

Auffallend ist weiter der bei den 1891er Weissweinen gefundene niedrige Glycerin-gehalt. Auf 100 Th. Alkohol sind vorhanden Glycerin: Elbling 6,5, Sylvaner 6,6 und Riesling 6,9 Th. Früher hat man angenommen, dass das Mengenverhältniss beider Substanzen in Naturweinen etwa 10:1 sei, hat aber mit der Zeit diese Zahl aufgeben müssen und das Verhältniss dahin erweitert, dass auf 100 Th. Alkohol 7 bis 14 Th. Glycerin kommen. Aber selbst diese Grenzzahlen scheinen noch nicht alle Fälle zu umfassen. Glycerinreichere Weine sind schon aufgefunden³⁾; dass durch gewisse die Lebenthätigkeit der Hefe herabsetzende Factoren der Gehalt unter obige Grenze erniedrigt werden kann, ist auch bereits mehrfach dargethan. Die vorliegenden Weine zeigen einen niedrigeren Gehalt, ohne dass ich dafür einen besonderen Grund angeben könnte. Die Gährung und bisherige Entwicklung der Weine ist eine ganz normale gewesen.

B. Die Weine der Tabelle B sind zu ganz verschiedenen Zwecken untersucht worden, damit wolle man es entschuldigen, dass der Umfang der Analysen ein ungleichmässiger ist.

Die Markgräfler Gutedelweine verschiedener Jahrgänge sind der Analyse unterworfen worden in der Erwartung, dass die älteren von ihnen die charakteristischen Eigenthümlichkeiten alter Weine zeigen würden (hoher Gehalt an Extract, Asche, Glycerin, Schwefelsäure, freie Weinsäure). Die bei den Analysen gefundenen Zahlen sind aber ganz normal und lassen keinen Unterschied zwischen den alten und jüngeren Weinen hervortreten, obwohl sie alle bis zur Untersuchung im Fasse lagerten. Ich kann dafür keine andere Erklärung finden, als dass vermuthlich häufiger aus den Fässern der älteren Weine grössere Proben herausgezogen und junge Weine nachgefüllt wurden. Dadurch sind die Folgen der durch Verdunstung der flüchtigen Bestandtheile bewirkten Concentration der Weine verwischt oder gar aufgehoben. Dieses Beispiel dürfte zur Genüge beweisen, wie wenig von dem ursprünglichen Jahrgang in manchen sogenannten alten Weinen des Handels vorhanden ist.

Die 1888er Elblingweine aus Grewenmacher (Luxemburg) geben dem Fernerstehenden ein Bild davon, was für Producte in Fehljahren in den geringsten unserer Weinberglagen geerntet werden. Denn sie können auch für die Weine des deutschen Weinbaubietes der Obermosel als charakte-

ristisch angesehen werden. Bis 15 Promille Säure und nur wenig mehr Alkohol als 5 g in 100 cc! Das Jahr 1888 war ja ein ganz ausserordentlich geringes, dazu hat an der Obermosel auch die Peronospora sehr geschadet. Aber diese Weine stammen aus relativ gut gepflegten Weinbergen, die zur Bekämpfung der Peronospora mit Kupfervitriol-Kalk-Mischungen bespritzt waren; wie mag es erst in den Weinbergen ausgesehen haben, wo man diesem Schädling nicht entgegengetreten ist?

Es wäre irrthümlich anzunehmen, dass so geringe Weine nur einen verschwindend kleinen Bruchtheil der deutschen Production ausmachen. An der Mosel hatte eine sehr grosse Zahl der 1888er Weine einen diesen Proben ähnlichen Charakter und im Rheingau waren sie auch durchaus keine Seltenheit. Hat man doch Moste mit 17 Promille Säure beobachtet! Angesichts dieser Thatsachen kann sich niemand mehr dem Zugeständniss entziehen, dass die rationelle Weinverbesserung unter unseren klimatischen Verhältnissen in vielen Jahren eine wirthschaftliche Nothwendigkeit ist.

Auch diese Luxemburger Weine haben begreiflicher Weise einen sehr hohen Gehalt an freier Weinsäure (fast $\frac{1}{3}$ der Gesamtsäure!).

Geisenheim, Kgl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.

Überblick über die Industrie der Borsäure und des Borax¹⁾.

Diese Industrie hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte mehr und mehr entwickelt und ist heute bereits von nicht zu unterschätzender Bedeutung, zumal ein beachtenswerthes Capital in derselben umgesetzt wird. Während obige Fabrikate früher meist von England und Frankreich aus in den deutschen Handel gelangten, hat die deutsche chemische Industrie in den 70er Jahren ihre Herstellung in die Hand genommen, und ist die im Inlande dargestellte Menge von Borax und Borsäure jetzt so bedeutend, dass sie den inländischen Bedarf decken dürfte. Es besteht seit einer Reihe von Jahren die „Union deutscher Boraxfabriken“, welcher die Hamburger Fabriken Julius Grossmann; Morgenstern, Bigot & Co.; Hell & Sthamer; ferner Kunheim & Co., Berlin angehören. Ausser von diesen wird jedoch

³⁾ Meines Wissens zuerst durch Schmidt, später von H. Müller-Thurgau. Bericht über den IX. Deutschen Weinbaucongress, S. 78. Bericht über den XI. Weinbaucongress, S. 95.

¹⁾ Vortrag, gehalten im Hannoverschen Bezirksverein d. Deutsch. Ges. f. angew. Chem.; vgl. S. 259.

