

Im laufenden Jahre 1890 sieht man einer Ausfuhr von etwa 6 Millionen Pud entgegen.

Gegenwärtig wird Manganerz an Ort und Stelle der Gewinnung dahier mit 5 bis 6 Kop. das Pud verkauft. Der Transport bis Poti kostet gegenwärtig etwa 35 Kop. das Pud, manchmal aber bis 40 Kop., je nach der Jahreszeit und Nachfrage. Wegen einer gewaltigen Nachfrage nach Amerika ist zur Zeit der Preis des Erzes etwas in die Höhe gestiegen; aber im Sommer, wenn die Wege abtrocknen und der Transport vom Bergwerk bis Eisenbahn billiger wird, wird man heuer gewiss das Erz für etwa 43 Kop. das Pud frei am Ufer des Schwarzen Meeres haben können²⁾.

Die Gewinnung des Erzes trägt bis heute den Charakter einer zersplitterten, durch eine grosse Anzahl einzelner kleiner Unternehmer, namentlich einheimische Landleute, betriebenen Industrie (einer Strauch-Industrie). Alle manganhaltenden Grundstücke liegen auf im Privatbesitz befindlichem Grunde; von den Grundbesitzern werden kleinere Stücke Landes gepachtet, darauf wird das Erz gewonnen und an besondere Vermittler oder Wiederverkäufer zu verschiedenen Preisen abgesetzt.

Gegenwärtig (im März 1890) wird Mangan auf mehr als 100 solcher vereinzelter, meistens kleiner gepachteter Grundstücke zu Tage gefördert; und man zählte i. J. 1888 86 Unternehmer, welche einzeln mit diesem Abbau beschäftigt waren.

Kaukasisches Manganerz bleibt bis jetzt für Russland nur eine Ausfuhrwaare, so wie auch zum grösseren Theile das Ekaterinowslaw'sche Erz, welches übrigens zum Theil der südrussischen Eisen- und Stahlgewinnung zu Gute kommt. Hauptsächlich ist hiesiges Manganerz eine chemische Waare (zur Chlorgewinnung), und da in den chemischen Fabriken Russlands nirgends Chlor in irgendwie namhaften Mengen genommen wird (auch bleibt die Salzsäure, bei völliger Abwesenheit des gewöhnlichen Leblanc-Sodaverfahrens, meistens noch theurer als die Schwefelsäure), so wird der gesamte Manganbergbau so gut wie ausschliesslich nur für die ausländische Ausfuhr betrieben, und weist dessen mächtiger Aufschwung in den letzten Jahren auf eine gewaltig wachsende Nachfrage seitens der ausländischen chemischen sowohl als metallurgischen Industrie.

²⁾ Nach den jüngsten Mittheilungen des H. S. Gulischambarof, Ober-Ingenieur der Hauptverwaltung des Kaukasus in Tiflis.

St. Petersburg.

A. K.

Über Kefir.

Von

B. Niederstadt.

Tatarische Stämme auf den Höhen des Kaukasus benutzen Kuhmilch zu der Bereitung des Kefirs¹⁾. Der Kefirpilz hat blumenkohlartiges Aussehen; unter Alkohol aufbewahrt ist seine Haltbarkeit unbegrenzt.

Nach den Untersuchungen von Kern besteht er aus *Saccharomyces cerevisiae* und aus fadenförmigen *Bacterien*: *Dispora Caucasica*. Die ganze Masse besteht aus den *Bacterien* im Zustande von *Zooglea* und hier und da liegen Hefepilze vor.

Die zur Bereitung des Kefirs dienende Milch wird am besten sterilisirt, unter allen Umständen aufgekocht. Rohe Milch hat die Eigenschaft, anderen schädlichen Pilzbildungen als Nährboden zu dienen; durch die Sterilisierung der Milch wird die peptonisirende Eigenschaft des Kefirpilzes und die Bildung von Hemialbumose befördert.

Zur Bereitung des Getränks nimmt man auf zwei Gläser Milch einen reichlichen Esslöffel Kefirpilz und lässt die Milch bei 16 bis 20° unter leichtem öfteren Schütteln damit bis 8 Stunden stehen. Der eintägige Kefir hat am wenigsten Milchsäure, auch Alkohol und Kohlensäure; er muss deutlich rahmartig, durchaus gleichförmig beschaffen sein. Von dem Genuss des alten Kefirs ist wegen des bedeutenden Gehalts an freien Säuren abzurathen.

Die Untersuchungen von Kefir ergaben:

| Alter | Spec. Gew. 15° | Fett Proc. | Casein und Eiweiss Proc. | Milch- säure Proc. | Alkohol Gew.- Proc. |
|------------|----------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 3 tägig | 1,0116 | 3,15 | 3,68 | 1,005 | 0,26 |
| 2 tägig | 1,0277 | 3,91 | 3,54 | 0,99 | 0,22 |
| 33 tägiger | — | — | — | 2,07 | — |

Brennstoffe, Feuerungen.

Koksofen. F. Brunck (D.R.P. No. 51 518) empfiehlt die Herstellung von röhrenförmigen Hohlräumen in dem gefüllten Verkokungsraum. Sollen zwei über einander

¹⁾ Das Wort „Kef“ wird in der türkischen, auch in der tartarischen Sprache als Vorsilbe gebraucht und heisst Wonne, Vergnügen. Der Ursprung des Getränks ist unbekannt, nur erzählt Herodot, dass den Scythen dieses Getränk bereits bekannt war.

liegende Hohlräume A und B (Fig. 126 u. 127) hergestellt werden, so werden drei Kolben K_1 , K_2 und K_3 verwendet. K_1 und K_2 erzeugen bei der Vorwärtsbewegung die röhren-

verschliesst den Gasen den directen Abzug in der Richtung der lothrechten Ofenachse und nöthigt sie vermöge seiner wagrechten Ausdehnung, mit den zu vergasenden Brenn-

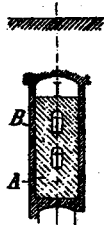


Fig. 126.

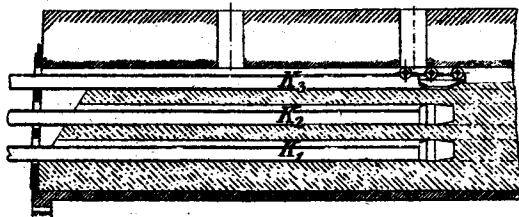


Fig. 127.

förmigen Hohlräume A und B , während K_3 den nach oben erforderlichen Widerstand bietet und zugleich die Oberfläche ebnet.

Bei den Röhrenkolben K_1 und K_2 hat der mittlere prismatische Theil die Form der herzustellenden Röhre. Sein Querschnitt ist so berechnet, dass die durch den Kolben verdrängte Masse in den angrenzenden Materialschichten die gewünschte Pressung hervorbringt. An den prismatischen Theil schliesst sich nach vorn ein allseitig durch geneigte Flächen begrenzter Druckkopf an, der bei dem Vordringen des Kolbens die Kohlen senkrecht zur Bewegungsrichtung verdrängen und dadurch die Röhre bilden, auch gleichzeitig das Destillationsmaterial gegen die Heizflächen andrücken soll.

Kohlenersparniss in unseren Feuerungen. H. Schomburg empfiehlt in den Sitzungsberichten des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses vom 14. April d. J. seine verbesserten Feuerungen. Darnach ist es möglich geworden, „durch Einführung von Wasserdampf direct zu den in höchster Temperatur über 1200° sich befindenden Scharmotte-Einmauerungen, welcher hier zu Wassergas umgewandelt wird, mit Kohlenoxyd vermischt und so mit verbrannt wird, eine weitere Ersparniss zu constatiren. Dieses Einführen und Verbrennen des Wasserdampfes an den hochoerhitzten Gewölben...“ Nach diesen erstaunlichen Beweisen von Unkenntniss hat man alle Ursache, die Versicherung Schomburg's, seine Feuerungen bedingten 15 bis 30 Proc. Brennstoffersparniss, recht skeptisch aufzunehmen. F.

Gasgenerator. Nach F. Dagner (D.R.P. No. 50300) wird die Kohle durch die Füllschlote A (Fig. 128) aufgegeben, rutscht über B , B_1 durch C , C_1 in den Schachtraum D , wo es auf den Rosten F , F_1 unter Zuführung von Wind durch Rohr E zur Verbrennung gelangt. Der um G drehbare bez. in seitliche Schwingungen zu versetzende Körper H

stoffen in steter Berührung zu bleiben, wodurch eine Anreicherung der Gase an Kohlenstoff stattfinden soll. Die Gase steigen in dem gemeinschaftlichen Ofenschacht I empor und werden durch Schlot K , welcher mit

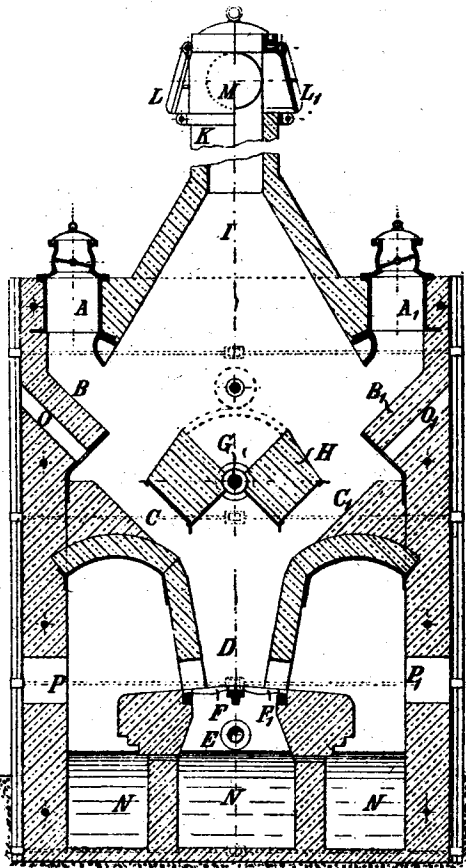


Fig. 128.

den Explosionsklappen L , L_1 versehen ist, in das Ableitungsrohr M geleitet. Die Asche und Schlacken werden unten in die Wasserbehälter N abgeführt. O , O_1 sind Schürspalte, und bei P , P_1 wird der Generator durch Thüren geschlossen.

