
Kohlenoxyd	-	5,8	12,4		14,9	18,0	1,2		
Sauerstoff	-	32,7	25,4	19,4	16,3	22,7	31,1		
Rückstand	-	41,0	23,6	26,3	22,7	15,1	59,5		
Rückstand d. angew. Gase	-	1,07	1,91	0,88	1,09	1,01	0,46		

Ähnliche Versuche wurden mit Mischungen von Kohlenoxyd und Sauerstoff unter Verwendung der Röhre I und IV vorgenommen. Der Procentgehalt an unvereinigten Gasen war im Mittel 1,09. Die Analyse der Rückstände ergab als Mittelwerthe:

	I	II
Wasserstoff Proc.	1,7	6,7
Kohlenoxyd -	26,0	41,4
Sauerstoff -	30,2	27,1
Stickstoff -	42,1	24,8
Rückstand cc	205	55
		—e.

Hüttenwesen.

Ferromangan. S. Kern (Chem. N. 59 S. 75) schlägt zur Entkohlung von Eisenmanganlegirungen dasselbe Verfahren vor, welches zur Herstellung von schmiedbarem Guss aus Roheisen angewandt wird. Darnach soll das geschmolzene Metall in möglichst flache Formen gelassen werden und die so erhaltenen Stücke darauf mit einer zerkleinerten Mischung von $\frac{3}{4}$ Hämatit und $\frac{1}{4}$ Kalk in gusseiserne Retorten verpackt und diese erhitzt werden. Die darauf bezüglichen Versuche sollen im Kleinen mit Erfolg ausgeführt sein.

Bleibestimmung. M. Yvon (Rép. pharm. 1889 S. 62) bestimmt das Blei in Bleizinnlegirungen volumetrisch mit Hilfe von Ferrocyanalium unter Verwendung der folgenden Lösungen:

1. Ferrocyanaliumlösung: 1 l = 10,201 g kryst. Salz, 1 cc soll 0,01 g Blei entsprechen.

2. normale Bleilösung: 1 l = 15,987 g
essigsaures Blei, 1 cc 0,01 g Blei,
3. Eisenchloridlösung.

0,5 bis 1,0 g der Probe werden mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Nachdem das Blei gelöst und das Zinn als Oxyd niedergefallen ist, verdünnt man mit Wasser bis zu etwa 30 oder 40 cc und neutralisiert die freie Säure mit schwacher Ätznatronlösung, bis ein geringer bleibender Niederschlag von Bleioxyd entsteht. Nachdem dieser durch einige Tropfen Essigsäure wieder zur Lösung gebracht ist, füllt man mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen, etwa bis zu 100 cc, auf und titriert je 10 oder 20 cc in der Kälte mit der Kaliumeisencyanürlösung. Das Ende der Reaction erkennt man mit Hilfe des Tüpfelverfahrens, sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit Eisenchlorid Berliner Blau hervorbringt.

Die Zinnsäure hat auf die Ergebnisse keinen Einfluss. Es ist jedoch zu beachten, dass auf 100 Blei nicht weniger als 0,5 Zinn vorhanden sind.

—e.

A. French (J. Ch. J. 1889 S. 36) fand in einer Vertiefung auf der Sohle eines Ofens, in welchem Bleierze niedergeschmolzen waren, kleine glänzende Krystalle aus Platten und Prismen des rhombischen Systems bestehend. Die Krystalle behielten an der Luft ihren Glanz und wurden von Schwefel- und Salzsäure, selbst bei dem Kochen, fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure brachte den grössten Theil zur Lösung; ein kleiner Rest musste mit Königswasser aufgelöst werden, war jedoch zu klein, um eine vollständige Analyse damit vornehmen zu können.

Im Mittel erhielten die Krystalle:

Blei	66,9
Kupfer	11,3
Zinn	11,2
Antimon	3,7
Eisen	0,8
Silicium	2,1
Schwefel	0,5
Legirung in HNO_3 , unlöslich .	4,5

Zur Bildung der Prismen bemerkte French, dass dieselben aus dem geschmolzenen unreinen Blei, welches die Höhlung während der Arbeit ausgefüllt haben muss (dasselbe enthielt im Mittel 95 Proc. Blei, 3 Proc. Zinn, 1 Proc. Antimon und 1 Proc. Eisen), herauskrystallisiert sein werden.

—e.

Anreicherung zinkischer Dolomite. Nach J. Miehe und R. Schumann (D.R.P. No. 46 282) werden die nur 3 bis 5 Proc. Zink enthaltenden zinkischen Dolomite und Waschabgänge in einer Muffel geröstet. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser

befeuchtet, dann mit mehr Wasser versetzt. Hierauf lässt man die hierdurch gebildete Kalkmilch ablaufen und spült je nach Bedarf den Rückstand, welcher jetzt aus Zinkoxyd, Eisenoxyd und etwas Magnesia besteht, zwei bis drei Mal nach. Durch dieses Verfahren wird eine Anreicherung des Rückstandes erzielt, welche 4 bis 5fach so hoch an Zink ist, als das ursprüngliche Rohproduct; wenn also das Rohproduct 4 Proc. Zink enthielt, so wie der Rückstand bei Versuchen 17,5 Proc. Zink auf.

Bei Versuchen verloren 50 hk Rohproduct durch den Röstprocess 20 hk, durch die Ablösung durch Wasser 15 hk, so dass von 50 hk Rohproduct nur 15 hk angereichertes, für die Hütte aber zu verwertendes Gut von 18 Proc. Zink übrig blieben.

Basische Steine. Nach Angabe der Hüstener Gewerkschaft lassen sich Graphit, Chromerz, Kalkstein, Dolomit und Magnesit nach dem Pulvern durch Vermischen mit Phenolaten in jede gewünschte Form bringen. Zur Herstellung der Phenolate wird rohe Carbolssäure mit ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden zu einem dünnen Brei angerührt, dann werden die basischen bzw. feuerfesten Stoffe zugemischt. Das Gemisch erhärtet binnen wenigen Stunden, welches man sofort in die gewünschte Form bringen muss, ähnlich wie Cement. Je reiner die verwendeten Phenole sind, d. h. je sorgfältiger die neutralen Öle entfernt sind, desto härter und haltbarer werden die geformten Massen.

Die Stoffe, welche in gebranntem Zustande basische Eigenschaften besitzen, wie Kalkstein, Marmor, Dolomit, Magnesit, können, gebrannt und geeignet zerkleinert, ohne Weiteres mit den Phenolen zu einer formbaren plastischen Masse verarbeitet werden, welche beim Erkalten ebenfalls cementartig erhärtet (D.R.P.).

Bindung des Kalks in Hochofenschlacken. Nach Kosmann (Dingl. 271; Sonderabdr.) ist die Molecularformel der Schlacke nicht Ca_2SiO_4 , sondern $\{\text{CaSiO}_3\} \text{CaO}$, d. h. das Kalkmetasilicat hat 1 Mol. CaO aufgenommen, indem zwischen beiden Verbindungen eine je einwertige Bindung besteht. Es ist als eine allgemeine Erscheinung zu bezeichnen, dass alle sogen. normalen oder neutralen Salze oder Salze solcher Säuren, welche einer höheren Sättigungsstufe fähig sind, sich in Folge ihrer hohen Wärmetönung leicht hydratisieren und in diesem hydratisirten Zustande ungesättigte Verbin-

dungen darstellen, welche noch ein oder mehrere Mol. ihrer Base aufzunehmen vermögen; alle diese Salze haben ätzende Eigenschaften und bilden auf die bezeichnete Weise basische Salze: Kupferchloridhydrat nimmt bis zu 3 Mol. Cu O auf, die Vitriole bilden basisch schwefelsaure Salze, Bleiacetat löst Bleioxyd auf und wird zu Bleiessig, Kalkcarbonat nimmt 1 Mol. Mg O auf und bildet den Predazzit. Aus Zinksilicat: Zn (OH)₂, Si (OH)₂ entsteht durch Eintritt von 1 Mol. Zn O das Kieselzinkerz {Zn Si O₃} und bei weiterem Wasseraustritte {Zn Si O₃} oder Willemit. Diesem entspricht das Metasilicat der Hochofenschlacke.

Thonerde wirkt in Hochofenschlackensauer in niedrigen, basisch in höheren Schmelztemperaturen. In der Gruppierung Al₂O . O₂ ist die Säuerungsstufe ganz entsprechend derjenigen der Kieselsäure und wird dieselbe daher in Schmelzflüssen von niederen Wärmetonungen ähnlich wirkend wie die Kieselsäure in ihren chemischen Äusserungen auftreten. In der Gruppierung der höchsten Wärmetonung, Al₂O₃ . O, nimmt die Thonerde aber die Constitution einer monoxydischen Base an und tritt damit in die Reihe der Monoxyde ein, verhält sich also auch als solche. Es kann daher als wahrscheinlich angenommen werden, dass, wenn in den Hochofenschlacken das Kalksilicat der Zusammensetzung {Ca Si O₃} entspricht, auch die Thonerde in ihrem, der Kieselsäure ähnlichen Verhalten ein Kalkaluminat von der Zusammensetzung {Ca Al₂O₃ . O₃} oder auch blos Ca Al₂O₃ bilden werde. In beiden ist der Kalk seiner caustischen Eigenschaften verlustig gegangen.

Elbers gibt an, dass Hochofenschlacken durch ein Abröstungsverfahren in einen Zustand übergeführt werden können, in welchem sie direct zur Cementbereitung benutzbar werden. Anscheinend werden hierbei die in der geschmolzenen Schlacke in chemisch gebundenem Zustande vorhandenen Verbindungen in Verbindungen niederer Wärmetonung übergeführt und, indem die chemischen Bindungen aufgehoben werden, die Verbindungen in einen Anfangszustand chemischer Einwirkung zurückgeführt, in welchem sie wieder reactionsfähig, vor Allem der Wasser- aufnahme fähig werden. Die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, bildet aber die Voraussetzung für die Bereitung hydraulischer Mörtel.

Für die Darstellung des Portlandcementes kommen die Eigenschaften der Sili-

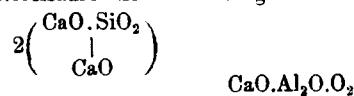
cate und Aluminate zur vollwichtigen Bedeutung. Die Darstellung guten Cementes beruht auf der angemessenen Mischung bezieh. Versinterung von Kalkstein und Thon befuhs Bildung von kalkbasischen Silicaten und Aluminaten, welche wasseraufnahmefähig sind, ohne dass der Gehalt an caustischem Kalk überwiegt. Es kommt hier auf ein richtiges Verständniss der mineralchemischen Constitution des Thones an.