Borsäure und Borax als Nebenartikel noch von einer Anzahl anderer Fabriken hergestellt, so z. B. von E. de Haën, List, Eggestorff's Salzwerke, Linden-Hannover, Gebr. Borchers, Goslar u. A. m. Vorstehendem entsprechend hat der Preis für Borax sehr bedeutende Schwankungen erlitten. Während noch im Anfang der 70er Jahre der Preis für den von England eingeführten kryst. Borax annähernd an 120 M. für 100 k betrug, fiel derselbe in der Mitte der 80er Jahre, als die englischen Producenten die heranwachsende deutsche Concurrenz zu unterdrücken versuchten, bis auf etwa 50 M. Durch darauf erfolgte Verständigung ist derselbe wieder bis auf 60 M. gestiegen, auf welcher Höhe er sich bereits seit einer Reihe von Jahren gehalten hat. Um die Abnehmer bei grösseren Abschlüssen gegen Verluste durch Preisschwankungen zu sichern, räumt die Union der deutschen Boraxfabriken eine Baisseklausel ein. Es verdient vermerkt zu werden, dass das deutsche Fabrikat in Bezug auf Reinheit und Schönheit das englische erreicht hat, und die in gewissen Kreisen bestehende Ansicht, dass die englische Marke „Wood“ dem deutschen Erzeugniss überlegen sei, dürfte jetzt wohl als beseitigt anzusehen sein.

Es möge hier Einiges über die Anwendung von Borax und Borsäure vorausgeschickt werden. Wohl am wichtigsten ist gegenwärtig die Anwendung in der Emaille-Industrie, zur Herstellung von emailirten Gefässen für die Hauswirthschaft und die chemische Industrie. Während in der Herstellung der emailirten Blechgefässe bereits grosse Fortschritte zu verzeichnen sind, lassen die emailirten Gefässe für die chemische Industrie noch viel zu wünschen übrig, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass an diese ungleich höhere Anforderungen gestellt werden.

Es mögen hier einige Angaben über Grundmasse und Deckmasse für emailirte Blechgefässe gegeben werden, um die Verwendung von Borax in dieser Richtung näher zu kennzeichnen.

Grundmasse:

1. Bleifreie Grundmasse.

| | |
|----------|-------|
| Quarz | 9 Th. |
| Soda | 3½ - |
| Borax | 7 - |
| Zinnoxid | 2 - |
| Zinkoxyd | 1 - |
| Magnesia | 2 - |
2. Bleihaltige Grundmasse.

| | |
|--------------|--------|
| Kieselmehl | 30 Th. |
| Borax | 16 - |
| Bleioxyd | 4 - |
| Ammoniaksoda | 5 - |
| Salpeter | 11 - |
3. Leicht schmelzbare Grundmasse.

| | |
|-----------|--------|
| Borax | 22 Th. |
| Quarz | 36 - |
| Bleiweiss | 5 - |
| Soda | 2 - |
| Magnesia | 1 - |

Deckmasse oder Glasur:

1. Für die innere weisse Masse.

| | |
|-------------------|--------|
| Quarz | 20 Th. |
| Borax | 12 - |
| Bleiweiss | 4 - |
| Soda | 6 - |
| Zinnoxid | 13 - |
| Kohlens. Ammoniak | 3 - |
| Salpeter | 5 - |
| Magnesia | 3 - |

Bei dem Mahlen fügt man 4 bis 6 Theile Magnesia und ebensoviel Quarz hinzu.

2. Bleifreie Deckmasse.

| | |
|-------------------|--------|
| Feldspath | 20 Th. |
| Quarz | 4 - |
| Borax | 21 - |
| Zinnoxid | 13 - |
| Salpeter | 4 - |
| Kohlens. Ammoniak | 1 - |
| Magnesia | 2½ - |
| Soda | 7 - |

An Stelle von Borax kann hier ein berechnetes Gemisch von Borsäure und Ammoniaksoda genommen werden. Durch die entweichende Kohlensäure wird bei dem Fritten eine innige Mischung der Stoffe durchgeführt, was sich zur Erzielung einer schönen Emaille als vorthellhaft erwiesen hat.

In gleicher Weise dienen Borsäure und Borax in der Steingut- und Fayenceindustrie zu Glasuren. Man verwendet sie ferner zu Glas- und Porzellanfarben und zu optischen Gläsern. Bekannt ist ferner die Verwendung zum Schweißen von Metallen, zum Löthen (Juwelierborax) u. s. w. Der Gussstahl galt längere Zeit hindurch für unschweisbar, bis man durch Verwendung eines Flussmittels, welches verhältnissmässig viel Borsäure bez. Borax enthält, die Durchführbarkeit des Schweißens auch für Gussstahl erreicht hat. Das sogenannte Kohler'sche Schweißpulver für Gussstahl besteht aus 8. Th. Borax, 1 Th. Salmiak und 1 Th. Blutlaugensalz. Eine andere Mischung, die sich vortrefflich bewährt hat, besteht aus 64 Th. Borax, 20 Th. Salmiak, 10 Th. Blutlaugensalz und 5 Th. Colophonium.

Nicht unwichtig ist die Verwendung von Borax in der Weisswarenappretur, sowie zum Steifen der Wäsche. Die sogenannten Brillant- oder Glanzstärken, welche zu diesem Zwecke angewiesen werden, bestehen wesentlich aus den Mischungen von Reisstärke mit fein gepulvertem Borax. Unter dem heissen Plätteisen schmilzt der Borax theilweise in seinem Krystallwasser, zieht sich hierbei in die Fasern der Wäsche ein und theilt derselben Steifheit und Glanz.

In der Stearinkerzenindustrie verwendet man vielfach Borsäure zum Steifen der Dochte. Nicht unwichtig ist ferner die Verwendung von Borax und Borsäure zu Conservierungszwecken. Die Ansichten über die Wirkung derselben auf den Organismus sind noch nicht vollständig geklärt. Die Borsäure besitzt eine reizmildernde Wirkung und ist im Stande, die Harnsäure zu lösen. Nach Jaenicke ist die desinficirende Kraft der Borsäure nur sehr gering, dagegen ist ihre Fähigkeit, die Lebensäusserungen der Spaltpilze, besonders ihre Vermehrung und die damit verbundene Erzeugung giftiger Stoffwechselproducte

zu unterdrücken, sehr beträchtlich und therapeutisch gut verwerthbar. Von besonderer Wichtigkeit ist dieses Verhalten, weil durch die Behandlung von Seefischen mit Borsäure dieselben einem weiteren Kreise von Consumenten zugänglich gemacht werden können. Man hat vorgeschlagen, die Seefische mit einer sehr dünnen Lösung von Borsäure zu behandeln und zur vollständigen Conservirung einen Druck von 6 Atm. anzuwenden. Nach einer Analyse von Stein bleiben hierbei etwa 2 g Borsäure in 1 k Fischfleisch enthalten, welcher Gehalt nach oben Angeführtem zu Bedenken für die Gesundheit keine Veranlassung gibt. Die verschiedenen Conservesalze, welche fabrikmässig hergestellt und in den Handel gebracht werden, z. B. das Eisenbütteler und das Stuttgarter Conservesalz, enthalten einen beträchtlichen Zusatz an Borax.