Die Geologie der Ölfelder von Barren County, Kentucky beschreibt M. Fischer (Eng. Min. J. 49 S. *197).

Vereinigte Deutsche Petroleumwerke in Peine. Im Jahre 1889 sind an Roherdöl gewonnen in Hänigsen 5132 k, in Ölheim 932 110 k, zusammen 983 942 k gegen 1 036 435 k i. J. 1888. In der Raffinerie zu Peine wurden 2 299 774 k Rohöl gegen 2 968 838 k im Vorjahre verarbeitet, bestehend aus der eigenen Förderung, sowie aus der vertragsmässig übernommenen des Bohrwerkes Wietze bei Celle. Der Verlust im Betriebe beträgt 41 768 M.

Hüttenwesen.

Bestimmung von Aluminium in Eisen und Stahl. J. E. Stead (J. Soc. Ind. 1889 S. 966) hebt hervor, dass es bei Verwendung von Ferroaluminium im Stahlwerke selten gelingen wollte, Aluminium in dem fertigen Stahl nachzuweisen; dies liege in der Unvollkommenheit der Methoden. Nach folgendem Verfahren soll man noch 0,01 Proc. Aluminium mit Sicherheit bestimmen können.

Es werden 11, oder wenn weniger als 0,01 Proc. Aluminium vermuthet wird, 22 g Metall in 44, bez. 88 cc concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand mit Salzsäure und heissem Wasser behandelt und filtrirt. Zum Filtrat, welches nicht mehr als 200 cc betragen soll, werden 3 cc einer gesättigten Natriumphosphatlösung gefügt, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und etwa ausgeschiedene Flocken von Phosphaten vorsichtig mit Salzsäure in Lösung gebracht. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und hierauf 50 cc einer gesättigten Lösung von Natriumhyposulfit zugesetzt. Das Kochen wird nun so lange fortgesetzt, bis die Lösung nicht mehr nach Schwefelsäure riecht. In der Regel genügt 1 Stunde. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt, mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen, die Thonerde mit 5 cc Salzsäure und 5 cc heissem Wasser gelöst und das Filtrat in dem Fällungsbecherglase aufgefangen. Die Lösung wird nun in eine Platinschale gebracht, zur Trockene verdampft, 2 g Natronhydrat (aus Natrium hergestellt) und etwa 1 cc Wasser zugefügt und die Schale erhitzt, bis die Masse sich in ruhigem Fluss befindet. Nach dem Abkühlen werden 50 cc Wasser zugefügt, einige Minuten lang gekocht, die Flüssigkeit in ein Kölbchen von 110 cc gespült und bis zur Marke gefüllt. Hierauf wird sie durch ein trockenes Filter gegossen und genau 100 cc (= 10 g bez. 20 g Metall) aufgefangen. Die Lösung wird mit Salzsäure eben angesäuert, 3 cc Phosphatlösung und 50 cc Hypo-sulfit zugefügt, die Schwefligsäure weggekocht, dann 2 cc Ammoniumacetat zugefügt,

einige Minuten weiter gekocht, filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Der Rückstand, welcher gegläht und gewogen wird, ist dann AlPO_4 und hält 22,36 Proc. Aluminium. (Vgl. S. 268 d. Z.)

Zur Analyse von Kupferzinklegirungen benutzt H. N. Warren (Chem. N. 61 S. 136) die stark reducirenden Eigenschaften des Magnesiums in folgender Weise: Feil- oder Bohrspähne der zu untersuchenden Legirung werden durch Erwärmung mit starker Schwefelsäure in Lösung gebracht, mit Wasser verdünnt und mit Magnesiumband so lange auf 40° erwärmt, bis alles Kupfer niedergeschlagen ist. Das Kupfer, welches eine schönrothe Farbe besitzen soll, wird abfiltrirt und mit Hülfe von etwas Äther in eine Platinschale gespült, im Luftbad getrocknet und gewogen. Sind andere Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe vorhanden, so sind diese mit dem Kupfer niedergeschlagen. Zu dem Filtrat wird eine concentrirte Lösung von Natriumacetat gefügt, die Lösung zum Sieden erhitzt und etwa ausgeschiedenes Eisenacetat abfiltrirt. In das Filtrat, in welchem das Zink nunmehr als Acetat vorhanden ist, wird ein dickes Magnesiumblech gestellt; das Zink schlägt sich mit grosser Schnelligkeit und vollständig auf das Blech nieder und kann leicht davon getrennt werden.

Titrimetrische Bestimmung von Kupfer. A. Etard und P. Lebeau (Cr. 110 S. 408) titriren Kupfer auf folgende Weise: Die concentrirte Kupferlösung wird mit einem Überschuss von starker Bromwasserstoffsäure versetzt; hierbei bildet sich Kupferbromid-Bromwasserstoffsäure, welche eine tief violette Farbe, ähnlich der des Permanganates besitzt. Wird eine Lösung von Zinnchlorür zugesetzt, so verschwindet die Farbe plötzlich in dem Augenblicke, wo die Reduction vollkommen ist. Der Zusatz der Zinnlösung muss ziemlich schnell erfolgen, da sonst die Kupferlösung wieder durch die Luft gefärbt wird.

Zur Analyse von Erzen gibt G. E. Dougherty (Eng. Min. J. 1890 S. 178) folgende Anleitung: Zur Bestimmung von Kieselsäure und Kalk wird das Erz in einer Porzellanschale in Königswasser gelöst, zur Trockene gebracht, mit Salzsäure aufgenommen und mit heissem Wasser ausgewaschen; das Filtrat wird zur Bestimmung von Kalk benutzt. Zur Entfernung der letzten Spuren von Chlorblei wird das Filter einmal mit heissem

Ammoniumacetat und dreimal mit Wasser ausgewaschen. Die Kieselsäure wird im Porzellantiegel gegläht und gewogen. Das erste Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt und darauf gelbes Schwefelammonium im Überschuss zugefügt. Nachdem der Niederschlag sich klar abgesetzt hat (etwa 15 bis 20 Minuten), wird abfiltrirt und mit lauwarmen, mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetztem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert und auf etwas weniger als die Hälfte eingekocht, worauf etwa vorhandenes Schwefelantimon und Schwefel abfiltrirt werden und das Antimon wie gewöhnlich bestimmt wird. Das Filtrat wird ammoniakalisch gemacht, zum Sieden erhitzt, mit Ammoniumoxalat gefällt und 5 Minuten lang gekocht. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird filtrirt, der Niederschlag vom Filter abgespritzt, zuletzt mit verdünnter Schwefelsäure, die Flüssigkeit auf etwa 300 cc gebracht, etwa 5 cc concentrirte Schwefelsäure zugefügt und die Oxalsäure mit Permanganat titirt.

Zur Bestimmung von Blei, Kupfer, Eisen und Zink wird eine neue Menge Erz mit Salpetersäure behandelt, etwas Salzsäure zugefügt und gekocht. Nach dem Abkühlen und Zusetzen von etwa 3 bis 4 cc Schwefelsäure wird eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen wird mit etwa 200 cc Wasser verdünnt, bis zum Sieden erhitzt, zum Fällen etwa vorhandenen Silbers etwas Kochsalz zugefügt und nach dem Absetzen des Niederschlages filtrirt. Im Filtrat befinden sich nunmehr Kupfer, Eisen und Zink, auf dem Filter Kieselsäure, die Sulfate von Blei und Calcium bez. Chlorsilber. Der Rückstand auf dem Filter wird mit einer concentrirten Lösung von Bicarbonat 1 Stunde lang schwach erwärmt und die gebildeten Carbonate abfiltrirt. Diese werden mit verdünnter Essigsäure gelöst, das Blei wird mit Kaliumbichromat gefällt. Das Blei kann auch in der essigsauren Lösung durch Titiren mit Cyankalium bestimmt werden unter Benutzung von Uranacetat als Indicator. Das Filtrat der Sulfate wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, bis nahe zum Sieden erhitzt, 15 Minuten lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtrirt und gewaschen. Das nasse Filter wird im Porzellantiegel bei schwacher Rothglut verbrannt, der Inhalt des Tiegels in ein Becherglas gebracht, mit 5 cc Salpetersäure erwärmt, abgekühlt, 10 cc Ammoniak zugefügt und das Kupfer mit Cyankalium titirt. Statt Schwefelwasserstoff kann Natriumhyposulfit benutzt werden; in

