

Elektrochemie.

Regelung des Ablaufes der Zersetzungspredkte aus elektrolytischen Apparaten. Nach Th. Crane (D.R.P. No. 77349) besteht der die elektrolytische Lösung enthaltende Behälter *A* (Fig. 220) aus Eisen und bildet die Kathode, zu welchem Zwecke er entsprechend isolirt aufgehängt und mit der Stromzuleitung verbunden ist. Die Anoden ruhen auf dem durchlöcherten Boden *C*. Unten ist der Behälter *A* zu einem Trichter *B* gestaltet, der in das Gefäß *M* mündet, das oben und unten mit den Hähnen *N* und *U* versehen ist. Von diesem Sammelgefäß *M* führt ein Rohr *O* aufwärts bis zur Höhe des Standes der Flüssigkeit in dem Behälter *A*; es ist oben durch ein biegbares Rohrstück *P* mit dem Gefäß *Q* verbunden, das an einem Wagebalken aufgehängt und mit dem Überlauf *R* versehen ist. Letzterer mündet in den Behälter *T*.

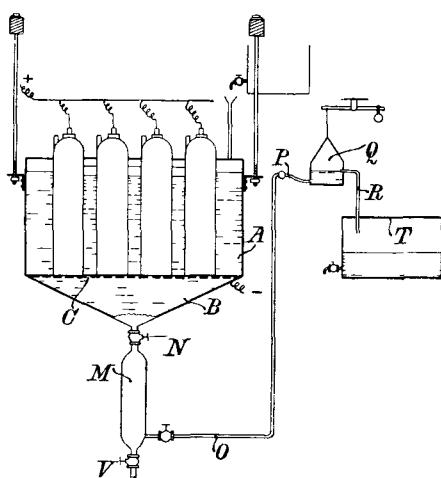


Fig. 220

Die Wage wird nun so eingestellt, dass die Ausflussstelle des Gefäßes *Q* sich in der gleichen Höhe wie die Flüssigkeit in dem Behälter *A* befindet, wobei das Gefäß mit einer Lösung gefüllt ist (bei der Zersetzung von Kochsalz z. B. mit Ätnatron), die dasselbe specifische Gewicht hat wie die Lösung, die der Apparat bei richtigem Gange liefert. Es wird also das im Vergleich zu dem spec. Gewicht der noch unzersetzenen Lösung im Behälter *A* grössere spec. Gewicht der gewonnenen Lösung dazu benutzt, den Ablauf der lezteren nach Maassgabe der erzielten Concentration zu regeln; ist die ablaufende Lösung nicht concentrirt genug, wird sie also leichter, so hebt sich das Gefäß *Q* und der Ablauf vermindert sich, bis die elektrolytische Zersetzung wieder in regelrechter Weise vor sich geht.

Der Apparat ist außerdem mit Vorrichungen versehen, um die Flüssigkeit im Behälter *A* stets auf entsprechender Höhe zu erhalten, den Wasserstoff aus dem Behälter *A* wegzuschaffen, die Zellen mit frischem Salz zu füllen und den Strom nach Bedarf zu regeln. Das Sammelgefäß *M*, das in die Leitung *O* eingeschaltet ist, hat die Aufgabe, das Ablassen schmutziger Abscheidungen zu erleichtern. Es braucht hierzu nur gelegentlich der Hahn *N* geschlossen und der Hahn *U* geöffnet zu werden. Doch kann man nach Öffnen des Hahnes *N* durch den Hahn *U* auch den Behälter *A* vollständig entleeren.

Zur Gewinnung reiner Zinklösungen aus Zinkerzen für elektrolytische Zinkgewinnung und dergl. will P. C. Choate (D.R.P. No. 77567) das Zinkerz in geeigneter Weise lösen, die Sulfatlösung zur Krystallisation bringen. Das Salz wird in einem Muffelofen auf 250 bis 500° erhitzen; diejenigen metallischen Bestandtheile, welche flüchtiger als Zink sind, sollen verflüchtigt und ausgetrieben werden, diejenigen, welche weniger flüchtig sind, zersetzt werden und, während die Säure in Dampfform entweicht, in Oxyde übergeführt, welche in Wasser unlöslich sind. Da das Zinksulfat sich weniger leicht zersetzt, so bleibt dasselbe als wasserfreies Zinksulfat zurück. Nach Beendigung des Röstens wird das Product aus dem Muffel herausgenommen und mit Wasser behandelt. Dabei wird das Zinksulfat aufgelöst, während die unlöslichen Verbindungen der anderen in der Masse etwa noch enthaltenen Metalle sich im Behälter absetzen. Es bleibt dann eine klare Lösung zurück, welche nur Zinksalze enthält und nach Bedarf aus dem Behälter abgezogen wird. Der im Behälter verbliebene Bodensatz kann später behufs Gewinnung der darin enthaltenen Metalle in bekannter Weise einem Schmelzverfahren unterworfen werden.