Der Thon wurde bisher nach der Formel Al₂Si₂O₇ + 2 H₂O oder nach der empirischen Formel H₄Al₂Si₂O₉ als ein wasserhaltiges Anderthalb - Silicat der Thonerde angesehen. Da bei der Hydratisirung der Verbindungen nach dem Berthelot'schen Gesetze die Verbindung entsteht, welche die höchste Wärmeenergie entwickelt, so hat sich in dem Thonerdesilicate das vierwertige Thonerdehydrat Al₂O . (OH)₄ gebildet, und gibt sich demgemäß der Thon als ein Metasilicat des Aluminiumdihydroxydes zu erkennen, entsprechend der Formel

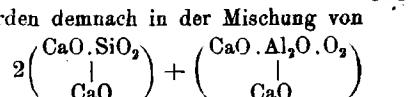


Die Cementbereitung hat nun in der Zummengung von Kalk darauf zu sehen, dass bei der nachfolgenden Versinterung der Mischung Anfangssilicate und -aluminat von der Zusammensetzung gebildet werden, wie sie die Hochofenschlacke in vorgeschrittener Verschmelzung zeigt. Nach der obigen Vorschrift sind zu bilden

1) Für 2 Mol. Kieselsäure die Verbindungen



2) Für 1 Mol. Thonerde die Verbindung



vorhanden sein

	Mol.-Gew.	in Proc.
6 Mol. CaO	= 6 × 56 = 336	= 60,206
2 " SiO ₂	= 2 × 60 = 120	= 21,502
1 " Al ₂ O ₃	= = 102,08	= 18,291
	Summe	558,08 99,999

Da aber die meisten Kalksteine und Thone — letztere z. Th. in beträchtlicher Menge — Beimengungen von freier Kieselsäure enthalten, so stellt sich das procentuale Verhältniss in der Praxis so, dass die Cemente nur $\frac{1}{2}$ Mol. Thon (bezieh. Eisenoxyd) bis $\frac{2}{3}$ Mol. desselben enthalten, während die Kieselsäure dadurch um $\frac{5}{6}$ bezieh. $\frac{1}{2}$ Mol. wächst. Man erhält dann folgende Zusammensetzung

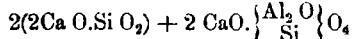
6 Mol. CaO	= 6 × 56 = 336	= 60,32
$\frac{2}{3}$ " SiO ₂	= $\frac{2}{3} \times 60 = 170$	= 30,51
0,5 " Al ₂ O ₃	= 0,5 × 102,08 = 51,04	= 9,16
	Summe	557,04 99,99

oder			
6 Mol. CaO = 6	\times	56	= 336 = 60,71
2,5 " SiO ₂ = 2,5 \times 60 = 150 = 27,10			
0,66 " Al ₂ O ₃ = 0,66 \times 102,08 = 67,4 = 12,17			
		553,4	99,98

Von den im Rohgemenge der Cementmasse vereinten Bestandtheilen gerath vermöge des darauf folgenden, bis zur Versinterung getriebenen Brennverfahrens zunächst der Kalk in den Zustand der Causticität und wirkt aufschliessend auf das Thonerdesilicat, d. h. er tritt trennend zwischen Thonerde und Kieselerde ein und bildet mit denselben Anfangsaluminate bezieh. -silicate. Die so bezeichneten Verbindungen sind ihrer Wärmetönung nach, wie nach der gegenseitigen Stellung der wasserfreien Glieder äusserst reactionsfähig für eine Wasseraufnahme. Diese Stellung von Base zu Säure ist vollständig analog derjenigen der Glieder des gebrannten Gypes; eine Betrachtung der chemischen Stellung der letzteren zu einander wird das Verständniss für das Ergebniss des Cementbrennprocesses erleichtern.

Der Gyps Ca SO₄ + 2 H₂O ist als ein Kalkhydrosulfat der Monohydratschwefelsäure anzusehen, und entspricht daher seine Zusammensetzung der Formel: Ca(OH)₂.S O₃(OH)₂. Durch Erhitzen auf die Wärmestufe, in welcher das Wasser ausgetrieben wird, ohne dass eine Versinterung eintritt, gerathen Base und Säure in einen Zustand chemischer Spannung, indem jedes Glied für sich caustisch geworden ist, entsprechend der Formel Ca.O.S O₃; dieser Zustand befähigt dieselben, sich in höherem Grade zu hydratisiren als das natürliche Hydrat, also mehr Wasser aufzunehmen, als die ungebrannte Mineralverbindung enthielt; und zwar nimmt der gebrannte Gyps 6 Mol. H₂O auf, indem er das Hydrat H₂Ca(OH)₄S(OH)₆ bildet.

Dasselbe Verhältniss beherrscht die Glieder des gebrannten Cementes; man hat darin



und es entstehen demgemäß bei dem Anröhren des Cementmehles mit Wasser die Hydrate Ca₂(OH)₄.Si(OH)₄ und Ca₂(OH)₄.{Al₂O(OH)₄}₂.Si(OH)₄, d. h. ein Orthosilicathydrat und ein Orthosilikat-Aluminathydrat des Kalkes.

(Hierzu muss bemerkt werden, dass das Berthelot'sche Gesetz keineswegs immer zutrifft (vgl. Z. 1888 S. . .); dass ferner die Wärmetönungen der hier in Frage kommenden Verbindungen noch recht unvollkommen bekannt sind, so dass zur Aufstellung einer eigentlichen Theorie der Schlacken und des Cements noch recht viele Versuche erforderlich sein werden, zu denen vorstehende Hypothesen anregen mögen. F.)

Der Apparat zur ununterbrochenen Abscheidung von Gold und anderen Edelmetallen aus ihren Erzen von G. J. Atkins (D.R.P. No. 45774) besteht aus einer senkrechten, durch eine Filtrationsvorrichtung in zwei Abtheilungen getrennten Kammer, wobei entweder die Anode oder die Kathode bildende Abtheilung je nach der Natur des Erzes und des abzuscheidenden Metalles mit einer aus leitendem oder nicht leitendem unlöslichen Material hergestellten Vorrichtung, z. B. einer Schraube oder schräg gestellten, über einander liegenden Sieben, zur Verzögerung des Durchtritts des Erzes und außerdem die diese Hemmungsvorrichtung enthaltende Kammer mit einem Auslass versehen ist, durch welchen die Gangmasse ununterbrochen entfernt werden kann, während die Kathodenabtheilung eine rotirende Kathode, biegsame Abstreicher und unten einen Auslass erhält, zu dem Zwecke, um den von der Kathode abgestrichenen Niederschlag entfernen zu können. (Erfolgreichlich.)

Das Verfahren von Héroult, auf welches die Schweizerische Metallurgische Gesellschaft Lauffen in Neuhausen ein engl. Patent (1887 No. 16 853) erhalten hat, wird von letzterer in folgender Weise ausgeführt (Schweiz. Bauztg. 1888 S. 28). Eine 300 pferd. Turbine treibt zwei Dynamomaschinen von je 6000 Amp. und 16 Volt (vgl. Fig. 60). Der Strom wird durch dicke Kupferseile zu dem Tiegelschmelzofen (Fig. 61, 62) geleitet. Den Ofen bildet ein auf der Sohle isolirt aufliegender, oben offener Kasten *a* aus Eisen, mit einer starken Ausfütterung von Kohlenplatten versehen, welche mit Theer oder Melasse unter sich verbunden sind; der den Tiegel *A* umhüllende Eisenbehälter *a* soll auch gut leitend sein. Die Kupferstifte *a*₁ sind mit dem negativen Leitungskabel verbunden.

Den positiven Pol bildet ein Bündel Kohlenstäbe *B*. Die einzelnen Kohlenstäbe *b* werden durch Rahmen *g* gehalten und an der Öse *e* in einer Kette aufgehängt; an dem Rahmenstück *h* wird das positive Kabel befestigt. Der Schnelzherd wird mit Graphitplatten *k* abgedeckt, in welchen nur eine Aussparung für das Kohlenbündel verbleibt. Durch die Öffnungen *n*, welche mit Deckeln *o* bedeckt werden, wird die Beslickung nachgesetzt.

Die Arbeit beginnt mit dem Einsetzen von Kupferbrocken, welche durch Einhängen des Kohlenbündels geschmolzen werden; man bringt Thonerde in den Tiegel, welche sich zersetzt, indem der Sauerstoff an die Kohlen-

stäbe geht und Kohlenoxyd bildet, während Aluminium in das Kupfer einschmilzt; nach Maassgabe der fortschreitenden Metallge-

Die flüssige Aluminiumbronze wird durch Stichöffnung C in die Blockform t abgelassen.

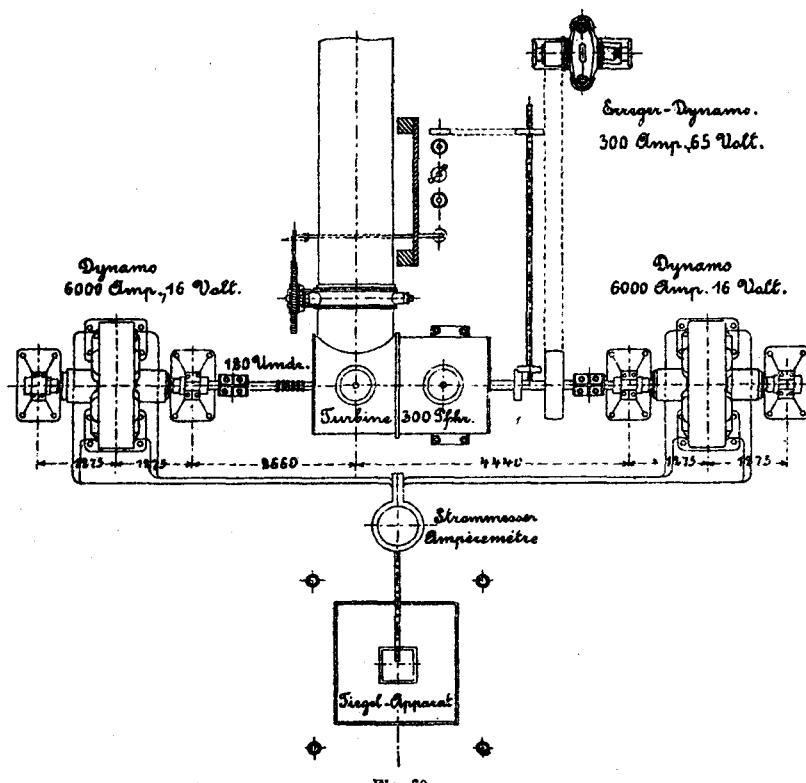


Fig. 60.

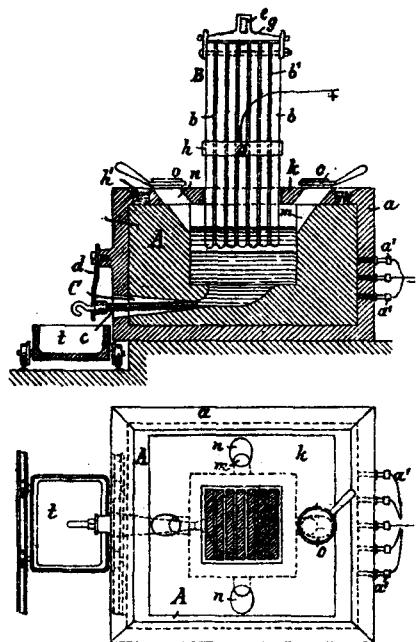


Fig. 61 u. 62.

winnung wird der Tiegel nach Bedarf mit Kupfer wie mit Thönerde beschickt; der Stromwiderstand wird durch Höher- oder Tieferstellen des Kohlenbündels geregelt.

Die Anlage soll täglich 300 k Aluminium liefern.

(Diese Angabe muss Ref. bezweifeln, da ein Strom von 100 Amp.-in der Secunde nur 1 Milligrammäq., entspr. nicht ganz 10 mg Aluminium liefern kann (J. 1883. 1298), somit 12 000 Amp. in der Minute 72 g, d. h. in 24 Stunden 100 k. Thatsächlich dürfte die Ausbeute aber wohl noch etwas geringer sein. Übrigens wird sich dieses Verfahren — wie das Cowles'sche — wohl mehr zur Herstellung von Legirungen, als zur Herstellung von reinem Aluminium eignen; vgl. S. 39 d. Z.)

Glas, Thon, Cement.

Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement in Österreich. In der am 22. Dec. 1888 stattgefundenen Versammlung des „Österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereines in Wien“ wurden folgende Anträge behufs Feststellung von „Normen“¹⁾ für einheitliche Lieferung und Prüfung von Port-

¹⁾ Vgl. die Normen für Deutschland (Jahresb. 1887 S. 826), für die Schweiz (Jahresb. 1887 S. 840), für Amerika (Jahresb. 1884 S. 699).

"landcement" genehmigt (Centr. f. Ziegel. 1889 S. 21).

"Portlandcemente" sind Erzeugnisse, welche aus natürlichen Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen thon- und kalkhaltiger Stoffe durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden und auf 1 Th. hydraulischer Bestandtheile mindestens 1,7 Th. Kalk enthalten.

Zur Regelung technisch wichtiger Eigenschaften der Portlandcemente ist ein Zusatz fremder Stoffe bis zu 2 Proc. des Gewichtes ohne Änderung des Namens zulässig.

1. Verpackung und Gewicht. Portlandcement ist nach dem Gewichte mit Preisstellung für 100 k Brutto zu handeln.

Die Fässer sollen mit Normalgewicht, und zwar mit 200 k Bruttogewicht pro Fass in den Handel gebracht werden. Die Lieferung in Säcken ist zulässig und sollen diese ein Normalgewicht von 60 k Brutto erhalten.

Schwankungen im Einzel-Bruttogewichte können bis 2 Proc. nicht beanstandet werden.

Das Gewicht der Packung darf bei Lieferung in Fässern nicht mehr als 5 Proc., hingegen bei Lieferung in Säcken höchstens 1,5 Proc. des Bruttogewichtes betragen.

Die Fässer und Säcke sollen die Firma der betreffenden Fabrik, das Wort "Portlandcement" und die Bezeichnung des Bruttogewichtes tragen. Die Säcke sollen mit einer Plombe verschlossen sein, auf welcher einerseits die Fabrikfirma, andererseits das Wort "Portlandcement" ersichtlich gemacht ist.

Erklärungen. Aus Rücksichten für die einfache Übernahme und zur Hintanhaltung von Unzökönlichkeit erscheint es als empfehlenswerth, ein einheitliches Gewicht für die Packung der Fässer und Säcke, in denen Portlandcement geliefert wird, festzusetzen.

Übrigens steht es dem Fabrikanten frei, mit dem Consumenten ein anderes als das oben angeführte Normalgewicht zu vereinbaren.

2. Abbindeverhältnisse. Die Portlandcemente sind rasch, mittel oder langsam bindend.

Unter rasch bindenden Portlandcementen sind diejenigen verstanden, deren Erhärtingsbeginn an der Luft ohne Sandzusatz, vom Momente der Wasserzugabe an gerechnet, innerhalb 10 Minuten eintritt. Fällt der Erhärtingsbeginn eines Portlandcementes über 30 Minuten hinaus, so ist derselbe als langsam bindend zu bezeichnen.

Zwischen den rasch und langsam bindenden Portlandcementen werden die mittel bindenden eingereiht.

Erklärungen. Die Ermittlung des Erhärtingsbeginnes ist zur Bestimmung der Kategorie, in welche ein Fortlandcement bezüglich seiner Abbindeverhältnisse einzureihen ist, von Wichtigkeit und namentlich bei rasch bindenden Portlandcementen ist die Kenntniß des Erhärtingsbeginnes nothwendig, da bis zu der Zeit, binnen welcher derselbe eintritt, der Cement verarbeitet sein muss, soll nicht seine Bindekraft Einbusse erleiden. Zur Bestimmung des Erhärtingsbeginnes und der Abbindezeit eines Portlandcementes dient die Normalnadel in Verbindung mit dem Consistenzmesser.

Da die Menge des dem Portlandcement zugesetzten Wassers die Abbindeverhältnisse erheblich beeinflusst, so ist der Cementbrei bei den Abbinderversuchen in einer bestimmten Consistenz (Normalconsistenz) herzustellen.

Der Apparat zur Bestimmung der Consistenz besteht aus einem Gestelle, an dem eine Theilung in Millimeter angebracht ist. In einer Führung bewegt sich ein arretirbarer Metallstab, dessen oberes Ende eine Metallscheibe trägt, während am unteren Ende sich ein Messingstab von 1 cm Durchmesser (der Consistenzmesser) befindet. Der Consistenzmesser wiegt sammt dem Führungsstäbe und der Scheibe 300 g.

Die zum Apparate gehörige, zur Aufnahme des Cementbreies bestimmte Dose ist aus Hartgummi erzeugt, misst 8 cm im Durchmesser und 4 cm in der Höhe. Beim Gebrauche wird dieselbe auf eine starke Glasplatte aufgesetzt, welche gleichzeitig den Boden der Dose bildet. Wird der Consistenzmesser bis auf diese Bodenfläche herabgelassen, so zeigt der am Führungsstäbe befindliche Zeiger auf den Nullpunkt der Theilung, so dass der jedesmalige Stand der unteren Fläche des Consistenzmessers über der Bodenfläche der Dose unmittelbar an der Theilung abgelesen werden kann.

Bei der Prüfung der Abbindeverhältnisse eines Portlandcementes ist folgender Vorgang einzuhalten:

Man röhrt 400 g Portlandcement mit einer vorläufig angenommenen Wassermenge bei Langsam- und Mittelbindern durch drei Minuten, bei Raschbindern durch eine Minute mit einem löffelartigen Spatel zu einem steifen Brei, welcher, ohne gerüttelt oder eingestossen zu werden, in die Dose des Apparates gebracht und an der Oberfläche sorgfältig in gleicher Ebene mit dem oberen Rande der Dose abgestrichen wird. Die so gefüllte Dose wird mit der Glasplatte, auf der sie aufsitzt, unter den Consistenzmesser gebracht, welcher sodann langsam auf die Oberfläche des Cementbreies aufgesetzt wird. Wenn der nunmehr der Wirkung seines eigenen Gewichtes überlassene, in den Cementbrei eindringende Consistenzmesser mit seinem unteren Ende in einer Höhe von 6 mm über der Bodenfläche stecken bleibt, also der Zeiger des Apparates auf den sechsten Theilstrich der Theilung zeigt, so ist ein Brei von Normalconsistenz hergestellt.

Gelingt dies beim ersten Versuche nicht, so muss der Wasserzusatz so lange geändert werden, bis ein Brei von der geforderten Consistenz zu Stande gebracht wurde. Hat man auf diese Weise den Wasserzusatz für einen Brei von normaler Con-

sistenz ermittelt, so schreitet man unter Anwendung dieser Consistenz zur Ermittlung des Erhärtungsbeginnes und der Abbindezeit.

Zu diesem Zwecke wird in dem oben beschriebenen Apparate statt des Consistenzmessers die Normalnadel, d. i. eine kreisrunde Stahlnadel von 1,15 mm Durchmesser (1 qmm Querschnitt) eingesetzt. Diese Nadel hat dieselbe Länge wie der Consistenzmesser und wiegt sammt Führungsstab und Scheibe 270 g; es ist demnach vor Gebrauch der Nadel das Ergänzungsgewicht von 30 g auf die Scheibe aufzulegen.

Es wird nun die Dose mit einem Brei von normaler Consistenz in der vorher beschriebenen Weise gefüllt und die Nadel auf dessen Oberfläche behutsam aufgesetzt, was in kurzen Zeiträumen an verschiedenen Stellen des Kuchens wiederholt wird.

Die Nadel wird anfänglich den Kuchen bis auf die den Boden der Dose bildende Glasplatte durchdringen, bei den späteren Versuchen aber im erhärtenden Brei stecken bleiben.

Den Zeitpunkt, in welchem die Nadel den Kuchen nicht mehr in seiner ganzen Höhe zu durchdringen vermag, nennt man den Erhärtungsbeginn.

Ist der Kuchen endlich so weit erstarrt, dass die Nadel beim Aufsetzen keinen merkbaren Eindruck mehr hinterlässt, so ist der Portlandcement abgebunden und die Zeit, welche vom Momente der Zugabe des Wassers bis zu diesem Zeitpunkte verstreicht, heißt Abbindezeit.

Da das Abbinden von Portlandcement durch die Temperatur der Luft und des zur Verwendung gelangenden Wassers beeinflusst wird, insofern höhere Temperaturen das Abbinden beschleunigen, niedere es dagegen verzögern, so sollen die Abbindeversuche bei einer mittleren Temperatur des Wassers und der Luft von 15 bis 18° vorgenommen werden.

Werden die Abbindeproben jedoch ausnahmsweise unter anderen Verhältnissen vorgenommen, so sind die bezügl. Wasser- und Lufttemperaturen anzugeben.

Während des Abbindens dürfen langsam und mittel bindende Portlandemente sich nicht wesentlich erwärmen, dagegen kann rasch bindender Portlandcement eine merkliche Temperaturerhöhung aufweisen.

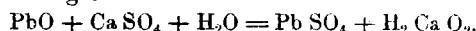
Portlandcement wird im Allgemeinen durch längeres Lagern langsamer bindend, verliert die Tendenz zum Treihen und gewinnt bei trockener, zugsfreier Aufbewahrung an Bindekraft. Contractbestimmungen, welche nur frische Ware vorschreiben, sollten deshalb in Zukunft in Wegfall kommen.

[Schluss folgt.]

Unorganische Stoffe.

Bleiglätte enthält nach Th. Salzer (Pharm. Centr. 1888 S. 645) zuweilen Salpetrigsäure als schwerlösliches Nitrit, was wohl daraus zu erklären ist, dass dieselbe als Nebenproduct bei der Herstellung von Natriumnitrit erhalten wurde. Alkalisch reagirende Bleiglätte enthält meist Gyps,

welcher beim Behandeln mit Wasser Calciumhydrat gibt:



Vertheilt man Bleisuperoxyd in verdünnter Salpetersäure und fügt der Mischung etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so entsteht nach P. Dunnington (Chem. N. 59 S. 76) eine Lösung von salpetersaurem Blei unter Sauerstoffentwicklung. — Wird ein durch Ammoniak gefällter Niederschlag von Eiseoxyd- und Thonerdehydrat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so trüben etwa vorhandene geringe Mengen höherer Manganoxyde die Lösung. Durch Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd soll sofort Klärung eintreten.

Ebenfalls sollen gegläühte Mangan- und Ceroxyde durch verdünnte Säuren, kalt durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht werden.

Mangansuperoxyd, welches mit Kaliumchlorat zum Zweck der Sauerstoffentwicklung erhitzt ist, soll nicht unverändert im Rückstand verbleiben, sondern nach R. Hodgkinson und S. Lowndes (Chem. N. 59 S. 63) zu einem grösseren oder kleineren Theile zu niederen Oxyden reducirt werden. Wird jedoch die Mischung noch einige Zeit weiter schwach erhitzt, nachdem aller Sauerstoff entwickelt ist, so werden die niederen Oxyde wiederum zu Superoxyd oxydiert. So ergaben 0,2779 g KClO_3 und 0,0328 MnO_2 einen Rückstand von 0,1104 g. Aus Chlorkalium und Braunstein bestehend, sollte derselbe 0,1110 g betragen. Bei diesem und ähnlichen Versuchen wurde die Wahrnehmung gemacht, dass der Rückstand, eben bevor die letzten Spuren des Sauerstoffs ausgetrieben waren, an einer Stelle erglühete und diese Erscheinung sich mehr oder weniger durch die gauze Masse fortpflanzte. Dass trotz der oxydirenden Atmosphäre eine Reduction möglich ist, wollen Hodgkinson und Lowndes weiter durch Anführung der Thatsache beweisen, dass Silberoxyd durch schmelzendes Kaliumchlorat zu Metall reducirt wird, und Bleisuperoxyd zu Oxydoxydul.