diesem Falle versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure statt Salzsäure, erhitzt zum Sieden, setzt erst ein Kryställchen und dann 3 bis 4 g Hyposulfit zu, kocht 15 Minuten und behandelt wie oben angegeben. Das Kupferfiltrat wird mit Salzsäure versetzt, mit einem Überschuss von Kaliumchlorat bis zum Verschwinden des Chlorgeruches eingekocht. Die Lösung wird nun mit Ammoniak nahezu neutralisirt, mit etwa so viel Chlorammonium versetzt, als bei der Titerstellung der Ferrocyanallösung benutzt wird. Die Flüssigkeit wird abgekühlt, etwas Bromwasser zugefügt, mit 20 cc Ammoniak gefällt und nach 15 Minuten titirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sollte das Filtrat noch trüb sein, so wird noch etwas Bromwasser zugefügt und nach etwa einer Stunde filtrirt. Das Eisen wird auf dem Filter mit verdünnter heisser Salzsäure gelöst. Ist viel Mangansuperoxyd vorhanden, so wird das Lösen durch Zusatz von etwas Zinnchlorür sehr befördert; die Eisenlösung wird hierauf mit Zinnchlorür reducirt, mit Quecksilberchloridlösung versetzt und mit Bichromat titirt. Das Filtrat des Eisenoxyds wird mit Salzsäure angesäuert und das Zink mit Ferrocyankalium unter Benutzung von Uranacetat als Indicator titirt. Auf diese Art sollen beinahe alle Erze mit Ausnahme der feldspath- und schwerspathhaltigen untersucht werden; erstere müssen zur Aufschliessung des Feldspath geschmolzen werden; bei schwerspathhaltigen werden nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Salzsäure die Sulfate 12 Stunden lang mit Ammoniumcarbonat behandelt, die sich bildenden Carbonate des Bleies und Calciums werden mit heisser verdünnter Essigsäure gelöst und die Oxyde mittels Schwefelwasserstoff getrennt. Die auf dem Filter verbliebenen Kieselsäure und Baryumsulfat werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalinatron gefällt.

Mangan und Arsen werden am besten in besonderen Proben bestimmt.

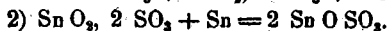
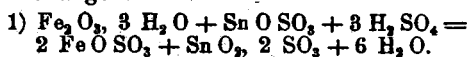
(Diese Anleitung scheint doch gar zu sehr auf das Princip „Time is money“ Rücksicht zu nehmen; denn nach diesem Verfahren wird ein Erz wohl schnell zu analysiren sein, aber nur auf Kosten der Genauigkeit, zumal bei Antimon, Blei und Zink. Anm. d. Ref.)

Die Bestimmung von Silicium in Ferrosilicium und Siliciumspiegel führt man nach M. Clerc (Société de l'Ind. min. 1889 S. 107) am besten in folgender Weise aus. Das möglichst fein gepulverte Metall wird in einem Kolben von etwa 400 cc mit

20 cc Wasser und 8 bis 10 cc Brom übergossen und dazwischen 75 cc Salzsäure gefügt, worauf der Kolben bis nahe 100° erhitzt wird. Wenn die Flüssigkeit auf etwa 40 cc eingedampft ist, ist die Reaction vollendet und die Kieselsäure nebst Kohlenstoff ausgeschieden. Zum Inhalt werden 200 cc siedendes Wasser gefügt, sofort filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Methode ist genau, indem keine Spur von Silicium im Titrat bleibt und die ausgeschiedene Kieselsäure vollkommen rein ist. *v. R.*

Zur gewichtsanalytischen Schwefelbestimmung in Stahl und Roheisen empfiehlt C. Reinhardt (Stahleisen 1890 S. 430) Zersetzen des Stahles oder Roheisens mit Salzsäure von 1,19 spec. G. und Aufhängen des Schwefelwasserstoffs in schwefelsäurehaltiger Natronlauge von bekanntem Schwefelsäuregehalt, Überführen des gebildeten Schwefelnatriums durch Bromwasser und Salzsäure in Natriumsulfat, Wegnehmen des überschüssigen Broms mit arseniger Säure und Fällen in Kochhitze mit Baryumchlorid.

Die Fällung des Zinns durch Eisen tritt nach B. Schultze (Ber. deutsch. G. 1890 S. 974) ein, sobald das Zinn in völlig neutraler und nur Oxydule enthaltender Lösung vorhanden ist; die geringsten Spuren von überschüssiger Säure oder von höheren Oxyden verhindern sie. Lässt man die Zinnlösung auf eine Mischung von Eisenrost, metallischem Zinn und metallischem Eisen (auf ein Gemenge von frischen unentzintten Weissblechabfällen und von vordem entzintten, darauf stark angerosteten Eisenschuitzen) einwirken, so wird dabei die in der Lösung enthaltene noch freie Säure bis auf die letzten Spuren unter Bildung von Eisenmono- und Zinnbisulfat gebunden, letzteres aber geht unter Aufnahme von Zinn vollständig in Zinnmonosulfat über. Die Reaction verläuft entsprechend den folgenden Gleichungen:



Nur soweit die vorhandene freie Säure — entsprechend Gleichung 1 — zulangt, oxydirt sich am Rost das gelöste Zinnoxidul zu Zinnoxid. Ist die Säure zu neutralem Salz gebunden, so bewirkt das Eisenoxydhydrat in der Lösung des Zinnoxiduls eine Oxydation des letzteren nicht mehr. Der Zeitpunkt aber, zu dem alles nach Gleichung 1 entstandene Zinnbisulfat durch Aufnahme von Zinn nach Gleichung 2 in Zinnmonosulfat übergegangen ist, kennzeichnet

sich dadurch, dass von da an auf dem neben dem Rost und Zinn vorhandenen grauen Eisen (auch in den Ritzen zwischen dem Rost auf den angerosteten Abfällen) ein allmählich wachsender Niederschlag erscheint, der theils ein graues, lockeres, schwammiges Pulver, theils schöne, halb stahl-, halb silberfarbige, glänzende, mitunter mehrere Millimeter gross werdende Krystalschuppen bildet und aus metallischem Zinn besteht. Die vollständige Fällung des Zinns durch Eisen erfordert Tage lange Zeit.

Unorganische Stoffe.

Der Verdampf- und Destillirapparat der Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenbau-Actiengesellschaft (D.R.P. No. 51564) soll namentlich zum Concentriren von Säuren und Laugen dienen. Derselbe besteht aus einem mit ringförmigen, nach Kugelflächen gestalteten Tellern *B* (Fig. 129 u. 130) versehenen Hartbleicylinder *A*, welcher unten durch einen Untersatz *C* mit Abflussstutzen *a* und oben durch die Haube *D* mit den beiden Stützen *b* und *c* geschlossen ist. Der ganze Cylinder ist von dem gusseisernen Dampfmantel *E* umgeben, welcher in halber Höhe getheilt und durch die Stopfbüchse *d* in seiner Höhe veränderlich gemacht ist, so dass die verschiedenen grosse

Wärmeausdehnung von Blei und Eisen dadurch ausgeglichen wird. Ausserdem trägt er an seinem oberen Ende den Dampfeintrittsstutzen *g* und unten den Dampfaustrittsstutzen *f*. Der ganze Apparat ist an einem cylindrischen Theile durch den Blechmantel *F* und oben durch eine zweite Haube *G* gegen Wärmeausstrahlung geschützt. Die innere Öffnung *O* der Ringteller *B* vergrössert sich von unten nach oben hin von Teller zu Teller,

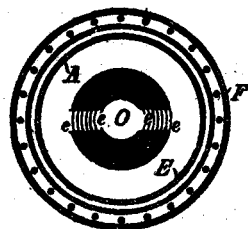
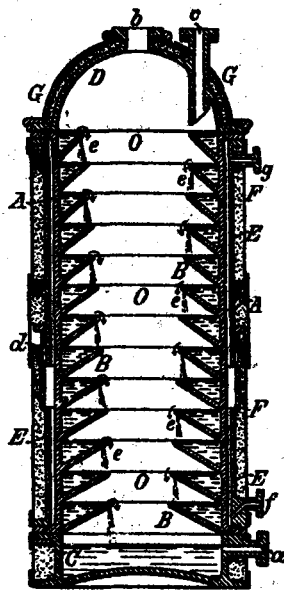


Fig. 129 u. 130.

so dass bei etwaigem Überkochen eines Tellers die übertretende Flüssigkeit nicht vollständig nach unten fallen kann, sondern immer erst den nächsten Teller treffen muss. Jeder Teller B zeigt einen Überfall e , bestehend aus einem Ausschnitt im Tellerande.

Während durch den Dampfmantel der Apparat geheizt wird, wird durch den Stutzen c die zu concentrirende verdünnte Säure durch eine Pumpe zugeführt, fällt auf den obersten Teller und gibt dort infolge der Erwärmung an der Cylinderwandung einen Theil ihres Wassergehalts ab. Da sie nun von der nachfolgenden Säure verdrängt wird, fliesst sie über den Überfall bei e auf den nächstfolgenden Ringteller, um hier unter abermaliger Erwärmung weiter concentrirt zu werden u. s. w. Die Säure wird daher schliesslich in dem Sammelraum des Untersatzes als concentrirte Säure sich ansammeln, von wo sie durch den Abflussstutzen a abfliesst. Die aus der Säure abgetriebenen Dämpfe entweichen durch den Stutzen b , von wo sie in den Kühler bez. nach einer Luftpumpe gelangen.