Hüttenwesen.

Zwei neue Apparate zur colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung von Walter G. M'Millan. (Nach einem Vortrag vor dem Iron and Steel Institute). Der erste der beiden Apparate besteht aus zwei gleich weiten engen Glasröhren *A* und *B* (Fig. 221 und 222), welche die Form von Probirgläsern haben und mit übereinstimmender Theilung versehen sind, deren Nullstrich sich etwas über dem Boden befindet. Unterhalb dieses Nullstriches ist das Rohr *B* durch ein enges Rohr mit einem weiteren, gleich langen Rohr

verbunden, in welchem sich ein Glaskolben *C* befindet, der mittels seiner bügelförmigen Verlängerung und der mit Kork ausgefütterten Klemmschraube *D* verstellbar ist. Das Rohr *A* und das Doppelrohr *B* sind dicht nebeneinander in einem Holzständer aufgestellt, dessen aus weissem undurchsichtigem Glase bestehende Rückwand das Licht reflectirt. Eine in der Rückwand befindliche in Gelenken gehende Klappe ermöglicht die Ablesung der Stände von dort aus, ohne die Stellung des Apparates zu verändern. Das

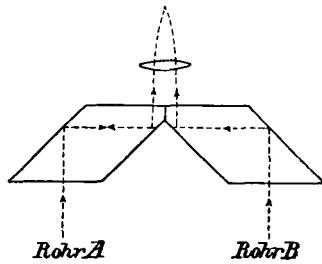


Fig. 221.

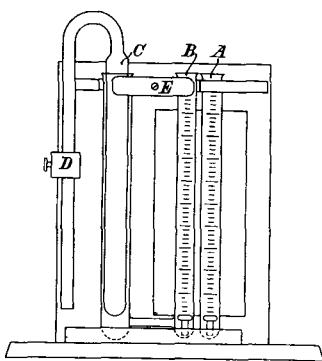


Fig. 222.

Rohr *B* wird durch den um einen centralen Zapfen drehbaren Wirbel *E* gehalten. Zwei gleich grosse Ppropfen, *F* und *G*, aus undurchsichtigem weissen Glase und von pilzähnlicher Gestalt sind so dimensionirt, dass sie, in die beiden Röhren *A* und *B* versenkt, mit ihren flachen Köpfen in gleichem Niveau mit dem Nullstrich der Scala stehen, so dass die Köpfe auf diese Weise die weisse Scheibe an Ridsdale's und Stead's Chronometern darstellen. (Fischer's Jahresber. 1887, 240.)

Das Verfahren ist folgendes: Je 1 cg des Normalstahles und der zu untersuchenden Probe werden in einer entsprechenden Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht gelöst und die Lösungen auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 10 cc verdünnt, dann das Doppelrohr *B* zweimal mit einigen Tropfen der Standardlösung ausgespült und nun die übrige Lösung hineingegossen, die Scheibe behutsam an ihre Stelle gebracht und das Rohr wieder im Ständer befestigt. Ebenso verfährt man mit der zu untersuchenden Lösung und dem

Rohr *A*. Es ist ratsam die Lösung in *A* auf diejenige Höhe zu bringen, in welcher die Färbung den Grad von Intensität erlangt, für welchen sich das Auge des Beobachters am meisten empfänglich zeigt. Umgekehrt kann man auch die Normallösung in *A* bringen und die zu untersuchende in *B*, was den Vortheil hat, dass der zu vergleichende Farbenton für eine ganze Reihe von Untersuchungen der nämliche bleibt; andererseits aber ist das einfache Rohr *A* leichter zu spülen und zu handhaben und daher eher zur Aufnahme der bei jeder Untersuchung zu wechselnden Proben geeignet.