Fast in den meisten Rückständen sollen sich durch die violette Färbung Spuren von Permanganat nachweisen lassen, besonders dann, wenn verhältnissmässig wenig Braunstein zugesetzt und die Mischung nur kurze Zeit erhitzt ist.

Turnbull's und Berliner Blau. E. Guignet (C. r. 108 S. 178) stellt in folgender Weise ein für anatomische Zwecke sehr geeignetes, leicht in Wasser lösliches Turnbull's

bull's Blau her: zu einer kochenden Lösung von 110 g Ferricyankalium wird eine Lösung von 70 g kryst. Eisensulfat nach und nach zugesetzt. Man kocht 2 Stunden, filtrirt, wäscht mit Wasser, bis sich dasselbe stark blau färbt und trocknet nun bei 100°.

Da das Sulfat nur der Hälfte des Ferri-cyanikaliums entspricht, so kann das Filtrat, nach weiterem Zusatz von 55 g dieses Salzes, zum zweiten Male gefällt werden.

Um wasserlösliches Berliner Blau zu erhalten, schüttelt Guignet gesättigte Oxalsäurelösung mit einem Überschuss von reinem Berliner Blau in Teigform, filtrirt und lässt die Lösung 2 Monate ruhig stehen, bis sich das Blau niedergesetzt hat und die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Man filtrirt und trocknet. Man gelangt schneller zu dem gleichen Ziele durch Fällen der filtrirten Lösung mit 95 proc. Alkohol oder mit einer starken Natriumsulfatlösung. Der Niederschlag muss mit verdünntem Alkohol gewaschen werden.

Oxalsäure kann durch Weinsäure oder Ammoniumoxalat ersetzt werden.

Erhitzt man die wässrige Lösung nach Zusatz einer kleinen Menge Oxalsäure, so wird das Blau wieder unlöslich. Die Zusammensetzung des löslichen Berliner Blaues stimmt mit der des unlöslichen überein.

Molybdänsäure soll Berliner Blau in grossen Mengen lösen. Erhitzt man eine Mischung beider Stoffe in Wasser und filtrirt, so erhält man eine tief blau gefärbte Lösung, welche sich durch Kochen nicht verändert. Fügt man zu derselben Gelatine, so bleibt die Flüssigkeit klar und bildet nach dem Erkalten eine durchscheinende blaue Masse. Schwefelsäure, Salpetersäure u. dgl. fällen die Molybdänlösung.

Alkalicarbonatherstellung. W. Staveley (Engl. P. 1887 No. 17 657) mischt Kalkmilch und Rohphenol, zieht die Lösung, welche Kalkphenolate u. dgl. enthält, ab und fällt sie durch Zusatz von Alkalisulfat. Schwefelsaurer Kalk fällt nieder, in Lösung befinden sich Alkaliphenoate u. dgl. Man filtrirt und leitet Kohlensäure ein. Die Phenolate werden zersetzt, Alkalicarbonat geht in Lösung, während Phenol ausgeschieden wird. Sobald die Zersetzung vollendet ist, überlässt man die Mischung einige Stunden der Ruhe. Die obere Schicht, welche wesentlich aus Carbolsäure besteht, wird abgezogen, um wiederum mit Kalkmilch zusammengebracht zu werden, während die untere, auf Soda oder Potasche weiter verarbeitet wird. (Vgl. S. 75).

Sodarückstandverwerthung. Das Verfahren von Parnell und Simpson zur Gewinnung von kohlensaurem Natron und Schwefel aus Leblancsodarückständen mit Hülfe von Chlorammonium und Kohlensäure ist soweit gediehen, dass von E. Parnell (J. Ch. Ind. 1889 S. 14) bereits 600 t Soda nach demselben hergestellt sind.

Zur Zersetzung des Chlorammoniums und der Rückstände dienen 4 gusseiserne Cylinder, welche so mit einander verbunden werden können, dass Wasserdampf, in einen derselben eingeleitet, durch die übrigen der Reihe nach weitergeführt werden kann. Jeder Cylinder ist etwa 6 m hoch und hat 2,5 m Durchmesser. Der Betrieb ist fortlaufend; man leitet den frischen Dampf stets zuerst in den Cylinder, dessen Inhalt fast erschöpft ist. Aus dem letzten Cylinder gelangt das gebildete Schwefelammonium mit genügend Wasserdampf, um eine Krystallabscheidung zu vermeiden, durch Kühlrohren in eine Kochsalzlösung. Diese wird darauf in ein zweites Gefäß übergeführt und dort noch mit soviel Salz versetzt, dass zwischen demselben und dem Ammoniak stets ein bestimmtes Verhältniss herrscht. Parnell löst im Liter etwa 240 g Chlornatrium und 65 g Ammoniak. Hat sich die Lösung geklärt, so wird Kohlensäure durchgeleitet. Hierzu sind 9 Solvay'sche Thürme vorhanden, von denen 1 geleert und darauf wieder gefüllt wird, während alle übrigen in Thätigkeit sind. Sie können in beliebiger Weise mit einander verbunden werden; jeder Thurm hat ein Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffrohr. Während in der einen Hälfte der Apparate die Zersetzung nur bis zur Bildung von Sulfhydrat getrieben wird, so dass aus dem letzten derselben weder Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff entweicht, findet die vollständige Zersetzung zu Schwefelwasserstoff in den übrigen 4 Thürmen statt. Parnell verwendet Kalkfengas mit 30 Proc. Kohlensäure und entwickelt einen fortwährenden Schwefelwasserstoffstrom mit 25 Proc. H_2S (vgl. Z. 1888 S. 246). In 24 Stunden will derselbe 16 bis 18 t 58 proc. Soda herstellen. Die schwefelwasserstoffhaltigen Gase werden zunächst von den Kohlensäureapparaten durch Waschthürme geleitet, um das Ammoniak zurückzuhalten. Die Thürme enthalten 2 übereinanderstehende Gefässer von 2 m Höhe, welche mit Kochsalzlösung gefüllt sind. Das untere Gefäß wird von Zeit zu Zeit entleert, die Waschflüssigkeit von dem zweiten in das untere hineinfliessen gelassen, und dieses mit frischer Salzlösung gefüllt.

Die saturirte Mutterlauge mit dem ausgeschiedenen rohen Bicarbonat aus den

Solvay'schen Thürmen wird filtrirt, der Niederschlag gewaschen und möglichst abgesogen.

Das eiserne Zersetzungsgefäss des Bicarbonats ist mit einem kräftigen Rührwerk versehen, welches so eingerichtet ist, dass der Boden von Ansätzen frei gehalten werden kann. Die aus dem Gefäss entweichenden Gase und Dämpfe werden mittels einer Pumpe durch ein Kühlgefäß und einen Waschapparat gesogen, dort von Ammoniak befreit und nun zur Saturirung mitverwandt.

Sauerstoff ist möglichst fernzuhalten, damit eine Oxydirung der Schwefelverbindungen und in Folge dessen eine Verunreinigung der Soda mit Sulfat vermieden wird. Daher lässt man in das Bicarbonatzersetzungsgefäss zur Erleichterung des Vorganges keine Luft, sondern Kalkofengas eintreten. Ausserdem sind alle Vorrathsbehälter, Gefässe u. dgl. mit dem Gasometer verbunden, so dass Gas, nicht Luft in dieselben eintritt, sobald Flüssigkeiten daraus abgezogen werden.

Die Zersetzung des Kalkes wird so geleitet, dass die Gase unter 0,2 Proc. Sauerstoff enthalten. Parnell hofft, dass der Sulfatgehalt der Soda bei aufmerksamer Leitung nicht über 0,25 Proc. betragen wird.

Die Abnutzung der Apparate soll äusserst gering sein. Ein Solvaythurm, welcher ein Jahr in Thätigkeit gewesen war, zeigte im Innern auch nicht die geringste Zerstörung, ebenso soll an den gusseisernen Retorten nach 9 monatlicher Thätigkeit noch alles vollständig in Ordnung gewesen sein.

Dem gewöhnlichen Ammoniaksodaverfahren gegenüber hoffen Parnell und Simpson natürlich im Vortheil zu sein.

Beabsichtigt man den Schwefel den Rückständen zu entziehen, ohne zugleich so bedeutende Mengen Soda fertig zu stellen, so carbonisirt man zunächst die Rückstände bis zur Bildung von Sulfhydrat und verfährt nun mit denselben oder mit der Lösung des letzteren in derselben Weise, wie es zu Anfang des Verfahrens beschrieben ist. Oder man zersetzt einen grossen Überschuss von Sodarückständen mit verhältnissmässig wenig Chlorammonium und treibt durch den Dampfstrom, ausser dem Schwefelammonium, noch etwa 75 Proc. des übrigen Schwefels als Schwefelwasserstoff aus.

Die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs geschieht in bekannter Weise mit einer begrenzten Luftpumpe. Ein grosser Theil des Schwefels setzt sich zunächst in einer Stein kammer ab, von wo die Gase durch Bleizüge und schliesslich durch Waschthürme entweichen. Der Schwefel in den Bleizügen ist feucht und enthält stets, wie auch die

Waschwasser des Thurmes, Unterschwefigsäure. Um die Bildung derselben möglichst zu vermeiden, soll in den Gasen nach der Verbrennung stets ein Überschuss an Schwefelwasserstoff vorhanden sein.

Die aus den Zügen und den Thürmen stammenden Schwefelmengen werden zunächst mit Kalk neutralisiert, um die Thionsäure zu binden und darauf durch Dampfdruck in einem gewöhnlichen Apparate geschmolzen. Die aus der Zersetzung der Thionate herührende Schwefigsäure wird in die Fabrikation zurückgeführt.

Auch die nach diesem Verfahren hergestellte Soda scheint wie die gewöhnliche Ammoniaksoda ein verhältnissmässig grosses Volumen einzunehmen. — In der Besprechung, welche dem Vortrage folgte, wurde bemerkt, dass ein Behälter, welcher etwa 900 k Leblancsoda fasst, nur etwa 850 k dieser Soda aufnimmt.

— e.

Futterknochenmehl. Der unter dieser Bezeichnung im Handel vorkommende gefällte phosphorsaure Kalk enthält meist Arsen; H. Fresenius (Z. anal. 1889 S. 64) fand in 25 Proben 0,028 bis 0,17 Proc. metallisch Arsen, ein Umstand, der für die damit gefütterten Thiere keineswegs gleichgültig sein wird.

Zur Bestimmung des Arsen wird 10 g der Probe in eine Retorte gebracht und mit 100 cc stärkster Salzsäure von 1,19 spec. G. übergossen. Nachdem sich das Präcipitat grösstentheils gelöst hat, fügt man 5 cc einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Eisenchlorür zu und destillirt dann ab, bis nur noch ein kleiner Rückstand in der Retorte bleibt. Es gelingt so, alles Arsen durch eine Destillation als Arsentrichlorid in das vorgesetzte Wasser überzuführen.

Wasseranalyse. Zur Erzielung gleichmässiger Ergebnisse bei der Bestimmung der Rückstände bei Wasseranalysen erwähnt M. Drown (Chem. N. 59 S. 82) die Platinschale nicht direct, sondern mittels einer zweiten, grösseren Schale, in welcher sich die erste auf einem Dreieck oder einer Spirale befindet. Die Halbmesser der Gefässe betragen etwa 5 und 3,75 cm; 2,5 cm über dem Rande der inneren Schale befindet sich ein aus Platinblech hergestellter Schirm in Form eines Kegels, welcher einen Theil der Wärme zurückstrahlt und die Verbrennung der organischen Substanz beschleunigt. Mit Hülfe eines Argandbrenners wird die äussere Schale bis zu schwacher Rothglut erhitzt.