Zur Herstellung von Chlor durch Zersetzung von Chloriden will M. Mühlig (D.R.P. No. 51183) einen sog. Kreuzstrom-Gasofen verwenden. Die beiden langen Seitenwände a (Fig. 131) des Zersetzungs-

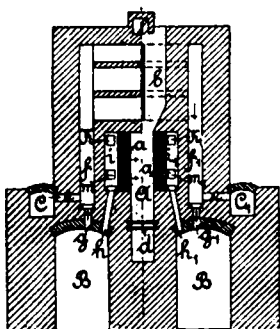


Fig. 131.

raumes A sind rostartig durchbrochen. Nach unten ist der Ofenraum durch einen Schieber geschlossen, welcher gestattet, die zersetzte Masse zeitweilig zu entfernen, oder es ist ein beweglicher Rost d angebracht, welcher eine gleichmässige und allmähliche Entleerung möglich macht. Die beiden Regeneratoren B und B' , welche zur Erhitzung der Luft dienen, sind durch eine Siemens'sche Stromwechselvorrichtung abwechselnd mit einer Esse in Verbindung zu bringen. Gaskanäle C und C' sind mit Ventilen versehen; kleine Schlitzze e führen in die Verbrennungsräume f und f' . Aus den Re-

generatoren B und B' führen mit Thonschiebern versehene Kanäle g und g' und h und h' einerseits zu den Verbrennungsräumen f und f' , andererseits zu den Räumen i und i' . Von hier führen ebenfalls gut verschliessbare Kanäle K und K' die Zersetzungsproducte ab.

Ist die Wechselstromrichtung derart gestellt, dass der heisse Luftstrom in B emporsteigt, dann sind Gaskanal C und Züge h und K' offen, dagegen Gaskanal C' und die Züge h' und K geschlossen. Ein Theil der in dem Regenerator B hoherhitzten Luft strömt dann durch die entsprechend geöffneten Züge g in den Verbrennungsraum f und trifft dort mit dem durch e einströmenden Gas zusammen; die sich entwickelnde Flamme steigt in f empor und tritt durch die Schlitzze in den hohlen Seitenwänden c nach der anderen Seite des Ofens, sinkt im Rumpf f' nach abwärts durch die Züge g' in den Regenerator B' , dessen Inhalt hoch erhitzend, und durch die Wechselvorrichtung nach der Esse. Gleichzeitig tritt ein anderer durch die Schieber bei h regelbarer Theil der in B hoherhitzten Luft durch die Kanäle h in den Raum i , aus diesem in Folge des Auftriebes oder noch unterstützt durch die Wirkung eines Gebläses durch die durchbrochene Wand a , den Inhalt des Ofenraumes A in wagrechter Richtung durchstreichend, nach dem Sammelraum i' , aus dem die Chlor enthaltende Luft durch K' abgeführt wird. Nach einer gewissen Zeit wird der Strom gewechselt, der Gaskanal C' und h' und K geöffnet, dagegen Gaskanal C und h und K' geschlossen u. s. f. Die in den Füllräumen b sich entwickelnden Chlorwasserstoffdämpfe (bei Verarbeitung von Magnesiumchlorid) können in einem ge-

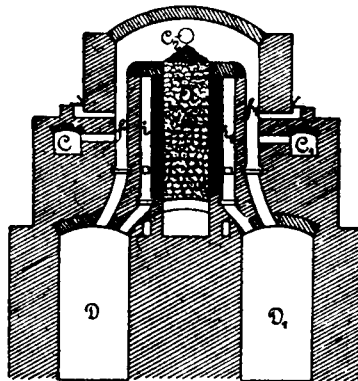


Fig. 132.

meinschaftlichen Kanal l gesammelt und entweder zur Condensation abgeführt oder durch die Öffnungen m und m' abwechselnd in die Räume i und i' , aus denen sie mit der er-

hitzen Luft durch die Magnesia getrieben und ebenfalls in Chlor zersetzt werden.

Wenn Stoffe in schmelzendem Zustande mit Gasen behandelt werden sollen, z. B. Alkalisulfate zur Überführung in Sulfit oder Roheisen zum Zweck höherer Kohlung, so wird der zu behandelnde Stoff durch Öffnung *C*² (Fig. 132) auf den Ofeninhalt, welcher z. B. aus Koks oder Holzkohlenstücken besteht, aufgelegt; indem derselbe schmilzt, fließt er über die Kohlenstücke herab, während dieselben durch die im Regenerator erhitzten Generatorgase in horizontaler Richtung durchströmt werden.

Zur Herstellung von Cyanalkalien empfehlen W. Siepermann, H. Grüneberg und H. Flemming (D.R.P. No. 51 562) statt der früher (d. Z. 1887, 51) vorgeschlagenen wagrechten jetzt stehende Retorten. Die Leitung der Heizgase im Ofen *B* (Fig. 133 u. 134) erfolgt mittels der waag-

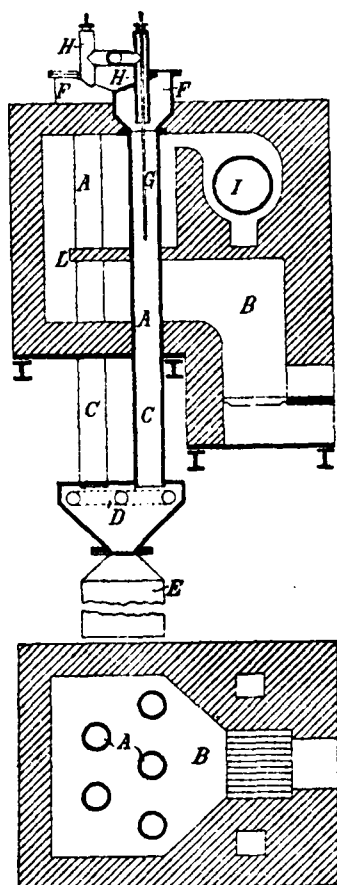


Fig. 133 und 134.

rechten Scheidewand *L* in der Weise, dass der mittlere Theil des Rohres *A* zuerst der Einwirkung der Heizgase ausgesetzt ist und zur Reduction der cyansauren Alkalien zu Cyanalkalien dient, während die Temperatur

des oberen Theiles der Retorte nur bis zur Dunkelrothglut steigt. In diesem Theile findet die Bildung des cyansauren Alkalis statt. Der untere, aus dem Ofen *B* hervorragende Theil *C* dient als Kühlrohr. Die Beschickung der Retorte erfolgt durch den verschliessbaren Fülltrichter *F*, durch den ein weites Rohr *H* zur Abführung der in der Retorte entwickelten Gase geht. Das in dem Kühlrohr *C* abgekühlte Reactionsproduct wird entweder fortdauernd oder zeitweise durch ein Band ohne Ende *D* oder in anderer Weise in den Sammelbehälter *E* abgeführt. Die in der Retorte entwickelten Gase haben nur Austritt durch Rohr *H*; durch letzteres geht das in seiner Längsrichtung verschiebbare Rohr *G*, welches zur Einleitung des Ammoniakts dient.

Die Retorten *A* werden durch Fülltrichter *F* mit einem Gemenge von grobem Holzkohlenklein und kohlen-saurem Alkali beschickt und das untere Ende des Rohres *G* an die Stelle geschoben, an der die Hellrothglut in dunkle Rothglut übergegangen ist. Darauf wird ein gleichmässiger Ammoniakstrom durch das Rohr *G* eingeleitet und die Reactionsmasse langsam in den Sammelbehälter *E* abgelassen. Die Beschickung wird zuvor in einer sich drehenden Trommel *J* getrocknet, deren Erwärmung zweckmässig durch die abziehenden Heizgase des Ofens *B* erfolgt. Die Schmelze wird bei der Darstellung von Cyankalium systematisch ausgelaugt, bis die Lauge etwa 1,4 spec. G. zeigt, und darauf mit kohlen-saurem Kali versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur der Lauge scheidet sich sofort, bei höherer Temperatur derselben beim Erkalten der grösste Theil des Cyankaliums aus, welches dann durch Abschleudern und Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Einwirkung des Fettes auf Schwarzpulver. S. Bein (Verh. Gewerbfl. Sitzb. S. 63) zeigte im Anschluss an seine Mittheilungen S. 217 d. Z., dass eine vor etwa 2½ Jahren mit einer etwa 6 proc. gefetteten Jute hergestellte Zündschnur nicht brennt.

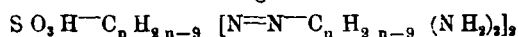
Zur Prüfung von Natriumbicarbonat auf Thiosulfat reibt F. Musset (Pharm. Centr. 1890 S. 230) 5 g Bicarbonat mit 0,1 g Calomel und 2 Tropfen Wasser zusammen. Die geringste Menge Thiosulfat gibt sich durch Bildung von Schwefelquecksilber und dadurch bewirkte Graufärbung der Mischung zu erkennen.

Zur Herstellung von reinem Jod übergiesst derselbe Jod in einem Becherglase mit einer concentrirten Jodkaliumlösung, be-

deckt mit einer Glasplatte, erhitzt, bis das Jod geschmolzen ist und lässt erkalten. Der Schmelzpunkt des Jods liegt niedriger als der Siedepunkt der concentrirten Jodkaliumlösung. Das Jod lässt sich leicht aus dem Becherglase herausnehmen, zerdrücken und auf einen Trichter bringen und ist nach dem Abtropfen der Mutterlauge und Auswaschen chlorfrei.