Die Aufstellung des Apparates muss an einem gleichmässig beleuchteten Ort, am besten zwischen dem Beobachter und einem offenen nach Norden belegenen Fenster, die Rohre dem Licht zugekehrt, und der Kolben zur Rechten des Beobachters, erfolgen. Der Kolben wird nun in dem weiten Rohr abwärts geführt und damit die Flüssigkeit in dem engen Rohr *B* so lange gehoben, bis die Flüssigkeitssäule in *B*, von oben betrachtet, genau denselben Grad der Färbung zeigt wie die Säule in *A*. Dann wird der Kolben durch die Schraube *D* festgestellt, die hintere Klappe geöffnet und die Stände abgelesen. Der Kolben wird nun wieder gehoben und die Operation wiederholt. Sollten die Resultate nicht übereinstimmen, so wird eine dritte oder vierte Beobachtung gemacht, doch lassen sich bei einiger Übung leicht vollkommen übereinstimmende Stände erzielen. Die Berechnung der Kohlenstoffprocents erfolgt dann nach der Gleichung:

$$\frac{\text{Kohlenstoff i. Normalstahl}}{\text{Kohlenstoff i. Probestahl}} = \frac{\text{Höhe d. Flüssigkeit i. A}}{\text{Höhe d. Flüssigkeit i. B.}}$$

Wie Bottomley bereits 1879 ausführte, leiden Apparate mit innerer Scheibe an einem gewissen Fehler, insofern als die die Scheibe erleuchtenden Strahlen, bevor sie von der Scheibe zurückgeworfen werden, durch die verschieden dicht gefärbten Flüssigkeiten gehen müssen, so dass die das Resultat ausdrückende Gleichung nicht $a = a' b'$, sondern $a(b+x) = a'(b'+x)$, wenn der Kohlenstoffgehalt annähernd gleich ist, oder $a(b+x) = a'(b'+y)$, wenn er sehr verschieden ist, lauten muss, wobei a und a' die Kohlenstoffprocents, b und b' die abgelesenen Stände ausdrücken. Sind also die Färbungen der beiden Proben annähernd gleich, so ist der Fehler gering, weichen sie aber sehr ab, so wird er beträchtlich.

Beim zweiten Apparat erhält der Kasten *E* (Fig. 223 u. 224), dessen Innenwände geschwärzt sind, nur von unten durch einen im Boden befindlichen Längsschlitz Licht, welches der verstellbare, undurchsichtig weisse

Reflector *L* liefert. Das doppelt vorhandene Rohrsystem besteht aus dem aus klarem, weissem Glase hergestellten Rohr *A*, dem Verdrängungsrohr *B* und dem engeren Rohr *C*. Die obere beckenartige Erweiterung von *A* dient zur Aufnahme der von *B* verdrängten Flüssigkeit. Der innere Durchmesser von *A* und der äussere von *B* sind nahezu gleich und die Böden der Rohre gleichmässig abgerundet, so dass, wenn *B* bis nahe an den Boden von *A* hinabgeschoben wird, eine zwischen den Böden befindliche farbige Flüssigkeit infolge des Parallelismus, von oben betrachtet als gleichmässig erleuchtetes Feld erscheint und ferner, wenn *B* ganz auf den Boden von *A* hinabgesenkt wird, keine Spur

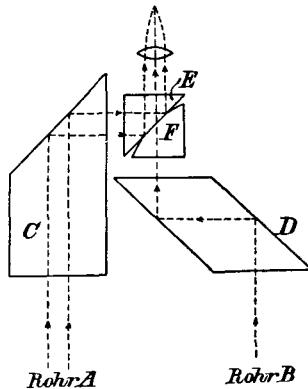


Fig. 223.

von Färbung mehr in dem Felde sichtbar ist. Auf diese Weise wird eine vollkommene Gleichmässigkeit der Lichtwirkung in jeder Stellung erzielt und die Gültigkeit der Gleichung $ab = a'b'$, im Gegensatz zu den Abweichungen beim ersten Apparat, in keiner Weise beeinflusst. Um die durch die gerundeten Böden verursachten concentrischen Ringe möglichst zu vermeiden, sind die Aussenrohre *A*, soweit die Rundung reicht, von Wasser umgeben, welches sich in der Wanne *F* befindet, die durch ein kleines Thürchen in der Seitenwand des Kastens eingeschoben wird. Zur Erzielung eines möglichst guten und gleichmässigen Feldes wird *B* mit Wasser gefüllt und die Meniscusbildung durch ein Deckglas *D* gehindert, welches auf einem durch eine Ausweitung von *B* gebildeten Absatz aufruht, bis an welchen die Wasserfüllung reicht, deren Höhe der Länge von *A* bis zur Beckenmitte entspricht. *C* ist unbeweglich, an beiden Seiten offen und dient lediglich dazu, das Gesichtsfeld auf die Mitte des erleuchteten Feldes zu beschränken. Der mit Ausschnitten versene Steg *G* hält die beiden Rohre *A*, während das Querstück *H*, welches die auf dem Kastendeckel aufgestellten beiden Stän-

der verbindet, die Rohre *C* trägt und die über die Rohre *C* geschobene Verdrängungsrohre *B* durch die mit den Stellschrauben *N* verbundenen Halter gehandhabt werden. Die Rohre *B* sind mit je einem Zeiger *M* versehen, welcher über die gemeinsame Scala *K* gleitet.