Die Verwendung von Borax und Borsäure sowie anderer borsaurer Präparate in der Medicin ist bekannt. Eine besondere Wichtigkeit besitzt die Borsäure für die Verbandstoffindustrie, ferner als Streupulver bei der Wundbehandlung u. s. w.

In der Farbenindustrie findet die Borsäure gleichfalls Verwendung, z. B. zur Herstellung von Guignet's Grün, welches durch Glühen von saurem Kaliumchromat mit Borsäure, Auswaschen u. s. w. hergestellt wird. Borsäure und Pikrinsäure mit Schellack liefern den sogenannten Goldfirniss für Metalle.

Zum Vorbereiten von Häuten für die Gerberei ist Borsäure ebenfalls vorgeschlagen worden.

Hervorzuheben ist ferner die Verwendung von borsäuren Salzen zur Bereitung von guten Siccativen und Firnissen. Besonders ausgezeichnet in dieser Beziehung ist das borsaure Manganoxydul, von welchem ein ganz geringer Zusatz genügt, um das Leinöl in kürzester Zeit in einen leicht trocknenden Firniß zu verwandeln. Da hierbei die Farbe des Öls nicht dunkler wird, so ist die Verwendung des Manganborats zur Herstellung heller Firnisse besonders beliebt. Eine Vorschrift zur Bereitung von Manganboratfirniß ist folgende:

2 k trocknes, eisenfreies Manganborat, feinst gepulvert, werden in 10 k Leinöl eingerührt und die Mischung in einem passenden Gefäss unter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis das Öl eine Temperatur von etwa 200° angenommen hat. Gleichzeitig erhitzt man in einem grösseren Kessel 1000 k Leinöl, bis es Blasen zu werfen beginnt, lässt hierauf die Mischung aus Leinöl und Manganborat in einem dünnen Strahle in den Kessel fliessen, verstärkt das Feuer und lässt das Ganze heftig aufkochen. Nach etwa 20 Minuten langem Aufkochen ist der Firniss fertig, um auf die Lagergefässe gebracht zu werden. Holztafeln, welche in den noch heissen Firniss getaucht werden, sind nach etwa 16 Stunden mit einer vollkommen trocknen, glasartigen Firnissschicht überzogen.

In der Zeugdruckerei hat man hier und da den Borax an Stelle des Kuhkothes verwendet, ferner ist er zum Fixiren von Thonerde und Eisenoxyd vorgeschlagen.

Als Ersatz für arabisches Gummi lässt sich eine Flüssigkeit verwenden, welche aus Borax und

Casein bereitet wird. Dieselbe besitzt eine ausgezeichnete Klebkraft.

Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der handelsüblichen Marken von reiner Borsäure und reinem Borax dienen:

1. die natürliche Borsäure,
2. der natürliche Borax oder Tinkal,
3. der Boronatocalcit (Chilenischer Borkalk),
4. der Pandermit aus Kleinasien (Türkischer Boracit),
5. der Stassfurtit (Stassfurter Boracit).

Die natürliche Borsäure findet sich an verschiedenen Orten vor. Technisch wichtig ist besonders das bekannte Vorkommen in Toscana bei Massa maritima und auf den liparischen Insel (Volcano).

Es möge hier nur daran erinnert werden, dass seit dem Jahre 1818 künstliche Lagunen und seit 1854 künstliche Soffioni angelegt worden sind, wodurch eine rationelle Gewinnung von Borsäure ermöglicht worden ist.

Die Production von Borsäure in Toscana betrug 1840 etwa 700 t, 1860 bereits 2000 t, 1870 2225 t, 1887 bereits 3500 t, ausserdem wurden in diesem Jahre bereits 500 t Borax an Ort und Stelle erzeugt.

Die Ausfuhr von Borsäure aus Italien betrug 1890 2513,3 t. Hiervon wurden nach Deutschland importirt 64,6 t im Werthe von 62 000 Lire. Von Deutschland nach Italien wurden im gleichen Jahre in reiner Form zurückgegeben 21,7 t im Werthe von 15 000 Lire; ferner 17 t Borax im Werthe von 1000 Lire.

Die Verarbeitung der toscanischen Borsäure wurde früher meistens in Frankreich und England vorgenommen; in den 70er bis Mitte der 80er Jahre wurde die Säure von 2 englischen Häusern so zu sagen monopolisirt (Jos. Townsend, Port Dundas, Glasgow). Der Preis derselben für andere Abnehmer betrug anfangs der 80er Jahre etwa 80 M. und fiel nach der Aufhebung obigen Cartells i. J. 1885 auf 55 bis 58 M. frei norddeutsche Häfen²⁾).

Der natürliche Borax findet sich fertig gebildet an verschiedenen Orten vor. In früherer Zeit war besonders das Vorkommen in Tibet von Wichtigkeit, von wo aus dieser

2) Auch Californien liefert eine Roh-Borsäure, welche zeitweise in den deutschen Handel gelangt ist und die toscanische Säure an Reinheit übertrifft. Hier mögen zwei von Gilbert veröffentlichte Analysen Platz finden:

H₂O Unlös. NH₃ Na₂O H₂O CaO MgO Fe₂O₃ + Al₂O₃ Cl H₂SO₄ B₂O₃

1. Toscanische:

| | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|---|------|-----|------|------|------|------|-------|
| 42,03 | 0,96 | 1,23 | — | 0,72 | 0,4 | 0,83 | 0,28 | 0,06 | 7,04 | 46,47 |
|-------|------|------|---|------|-----|------|------|------|------|-------|

| | | | | | | | | | | |
|-------|------|---|------|---|------|------|------|------|------|-------|
| 45,29 | 0,22 | — | 1,01 | — | 0,47 | 0,15 | 0,07 | 0,97 | 1,00 | 50,87 |
|-------|------|---|------|---|------|------|------|------|------|-------|

1. = 82,31 krystallisierte Borsäure.
2. = 90,11 - - - - -

rohe Borax nach Venedig und später nach Holland und Frankreich gelangte, um dort raffinirt zu werden. In neuerer Zeit ist jedoch das Vorkommen in Californien zu grösserer Wichtigkeit gelangt. Etwa 400 Meilen von San Francisco befindet sich der grosse californische Boraxsee, in einer öden Gegend.