Farbstoffe.

Bismarckbraunsulfosäuren. Nach K. Oehler & Cp. (D.R.P. No. 51662) werden als Bismarckbraunsulfosäuren die Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel:



bezeichnet, welche bei der Einwirkung von diazotirten Sulfosäuren aromatischer Metadiamine auf zwei Moleküle eines Diamins entstehen. Dieselben zeichnen sich dadurch aus, dass sie ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun färben.

1. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4 : 5$) darstellbar durch Sulfurirung von Toluylendiamin. (Wiesinger, Ber. 7, S. 464) und m-Phenylendiamin. Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 15 Th. des Natriumsalzes der Toluylendiaminsulfosäuren und 6,9 Th. Natriumnitrit in 500 Th. Wasser wird in stark verdünnte, mit Eis versetzte Salzsäure (enthaltend 50 Raumth. Salzsäure von $22,5^\circ$ B.) langsam eingegossen. Die Flüssigkeit, in der man nach kurzer Zeit keine Salpetrigsäure mehr nachweisen kann, wird, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, mit einer Auflösung von 21 Th. m-Phenylendiaminsulfat und 100 Th. krystallisirtem, essigsaurem Natron in 1000 Th. Wasser vermischt. Die Farbstoffsäure bildet sich sofort und scheidet sich als dunkelbrauner Niederschlag ab; derselbe wird abfiltrirt, abgepresst, in das Natronsalz verwandelt und dieses getrocknet. Der Farbstoff bildet ein braunes, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliches Pulver; die Farbstoffsäure ist schwer löslich in Wasser.

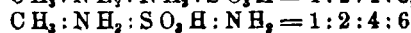
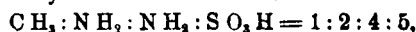
2. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 5$) und m-Phenylendiamin. Bei der Darstellung dieses Farbstoffes verfährt man nach den im ersten Beispiele gemachten Angaben, abgesehen davon, dass man an Stelle von 50 Raumth. Salzsäure von $22,5^\circ$ B. nur 30 Th. und an Stelle von 100 Th. essigsaurem Natron 25 Th. calcinirte Soda verwendet. In diesem Falle scheidet sich der Farbstoff als dunkelbrauner

Niederschlag aus, der abfiltrirt, gepresst und getrocknet wird. Der Farbstoff bildet ein röthlich braunes, in Wasser mit hellgelbbrauner Farbe lösliches Pulver; aus seiner wässerigen Lösung scheiden Säuren die freie Farbstoffsäure als bräunlich orange-farbene Flocken ab.

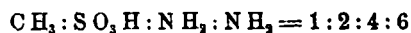
3. Farbstoff aus der Toluylendiaminsulfosäure ($\text{C}_6\text{H}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) und m-Phenylendiamin. Die zur Verwendung kommende Diamidosäure wird dargestellt durch Reduction der von Schwanert (Ann. Chem. 186 S. 349) beschriebenen Dinitro-o-toluolsulfosäure. Wie ihre Isomeren ist sie in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; aus verdünnten wässerigen Lösungen krystallisirt sie in derben, schwach bräunlich gefärbten Prismen. Die Combination der diazotirten Diamidosulfosäure mit m-Phenylendiamin und die Abscheidung des gebildeten Farbstoffes wird wie in Beispiel 1 ausgeführt. Der Farbstoff bildet ein schwärzlich braunes Pulver und hat in seinen sonstigen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit den Farbstoffen der Beispiele 1 und 2.

Eine zweite Reihe von Farbstoffen wird erhalten, wenn man in den Beispielen 1, 2 und 3 das m-Phenylendiamin durch m-Toluylendiamin ersetzt. Diese Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle ebenfalls braun und gleichen in ihrem übrigen Verhalten den Farbstoffen der ersten Reihe sehr.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von braunen Azofarbstoffen durch Combination der drei Toluylendiaminsulfosäuren:



und



mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin.

Resorcin und Orcinfarbstoffe untersuchten R. Nietzki und H. Maeckler (Ber. deutsch. G. 1890 S. 718).

Direct färbende Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfondisulfosäure liefern die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 51497).

Patent-Anspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung direct färbender Azofarbstoffe aus der Benzidinsulfondisulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle von Phenyl- β -naphtylamin und Dimethyl- β -naphtylamin in dem Verfahren des Patentes No. 27954 hier die Tetrazoverbindung der Benzidinsulfondisulfosäure auf Monomethyl-, -äthyl-, -benzyl- β -naphtylamin, o- und p-Tolyl- β -naphtylamin oder Xyl- β -naphtylamin einwirken lässt.

Direct färbende Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 51570).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung direct ziehender Azofarbstoffe aus Diamidodiphenylenoxyd, darin bestehend, dass man die Tetrazoverbindung von Diamidodiphenylenoxyd einwirken lässt:

- a) auf 2 Mol. eines der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren bez. Sulfocarbonsäuren:

Anilin,
m-Sulfanilsäure,
 α -Naphthylamin,
 β -Naphthylamin,
 α -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winter und Clève),
 β -Naphthylaminmonosulfosäure (Schäffer und F-Säure),
 α -Naphthylamindisulfosäure (Dahl),
 β -Naphthylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
 α - und β -Naphthol,
 α -Naphtholmonosulfosäure (α_1 - α_2),
 β -Naphtholmonosulfosäure (Schäffer),
 α -Naphtholdisulfosäure (Patent No. 45776),
 β -Naphtholdisulfosäure R,
 α -Naphtholcarbonsäure,
 α -Naphtholsulfocarbonsäure,
 α_1 = α_1 -Dioxynaphthalin,
 α_1 — β_1 -Dioxynaphthalin,
 α_1 = α_1 -Dioxynaphthalinsulfosäure,
 α_1 — β_1 -Dioxynaphthalinsulfosäure;

- b) auf 1 Mol. α -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winter), Salicylsäure, α -Naphtholmonosulfosäure (α_1 - α_2) zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf ein anderes Molecul eines der folgenden Amine, Phenole, deren Sulfo- oder Carbonsäuren bez. Sulfocarbonsäuren:
- m-Toluylendiaminsulfosäure,
Diphenylaminsulfosäure,
 α -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winter und Clève),
 β -Naphthylaminmonosulfosäure (F-Säure),
 α -Naphthylaminindisulfosäure (Dahl),
 β -Naphthylaminindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
 α -Naphtholdisulfosäure (Patent No. 45776),
 α_1 = α_1 -Dioxynaphthalin,
 α_1 — β_1 -Dioxynaphthalin,
 α_1 = α_1 -Dioxynaphthalinsulfosäure,
 α_1 — β_1 -Dioxynaphthalinsulfosäure.

Echte Disazofarbstoffe für Druck und Färberei derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 51504).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung echter Disazofarbstoffe für Druck- und Färbereizwecke, darin bestehend, dass man die Diazoverbindungen von:

o-Amidosalicylsäure
($\text{COOH}:\text{OH}:\text{NH}_2 = 1:2:6$),

o-Amidosalicylsäure

($\text{COOH}:\text{OH}:\text{NH}_2 = 1:2:4$),

p-Amido-m-Cresolcarbonsäure

($\text{COOH}:\text{OH}:\text{CH}_3:\text{NH}_2 = 1:2:4:6$)

mit α -Naphthylamin combinirt, die so erhaltenen Amidoazoverbindungen weiter diazotirt und auf folgende Amine, Phenole, deren Sulfo- und Carbonsäuren einwirken lässt:

m-Phenylendiamin,
m-Sulfanilsäure,
 α -Naphthylamin,
Phenyl- α -naphthylamin,
 β -Naphthylamin,
 α -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winter),
 β -Naphthylaminmonosulfosäure (Schäffer),
 α -Naphthylaminindisulfosäure (Dahl),
 β -Naphthylaminindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Salicylsäure,
 α - und β -Naphthol,
 α -Naphtholmonosulfosäure,
 β -Naphtholmonosulfosäure,
 α -Naphtholdisulfosäure,
Dioxynaphthalin u. s. w.

Herstellung einer Sulfo- α -oxynaphtoësäure und von Azofarbstoffen mittels derselben beschreiben Dahl & Cp. (D.R.P. No. 51715). Zur Herstellung eines gemischten Tetrazofarbstoffes werden z. B. 10 k Dianisidin in Tetrazodianisol umgewandelt und zunächst zu einer Auflösung von 12,8 k des neutralen Natronsalzes der Sulfo- α -oxynaphtoësäure gegeben, es bildet sich dann ein Zwischenproduct, welches eine freie Diazogruppe enthält; dieses lässt man zu einer mit Soda schwach alkalisch gehaltenen Lösung von α_1 - α_2 -Naphtholsulfosäure laufen. Der entstandene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade blau.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure der nach Patent No. 31240 entstehenden α -Oxynaphtoësäure durch Einwirkung von 66 grädiger Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf die obengenannte Schmitt'sche α -Oxynaphtoësäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in kaltem Wasser.

2. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen bez. Tetrazofarbstoffen durch Combination von:

a) 1 Mol. Sulfo- α -oxynaphtoësäure mit 1 Mol. α_1 - α_2 -Diazonaphthalinmonosulfosäure;

b) 2 Mol. Sulfo- α -oxynaphtoësäure mit 1 Mol. Tetrazodianisol;

c) 1 Mol. Sulfo- α -oxynaphtoësäure mit 1 Mol. Tetrazodianisol und weitere Einwirkung des erhaltenen Zwischenproductes auf 1 Mol. α_1 - α_2 -Naphtholmonosulfosäure.