Beim Gebrauch des Apparates wird, nachdem die Rohre *A* in der beim ersten Apparat angegebenen Weise gespült sind, in das eine derselben die Normallösung, in das andere die zu untersuchende hineingegossen, dann die Rohre an ihre Stelle gebracht, der Deckel des Kastens sammt den Tauchrohren aufgesetzt und diese sachte bis auf die Böden der Rohre *A* hinabgleiten gelassen. Hierdurch steigen die Flüssigkeiten in die Becken und das erleuchtete Feld erscheint rein weiss,

die Zeiger stehen auf 0. Eines der Verdrängungsrohre wird nun in die Höhe geschoben, bis eine angemessene Färbung des Feldes erzielt ist und alsdann festgestellt. Das andere Rohre wird dann ebenfalls gehoben bis die Färbung in beiden Rohren gleich erscheint und ebenfalls festgestellt. Die von den Zeigern markirten Stände werden abgelesen und danach die Berechnung gemacht und soviel Controlversuche ange stellt als erforderlich scheint.

Versuchsresultate: I. Apparat.

Bezeichnung des Stahls	Durch Ver brennung ermittelter Kohlenstoff gehalt Proc.	Durch den Apparat ermittelte Werthe. Als Normalstahl diente:			
		A	B	C	D
A	0,151	—	0,156	—	—
B	0,223	0,216	—	—	—
C	0,432	—	—	—	$(0,414 \text{ } ^{1})$ $(0,417 \text{ } ^{1})$ $(0,433 \text{ } ^{1})$ $(0,434 \text{ } ^{1})$
D	0,458	—	—	$(0,478 \text{ } ^{1})$ $(0,474 \text{ } ^{1})$ $(0,457 \text{ } ^{1})$ $(0,455 \text{ } ^{1})$	—

¹⁾ An verschiedenen Tagen mit frischen Stahllosungen ermittelte Duplicatwerthe.

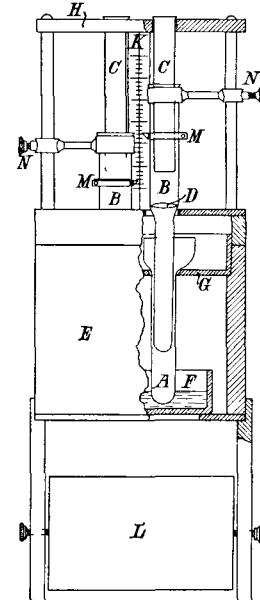


Fig. 224.

II. Apparat.

Bezeichnung des Stahls	Durch Verbrennung ermittelter Kohlenstoffgehalt Proc.	Durch den Apparat ermittelte Werthe. Als Normalstahl diente:					$\times (C = 0,27)$
		A	B	C	D	E	
A	0,151	—	0,158	—	0,160	—	—
B	0,223	0,214 0,205 0,204	—	0,212	—	—	—
C	0,432	—	—	—	0,428 0,431 0,428	—	—
D	0,458	0,431	—	0,459 0,462	—	0,454 0,443	—
E	1,414	—	—	—	1,426	—	1,417

Die eingeklammerten Resultate stammen aus zusammen angestellten Beobachtungen.

Zusammenstellung der Ergebnisse aus Tafel I und II.

Bezeichnung des Stahls	Durch Verbrennung ermittelter Kohlenstoff Proc.	Colorimetrisch ermittelter Kohlenstoff	
		I Apparat	II. Apparat
A	0,15	0,16	0,16
B	0,22	0,22	0,21
C	0,43	0,42	0,43
D	0,46	0,47	0,46
E	1,41	—	1,42

V.