Im J. 1874 wurde derselbe von A. Robottom besucht und näher beschrieben. In der Mitte des Sees befindet sich eine etwa 8 km lange Salzbank, deren Rand aus Soda besteht, während etwa 1000 ha Landes mit rohem Borax von 8 bis 60 cm Mächtigkeit bedeckt sind. Dieser rohe Borax erneuert sich an der Oberfläche etwa alle 3 Jahre. Die Southern Pacific Railway geht bis auf 72 Meilen an den See heran, und wahrscheinlich wird eine Eisenbahn gegenwärtig weit näher an den See herangeführt worden sein. Über die Gewinnung und Verarbeitung des Rohborax hielt C. Napier Hake einen Vortrag in der Society of Chemical Industry, aus welchem hier Folgendes Platz finden mag:

Die Gewinnung des Rohmaterials findet in der Weise statt, dass man die Efflorescenzen in Zwischenräumen von 3 bis 4 Jahren in grosse Haufen zusammenlegt und in die nahen Fabriken abfährt. Nach Hake's Untersuchungen sind die Ausblühungen in den ersten 6 Monaten am reichsten an Borax (14,2 Proc.), während eine 4 Jahre alte Efflorescenz nur noch 10,9 Proc. enthält.

Die Ausfuhr Chiles an Boraxkalk betrug 1883 etwa 3000 t

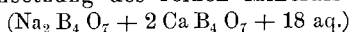
| | | | | | |
|---|---|-------------------|-----------|------------------------------|-------------------|
| - | - | nach Hamburg 1887 | von Chile | etwa 6000 t im Werthe von M. | 1 300 910 |
| - | - | - | - | Argentinien | 600 - - - 158 610 |

Die Verarbeitung in der Fabrik ist eine sehr einfache; das Rohsalz wird mittels heissen Wassers gelaugt und die Lösung krystallisiren gelassen, wobei man prismatischen oder octaëdrischen Borax, je nach der Temperatur, als ersten Anschuss erhält. Monatlich werden auf diese Weise 100 t erzeugt, die zu Pferde über die Berge geschafft werden, was etwa 8 Tage in Anspruch nimmt. In den letzten Jahren wird zur Feuerung Rohpetroleum benutzt, welches trotz der sehr hohen Transportkosten noch das billigste Brennmaterial ist. Das Wasser für die Dampfkessel wird aus einem 7½ Meilen (engl.) entfernten und etwa 900 m über der Fabrik liegenden See hergeleitet.

Von San Francisco wurden i. J. 1889 4 586 484 Pfund im Werthe von 370 647 Doll. seewärts ausgeführt, während durch die Eisenbahn 6 549 390 Pfund im Werthe von 457 157 Doll. zum Versand gelangten. Im J. 1889 producirte Californien 8 946 174 Pfund Borax im Werthe von 656 851 Doll., i. J. 1890 12 000 000 Pfund. Californien und Nevada zusammen producirten:

| | | |
|------|-----------------|-----------|
| 1887 | 11 000 000 Pfd. | à 5 cents |
| 1888 | 7 589 000 | - - 6 - |

Derchilenische Boraxkalk — Boronatrocalcit — Ulexit bildet weisse knollige Massen von feinfaseriger Zusammensetzung; die Knollen sind bisweilen über faustgross, meist jedoch erheblich kleiner. Die Zusammensetzung des reinen Minerals ist



und entspricht:

45,66 $\text{B}_2 \text{O}_3$ + 12,21 Ca O + 6,80 $\text{Na}_2 \text{O}$ + 35,33 $\text{H}_2 \text{O}$. Die wesentlichsten Verunreinigungen der Handelswaare sind Gyps und Chlornatrium. (Vgl. d. Z. 1888, 483.)

Er findet sich besonders im Norden Chiles, auf der Hochebene der Cordilleren, in einer Höhe von 3500 bis 4000 m und reicht bis nach Argentinien hinüber. Die Gegend zeigt den Charakter einer Wüste, in welcher grosse Mulden vorkommen, die mit Kochsalz ausgefüllt sind, in welchen sich Schichten von Ulexit vorfinden. Das zuerst ausgebeutete Lager von „Maricunga“ lieferte ein Mineral mit einem Gehalt von nur 18 bis 24 Proc. Borsäure; die wesentlichste Verunreinigung desselben bestand aus Gyps. Später fand man bei „Ascotan“ ein reichhaltigeres Mineral mit etwa 35 Proc. Borsäure; diesen Gehalt zeigt auch der von Argentinien über Rosario verschifft Borkalk. Dieses Mineral enthält wenig Gyps, aber viel Chlornatrium.

Die Ausdehnung des Borat führenden Terrains bei Maricunga wird auf 3 000 000 qm geschätzt, diejenige bei Ascotan auf 150 000 qm.

Die Einfuhr dieses Boraxkalkes erfolgte anfänglich meist über Liverpool, später aber direct nach Hamburg.

Bei dem Einkauf am Hamburger Markte wird der Gehalt an wasserfreier Borsäure zu Grunde gelegt, z. B. 35 Pf. per Procent (in 100 k). Bei 40 Proc. wasserfreier Borsäure kosten alsdann die 100 k Boraxkalk 28 M.

Durchschnittsmuster wird durch Stürzung einer Anzahl Säcke gemeinschaftlich durch den Käufer und Verkäufer genommen und von einem beeidigten Chemiker, meistens Dr. H. Gilbert, untersucht, dessen Analyse für beide Theile massgebend ist. In dem Analysenresultat wird gewöhnlich der Gehalt an wasserfreier Borsäure noch auf krystallisirte Säure und auf Krystallborax umgerechnet.