Das Verfahren zur Herstellung gelber Farbstoffe (Thioflavine) von L. Casella & Cp. (D.R.P. No. 51 738) bezweckt die Einführung von Alkylgruppen in Thiotoluidine und Thioxylidine, welche dadurch in werthvolle Farbstoffe, Thioflavine genannt, verwandelt werden.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung alkylirter Derivate der Thiobasen, welche durch Erhitzen von p-Toluidin oder m-Xylidin mit Schwefel auf 180° oder höher bis 250° entstehen, indem man die Salze dieser Basen mit Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol oder die Basen selbst mit Methyl-, Äthyl-, Amylhalogenen oder Methyl-, Äthyl-, Amylschwefelsäure, oder bei Gegenwart von Benzylchlorid auf Temperaturen über 70° erhitzt.

2. Verfahren zur Trennung der bei der Alkylierung bez. Benzylirung der Dehydrothiotoluidine bezw. Xylidine nach Anspruch 1. erhaltenen Gemenge durch Ausziehen mit Wasser oder verdünnten Säuren in wasserlösliche und wasserunlösliche Producte.

3. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren aus den nach Anspruch 2. erhaltenen, in Wasser unlöslichen alkylirten bez. benzylirten Dehydrothiotoluidinen bez. -Xylidinen durch Behandeln derselben mit rauchender Schwefelsäure oder ähnlich wirkenden Sulfurierungsmitteln.

Darstellung wasserlöslicher Azofarbstoffe aus Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Primulin von Clayton Aniline Company (D.R.P. No. 51 331).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Löslichmachung derjenigen Farbstoffe, welche bei der Combination von den diazotirten Sulfosäuren

1. des Dehydrothiotoluidins,
2. der sogenannten Primulinbase und
3. des Gemisches der beiden

mit β -Naphthol entstehen, darin bestehend, dass die selben in Ammoniaksalze übergeführt werden.

Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolbenzeins (Rosindamine) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D.R.P. No. 51 348).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen basischen Farbstoffen, darin bestehend, dass man Dimethylamin oder Diäthylamin (bez. deren Salze) auf Resorcin-Benzinchlorid bei höherer Temperatur einwirken lässt.

Verfahren zur Darstellung von gelb-bis rothbraunen und violett färbenden direct ziehenden Azofarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 51 361).

Patent-Anspruch: Neuerung in dem durch die Patente No. 44 594, 46 804, 47 066, 47 067, 49 138 und 49 950 geschützten Verfahren zur Darstellung von gelb- bis braunrothen und violetten, direct ziehenden Azofarbstoffen, darin bestehend,

dass man an Stelle der dort aufgeführten Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon, Tolidin, Tolidinsulfon, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin und deren Sulfosäuren, diejenige des dem Benzidin und Tolidin homologen Diamidophenyltolyls einwirken lässt:

1. auf 2 Mol. eines der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoidin bekannten Farbstoffe;
2. auf je 1 Mol. eines Amins und Phenols und deren Sulfosäuren, wie:
m-Phenylendiamin,
m-Toluylendiamin,
Diphenylamin,
m-Anilinsulfosäure,
o-Toluidin-m-monosulfosäure,
m-Xylidinmonosulfosäure,
m-Phenylendiaminsulfosäure,
m-Toluylendiaminsulfosäure,
Diphenylaminsulfosäure,
 α -Naphthylamin,
 β -Naphthylamin,
 α -Naphthylaminmonosulfosäure (Neville-Winter),
 α -Naphthylamindisulfosäure (Dahl),
 β -Naphthylaminmonosulfosäure (Schäffer),
 β -Naphthylamindisulfosäure R,
Phenol,
Resorcin,
Orcin,
Salicylsäure,
m-Cresolcarbonsäure,
Resorcylsäure,
 α -Naphtholmonosulfosäure (Piria),
 α -Naphtholdisulfosäure (Patent No. 45 776),
 β -Naphtholmonosulfosäure (Schäffer),
 β -Naphtholdisulfosäure R,
 $\beta_1 = \beta_2$ -Dioxynaphtalin,

zur Darstellung eines sogenannten Zwischenproductes und dann auf 1 Mol. eines der im Handel unter dem Namen Bismarckbraun und Chrysoidin bekannten Farbstoffe.

Darstellung von Bernsteinsäure-Rhodaminen. Während die bis jetzt im Handel vorkommenden Rhodamine (aus m-Amidophenol und dessen Substitutionsproducten mit Phtalsäureanhydrid) sehr geeignet zum Färben thierischer Faserstoffe (Seide und Wolle), aber werthlos sind für pflanzliche Faserstoffe, sollen die bezügl. Bernsteinsäureabkömmlinge der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 51983) im Gegentheil werthvoll für Baumwolle und Papier sein, aber für thierische Faserstoffe keine Bedeutung haben.

Schon Ad. Baeyer hat (Ber. 6 S. 664) gezeigt, dass Bernsteinsäureanhydrid sich ähnlich wie Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol zu phtaleinähnlichen Producten condensirt.

G. Damm und L. Schreiner (Ber. 15 S. 555) haben dann diese Reaction auf das Resorcin übertragen und fluoresceinähnliche

Producte erhalten, welche jedoch ebenso wie die Bernsteinsäurephthalaine technisch werthlos sind. Lässt man aber m-Amidophenol oder besser dessen Substitutionsproducte, besonders Dimethyl- oder Diäthyl-m-amidophenol auf Bernsteinsäure bez. Bernsteinsäureanhydrid mit oder ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels einwirken, so erhält man Farbstoffe, welche für Woll- und Seidenfärbung so gut wie unbrauchbar, im Gegensatz zum Rhodamin Baumwolle (tannirte, wie auch mit zinn-saurer Thonerde vorgebeizte), sowie Papier und alle pflanzlichen Fasern prachtvoll bläulich roth bis violettroth färben, und zwar 6 bis 8mal stärker als Rhodamin.

5 k Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden z. B. mit 12 k m-Oxydimethylanilin und 2 k Chlorzink während 3 Stunden auf 170° im Ölbad erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert und in heisser Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodamins in schönen braunen Nadeln aus. Als Condensationsmittel kann das Chlorzink auch durch irgend ein anderes wasserentziehendes Mittel, wie Schwefelsäure, ersetzt werden.

Ersetzt man in diesem Beispiel das Dimethyl-m-amidophenol durch das Diäthyl-m-amidophenol, so erhält man ein etwas blauer, aber schwächer färbendes Product, welches nicht die Krystallisationsfähigkeit des Dimethylderivates besitzt, sondern nur als Öl aus seinen Lösungen mit Kochsalz gefällt wird.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Bernsteinsäurerhodaminen, darin bestehend, dass man nach dem durch Anspruch 3. des Patentes No. 44002 gekennzeichneten Verfahren statt Phtalsäure 1 Mol. Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid mit 2 Mol. Dimethyl- bez. Diäthyl-m-amidophenol mit oder ohne Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie Schwefelsäure oder Chlorzink, condensirt.

Basische Farbstoffe aus der Gruppe des m-Amidophenol-Benzolins (Rosindamine) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D.R.P. No. 52 030).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von rothvioletten bis blauvioletten Farbstoffen, darin bestehend, dass man in dem durch Patent No. 51 348 geschützten Verfahren an Stelle von Dimethylamin bez. Diäthylamin auf das Resorcinbenzolchlorid folgende aromatischen Amine einwirken lässt: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, Xylidin (aus technischem Xylol), α -Naphthylamin und β -Naphthylamin.

Disazofarbstoffe aus Diamidodibenzylbenzidin und Diamidobenzyltolidin von Dahl & Cp. (D.R.P. No. 50783).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Combination von Tetrazodibenzylbenzidin und Tetrazodibenzyltolidin mit Naphthionsäure und β -Naphthylamin- β -sulfosäure oder einem Gemenge dieser beiden Säuren.

Beizenfärbende Farbstoffe Nach Dahl & Cp. (D.R.P. No. 52 045) entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf eine wässrige (auch alkoholische oder essigsäure) Lösung des Blauholzextractes ein neuer Farbstoff, welcher sich mit dunkelblaugrüner Farbe in Wasser löst und mit Eisensalz vorgebeizte Baumwolle direct tiefschwarz färbt. Die Farbe schlägt durch Mineralsäuren nicht um, ist walk- und wasserecht. 20 k trockener Blauholzextract werden z. B. in 1 hl heissem Wasser gelöst und in die heisse Lösung 20 k mit wenig Wasser angerührtes salzsaures Nitrosodimethylanilin unter gutem Umrühren eingetragen. Nach kurzem Erwärmen auf 90 bis 100° beginnt eine Reaction, welche beendigt ist, sobald kein Schäumen mehr stattfindet. Die so erhaltene dunkelgrüne Lösung lässt man abkühlen und fällt alsdann den Farbstoff mit Kochsalz.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffes durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf eine Lösung von Blauholzextract.

Gährungsgewerbe.

