

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 bat 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 aufgefunden<sup>3)</sup>; dass durch gewisse die Lebensfähigkeit der Hefe herabsetzende Factoren der Gehalt unter obige Grenze erniedrigt werden kann, ist auch bereits mehrfach dargesthan. 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 vermutlich 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 Gremenmacher (Luxemburg) geben dem Fernerstehenden ein Bild davon, was für Producte in Fehl Jahren in den geringsten unserer Weinbergslagen geerntet werden. Denn sie können auch für die Weine des deutschen Weinbaugebietes 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 Gesamt säure!).

Geisenheim, Kgl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.

### Überblick über die Industrie der Borsäure und des Borax<sup>1)</sup>.

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

<sup>3)</sup> 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.

<sup>1)</sup> 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, Egestorff'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 emaillirten Gefässen für die Hauswirthschaft und die chemische Industrie. Während in der Herstellung der emaillirten Blechgefäße bereits grosse Fortschritte zu verzeichnen sind, lassen die emaillirten Gefässer 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 emaillirte 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 -
	Zinnoxyd	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 -
	Zinnoxyd	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.

2.	Feldspath	20 Th.
	Quarz	4 -
	Borax	21 -
	Zinnoxyd	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 vortheilhaft 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 unschweißbar, bis man durch Verwendung eines Flussmittels, welches verhältnismässig 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 angepräsen 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 ertheilt derselben Steifheit und Glanz.

In der Stearinkerzenindustrie verwendet man vielfach Borsäure zum Steifen der Dachte. Nicht unwichtig ist ferner die Verwendung von Borax und Borsäure zu Conservirungszwecken. Die Ansichten über die Wirkung derselben auf den Organismus sind noch nicht vollständig geklärt. Die Borsäure besitzt eine reizmildnernde Wirkung und ist im Stande, die Harnsäure zu lösen. Nach Jaenike 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 Stoffwechselprodukte

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 See-fische 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 Conservensalz, 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 borsauren 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 einem 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:

Ist fertig.

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 Firmiss fertig, um auf die Lagergefässe gebracht zu werden. Holztafeln, welche in den noch heißen Firmiss getaucht werden, sind nach etwa 16 Stunden mit einer vollkommen trocknen, glasartigen Firmissschicht 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 Boräsäure und reinem Borax dienen:

1. die natürliche Borsäure,
  2. der natürliche Borax oder Tinkal,
  3. der Boronatrocacit (Chilenischer Bor-kalk),
  4. der Pandermite 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.

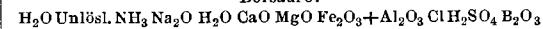
Die Ausfuhr von Borsäure aus Italien betrug 1890 2513,3 t. Hiervon wurden nach Deutschland importirt 64,6 t im Werthe von 62 000 Lire. Von Deutschland nach Italien wurden im gleichen Jahre in reiner Form zurückgegeben 21,7 t im Werthe von 15 000 Lire; ferner 17 t Borax im Werthe von 1000 Lire.

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 monopolisiert (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 Häfen<sup>2).</sup>

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

<sup>2)</sup> 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:

### Borsäure:



## 1. Toscanische:

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

## 2. Californische:

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

### 1. = 82,31 krystallisirte Borsäure.

2. = 90,1:

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 zusammenfegt 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.

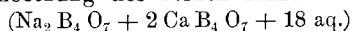
Die Ausfuhr Chiles an Boraxkalk betrug 18  
- - - nach Hamburg 1887 von Chile  
- - - - - Arge

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  $7\frac{1}{2}$  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 producirete  
 Californien 8 946 174 Pfund Borax im Werthe  
 von 656 851 Doll., i. J. 1890 12 000 000 Pfund.  
 Californien und Nevada zusammen producireten:

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

1888 133,000 1-1  
Der chilenische Boraxkalk — Boronatrocacit — 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 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 12,21 CaO + 6,80 Na<sub>2</sub>O + 35,33 H<sub>2</sub>O.  
Die wesentlichsten Verunreinigungen der Handelsware sind Gyps und Chlornatrium.  
(Vgl. d. Z. 1888, 483.)