Einige neuere Analysen mögen hier Platz finden:

| | von Ascotan | | wahrscheinlich von Maricunga |
|-------------------------|-------------|--------|---------------------------------|
| Wasser | 19,86 | 16,14 | 21,02 |
| Sand | 4,95 | 5,35 | 14,44 |
| Schwefelsäure | 0,82 | 0,28 | 14,76 |
| Chlor | 9,64 | 12,93 | 3,23 |
| Eisenoxyd u. Thonerde | 0,24 | 0,55 | 2,35 |
| Kalk | 12,34 | 16,38 | 13,41 |
| Magnesia | 0,37 | 10,19 | 0,94 |
| Natron | 15,91 | 0,85 | 9,11 |
| Borsäure | 38,04 | 39,63 | 21,47 |
| | 102,17 | 102,30 | 100,73 |
| ab Sauerstoff f. Chlor: | 2,17 | 2,30 | 0,73 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Es entspricht nun wasserfreie Borsäure

38,04= 67,39 kryst. Bors. 39,63= 70,20 21,47=38,34
=103,79 - Borax =108,13 =58,60
Gilbert. Niederstadt.

Man unterscheidet im Handel noch gewöhnliche und calcinirte Waare; letztere ist durch Auswaschen theilweise vom Chlornatrium befreit und hierauf getrocknet.

In Liverpool wird für den Verkauf ein bestimmter Gehalt an wasserfreier Borsäure zu Grunde gelegt (z. B. £ 12,50 per Ton auf Basis 40 Proc.) und für jedes Procent Mehr- oder Mindergehalt ein bestimmter Zu- oder Abschlag vereinbart. Die Analysen werden meist von Dr. Clark, Glasgow ausgeführt, welcher die Resultate in einer anderen Form zusammenstellt, wie folgende Beispiele von Borkalkanalysen erläutern.

| | 100 Tons ex G. A. Proc. | 200 Tons ex G. A. Proc. | 95 Tons ex G. P. Proc. |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Doppelborsaurer Kalk . . | 23,31 | 23,43 | 24,49 |
| 2fach borsaur. Natron . . | 25,80 | 25,25 | 25,15 |
| Schwefelsaurer Kalk . . | 1,62 | 1,63 | 1,73 |
| Chlorcalcium | 3,66 | 3,13 | 4,— |
| Chlormagnesium | 1,26 | 1,28 | 1,02 |
| Chlornatrium | 11,20 | 12,60 | 10,18 |
| Thonerde u. Eisenoxyd . . | 0,60 | 0,50 | 0,90 |
| Unlösliches | 5,90 | 4,99 | 3,95 |
| Wasser | 26,80 | 27,27 | 28,56 |
| | 100,15 | 100,08 | 99,98 |
| Wasserfreie Borsäure . . | 33,07 | 32,78 | 33,40 |

Der türkische Boracit, Pandermit (ein Borocalcit, wahrscheinlich $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 4 \text{ aq.}$, mit $53,30 \text{ B}_2\text{O}_3 + 28,42 \text{ CaO} + 18,28 \text{ H}_2\text{O}$) kommt in derben, rein weissen Brocken in den Handel. Er besitzt eine ansehnliche Härte, während der Borocalcit von Iquique ($\text{Ca B}_4\text{O}_7 + 6 \text{ aq.}$) in zarten schneeweissen Krystallnadeln vorkommt.

Der Pandermit wurde 1869 von dem Franzosen Desmazes in Klein-Asien in grösseren Lagern gefunden und zunächst in Frankreich auf Borax verarbeitet. Später gelangte derselbe auch nach England und neuerdings auch nach Deutschland, woselbst er dem Boronatrocalcit erhebliche Concurrenz macht. Sein hoher Borsäuregehalt und die gleichmässige Anlieferung machen ihn zu einem sehr werthvollen Borsäurematerial. Hier mögen 2 Handelsanalysen Platz finden, von welchen die erste sich auf frühere, die zweite auf neuere Anlieferungen bezieht:

Die Einfuhr von Kalkborat betrug in Frankreich
1890 15 024 hk
1891 16 835 -

Die Einfuhr an raffinirtem Borax daselbst
1890 5 636 hk
1891 640 -

| | | |
|---------------------|---------|--|
| | I. | |
| Borsäure | 40,895 | |
| Kalk | 27,222 | |
| Magnesia | 0,240 | |
| Kohlensaurer Kalk | 6,818 | |
| Schwefelsaurer Kalk | 1,462 | |
| Kieselsaurer Kalk | 1,508 | |
| Chlornatrium | 0,439 | |
| Chlormagnesium | 0,086 | |
| Wasser | 18,060 | |
| Rückstand | 3,270 | |
| | 100,000 | |
| | II. | |
| Borsäure | 45,27 | |
| Kalk | 30,78 | |
| Magnesia | 0,57 | |
| Schwefelsäure | 2,11 | |
| Kieselsäure | 2,47 | |
| Eisenoxyd | 0,60 | |
| Wasser | 18,20 | |
| | 100,00 | |

Der Boracit von Stassfurt (Stassfurtit) findet sich in den Salzlagern von Stassfurt und Aschersleben, im oberen Kainit. Er bildet rundliche Knollen von Korn- bis Kopfgrösse, ist meist dicht, bisweilen auch feinkörnig und besitzt eine weisse, etwas in's Gelbe neigende Farbe. Die grösseren Knollen schliessen häufig noch einen mehr oder minder bedeutenden Salzkern ein, manchmal besitzen sie auch ein schaaliges Gefüge, worin das Borat und das Salz schichtenweise aufeinander folgen.

Die Zusammensetzung des Stassfurtits entspricht derjenigen des krystallisirten Boracits: $2 \text{ Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} + \text{Mg Cl}_2$ mit $62,5 \text{ B}_2\text{O}_3$, $26,9 \text{ Mg O}$, $7,9 \text{ Cl}$ und $2,7 \text{ Mg}$. Begleiter des Stassfurtits sind der Pinnoit und der Kaliborit.