Das Trocknen von Gerste und Malz und die directe Bestimmung des Extractes in Bier und Würze soll nach C. N. Riiber (Z. ges. Brauw. 1890 S. 97) im luftverdünnten Raume geschehen, da das bisherige Trocknen im Luftbade selbst nach 24 Stunden noch nicht den richtigen Wassergehalt ergibt. Gerste im Luftbade, bei 105 bis 110° getrocknet, ergab z. B.

| | | | |
|--------------------|--------|--------|--------------------|
| Wassergehalt nach | 25 St. | 27 St. | 51 St. |
| Dänische Gerste . | 14,18 | 14,18 | 14,30 Proc. Wasser |
| Österreich. Gerste | 13,63 | 13,63 | 13,70 |

Der Trockenapparat *N* (Fig. 135) ist durch den starken, flachen, kupfernen Cylinder *L* geschlossen, welcher durch Hahn *D* und eine bleierne Leitung mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung steht. Durch diesen Cylinder gehen 6 Messingrohre *E*, die durch kleine Löcher *P* mit dem Cylinder, und dadurch mit der Pumpe verbunden sind. In diese Rohre werden die gläsernen Trockenrohre *G* gebracht. Die Messingrohre *E* sind unten verschlossen, oben offen, können aber während des Trocknens luftdicht verschlossen werden. Dieser Verschluss geschieht zweckmässig dadurch, dass man einen Kautschukpfropfen auf jedes Rohr legt; durch den

Luftdruck wird dann der Pfropfen fest auf den Rand des Rohres gedrückt, und dadurch ein ganz luftdichter Verschluss bewirkt. Der Apparat ist noch mit einem Gasregulator *H* und einer Gaslampe versehen, um das Paraffinbad auf jeder gewünschten Temperatur zu erhalten; die Temperatur wird von dem Thermometer *K* angezeigt. Ist die Trocknung beendet, so hebt man die Luftleere durch Öffnen des Hahnes *R* auf.

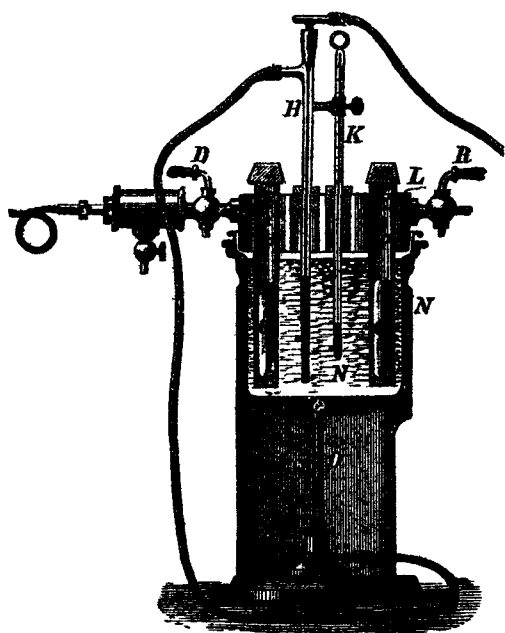


Fig. 135.

Jedes Rohr *G* kann etwa 7 g Gerste oder Malz aufnehmen. Bei Würze und Bier werden die Rohre mit etwa 2 g in Streifen von zerschnittenem Filtrirpapier gefüllt. Gleichzeitig wird ein kleines Rohr in das Trockenrohr eingelegt, durch welches die sich zwischen den Papierstreifen befindliche Luft entweichen kann, wenn die Flüssigkeit mit einer 5 cc-Pipette in das Rohr gebracht

| | Extractgehalt nach | 2 St. | 3 St. | 5 St. | 6 St. | 9 St. | 25 St. | 28 St. | 42 St. | 66 St. | 112 St. | |
|---------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------------|--|
| 1. Würze aus „Alt-Carlsberg-Brauerei“ | 14,08 | 13,91 | 13,76 | 13,73 | 13,65 | 13,51 | 13,51 | 13,45 | 13,38 | 13,38 | Proc. Extr. | |
| 2. Dieselbe, verdünnt | 8,01 | 7,90 | 7,79 | 7,75 | 7,69 | 7,56 | 7,56 | 7,51 | 7,45 | 7,45 | - | |
| 3. „Alt-Carlsberg“ Lagerbier | — | 5,70 | 5,61 | 5,57 | 5,51 | 5,39 | 5,39 | 5,33 | 5,27 | 5,27 | - | |

wird; diese wird von dem Papier schnell aufgesaugt. Die Rohre müssen natürlich vorher mit ihrem Papier getrocknet und gewogen werden. (Vgl. S. 291.)

Die mit dem Apparat erhaltenen Resultate zeigen, dass ein Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht schwerer ist, als man gewöhnlich glaubt. Bei Gerste z. B. zeigt es sich, dass das Trocknen erst nach 30 Stunden bei 110° im Vacuum beendigt

ist, denn erst dann verliert sie in nochmals 30 Stunden nichts mehr. Es zeigt sich ferner, dass die Gerste nach zweistündigem Trocknen noch 0,87 Proc. des ursprünglichen Gewichtes verliert, ganz unabhängig von dem ursprünglichen Wassergehalt; man braucht also bei technischen Analysen nur während 2 Stunden zu trocknen und zu dem berechneten Gehalt noch 0,87 Proc. hinzuzuzählen. Z. B. Druck 40 mm Quecksilberhöhe, Temperatur 110°. Der Wassergehalt betrug

| | nach | 2 St. | 5 St. | 14 St. | 28 1/2 St. | 52 St. |
|----------|-------|-------|-------|--------|------------|--------|
| Gerste I | 14,15 | 14,59 | 14,94 | 15,01 | 15,01 | |
| - II | 13,65 | 14,14 | 14,47 | 14,53 | 14,53 | |
| - III | 13,61 | 14,09 | 14,42 | 14,49 | 14,49 | |

Malz lässt sich nicht bei 110° im Vacuum zum constanten Gewichte bringen, da es sich hierbei zersetzt. Die Abnahme durch Substanzabgabe ist aber so regelmässig, dass man schon durch Vergleich mit der Gerste auf den wahren Wassergehalt schliessen kann, wie folgende Versuche ergeben:

Druck 40 mm Quecksilberhöhe, Temperatur 110°.

| | Wassergeh. n. | 2 St. | 5 St. | 14 St. | 28 1/2 St. | 52 St. | 76 St. |
|--------|---------------|-------|-------|--------|------------|--------|--------|
| Malz I | 6,08 | 6,51 | 6,94 | 7,10 | 7,25 | 7,84 | Proc. |
| - II | 3,65 | 4,12 | 4,52 | 4,68 | 4,82 | 4,91 | - |
| - III | 6,96 | 7,46 | 7,85 | 7,99 | 8,08 | 8,15 | - |

Die Trockenversuche mit Würze und Bier im Vacuum bei 70° geben niedrigere Resultate, als der Balling'schen und der Schultze'schen Tabelle entsprechen. Schon nach 2 Stunden ist die Schultze'sche Zahl erreicht und nach etwa 8 Stunden die Balling'sche. Erst nach etwa 3 Tagen ist der Extract vollständig trocken, indem er weiter in abermals derselben Zeit nichts mehr verliert. Bei 100° geht das Trocknen viel schneller; aber es gelingt infolge der Zersetzung nicht, constantes Gewicht zu erhalten. 2 g Filtrirpapier, in dem Rohre vor dem Wägen in einer Stunde bei 100° getrocknet, und 5 cc Flüssigkeit, ergaben z. B. bei 20 mm und 70°

Das specifische Gewicht der Würze 1 war:
bei 15° 1,05594 = 14,10 Proc. Schultze
- 17,5° 1,05584 = 13,68 - Balling.

In 2:
bei 15° 1,08080 = 7,89 Proc. Schultze
- 17,5° 1,08073 = 7,64 - Balling.

Das specifische Gewicht des Bieres nach dem Abdampfen des Alkohols:

bei 15° 1,02182 = 5,65 Proc. Schultze
- 17,5° 1,02180 = 5,45 Balling.

Der Getreideprüfer von E. A. Brauer (D.R.P. No. 50 887) besteht aus einem Messrohr *A* (Fig. 136 u. 137) und einer Waage *B*, welche einerseits das Füllgefäß *C*, andererseits die Gewichtsschale *D* trägt. Das Gefäß *C* nebst Stopfen *E* steht mit der leeren Schale *D* im Gleichgewicht. Wird nun der Gewichtsstein *F* vom Gewicht p g auf die Schale gesetzt und so viel Getreide in das Gefäß *C* geschüttet, bis die Waage einspielt, so sind p g Körner abgewogen. Hängt man

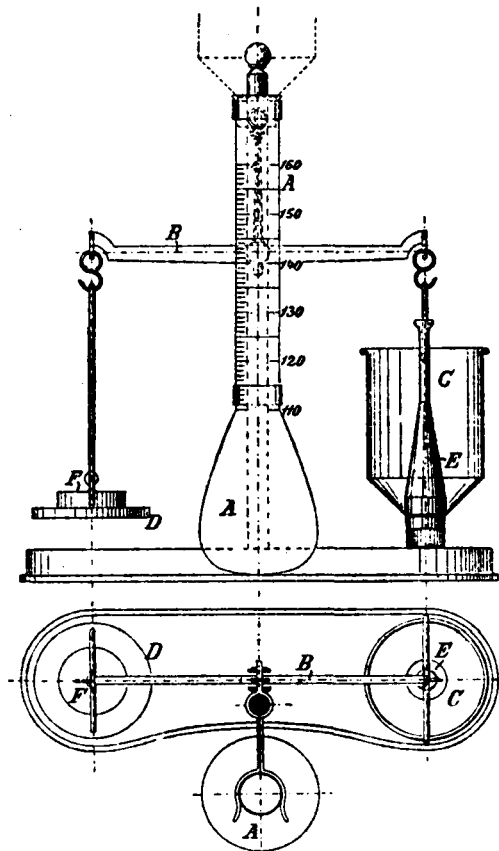


Fig. 136 u. 137.

sodann das Gefäß *C* ab, setzt es auf die Bürette, wie in punktierten Linien angedeutet und zieht den Stopfen *E* heraus, so fallen die Körner in das Messglas und füllen dasselbe bis zu einem gewissen Strich, an welchem man das spezifische Volumen, d. h. den Raumbedarf von 100 g in cc abliest. Hierzu ist nöthig, dass 0,01 p cc wirklicher Rauminhalt der Bürette als 1 cc bezeichnet ist.