(vgl. d. Z. 1888, 189.)  
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 verschiffte 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.

3 etwa 3000 t	
	etwa 6000 t im Werthe von M 1300 910
inien - 600 - - -	158 610

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 krystallisierte Säure und auf Krystallborax umgerechnet.

Einige neuere Analysen mögen hier Platz finden:

	von Ascotan	wahrscheinlich von Maricunga
Wasser	19,86	16,14
Sand	4,95	5,35
Schwefelsäure	0,82	0,28
Chlor	9,64	12,93
Eisenoxyd u. Thonerde	0,24	0,55
Kalk	12,34	16,38
Magnesia	0,37	10,19
Natron	15,91	0,85
Borsäure	38,04	39,63
	102,17	102,30
ab Sauerstoff f. Chlor:	2,17	2,30
	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 Chlor-natrium 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	200 Tons	95 Tons
	ex G. A.	ex G. A.	ex G. P.
	Proc.	Proc.	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, Pandermite (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 Pandermite wurde 1869 von dem Franzosen Desmazures 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 Boronatrocacit 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 Salzlager 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 schaalgiges Gefüge, worin das Borat und das Salz schichtenweise aufeinander folgen.

Die Zusammensetzung des Stassfurtits entspricht derjenigen des krystallirten Boracits:  $2 \text{ Mg}_3\text{B}_3\text{O}_{15} + \text{Mg Cl}_2$  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 (ausgeklaubt) 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 sämtlicher 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 Umkristallisieren 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 Boronatrocacit. 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 verhältnismässig geringem Rückstand in Salzsäure löst. Hierüber hat „Lunge“ (Wagner's Jahressb. 1866) schon vor langen Jahren Vorschläge gemacht.

Der Boronatrocacit 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 nötig 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 Pandermite 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 Mutterlaugen 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 kristallisirter 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 Umkristallisiren der raffinierten Säure aus reinem Wasser hergestellt. Als Krystallisationsgefässe 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 auskrystallisiert.

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 Kugelmühlen.

Der Preis der raffinirten 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 raffinirte 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 raffinirte 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 borsaure 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 sämmtlicher 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 krystallisiert am leichtesten und schönsten, wenn ein gewisser Sodaüberschuss vorhanden ist, etwa 5 Proc. Krystalsoda auf 100 Krystall-Borax. Fehlt es an Soda, so entstehen schwer krystallisbare Laugen.

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

3. Wird eine bestimmte Concentration der heissen Laugen überschritten (24 bis  $28^{\circ} \text{Bé}$ . bei reinen Laugen), so krystallisiert 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 Krystallisirgefassen 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 Boronatrocacit, Pandermit und Stassfurtit hergestellten Borsäure gelingt es ohne Schwierigkeit, direct raffinirten 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 Gefassen.

**Borax aus Boronatrocacit.** 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 auskrystallisiert. 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 verhältnismässig 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 auskristallisirenden 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 Boronatrocacit 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 Pandermite 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  $\beta$ -naphthalinmonosulfosäure Salze in Schwefelsäure, die auf 160 bis 180° erhitzt ist, einträgt, oder die molekulare Menge pyroschwefelsaurer Salze in auf 160 bis 180° erhitzte  $\beta$ -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  $\beta_1\beta_3$ -naphthalindisulfosäure Salz durch Eindampfen bis zur 40 proc. Lösung und Auskristallisiren entfernt, oder besser, durch Digeriren des trockenen Gemisches der Salze mit 1,4 bis 1,5 Th. Wasser von 40° und Absiltriren des ungelöst bleibenden  $\beta_1\beta_3$ -naphthalindisulfosauren Salzes von der Lösung des  $\beta_1\beta_4$ -Salzes.

Wasserlösliche violette bis blaue Farbstoffe aus Diazosafrainen nach Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. No. 61692).

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