In früheren Jahren kam der Stassfurtit meist in dem Zustande in den Handel, wie er aus dem Kainit ausgelesen (ausgeklaut) wurde. Er enthielt alsdann wechselnde Mengen von Abraumsalzen und war feucht und unansehnlich. Bald fingen jedoch die fiskalischen Werke an, das Mineral zu waschen und zu trocknen, nachdem dasselbe zuvor hinreichend zerkleinert worden war. Jetzt dürfte wohl sämmtlicher zu Tage geförderter Stassfurtit nur in diesem Zustande in den Handel gelangen. Die folgenden beiden Analysen beziehen sich auf solche Waare.

| | | |
|------------------------|----------|----------|
| | B. Unger | Skalweit |
| Borsäure | 55,27 | 44,43 |
| Magnesia | 23,05 | 23,58 |
| Chlormagnesium | 13,24 | 12,43 |
| Schwefelsaure Magnesia | 0,06 | — |
| Eisenoxyd | 0,51 | 0,58 |
| Unlöslich | 0,54 | 0,64 |
| Wasser | 7,33 | 7,34 |
| | 100,00 | 100,00 |

Die Förderung betrug

| | | |
|------|-------------|--------------|
| | k | Werth |
| 1883 | 199 000 | 107 949,— M. |
| 1888 | 179 897 | 57 470,— - |
| 1889 | nur 120 842 | 36 235,— - |

Hieraus ergibt sich, dass der Stassfurtit an den Preisschwankungen der Borsäure-Rohmaterialien theilnehmen musste; es beruht die Abnahme der Förderung wohl nur darauf, dass bei den jetzigen

niedrigen Preisen die Ausscheidung des Minerals nicht mehr in dem Maasse vorgenommen wird wie früher.

Es kosteten die 100 k gewaschener und getrockneter Boracit, ab Stassfurt:

| | |
|-----------------------|--------|
| Anfang der 70er Jahre | 114 M. |
| 1882 | 90 - |
| 1883 | 70 - |
| 1892 | 40 - |

Verarbeitung vorstehender Rohstoffe auf raffinierte Borsäure und Borax.

1. Borsäure aus toscanischer Borsäure. Die Reinigung wird durch Umkrystallisiren ausgeführt und zweckmässig in grossen ausgebleiten Holzbottichen vorgenommen.

Man löst hierin die rohe Säure in Wasser unter Erwärmung mittels directem Dampf auf 6 bis 8° Bé., heiss gemessen, auf und erwärmt nach einem Zusatz von gepulverter, frisch geglühter Thierkohle so lange, bis eine grössere abfiltrirte Probe farblos erscheint. Nach völligem Klären wird die Lösung in ausgebleite Holzgefässe von entsprechender Grösse abgezogen. In früheren Jahren, als die Borsäure weit unreiner, wie gegenwärtig, von Toscana ausgeführt wurde, machte die Reinigung und namentlich die Klärung weit mehr Schwierigkeiten. Die erkaltete Lösung kann längere Zeit hindurch zum Auflösen weiterer Rohsäure benutzt werden, da der bei dem Erwärmen verdichtete Dampf genügend reines Wasser zuführt.

Joseph Townsend, Port Dundas, Glasgow, liefert seit längeren Jahren derartig raffinierte Borsäure in sehr schöner, weisser und reiner Qualität, unter Garantie von 99 Proc. Reingehalt, doch beträgt derselbe meist 99,5 Proc.

2. Borsäure aus Boronatrocalcit. Die Herstellung raffinirter Borsäure aus dem geringwerthigen Material von Maricunga, durch Zersetzen desselben mittels Salzsäure, ist unlohnend und liefert auch nur schwer eine Säure von gewünschter Handelsqualität.

Weit besser gelingt dies mit der reichhaltigen Ascotanwaare, welche sich mit verhältnissmässig geringem Rückstand in Salzsäure löst. Hierüber hat „Lunge“ (Wagner's Jahresb. 1866) schon vor langen Jahren Vorschläge gemacht.

Der Boronatrocalcit wird mittels Desintegrator in ein gleichmässiges Pulver verwandelt und die Zersetzung in grossen, starken Holzbottichen (Pitch-Pine) vorgenommen. Die Auflösung wird durch ein Rührwerk oder ein Rührgebläse unterstützt. Den erforderlichen Zusatz an Salzsäure ermittelt man bei jeder Post durch Vorversuche.

Das Erwärmen wird durch direct einströmenden Dampf bewirkt. Die Mutterlauge lässt sich auch hier längere Zeit zu neuen Lösungen verwenden, indem man nur so viel ausscheidet, als nöthig ist, um die heisse Lösung auf einem durch Erfahrung bestimmten, specifischen Gewicht zu erhalten. Die Krystallisation der Borsäure geschieht in Holzbottichen; die Säure wird durch Ausschleudern und Auswaschen gereinigt.

An Stelle der Salzsäure kann auch Schwefelsäure verwendet werden.

3. Die Herstellung der Borsäure aus Pandernit erfolgt wahrscheinlich in gleicher Weise. Dieser Process ist von dem Vortragenden nur in kleinem Maassstabe vorgenommen worden. Das Mineral muss in ein feines Pulver verwandelt werden.

4. Borsäure aus Stassfurtit. Auch diese Fabrikation wird in der beschriebenen Weise ausgeführt, doch ist hier die Verwendung von Schwefelsäure vorzuziehen. Die Borsäure erhält eine bessere Farbe und aus den Mutterlauge ist ohne grössere Schwierigkeit Bittersalz herzustellen. Die Ausbeute beträgt, bei Anwendung von gut gewaschenem und getrocknetem Boracit, bis zu 80 Proc. von dessen Gewicht an krystallisirter Säure.

Die in Deutschland aus den vorgenannten Boraten hergestellte raffinierte Säure steht gegenwärtig der oben erwähnten englischen Waare nicht nach.

Die chemisch reine Borsäure wird durch Umkrystallisiren der raffinirten Säure aus reinem Wasser hergestellt. Als Krystallirgefässe werden Steingutgefässe gewählt, welche bekanntlich von Fikentscher-Zwickau, Geith-Coburg u. A. in sehr guter Qualität angefertigt werden.