Drown hat festgestellt, dass Lösungen

von Chlornatrium, Kaliumnitrat oder Calciumcarbonat, welche allein oder gemischt in der beschriebenen Anordnung verdampft und 30 Minuten erhitzt werden, keine wägbaren Verluste erleiden. Bei dem Glühen von Calciumcarbonat und organischen Stoffen, z. B. Zucker, findet kein Gewichtsverlust durch Kohlensäureentwicklung statt.

Um den Glührückstand von Wasserproben, welche Chlormagnesium und Chlorcalcium enthalten, genau wiegen und den Glühverlust bez. die organische Substanz ermitteln zu können, versetzt Drown das Wasser vor dem Eindampfen mit soviel gemessener Natriumcarbonatlösung von bekanntem Gehalte, bis dasselbe schwach alkalisch reagirt. Jeder Glühverlust kann nun als organischer Stoff angesehen werden.

In dem technologischen Institut zu Massachusetts werden zur Bestimmung des Glühverlustes 200 cc gewöhnliches oder 100 cc Mineralwasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade abgedampft, wenn nötig nach Zusatz von Natriumcarbonat. Man erhitzt den Rückstand 1 Stunde im Luftbade bei 95 bis 98°, lässt $\frac{1}{2}$ Stunde neben Schwefelsäure erkalten und wiegt. Darauf erhitzt man die Schale in der beschriebenen Anordnung, bis die organischen Stoffe verbrannt sind, bringt sie wieder in das Luftbad, lässt die gleiche Zeit erkalten und wiegt.

Mineralwasser. Bourgoin und Chastaign (Rép. pharm. 1889 S. 64) analysirten ein Mineralwasser, welches zu Viry (Seine-et-Oise) entspringt und ziemlich viel phosphorsauren Kalk enthält. Die Temperatur, selbst im Sommer, beträgt + 4°. Die Analyse ergab für 1 l

Kohlensäure . . .	78 mg
Kieselsäure . . .	18
Schwefelsäure . . .	27
Phosphorsäure . . .	82
Salpetersäure . . .	27
Magnesia	12
Kalk	211
Chlornatrium . . .	41
Org. Stoffe	2
	498
Rückstand bei 180°	496

Lithium wurde mit dem Spectroskop nachgewiesen.

Die Anwendung des elektrolytischen Leitungsvermögens zu quantitativen Bestimmungen empfiehlt E. Reichert (Z. anal. 1889 S. 1). Seiner Ansicht nach ist das specifische Leitungsvermögen des natürlichen Wassers eine charakteristische und „fundamentale Eigenschaft“ desselben und seine Angabe sollte bei keiner Wasser-

analyse fehlen. — Wenn man das Leitungsvermögen als Maassstab der Reinheit eines Wassers betrachten darf, so ist es leicht, fließendes Wasser einer fortlaufenden Prüfung auf seine Reinheit zu unterziehen, indem man einen Theil desselben zwischen zwei Elektroden hindurchleitet, und den Leitungsverstand zwischen denselben bestimmt. Begreiflicherweise brauchen die Elektroden nicht am Orte der Messung sich befinden und so wäre es möglich, wenn das Bedürfniss vorliegen sollte, selbst entfernte Wasserläufe von einem Centralpunkte aus auf ihre Reinheit mittels eines Telephons zu untersuchen. (Wie man aus dem elektrischen Leitungsvermögen eines Wassers seine Eignung zu häuslichen oder gewerblichen Zwecken erkennen will, ist nicht begreiflich.)

Organische Verbindungen.

Holztheer enthält nach E. Fischer und W. J. Laycock (Ber. deut. G. 1889 S. 102) auch Propylaldehyd, ferner Dimethylfurforan und wahrscheinlich dessen höhere Homologe.

Chrysenhydrüre. Nach C. Liebermann und L. Spiegel (Ber. deutsch. G. 1889 S. 135) enthalten gewisse Antheile des Stein- und Braunkohlentheeres, namentlich solcher, welche beim Überhitzen viel Chrysen und Anthracen geben, sehr wahrscheinlich hochhydrüre Chrysene und Anthracene.

Creolin. Nach Th. Weyl (Ber. deutsch. G. 1889 S. 138) haben die beiden sog. Creoline folgende Zusammensetzung:

	Artmann	Jeyas (Pearson)
Kohleuwaterstoffe	84,9	56,9
Phenole	3,4	22,6
Säuren	1,5	0,4
Natrium	0,8	2,4

Artmann's Creolin enthält keine Carbol-säure und kein Nitrobenzol.

Kaliumantimonoxalat entspricht nach R. Wagner (Chemzg. 1888 S. 1726) der Formel $Sb_2(C_2O_4)_3 \cdot 3K_2C_2O_4 \cdot 8H_2O$.

Arecolin, $C_{18}H_{13}NO_2$ ist nach E. Jahns (Ber. deutsch. G. 1888 S. 3404) ein öliges Alkaloid der Arecaurus, während Arecain, $C_7H_{11}NO_2 \cdot H_2O$ krystallisiert.

Zur Darstellung der Leukobase des Malachitgrüns wurden nach M. Nencki (Monat. Chem. 1886 S. 1148) 40 g 93 proc. Alkohol in einem geräumigen Kolben von etwa 2 l Gehalt auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolben ist durch einen doppelt

durchbohrten Kork verschlossen, in dessen einer Bohrung sich ein aufrecht stehender Liebig'scher Kühler befindet, in der anderen ein kleiner Scheidetrichter, aus welchem man vorher abgewogene 65 g Phosphoroxychlorid in kleinen Posten zu der erwärmten Flüssigkeit zufliessen lässt. Die ziemlich stürmische Einwirkung wird durch Schütteln des Kolbens gemässigt. Ist alles POCl_3 zugesetzt, so erwärmt man zur Vollendung der Reaction die Schmelze etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, bis sie keine Blasen mehr wirft. Hierauf wird die Masse auf dem Wasserbade im warmen Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit Natronlauge im Überschusse versetzt. Nach einigen Stunden erstarrt das abgeschiedene Öl krystallinisch. Der Krystallkuchen wird zerkleinert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Nachweis von Gerb- und Gallussäure. Versetzt man nach G. Rawson (Chem. N. 59 S. 52) Gerbsäurelösungen mit Chlorammonium und Ammoniak, so entsteht sofort ein rein weisser Niederschlag, welcher sich schnell rothbraun färbt, wahrscheinlich in Folge von Oxydation. In Lösungen, welche auf 5000 Th. etwa 1 Th. Gerbsäure enthalten, bringt jeder einfallende Tropfen des Reagensgemisches noch deutliche weisse Streifen hervor; bei dem Überschichten des Gemisches verursachen äusserst geringe Mengen Gerbsäure, 1 : 20 000, ja selbst 1 : 50 000, an der Berührungsstelle weisse Ringe. — Gallussäure gibt in gleicher Weise behandelt keinen Niederschlag, färbt sich nur roth. Sehr verdünnte Lösungen, 1 : 100 000, geben bei dem Überschichten Ringe von gleicher Farbe, welche an dem unteren Ende grün erscheinen. Die Lösungen beider Säuren, mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, erscheinen roth, mit Ferridcyanalkalium und Ammoniak dunkelroth. Verdünnte Gerbsäurelösungen, 1 : 10 000, werden noch deutlich gefärbt, 1 : 30 000 lassen die Färbung noch erkennen.

Farbstoffe.

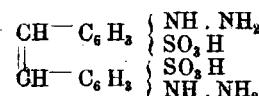
Das Verfahren zur Darstellung von neuen Baumwolle direct färbenden Hydrizinfarbstoffen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. No. 46321) besteht darin, dass die Hydrazine aus denjenigen Tetrazoverbindungen, welche mit Aminen und Phenolen bez. deren Sulfosäuren und Carbonsäuren sog. substantive Baumwollfarbstoffe liefern, mit

Aldehyden und Ketonen sich zu Farbstoffen verdichten lassen, welche Wolle und ungebeizte Baumwolle direct im neutralen Glaubersalzbade färben.

Zu diesen Hydrazinen werden gerechnet die durch Reduction aus Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenolmethylether, Tetrazodiphenoläthylether, Tetrazostilben oder deren Sulfosäuren erhaltenen Verbindungen.

Von Aldehyden oder Ketonen kommen in Betracht: Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin, Methylisatin, Phenanthrenchinon, Dioxyweinsäure bez. Sulfosäuren dieser Verbindungen.

Als Beispiel seien im Folgenden einige Substanzen aufgeführt, welche aus dem Hydrizin der Stilbendisulfosäure erhalten wurden. Dieses bisher noch nicht beschriebenen Hydrizin, welches die Zusammensetzung:



besitzt, wird in folgender Weise hergestellt:

100 k Diamidostilbendisulfosäurepaste von 50 Proc. Trockengehalt werden in 1 cbm Wasser fein vertheilt und nach Zusatz von 50 k roher Salzsäure mit einer Auflösung von 19 k Natriumnitrit in 80 l Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Lässt man sodann hierzu eine Auflösung von 125 k Zinchorür in 160 k Salzsäure unter starker Abkühlung und gutem Umrühren langsam einfließen, so geht die Umwandlung der Tetrazoverbindung allmählich vor sich und wird schliesslich nach mehrstündigem Stehen durch Aufkochen des Gemenges zu Ende geführt. Das in Wasser fast unlösliche Hydrizin wird sodann abfiltrirt, ausgewaschen und direct verwendet oder zunächst getrocknet und gepulvert.

Die Bildung der Farbstoffe aus der so erhaltenen Dihydrazinstilbendisulfosäure und Aldehyden oder Ketonen vollzieht sich am besten bei Gegenwart von Natriumacetat und geschieht in der Weise, dass man die der Theorie nach erforderlichen Mengen der beiden Bestandtheile unter Zusatz von essigsaurer Natron in heissem Wasser auflöst. Aus der Lösung scheidet sich gewöhnlich der Farbstoff beim Erkalten in Krystallen ab. Vollständig lässt er sich meist erst mit Kochsalz niederschlagen.

Zur Herstellung der Farbstoffe aus Dihydrazinstilbendisulfosäure werden 30 k Dihydrazinstilbendisulfosäure, 20 k Benzaldehyd und 25 k essigsaurer Natron in 1 cbm kochendem Wasser aufgelöst, die Lösung kurze Zeit erhitzt und mit Kochsalz ver-

setzt, wobei sich der Farbstoff in krystalliner Form abscheidet. Er färbt Baumwolle direct grünlich gelb.

Ersetzt man in dem vorstehenden Beispiel die angegebene Menge Benzaldehyd durch 23 k Nitrobenzaldehyd, 21,5 k Isatin (bez. Methylisatin) oder 16,5 k Dioxyweinsäure, so werden Condensationsprodukte erhalten, welche Baumwolle ebenfalls direct im neutralen Glaubersalzbade färben. Und zwar liefert:

m-Nitrobenzaldehyd	ein röthliches Gelb,
o- und p-Nitrobenzaldehyd	Braun,
Isatin und Methylisatin	Orange,
Dioxyweinsäure	Roth.

Ganz ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn in dem obigen Beispiel die daselbst angegebene Menge Benzaldehyd durch 22 k Zimmtaldehyd, 22 k Benzylidenaceton, 30 k Phenanthrenchinon oder 30 k Benzil ersetzt wird. Auch die auf diese Weise erhaltenen Substanzen färben Baumwolle direct, und zwar färbt der Farbstoff aus:

Zimmtaldehyd	gelb,
Benzylidenaceton	gelb,
Benzil	gelb,
Phenanthrenchinon	bläulich roth.