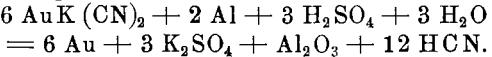
Beim basischen Verfahren der Stahlgewinnung will E. Dietz (D.R.P. No. 77 665) natürliche oder künstliche Phosphate zuschlagen, um eine an bodenlöslichen Phosphaten reiche Schlacke zu erzielen. Als Kunstphosphate sind insbesondere kalkreiche Phosphatschlacken, wie z. B. arme Martin-Schlacken, d. h. jene aus dem Siemens-Martin-Ofen kommenden kalkreichen, aber phosphatarmen Schlacken ins Auge gefasst. Dieselben werden glühend auf das flüssige phosphorhaltige Roheisen in den Converter oder Martin-Ofen gebracht. Die Naturphosphate werden roh oder gebrannt dem geschmolzenen Roheisen zugesetzt. Sind die Naturphosphate nicht hinreichend massig, so wandelt man sie nach dem Brennen noch in grosse Stücke von sonst beliebiger Form um, damit sie beim Blasen in der Birne nicht fortgeführt werden.

Aus einem Calcinirofen gelangen, um etwaige Kohlensäure und Wasser zu entfernen und keine Wärmeverluste in der Birne zu haben, natürliche oder künstliche Phosphate (arme kalkhaltige Martin-Schlacken) glühend in den basischen (u. U. mit Phos-

phatfutter versehenen) Converter. Nachdem einige Minuten lang geblasen worden, wird die erhaltene, für den Ackerboden assimilirbar gewordene Schlacke abgegossen. Bei der etwaigen zweiten Periode des Blasens gibt man glühende, weniger reiche Phosphate, die jedoch so viel Kalk enthalten, dass aller Phosphor, der im Roheisen ist, gebunden werden kann, hinzu.

Zur Herstellung von Panzerplatten mit Flächen verschiedener Härte wird nach H. Lake (D.R.P. No. 77 173) eine Metallplatte gleichzeitig auf der einen Fläche mit kohlenden und auf der entgegengesetzten Fläche mit entkohlenden Stoffen bedeckt und unter Luftabschluss einer hohen Temperatur ausgesetzt.

Die Fällung von Gold aus Cyanidlösungen durch Aluminium geschieht nach K. Moldenhauer (D.R.P. No. 77 392) in Gegensatz freier Schwefelsäure nach:



Setzt man aber der nach dem Fällen zurückbleibenden Lösung ein freies Alkali zu, so verbindet sich dieses mit der vorhandenen freien Blausäure zu einem Cyanid, welches eine neue Menge Gold aus Erzen zu lösen im Stande ist. Man kann an Stelle des freien Alkalis auch eine alkalische Erde, z. B. Kalk, zusetzen. In diesem Falle fällt Gyps aus und das bisher an die Schwefelsäure gebundene, nunmehr frei gewordene Alkali verbindet sich mit der Blausäure zu Cyanalkali. Ist nun wenig freie Schwefelsäure vorhanden gewesen, so kann sich neben dem Cyanalkali auch noch Cyancalcium bilden, welches aber ebenfalls Gold aufzunehmen im Stande ist. Man erzielt somit auch bei sauren Lösungen eine Regeneration der goldlösenden Cyanidlösung. Dies ist in den Fällen wichtig, in welchen bei Gewinnung des Goldes aus pyritischen Erzen freie Schwefelsäure in der Lösung entsteht oder in welchen diese Säure sonstwie in die Lösung gelangt ist.

Gewinnung von Kobalt und Nickel. P. Manhes und die Société anonyme de métallurgie du cuivre (D.R.P. No. 77 427) haben gefunden, dass der im Rohnickel enthaltene Schwefel nach der Ausscheidung des Eisens durch einfaches Schmelzen dieses Rohmetalles, gemischt mit bestimmten Reagens- oder Zuschlagmitteln, basischen oder alkalischen, die ihrerseits wieder mit Chlorverbindungen ähnlicher Natur gemischt sind, vollständig ausgeschieden werden kann. Der-

artige Mittel sind Kalk, Baryt, Talkerde, Natron, Kali oder andere, chemisch sich ähnlich verhaltende Stoffe, zu denen Chlorverbindungen von Calcium, Baryum, Magnesium, Natrium, Kalium u. dgl. hinzugefügt werden. Ein Theil des Schwefels wird durch dieselben als schweflige Säure ausgeschieden; der Rest verbindet sich mit den Reagensmitteln zu einer Schlacke, die fast ausschliesslich ein basisches oder alkalisches (je nach den zugesetzten Reagensmitteln) Sulfid ist. Am vortheilhaftesten ist eine Mischung von Kalk und Calciumchlorid, oder noch besser Chlorkalk.