Faserstoffe, Färberei.

Säuregrün und Säureviolett als Ersatz von Indigocarmin und Blauholz haben nach A. Hiller (Färberz. 1889/90 S. 143) die böse Eigenschaft, von verdünnten Alkalien

und somit auch von dem häufig alkalisch reagierenden Strassenschmutz zerstört zu werden.

Drucken und Färben mit Nitroso-dioxynaphtalin. Die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. (D.R.P. No. 51478) verwenden die von Erdmann (Ann. 247 S. 358) angegebene Reaction zur Herstellung von Mono- und Dioxynaphtalin, welche die werthvolle Eigenschaft besitzen, Wolle, welche mit Metallsalzen vorgebeizt ist, tief dunkelbraun zu färben und mit Metallsalzen auf Baumwolle gedruckt tief schwarze Lacke zu bilden. Sowohl die Färbung auf Wolle wie die gedruckten Farben auf Baumwolle sind echt gegen Luft, Licht und Wäsche.

Man stellt Wolle auf schwefelsaure Thonerde von etwa 6° B., 1,043 spec. G., lässt über Nacht stehen, wringt ab und kocht dieselbe dann je nach dem zu erzielenden Ton mit einer entsprechenden Menge jener Paste des Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalins. Oder man kocht Wolle etwa 4 bis 5 Stunden mit 3 proc. Kaliumbichromat und 1 Proc. Oxalsäure, Weinsäure oder Schwefelsäure, wäscht aus und färbt kochend mit jener Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalin-Paste. In beiden Fällen kann man dem Färbefade auch Säuren hinzufügen, doch egalisiert der Farbstoff am besten, wenn man in neutralem Bade färbt.

Zum Drucken auf Baumwolle bereitet man am besten folgende Druckfarbe: 10 k Dinitroso-1-8-Dioxynaphtalin (10 proc. Paste), 5 l essigsaures Chrom von 24° B. 1,1956 spec. G., 2 l Essigsäure, 6° B. 1,043 spec. G. und 15 k Stärkeverdünnung werden in bekannter Weise auf Baumwolle aufgedruckt, darauf getrocknet, mit oder ohne Druck gedämpft und dann in üblicher Weise geseift. An Stelle des essigsauren Chroms lässt sich essigsaures Eisen oder essigsaure Thonerde anwenden. Bei Anwendung von Chrom oder Eisen bildet sich ein schwarzer, bei essigsaurer Thonerde dagegen ein rothbrauner Lack.

Für das Schwarzfärben der Baumwolle und gemischter Waare gibt E. Weiler (Färberz. 1880/90 S. 137, 162 und 178) verschiedene Vorschriften. Am billigsten stellt sich folgendes Verfahren:

10 k Garn werden abends in eine heisse Flotte von 1 k Blauholzextract flüssig eingelegt. Früh abwinden und kalt auf 250 g Schlenmkreide stellen, 8 Mal ziehen, abwinden und kalt auf 1 k Eisenvitriol, 12 Mal ziehen, abwinden und auf die alte Blauholzflotte zurück, welche mit 100 g Soda und so viel kochendem Wasser versetzt wurde, dass

die Temperatur auf 50° kommt; 1 Stunde stehen, dann spülen.

| | |
|---------------------------------------|---------|
| 1 k Blauholzextract flüssig | 1,00 M. |
| 250 g Schlemmkreide | 0,02 - |
| 1 k Eisenvitriol | 0,07 - |
| 100 g Soda | 0,01 - |
| | 1,10 M. |

Indophenol ist eben so widerstandsfähig gegen Licht, Luft und Alkalien wie Indigo.

Paraphenylenblau. Nach Mittheilung von Dahl & Cp. sind die mit Paraphenylenblau erzielten Töne ebenso lebhaft wie solche aus Indigo und übertreffen letztere noch an Waschbarkeit. Während Indigo-blau bei der Wäsche einen ganz bedeutenden Verlust an Farbstoff erleidet, ist bei den mittels Paraphenylenblau hergestellten Färbungen ein solcher kaum ersichtlich, auch wird mitgewaschenes Weiss nicht beschmutzt. Paraphenylenblau bietet daher, da es auch licht- und säureecht ist, einen guten Ersatz für Indigo und dürfte zur Herstellung echter Blaus für Buntweberei u. dgl. geeignet sein. Man beizt 100 k Baumwolle über Nacht heiss mit 20 bis 25 Proc. Sumach bez. 4 bis 6 Proc. Tannin, zieht kalt durch ein Bad mit 25 bis 35 Proc. Brechweinstein, spült und färbt bei 70 bis 80° aus; zur Erzielung equaler Färbungen empfiehlt es sich, bei vorgenannter Temperatur einzugehen und diese noch einige Zeit einzuhalten. Sobald das Färbebad vollständig ausgezogen ist, setzt man $\frac{1}{5}$ bis 1 Proc. Chromkali (für mittlere bis dunkle Töne) zu, zieht $\frac{1}{4}$ Stunde gut um, spült oder seift und trocknet. Bei mittleren Tönen empfiehlt es sich, zur Erzielung lebhafterer Farben das Beizen mit Brechweinstein in einem Bad von essigsauerm Chromoxyd ($\frac{1}{2}$ bis 1° Bé.) vorzunehmen; im Übrigen verfährt man in obiger Weise.

Das Schwarzfärben der Wolle bespricht E. Weiler (Färberz. 1880/90 S. 121); darnach wird Blauholz allmählich durch Alinschwarz und Naphtolschwarz ersetzt.

Um Gewebe wasserdicht zu machen, behandelt sie Ch. F. Hime (D.R.P. No. 50936) mit einer Lösung von Zellstoff in Zinkammonium, welche man dadurch als farblose zähe Lösung erhält, dass man aus einer Lösung von Baumwolle oder einem anderen Pflanzenfaserstoff in Kupferoxydammoniak das Kupfer durch Zink ausfällt.

Tinte. E. Dieterich (Pharm. Centr. 1890 S. 209) gibt verschiedene Vorschriften zur Herstellung von Tinten; empfehlenswerth

erscheint besonders die blaue Gallus-Canzleitinte: Man löst 60 g Tannin in 540 cc Wasser, setzt ein Gemisch von 40 g Eisenchloridlösung (4 g Eisen), 0,5 g Schwefelsäure und 400 cc Wasser zu, kocht 5 Minuten, setzt 10 g Zucker zu, lässt einige Tage absetzen, giesst vom Bodensatz ab und setzt 5 g Anilin-Wasserblau 1 B gelöst in 25 cc Wasser zu. (Vgl. d. Z. 1889, 233 u. 381.)

Neue Bücher.

H. A. Bauermann: Treatise on the Metallurgy of Iron. (London, 1890.)

L. Bickell: Die Eisenhütten des Klosters Haina und der dafür thätige Formschneider Philipp Soldan von Frankenberg. (Marburg, N. G. Elwert'sche Verlagsbuchhandlung.)

Enthält geschichtliche Angaben über den Eisenhüttenbetrieb im 16. Jahrh.

F. W. Dafert: Relatorio annual da Estacao Agronomica de Campinas em 1889. (Sao Paulo 1890.)

Der Bericht enthält Bodenanalysen und sonstige beachtenswerthe Angaben über die landwirthschaftliche Versuchsstation Brasiliens.

Fifth Annual Report of the Board of Gas and Electric Light Commissioners of the Commonwealth of Massachusetts. (Boston 1890.)

Beachtenswerthe Mittheilungen über den Stand der Gasbeleuchtung und der elektrischen Beleuchtung in den Vereinigten Staaten. Zahlreiche Untersuchungen des Leuchtgases in verschiedenen Städten ergaben bis 29,96 Proc. Kohlenoxyd.

Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. (Leipzig O. Wiegand.)

Der Professor für chemische Technologie, Herr M. Glasenapp, bespricht die russische Übersetzung des Handbuches in der Rigaschen Industriezeitung 1890 S. 72 wörtlich, wie folgt:

Chemische Technologie (russisch). Die an den technischen Hochschulen Russlands studierende Jugend, wie auch die in der Praxis auf russischen Fabriken thätigen Chemiker werden es dem Übersetzer, Herrn Tiesenholtz, und der Verlagsbuchhandlung (K. L. Ricker, Petersburg) sicherlich Dank wissen, dass sie es unternommen haben, eine russische Ausgabe des bekannten vorzüglichen Wagner-Fischer'schen Lehrbuches der chemischen Technologie erscheinen zu lassen; fehlt es ja doch schon seit geraumer Zeit in der russischen Literatur an einem Werk, welches die chemischen Industrien in einer, ihrem