Die aus Benzidin durch Sulfuration hergestellte Benzidindisulfosäure liefert bei der Behandlung mit Salpetrigsäure eine Tetrazodiphenyldisulfosäure, aus welcher mit Zinnchlorür eine Dihydrazindiphenyldisulfosäure entsteht. Letztere bildet in feuchtem Zustande eine gelatinöse Masse, welche durch Abpressen, Trocknen, und Mahlen in ein feines Pulver übergeführt wird.

Durch Condensation dieser Säure mit m-Nitrobenzaldehyd entsteht ein Farbstoff, welcher Baumwolle im Glaubersalzbade direct gelb färbt. Zur Herstellung desselben werden 10 k der Hydrazinsäure, 10 k Natriumacetat und 9 k m-Nitrobenzaldehyd mit 300 l Wasser übergossen und das Gemisch allmählich bis zum Kochen gebracht. Hierauf wird auf Zusatz von Kochsalzlösung der Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

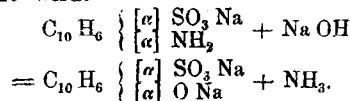
Ersetzt man in diesem Verfahren die angegebene Menge m-Nitrobenzaldehyd durch dieselbe Menge p-Nitrobenzaldehyd, so entsteht ein brauner Farbstoff. Bei Anwendung von 6,3 k Benzil oder 8 k Zimmtaldehyd werden gelbe Farbstoffe erhalten.

Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit gegen Alkalien und Säuren aus.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Hydrazinsarb-

stoffen, darin bestehend, dass man die Dihydrazindisulfosäure mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd, Benzylidenaceton, Benzil, Isatin (Methylisatin), Dioxyweinsäure oder Phenanthrenchinon und die Dihydrazindiphenyldisulfosäure mit Nitrobenzaldehyd, Zimmtaldehyd oder Benzil condensirt.

Darstellung von α -Naphthol- α -monosulfosäure aus Naphtionsäure. Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D.R.P. No. 46 307) hat gefunden, dass die Amidogruppe der Naphtionsäure durch Behandlung mit Alkali bei hoher Temperatur durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.



Diese Umwandlung kann durch Schmelzen eines Salzes der Naphtionsäure mit Alkali oder durch Erhitzen des betreffenden Salzes oder Alkalilauge unter Druck geschehen.

Es werden z. B. 100 k krystallisiertes Naphtionsalz und 100 k Natronlauge von 50 Proc. Na OH im Druckkessel 8 bis 10 Stunden auf 240 bis 260° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wird die stark nach Ammoniak riechende Krystallmasse in 750 l heissem Wasser gelöst, das Ammoniak durch Kochen vertrieben und die alkalische Lösung des α -naphtholsulfosäuren Natriums mit Salzsäure neutralisiert.

Die Lösung kann nun entweder direct zur Farbstofffabrikation benutzt werden, oder es wird durch Sättigen mit Kochsalz das in Salzlösung schwer lösliche saure Natriumsalz der α -Naphtholsulfosäure in weissen krystallinischen Massen abgeschieden.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von α -Naphthol- α -sulfosäure aus Naphtionsäure durch Schmelzen der Salze der letzteren mit Alkali oder durch Erhitzen dieser Salze mit Alkalilauge unter Druck bei Temperaturen über 200°.

Herstellung brauner Farbstoffe, welche Baumwolle direct ansfärben. Nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D.R.P. No. 46 328) besitzt der im Pat. 44 797 beschriebene orangegelbe Farbstoff aus Benzidin, Salicylsäure und Resorcin die Fähigkeit, sich noch mit einem weiteren Mol. einer Diazoverbindung zu neuen Farbstoffen zu vereinigen, welche Baumwolle direct braun färben.

Man löst z. B. 47 k des Farbstoffes Benzidin < Salicylsäure unter Zusatz von 25 k Resorcin Natronlauge (40° B.) in 4 cbm Wasser heiss auf und lässt nach dem Erkalten 20 k Dia-

zobenzolsulfosäure, welche in etwa 600 l Wasser vertheilt ist, langsam einlaufen. Der entstehende schwer lösliche Farbstoff wird durch Zusatz von Kochsalzlösung vollständig ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct satt gelbbraun.

Ersetzt man in obigem Beispiel die angegebene Menge Diazobenzolsulfosäure durch 25 k diazotirte α -Naphtylaminomonosulfosäure, so entsteht in ganz entsprechender Weise ein Farbstoff, welcher Baumwolle rothbraun färbt.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung brauner, Baumwolle direct färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure oder α -Diazonaphthalinsulfosäure auf den in der Patentschrift No. 44797 beschriebenen Farbstoff:
Benzidin < Salicylsäure
Resorcin

Zur Darstellung des symmetrischen Diäthyldiphenyl-Rhodamins (Phenyläthyl-m-amidophenol-Phtalein) verschmilzt die Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 46354) 16 k m-Oxyäthyldiphenylamin mit 6 k Phthal-säureanhydrid und 10 k Chlorzink während 5 Stunden im Ölbad bei etwa 175 bis 185°. Die kupferglänzende Schmelze wird nach dem Pulvern mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnten Alkalien und hierauf wieder mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Schliesslich wird der Farbstoff in salzsäurehaltigem Sprit umgelöst.

Er bildet ein kupferglänzendes, in Wasser unlösliches, in Sprit leicht lösliches Pulver. Auf Seide erzeugt er ein fluorescirendes rothstichiges Violett (vgl. Z. 1888 S. 429).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Diäthyldiphenyl-Rhodamin (Phenyläthyl-m-amidophenol-Phtalein), darin bestehend, dass an Stelle des in dem Patent-Anspruch 3. des Hauptpatentes 44002 gepaarten Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenols 2 Moleküle Athylphenyl-m-amidophenol (m-Oxyäthyldiphenylamin) durch Erhitzen mit Phthal-säureanhydrid (1 Molekül) mit oder ohne Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln condensirt werden.

Tetrazofarbstoffe aus Carbazol. Das bei der Anthracenreinigung abfallende, bisher unverwerthbare Carbazol lässt sich nach Angabe der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 46438) durch seine Überführung in eine bisher unbekannte Diamidooverbindung, Darstellung der entsprechenden Tetrazooverbindung und Kuppelung (Combination) der letzteren mit 2 Mol. der gleichen oder verschiedenartiger Phenole, Amine oder deren Sulfo- bez. Carbonsäuren zum Ausgangsma-

terial einer neuen Reihe von Tetrazofarbstoffen machen, die sich zum Theil auch zum Färben von ungebeizter Baumwolle eignen.

Diamidecarbazol erhält man durch Reduction des entsprechenden Dinitrocarbazols. Diese Nitroverbindung findet sich bisher nicht beschrieben. Von den Nitrirungsproducten des Carbazols ist nur das Tetranitrocarbazol bekannt, bezüglich der Mono- und Dinitroabkömmlinge liegt die Angabe vor, dass sich solche unter geeigneten Nitrirungsbedingungen bilden, aber nicht genügend untersucht worden seien (Ann. 202 S. 26).

Das für die folgenden Zwecke geeignete Dinitrocarbazol lässt sich nun in der Weise erhalten, dass man in eine auf 80° erhitzte Mischung von 1 Th. Carbazol mit 5 Th. Eisessig langsam und unter Umrühren 1,3 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. G. einträgt und dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt. Das nach dem Erkalten als gelbes krystallinisches Pulver ausgeschiedene Dinitrocarbazol wirdfiltrirt und gut ausgewaschen.

Die Reduction des so erhaltenen Dinitrocarbazols lässt sich durch mehrstündigiges Digeriren desselben mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade ausführen, zweckmässiger indessen werden 6,5 k Dinitrocarbazol mit 30,0 k Wasser zu einem Teige angerührt und kalt mit 10,0 k Zinkstaub vermischt. Dann werden in die zuvor auf 50° erwärmede Mischung 25 k Natronlauge (40° B.) eingetragen. Nach fernerem 8 stündigen Erhitzen auf 90° wird das Reductionsproduct mit 100 l Wasser vermischt und filtrirt. Die abfiltrirte rohe Base, die noch unangegriffenen Zinkstaub enthält, wird in 50 l Salzsäure (20° B.) eingetragen, wobei sich das in Salzsäure schwer lösliche Zinkdoppelsalz, vermischt mit salzsaurer Salz des Dianidocarbazols, ausscheidet. Der abgepresste Niederschlag wird in 150 k Wasser gelöst, nöthigenfalls die Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit 10 k Glaubersalz versetzt, wodurch das schwer lösliche Dianidocarbazolsulfat in feinen Nadeln ausgefällt wird.

Die freie Base ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert in Form silberglänzender Blättchen, die bei 250° noch nicht schmelzen. Das salzsäure Salz krystallisiert in langen, feinen, farblosen Nadeln, welche in einem Überschuss von Salzsäure schwer löslich sind. Das schwefelsäure Salz ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, säurehaltiges Wasser nimmt es dagegen mit Leichtigkeit auf.

Zur Herstellung des Carbazolgelbs werden 5 k schwefelsäures Diamidocarbazol mit 6 k Salzsäure (20° B.), 100 k Wasser

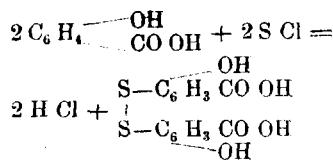
und 100 k Eis fein vertheilt und mit 5 k Natriumnitrit, gelöst in der dreifachen Menge Wasser, diazotirt. Die entstandene Lösung der Tetrazoverbindung wird sodann in eine Lösung von 4,750 k Salicylsäure in 200 k Wasser und 15 k Natronlauge (40° B.) eingetragen. Die Lösung färbt sich sofort tiefroth und nach ungefähr 24 Stunden ist sie gelbbraun geworden. Nun wird aufgekocht und der Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Derselbe bildet einen braunen krystallini- schen Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird.

Das so erhaltene Carbazolgelb ist in Wasser leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle im neutralen oder alkalischen Bade in satten, goldgelben, lichtbeständigen Tönen. Auf thierischer Faser wird, sowohl im neutralen, als auch im sauren Bade, ein lebhafte und walkechtes Gelb erzeugt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Diamidocarbazol, bestehend in der Reduction von Dinitrocarbazol mit Zinchlorür oder Zinn und Salzsäure, vorzugsweise aber mit Zinkstaub und Natron- bez. Kalhydrat.

2. Verfahren zur Darstellung von Carbazolgelb, bestehend in der Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung des im Patentanspruch 1. genannten Diamidocarbazols mit 2 Mol. Salicylsäure.