Um die reine Borsäure in die hier und da verlangte grossblättrige Form überzuführen, wird eine nicht ganz gesättigte, heisse Lösung in vorgewärmte Thongefässe von etwa 150 l Inhalt eingefüllt. Diese Gefässe sind vorher mit einer genügend dicken Schicht schlechter Wärmeleiter umgeben, sie werden ferner mit passendem Deckel bedeckt und auch hier vor rascher Abkühlung geschützt. Nothwendig ist ausserdem, dass die Gefässe an einem gegen Erschütterungen geschützten Orte aufgestellt sind. Nach 8 bis 12 Tagen findet sich alsdann die Borsäure in der gewünschten Form auskrystallisirt.

Für die Herstellung der Verbandstoffe, als Streupulver für Wundbehandlung, auch theilweise zur Bereitung der Conservesalze muss die Borsäure in ein sehr feines und gleichmässiges Pulver verwandelt werden.

Die Structur der Borsäure, welche aus biegsamen, sich fettig anfühlenden Blättchen besteht, setzt dieser weitgehenden Zerkleinerung einen merklichen Widerstand entgegen. Es sind daher nur solche Mahlvorrichtungen mit Vortheil zu verwenden, welche zerreibend wirken, wie z. B. Kollergänge und bestimmte Arten von Kugelmöhlen.

Der Preis der raffinierten Borsäure im Inlande wird seit einer Reihe von Jahren durch die Union deutscher Boraxfabrikanten bestimmt und von der englischen Concurrenz innegehalten.

Es kosten zur Zeit bei Quantitäten von 1 hk und mehr:

| | |
|--------------------------------------|-------|
| 1 hk raffinierte Säure in Krystallen | 75 M. |
| 1 - - - - - Pulver | 79 - |

Auch hierbei wird Baisseclausel eingeräumt. Die Preisschwankungen der Borsäure gehen aus folgenden Angaben hervor. Es kosteten die 100 k raffinierte Säure:

| | |
|--------------------|--------|
| im Jahre 1870 etwa | 190 M. |
| - - 1880 - | 180 - |
| - - 1883 - | 160 - |
| - - 1886 - | 80 - |
| - - 1888 - | 72 - |

Raffinirter Borax aus Rohborax.

Dem natürlichen Rohborax der Boraxseen haftet eine fettige Substanz an, welche durch Überführen in eine unlösliche Kalkseife entfernt wird. Man übergiesst denselben mit Kalkmilch, welche etwa 1 Proc. Kalkhydrat vom Gewichte des Borax enthält, mischt gut durch, löst in siedendem Wasser und lässt gut klären. Hierauf zieht man die klare Lösung ab und setzt derselben etwas gelöstes Chlorcalcium zu. Der hierdurch entstandene borsäure Kalk reisst die Reste der Kalkseife mit nieder. Die geklärte Boraxlauge wird alsdann zur Krystallisation gebracht.

Borax aus Borsäure. Bis gegen Ende der 70er Jahre wurde in Europa fast sämtlicher Borax auf diesem Wege hergestellt, und auch gegenwärtig dürfte derselbe noch mehr liefern wie die übrigen Verfahren zusammengenommen. Die Fabrikation ist sehr einfach, wenn einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden.

1. Der Borax krystallisirt am leichtesten und schönsten, wenn ein gewisser Sodaüberschuss vorhanden ist, etwa 5 Proc. Krystallsoda auf 100 Krystall-Borax. Fehlt es an Soda, so entstehen schwer krystallisirbare Laugen.

2. Übersteigt der Sodaüberschuss eine gewisse Grenze, so krystallisirt das neutrale Borat aus ($\text{NaBO}_2 + 4 \text{ aq.}$); wichtig bei Verarbeitung der Mutterlaugen.

3. Wird eine bestimmte Concentration der heissen Laugen überschritten (24 bis 28° Bé. bei reinen Laugen), so krystallisirt octaëdrischer Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5 \text{ aq.}$) aus,

welcher nur die Hälfte Krystallwasser enthält wie der prismatische Borax. Dies ist namentlich wieder bei Aufarbeitung der Mutterlaugen zu beachten.

4. Die handelsüblichen Krystalle können nur erhalten werden durch sehr langsame Abkühlung der heissen Laugen von richtiger Zusammensetzung, in grösseren Krystallisirgefässen von mindestens 5 cbm Inhalt.

Die Darstellungsweise von Borax aus toscanischer Borsäure ist in den besseren technischen Lehrbüchern hinlänglich beschrieben. Hiernach wird zunächst ein Rohborax dargestellt und dieser alsdann durch Umkrystallisiren in die Handelsform übergeführt. Der Vortragende hält es für durchführbar, mit den reineren und reichhaltigen Säuren, welche jetzt in den Handel gelangen, direct Handelsborax zu erzeugen.

Mit der aus Boronatrocalcit, Pandernit und Stassfurtit hergestellten Borsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, direct raffinierten Borax darzustellen.

Für viele Verwendungen wird feingepulverter Borax verlangt. Dieser wird theilweise aus dem Abfall des Krystall-Borax durch Feinmahlen bereitet, grossentheils aber auch durch gestörte Krystallisation der Boraxlaugen in kleineren geeigneten Gefässen.

Borax aus Boronatrocalcit. Diese Fabrikation ist von F. Witting (d. Z. 1888, 483) ausführlich beschrieben worden. Er theilt dieselbe in 4 Operationen ein:

1. die Kochung des Borkalks mit Soda,
2. die Aufarbeitung der Rückstände,
3. die Feinkrystallisation und
4. die Aufarbeitung der Laugen.

Borkalk und Soda werden in grossen Kesseln, die mit starkem Rührwerk versehen sind, gekocht und die klare Lauge in eiserne Kasten von 1 bis 2 cbm Inhalt zur Krystallisation abgelassen, worin der Rohborax auskrystallisirt. Derselbe soll nur 40 bis 50 Proc. ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{ H}_2\text{O}$) neben etwa 40 Proc. Natriumsulfat und 10 Proc. Chlornatrium enthalten. Der hohe Gehalt von Natriumsulfat ist bei der Verwendung von Ascotankalk nicht recht zu verstehen, da derselbe verhältnissmässig wenig Calciumsulfat enthält. Der Vortragende hat bei seinen in kleinem Maassstabe ausgeführten Versuchen einen weit reichhaltigeren Rohborax erzielt.