Dithiosalicylsäure erhält man nach H. Baum in Mannheim (D.R.P. No. 46413) durch Erhitzen molecularer Mengen Salicylsäure und Chlor-, Brom- oder Jodschwefel:



Erhitzt man gleiche Moleküle Salicylsäure und Chlorschwefel längere Zeit auf 120 bis 150°, so entweicht Salzsäure in Strömen, und nach beendigter Entwicklung löst sich die hellgelbe harzige Schmelze in Sodalösung auf, ohne einen nennenswerthen Rückstand von Schwefel zu hinterlassen. Die dunkelgelbe Lösung enthält bei vollständiger Einwirkung keine Salicylsäure mehr, und es wird aus derselben durch Salzsäure eine neue schwefelhaltige Säure als harzige strohgelbe Masse ausgefällt. Die neue Säure bildet getrocknet eine hellgelbe Masse, welche leicht, harzartig schmilzt. Sie löst sich leicht in Sprit, Benzol und Eisessig auf. Ihr Natriumsalz fällt durch Kochsalz aus concentrirter, wässriger Lösung als krystallinischer helleigelber Niederschlag aus und bildet, wenn die Lösung eingetrocknet wird, eine grünlichgelbe, lockere Masse,

welche sich leicht zu einem hellgelben Pulver zerreiben lässt. Die Dithiosalicylsäure soll an Stelle von Salicylsäure Verwendung finden, sowie auch zur Darstellung neuer Salicylsäureabkömmlinge dienen.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Dithiosalicylsäure, darin bestehend, dass Salicylsäure mit Chlorschwefel oder Bromschwefel oder Jodschwefel auf 120 bis 150° erhitzt wird.

Das Verfahren zur Darstellung nitrosirter Resorcinazofarbstoffe von St. v. Kostanecki-Mühlhausen (D.R.P. No. 46479) beruht auf der Beobachtung, dass die Resorcinazofarbstoffe sich mit der grössten Leichtigkeit nitrosiren lassen. Die entstehenden Nitroso-Resorcinazofarbstoffe gestatten mannigfaltige Anwendung, da diese Farbstoffe sowohl die färbenden Eigenschaften der Azofarbstoffe, als auch diejenigen der Nitrosophenole theilen. Zu ihrer Darstellung wird 1 Mol. eines Resorcinazofarbstoffes in Alkali gelöst, zu der Lösung 1 Mol. Natriumnitrit hinzugesetzt und das Gemisch in verdünnte Säure eingetragen. Der Niederschlag wird ausgewaschen und als Paste zum Färben benutzt.

Es werden z. B. 10 k Phenylazoresorcin $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_3(OH)_2$ in 12,5 k Natronlauge (36° B.) und 75 l Wasser gelöst. Hierzu setzt man eine Lösung von 3,25 k Natriumnitrit in 5 l Wasser. Die Gesammtflüssigkeit wird nun in ein Gemisch von 9 k Schwefelsäure (66° B.) und 30 l Wasser unter Eiskühlung und gutem Umrühren eingetragen. Oder 32 k naphtionsaures Natron werden in der üblichen Weise diazotiert und in eine alkalische Lösung von 11 k Resorcin gegossen. Zu der Farbstofflösung setzt man alsdann 7 k Natriumnitrit hinzu und trägt die erhaltene Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein.

Das Färben geschieht entweder auf ungebeizter oder auf mit Chrom oder Eisen gebeizter Wolle; Baumwolle muss zuerst gebeizt werden. Das Drucken wird auf die beim Dinitrosoresorcin übliche Weise vorgenommen. Die Färbungen wechseln je nach der angewendeten Beize und der Natur des zur Darstellung des Azofarbstoffes angewandten Amins.

Das Phenylazoresorcin liefert nach dem Nitrosireu mit Eisenbeize dunkel oliven-grüne, fast schwarze Färbungen, mit Chrom-beize dagegen braune Töne. Ähnliche Wirkungen werden auch mit den Resorcinazo-farbstoffen des o- und p-Toluidins erzielt.

Brauchbare Farbstoffe werden ferner mit Naphtionsäuren erhalten. Folgende Naphtionsäuren können mit Resorcin zu Azofarbstoffen umgesetzt werden:

stoffen gekuppelt (combinirt) und dann nitrosirt werden:

1. α -Naphtylaminsulfosäure von Piria und Neville und Winther;

2. α -Naphtylaminsulfosäure von Witt (Ber. 19 S. 578);

3. β -Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (Pat. No. 20760);

4. β -Naphtylaminsulfosäure von Brönnner (Pat. No. 22547);

5. β -Naphtylaminsulfosäure von Dahl (Pat. No. 29084, 32221 und 32276);

6. β -Naphtylaminsulfosäure, Naphthionsäure F genannt, von Cassella & Co. (Pat. No. 43740).

Die sechs letztgenannten Farbstoffe geben auf ungebeizter Wolle braune, auf chromirter Wolle intensive, dunkelbraune Färbungen; mit Eisenbeize gebeizte Wolle färbt sich damit dunkel olivengrün bis schwarz.

Die Färbungen aller beschriebenen Farbstoffe sind für Wolle vollständig waschecht. Bei der Baumwolle werden die keine Sulfogruppen enthaltenden Farbstoffe selbst beim längeren Kochen mit Seifenlösung nicht abgezogen; enthalten sie jedoch eine Sulfogruppe, so ist ihre Waschechtheit geringer.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung nitrosirter Azofarbstoffe durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf die Resoreciuazofarbstoffe, welche durch Combination von Resorcin mit den Diazo-verbindungen folgender Amine und Amin sulfosäuren dargestellt werden: Anilin, o- und p-Toluidin, α -Naphtylaminsulfosäure von Neville und Winther, α -Naphtylaminsulfosäure von Witt, β -Naphtylaminsulfosäure der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, β -Naphtylaminsulfosäure von Brönnner, β -Naphtylaminsulfosäure von Dahl und β -Naphtylaminsulfosäure von Cassella & Co.

Farbstoffe aus den Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylendrauns. Nach H. Kupferberg in Manchester (D.R.P. No. 46375) lassen sich die aus m-Phenyldiamin bez. m-Toluyldiamin mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure entstehenden Farbstoffe Phenylendraun und Toluylendraun in Diazoverbindungen überführen und letztere mit m-Phenyldiamin und m-Toluyldiamin vereinigen. Die so entstehenden neuen Azofarbstoffe färben Baumwolle mit und ohne Beize tiefbraun. Es werden z. B. 10 k reines Toluylendraun in etwa 500 l Wasser gelöst und nach Zusatz von 4,8 k Salzsäure (20° B.) in der Kälte (5°) mit einer Lösung von 2,5 k Nitrit versetzt. In diese Lösung der Diazoverbindung des Toluylendrauns lässt man nach einiger Zeit eine stark abgekühlte Lösung von 4,4 k Toluyldiamin einfließen. Der als dunkelbrauner Niederschlag ausfallende Farbstoff wird nach mehrstündigem Stehen

durch Salzsäurezusatz in Lösung gebracht, mit Kochsalz gefällt, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Phenylen- und Toluylendrauns auf m-Phenyl- und m-Toluyldiamin.

Herstellung von Farbstoffen aus Paranitrotoluolsulfosäure. Nach A. Leonhardt & C. in Mühlheim (D.R.P. No. 46252) lässt sich aus Paranitrotoluolsulfosäure eine Anzahl gelber, oranger bis brauner Farbstoffe herstellen, welche die Eigenschaft haben, Baumwolle direct ohne Beize alkaliecht zu färben.

Die Bildung dieser Farbstoffe erfolgt in der Weise, dass auf p-Nitrotoluolsulfosäure bez. deren Salze geeignete oxydable, organische oder mineralische Substanzen und freies kaustisches Alkali in einem lösenden oder vertheilenden Medium in der Wärme einwirken. Als solche oxydable Stoffe sind anzuführen: Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorecylsäure, Oxynaphthoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltige Substanzen, z. B. Schmack, Mirobalane, Katechu u. s. w., Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphthalinsulfosäure, Schwefigsäure, Arsenigsäure, Antimonigsäure oder deren Salze.

Das Verfahren, welches zur Darstellung der Farbstoffe angewendet wird, besteht im allgemeinen darin, dass p-Nitrotoluolsulfosäure oder ein Salz dieser Säure unter Zusatz solcher oxydabler Stoffe in Wasser oder einem der oben genannten flüssigen Stoffe, z. B. Spiritus, Glycerin, gelöst bez. vertheilt und mit Ätzalkali so lange erhitzt wird, bis die Farbstoffbildung beendet ist.

Beispiel 1. 10 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron — oder eine äquivalente Menge der freien Säure — werden mit etwa 30 l Sprit oder Methylalkohol übergossen und in einem mit Rührer und Rückflusskühler versehenen Gefäß angewärmt. Man versetzt nun allmählich mit etwa 8 k Natronlauge von 40° B. und erwärmt bis zum Kochen. Der erhaltene Farbstoff wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht gelborange.

Beispiel 2. 10 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden mit etwa 20 k Glycerin erwärmt und die Mischung bei etwa 60° mit etwa 8 k Natronlauge von 40° B. allmählich versetzt. Einer etwa eintretenden heftigen, von starkem Aufwallen begleiteten Reaction begegnet man durch Einschütten von kaltem Wasser oder durch äussere Abkühlung des

Gefässes. Die Farbstoffbildung ist nach kurzer Zeit beendet. Man trägt den erhaltenen dicken Brei nach und nach in etwa 100 l kochendes Salzwasser ein, welches bis zum Schluss am besten mit Essigsäure sauer zu halten ist. Der so abgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gepresst und getrocknet; er färbt Baumwolle alkaliecht roth-orange.

Beispiel 3. 20 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron und 4 k Resorcin werden in 60 l heissem Wasser gelöst, 20 k Natronlauge von 40° B. zugegeben und die Masse bis zur Beendigung der Farbstoffbildung gekocht. Der Farbstoff wird durch Neutralisation mit einer Säure und Zusatz von Kochsalz in bekannter Weise gefällt; er färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Baumwolle ähnlich braun färbende Farbstoffe erhält man, wenn man statt Resorcin eine entsprechende Menge Hydrochinon oder Orcin anwendet.

Beispiel 4. 5 k α -Naphtol werden in 20 k Natronlauge (40° B.) und 60 l Wasser gelöst, 20 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erhitzt, als sich noch Zunahme der Farbstoffbildung bemerkbar macht. Der Farbstoff, in bekannter Weise abgeschieden, färbt Baumwolle alkaliecht gelbbraun.

Das gleiche Verfahren dient zur Herstellung der Farbstoffe mittels β -Naphtols, Dioxynaphtalins und dessen Sulfosäure, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und gerbstoffhaltiger Stoffe, wie Schmack, Mirobalane, Katechu u. dgl., Oxychinolincarbonsäure.

Sämtliche erwähnte oxydable Stoffe erzeugen auf Baumwolle braunfärbende Farbstoffe, von denen sich nur die mittels Dioxynaphtalin bez. dessen Sulfosäure, Oxynaphtoësäure und Oxychinolincarbonsäure erzeugten durch einen gelblichen Ton unterscheiden.

Beispiel 5. 10 k Natriumsulfit werden in 60 l Wasser und 20 k Natronlauge gelöst, 20 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron eingetragen und gekocht. Der dabei erhaltenen Farbstoff färbt Baumwolle alkaliecht orange.

Beispiel 6. 6,5 k Arsenigsäure werden in 150 l Wasser und 20 k Natronlauge gelöst, 20 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron zugegeben und so lange erwärmt, als sich dabei noch Farbstoff bildet. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht rothgelb.

Beispiel 7. 20 k p-nitrotoluolsulfosaures Natron werden in 40 l Wasser gelöst, mit einer Lösung von 6 k Brechweinstein in 12 l heissem Wasser und 14 k Natronlauge

(40° B.) versetzt und bis zur Fertigbildung des Farbstoffes gekocht. Nach der Neutralisation durch eine Säure schlägt man den Farbstoff durch Kochsalz nieder. Derselbe färbt Baumwolle alkaliecht gelb bis orange.

Statt Natronlauge lässt sich in dem durch obige Beispiele erläuterten Verfahren auch festes Ätznatron oder Kali, auch Ätzbarryt anwenden.