Es ist natürlich von der grössten Wichtigkeit, den Rohborax möglichst frei von Fremdsalzen zu erhalten, weil alsdann bei der Feinkrystallisation die Laugen häufig benutzt werden können, bevor dieselben durch Anreicherung der Fremdsalze zur Feinkrystallisation unbrauchbar werden. Die Feinkry-

stallisation erfordert zur Erzielung der handelsüblichen Krystalle längere Zeit (10 bis 14 Tage); hier befindet sich also der grösste Theil des in der Fabrikation angelegten Capitals zinslos ruhend, und es ist vortheilhaft, dieselbe möglichst zu vereinfachen. Der Vortragende hat daher den Rohborax durch gestörte Krystallisation und raschere Abkühlung der Laugen in ein feines Pulver übergeführt. Während aus den noch warmen Laugen der grösste Theil des Borax sich fast rein ausschöpfen und durch Ausschleudern noch weiter reinigen lässt, bleibt bei dem später auskrystallisirenden Natriumsulfat nur der kleinere Theil zurück. Für die Verarbeitung der Laugen und Rückstände muss auf obige Abhandlung verwiesen werden.

Die directe Darstellung von Borax aus Boronatrocalcit durch Kochen mit Soda wird vortheilhaft sein für solche Fabriken, welche keine Mineralsäuren darstellen. Wo dies aber der Fall ist und die Säure ohne Transportkosten und billig zur Verfügung steht, ist es wahrscheinlich zweckmässiger, zunächst Borsäure herzustellen und diese direct auf reinen Borax zu verarbeiten.

Es ist bis jetzt noch nichts darüber in die Öffentlichkeit gedrungen, ob auch der Pandermit durch Kochen mit Soda direct auf Borax verarbeitet werden kann. Es ist dies unwahrscheinlich, da in demselben Borsäure und Kalk nicht in dem für Borax nothwendigen Atomverhältniss stehen.

Ein englisches Patent der „The Borax Company, Limited, London“ No. 2526 vom 17. Febr. 1890, welches folgendermaassen lautet, deutet auch hierauf hin.

Fabrikation von Borax. Calciumborat wird mit einer genügenden Menge Natriumcarbonatlösung gewaschen, um alles etwa vorhandene Calciumsulfat unter Bildung von Calciumcarbonat und Natriumsulfat zu zersetzen. Letzteres geht mit dem Waschwasser fort, worauf man dem Boratgemisch die zur Bildung von Natriumborat nöthige Menge Natriumcarbonat zufügt, nachdem es in einen luftdichten, metallischen Behälter gebracht worden ist. In letzteren wird Dampf von hohem Druck eingeleitet, was die völlige Umsetzung des Calciumborats in ein basisches Natriumborat zur Folge hat. Das Boratgemisch, von einer Dichte von etwa 60° Bé., gelangt in ein Gefäss, in welchem es mit der zur Bildung von Borax nöthigen Borsäure gemischt wird. Das Gemisch wird durch Steigern der Temperatur bis auf den Siedepunkt leicht in Borax und unlösliches Calciumcarbonat geschieden.

Dr. Scheuer.

Berichtigung.

In meine Abhandlung über die gasvol. Bestimmung des Jods hat sich leider ein Versehen eingeschlichen, auf welches Herr Farnsteiner die Güte hatte mich aufmerksam zu machen.

Statt des Satzes: „dass aus einer K_2SO_4 -Lösung durch Zusatz von $BaCrO_4$ ein Gemisch von $BaSO_4$ und K_2CrO_4 fällt“ (S. 206, Spalte 2, Zeile 21), ist zu lesen: „dass beim Fällen von viel $BaSO_4$ bei Anwesenheit von K_2CrO_4 letzteres zum Theil niedergerissen wird (weshalb dieser Forscher die maassanal. Chromatmethode nur zur Bestimmung kleiner Mengen SO_4H_2 empfiehlt)“, u. s. w.

L. Marchlewski.

Farbstoffe.

Darstellung von $\beta_1\beta_4$ -Naphthalindisulfosäure nach H. Baum (D. R. P. No. 61730).

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von $\beta_1\beta_4$ -Naphthalindisulfosäure, darin bestehend, dass man entweder β -naphthalinmonosulfosaure Salze in Schwefelsäure, die auf 160 bis 180° erhitzt ist, einträgt, oder die moleculare Menge pyroschwefelsaurer Salze in auf 160 bis 180° erhitzte β -Naphthalinmonosäure einträgt und eventuell 1 Mol. Schwefelsäure bei der gleichen Temperatur zusetzt.

2. Verfahren zur Abscheidung des $\beta_1\beta_4$ -naphthalindisulfosauren Salzes aus dem nach dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren dargestellten Gemenge, darin bestehend, dass man das in geringer Menge entstehende $\beta_1\beta_3$ -naphthalindisulfosaure Salz durch Eindampfen bis zur 40 proc. Lösung und Auskrystallisiren entfernt, oder besser, durch Digeriren des trockenen Gemisches der Salze mit 1,4 bis 1,5 Th. Wasser von 40° und Abfiltriren des ungelöst bleibenden $\beta_1\beta_3$ -naphthalindisulfosauren Salzes von der Lösung des $\beta_1\beta_4$ -Salzes.

Wasserlösliche violette bis blaue Farbstoffe aus Diazosafraninen nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. No. 61692).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen Farbstoffen von besonderer Alkalibeständigkeit und Lichtechtheit, darin bestehend, dass man die wasserunlöslichen Farbstoffbasen, welche durch Combination der Diazoverbindungen aus Phenosafranin, oder Safranin T (aus Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin) oder Safranin A S (aus Amidodimethylanilin, o-Toluidin und p-Toluidin) mit α - oder β -Naphthol entstehen, durch Behandeln mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Essigsäure und Oxalsäure, in wasserlösliche Salze überführt.