Patent-Anspruch: Versfahren zur Herstellung von alkaliechten Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orange bis braun färben, durch Einwirkung folgender oxydabler Körper: Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, Naphtol, Dioxynaphtalin, Pyrogallussäure, Resorcylsäure, Oxynaphtoësäure, Gallussäure, Tannin und andere gerbstoffhaltige Substanzen, wie Schmack, Mirobalane, Katechu; Oxychinolincarbonsäure, Dioxynaphtalinsulfosäure, Schwefigsäure, Arsenigsäure, Antimonigsäure und deren Salze und fixer Alkalien, auf p-Nitrotoluolsulfosäure in der Wärme.

Darstellung gelber und brauner Farbstoffe. Nach R. Nietzki (D.R.P. No. 46203) kann die im Hauptpatente (44170; Z. 1888 S. 435) verwendete Salicylsäure durch die aus den drei isomeren Kresolen durch Einwirkung von Kohlensäure erhaltenen Kresotinsäuren ersetzt werden.

Es scheinen überhaupt zur Herstellung der beizenförmenden Azofarbstoffe alle Oxycarbonsäuren geeignet zu sein, welche die Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung enthalten. So gibt die α -Oxynaphtoësäure gerade wie die Salicylsäure und ihre Homologen mit allen nitrierten Diazoverbindungen brauchbare Farbstoffe.

Die wesentliche Eigenschaft dieser Azofarbstoffe ist die, dass sie entsprechend den Alizarinfarbstoffen auf metallische Beizen ansärfen.

Es werden z. B. 1,38 Th. p-Nitranilin in salzsaurer Lösung unter Kühlung mit 0,7 Th. Natriumnitrit diazotirt. Nach vollen-deter Diazotirung lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Th. o-Kresotinsäure und 4 Th. calcinirter Soda oder der entsprechenden Menge Ätznatron in 20 Th. Wasser einlaufen. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein hellbraunes Pulver.

Die Diazotirung des p-Nitranilins geschieht in angegebener Weise. Die Lösung der Diazoverbindung lässt man in eine Lösung von 1,9 Th. α -Oxynaphtoësäure und 4 Th. calcinirter Soda oder der entsprechenden Menge Ätznatron in 20 Th. Wasser

einlaufen. Der ebenfalls mit Kochsalz ausgeschiedene braune Farbstoff wird in Form einer Paste gebracht.

Oder 1,38 Th. m-Nitranilin werden in 5 Th. Salzsäure von 20° B. und 20 Th. Wasser gelöst. Unter Kühlung werden 0,7 Th. Natriumnitrit hinzugefügt, nach vollzogener Diazotirung wird diese Flüssigkeit in eine Lösung von 1,56 Th. Kresotinsäure und 4 Th. calcinirter Soda in 20 Th. Wasser einlaufen gelassen. Bei der Kupp lung muss man sorgfältiger verfahren, da diese Farbstoffe schwieriger darzustellen sind. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver.

Zur Herstellung eines Farbstoffes aus m-Nitro-p-toluidin (Schmelzp. 77,5) und m-Kresotinsäure geschieht die Diazotirung wie bei dem m-Nitranilin. Ebenso die Reaction zwischen Diazoverbindung und m-Kresotinsäure. Der mit Kochsalz ausgeschiedene Farbstoff ist etwas heller und löst sich leichter als die vorhin beschriebenen Farbstoffe.

Sämtliche Farbstoffe werden in Form einer Paste in den Handel gebracht.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen: 1. durch Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol, sowie der im Patent-Anspruch 1. des Haupt-Patentes genannten Nitrodiazoverbindungen auf die durch Einwirkung von Kohlensäure auf Ortho-, Meta- und Para-Kresol, sowie auf das rohe Gemisch dieser Körper (Steinkohlentheerkresol) erhaltenen Kresotinsäuren; 2. durch Einwirkung derselben Nitrodiazoverbindungen auf α -Oxynaphthoësäure.

Die Reductionsproducte aus Azo-farbstoffen der Naphtalinreihe untersuchte O. N. Witt (Ber. deutsch. G. 1888 S. 3468).

Stärke, Zucker.

Herstellung von Stärke aus Körnerfrüchten, insbesondere Reis. Nach R. Stollenhoff (D.R.P. No. 46618) fällt bei der Fabrikation von Stärke aus Körnerfrüchten unter Zuhilfenahme von Natronlauge letzterer meistens nur eine mechanische Aufgabe zu, indem man sich begnügt, beim Einquellen der Früchte durch das Alkali nur einen Zerfall derselben zur Erleichterung der Mahlung zu bewirken. An eine Trennung des Proteins von der Stärke dabei denkt man nicht, obwohl eine solche Trennung auf chemischem Wege von grosser Bedeutung ist. Wie wenig Protein beim Einquellen entfernt wird, geht daraus hervor, dass die Lauge im Durchschnitt nur 6 g davon ge-

löst enthält, während eine Lauge von derselben Concentration 32 g lösen kann.

Nach dem neuen Verfahren wird das Mahlgut mit der alkalischen Flüssigkeit in einem ununterbrochenen Strome ausgelaugt, wie bei der Diffusion der Zuckerfabriken. Diese Auslaugung soll in geschlossenen Gefässen vor sich gehen, in denen durch eine Luftpumpe beständig ein Vacuum erhalten wird. Hierdurch soll ein besseres Eindringen der Lauge in das Innere der Früchte erzielt werden. Der Abschluss der Luft schützt ferner vor der Einwirkung des schädlichen Pilzbildung befördernden Sauerstoffs, ebenso vermag die Ätzlauge keine Kohlensäure anzuziehen, wodurch sie sonst ihr Vermögen, Kleber zu lösen, einbüsst.

Die Auslaugung geht ferner weit schneller vor sich, als nach dem alten Verfahren, in 6 Stunden gegen 36 Stunden. Der dadurch entstehende Hauptvortheil ist, dass Gährungen, welche sonst durch das längere Zusammensein von Kleber und Stärke entstehen, vermieden werden.

Der Kleber wird nach dem neuen Verfahren sehr hochprozentig und in frischem Zustand erhalten, wodurch es möglich wird, denselben besser zu verwerthen.

Da einige Getreidearten auch Proteine enthalten, welche nicht in Alkali, wohl aber in Säure löslich sind, so soll bei diesen zuerst mit einer Säure und dann mit Alkali ausgelaugt werden; durch die nachherige Vereinigung beider Flüssigkeiten wird dann der Kleber gefällt.

Um das angewendete Alkali wieder zu gewinnen, soll die zum Auslangen benutzte Flüssigkeit, welche das Protein in Lösung hält, mit Kohlensäure bis zur Bicarbonatbildung neutralisiert werden; als Kohlensäurequelle dienen Rauchgase. Hierdurch wird der Kleber ausgefällt, während die von ihm abgezogene Flüssigkeit durch gebrannten Kalk in Ätzlauge verwandelt wird. Dieselbe kann dann wieder zum Einquellen dienen. —

Es ist jedenfalls richtig, dass die chemische Seite der Stärkefabrikation noch sehr vernachlässigt wird. Chemikalien werden bei der Darstellung von Mais und Reisstärke, namentlich bei letzterer, angewandt. Das Ideal der Fabrikation wäre, wenn es gelänge durch Behandlung mit Chemikalien sämtliches Protein aus den Früchten auszuziehen. Das wird nun allerdings nicht so leicht möglich sein, das vorgeschlagene Verfahren nähert sich jedoch diesem Ziele und bedeutet offenbar eine grosse Verbesserung des üblichen Betriebes. Es kann kaum bezweifelt werden, dass durch die ununterbrochene systematische Auslau-

gung an Alkali gespart werden wird, und dass auch der ganze Process schneller verläuft. Hierdurch werden die Gefahren namentlich im Sommer auftretenden Gährung verminder. Wenn das Protein wirklich in frischerem Zustande erhalten werden kann, so würde damit seine Verwerthung gefördert werden.

Stärkefabrikation. Um nach H. Wiegand (Am. Pat. No. 392 389) Stärke in grossen Strahlen zu erhalten, ist es nöthig, dieselbe langsam zu trocknen. Hierbei entstehen aber leicht Gährungen, veranlasst durch die in der Stärke vorhandenen Pilzkeime. Zur Verhütung derartiger Gährung wendet man allgemein Chemikalien an, welche aber den Nachtheil haben, dass sie in anderer Hinsicht schädlich wirken, indem sie die Stärke verändern oder Färbungen hervorrufen.

Wiegand empfiehlt zu demselben Zwecke die Anwendung von antiseptischen Stoffen, welche flüchtig sein müssen, um beim Trocknen der Stärke mit zu verdunsten, besonders gewisse Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihen, z. B. das sogenannte coal oil, welches einen mittleren Siedepunkt von etwa 100° besitzt. Dieses Öl schlägt sich beim Anröhren der flüssigen Stärke mit letzterer nieder und verhüttet beim Trocknen die Gährung, verflüchtigt sich aber beim Trocknen in der Wärme völlig. —

Es kann einerseits nicht angenommen werden, dass die betreffenden Kohlenwasserstoffe in der geringen Menge von 0,5 Proc. eine so starke antiseptische Wirkung be-

sitzen, andererseits ist zu befürchten, dass bei ihrer Anwendung ein Geruch oder Geschmack in der Stärke zurückbleibt und dadurch ihr Gebrauchswert vermindert wird.

Wiegand irrt sich übrigens, wenn er meint, dass Chemikalien nur zur Verhütung der Gährung angewendet werden. Sowohl Alkali wie Säure sollen das Stärkegut für das nachfolgende Mahlen weich machen und auch, namentlich beim Reis, durch Lösen des Proteins wie der incrustirenden Salze den Verfall der zusammengesetzten Körner in Einzelkörner bewirken.

Herstellungskosten des Zuckers. Eine Fabrik hat bei einer Verarbeitung von etwa 500 000 hk Rüben 10,5 Proc. erstes Product und 1,2 Proc. Nachprodukte erhalten, für 1 k Zucker somit 8,547 k Rüben gebraucht. Die Verarbeitungskosten für 1 hk Rüben haben betragen:

Rüben	2,00 M.
Steuer	0,80 -
Lohn	0,20 -
Kohlen	0,20 -
Provision und Zinsen	0,20 -
Frachten, Gehalt, Reparaturen, Beleuchtung, Säcke, Leinen, Amortisation und	
Unkosten aller Art	0,60 -

Summe 4,00 M.

Somit kostet 1 hk Zucker 34,188 Mark, während der Verkaufspreis (Bas. 88° Rend.) heute 34,60 M. ist; durch die Nachprodukte wird dieser Preis aber noch um 0,60 M. gedrückt, so dass an jedem Hektokilogramm Zucker rund 20 Pfennig verloren gehen. (Vgl. D. Zucker. 1889 S. 174.)

Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Als Mitglieder werden vorgeschlagen:

Dr. Ferd. Dronke, Chemiker, Berlin W. Ansbacherstr. 54 (durch Dr. Regelsberger).

A. Voigt, Chemiker, Godullahütte bei Morgenroth O.-Schl. (durch Edm. Jensch).

Dr. J. Waldbauer, Assistent am städtischen Laboratorium in Stuttgart (durch Dr. A. Bujard).

Veränderungen:

Dr. J. H. Vogel, Leiter des agrikulturchemischen Institutes in Coimbra, Portugal.

Der Vorstand
v. Marx.

Nordwestdeutscher Bezirksverein der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sonnabend, den 2. März, abends 8 Uhr,

Versammlung in Hannover. Die Tagesordnung wird durch Karten mitgetheilt. (Vgl. S. 86 d. Z.)

F.