Das Ausgangsmaterial sei Rohnickel, welches durch den Converter aus dem Stein der ersten Schmelzung erzeugt ist. Dieser Stein soll sehr wenig Eisen, aber eine mehr oder minder grosse, jedenfalls noch immer genügende Menge Schwefel enthalten. Der erwähnte Schmelzprocess unter Hinzufügung jener bestimmten Reagensmittel kann in einem Schmelzofen, auf einem Herde oder im Tiegel vorgenommen werden, Voraussetzung ist dabei nur, dass der fragliche Ofen die zum Schmelzen reinen Nickels oder Kobalts nothwendige Temperatur erzeugen und erhalten kann. Erfinder arbeitet vorzugsweise mit einem Herde oder einem mit Gas geheizten Flammofen, wie z. B. einem Siemens-Ofen. Selbstverständlich muss der fragliche Ofen innen mit einem neutralen oder basischen Futter ausgekleidet sein, nicht um irgend eine Reaction bei dem Schmelzprocess zu erhalten, sondern weil jene Reagensmittel an und für sich die Anwendung eines sauren Futters verbieten.

Wenn der Ofen genügend erhitzt ist, wird auf den Boden desselben eine ziemlich dicke Schicht einer Mischung von Kalk und Chlorkalk gebracht, wodurch gewissermaassen ein zweiter Boden gebildet wird; danach wird das Rohnickel in gestampftem, körnerartigem Zustande eingeführt, nachdem es vorher mit einer genügenden Menge jener Zusätze gemischt worden ist. Dann wird der Ofen geschlossen und die Hitze bis zum vollständigen Schmelzen der in den Ofen eingebrachten Stoffe langsam gesteigert. Bei diesem Schmelzen gibt das Rohnickel an die mit demselben gemischten Zusätze den grössten Theil des Schwefels, welchen es noch enthält, ab, während ein anderer Theil als schweflige Säure ausscheidet. Vermöge seiner Schwere trennt sich das geschmolzene Nickel von der sich bildenden Schlacke und sinkt zu Boden. Dabei kommt es zunächst auf den sogenannten falschen Boden, der aus dem Gemenge von Kalk und Chlorkalk besteht. Das Nickel geht langsam durch

dieses Gemenge hindurch und gibt an dasselbe den Rest seines Schwefels ab, wobei sich das Gemenge gleichfalls in Schlacke verwandelt. Wenn der Schmelzprocess vollendet ist, so bleibt auf dem Boden des Ofens das handelsfertige reine metallische Nickel zurück, bedeckt von einer fast ausschliesslich aus Schwefelcalcium bestehenden Schlacke. Man lässt nun die Schlacke abfließen, danach das Metall, welches gleich in geeignete, beliebige Formen eingeführt werden kann.

Wenn das Verfahren bei richtiger Temperatur richtig vor sich gegangen ist, sind sämmtliche Stoffe beim Abstich in gut flüssigem Zustande. Die Schlacke enthält nur unbedeutende Spuren von Nickel, die übrigens auch noch verwerthet werden, da die Schlacke wieder mit dem Rohmineral in den Ofen eingeführt wird, wo der erste Schmelzprocess stattfindet. Überhaupt gibt diese Schlacke, vermöge ihres Kalkgehaltes beim Schmelzen von verkieselten oder kieselhaltigen Mineralien, und vermöge ihres Schwefelgehaltes beim Schmelzen von nicht schwefelhaltigen Metallen, ein sehr gutes und billiges Zuschlagmittel, wobei man sonst ein meistens sehr theures, schwefelabgebendes Mineral zusetzen muss. — Das Verfahren kann in derselben Weise mit Kobalt anstatt des Nickels durchgeführt werden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl mischt L. Schneider (Österr. Ztg. Bergh. 1894 S. 242) die Probe mit gepulvertem Blei und Kupfer und erhitzt im Sauerstoffstrom. Das Bleipulver erhält man durch Schütteln von geschmolzenem Blei. Um feines Kupferpulver zu erhalten, erhitzt man feinen Kupferdraht und reducirt das Oxyd im Wasserstoffstrom; das so erhaltene Kupfer ist mürbe und lässt sich zu feinem Pulver zerdrücken. Vortheilhaft ist ein Gemisch von 3 Th. Blei und 1 Th. Kupfer. Vor Ausführung der Probe werden die Stahlspäne oder das Roheisen zerkleinert. Stahl, welcher sich nicht pulvern lässt, wird in kleinen Partien längere Zeit im Stahlmörser gehämmert, wodurch er sich in dünne Plättchen ausplättet, welche ebenso leicht und vollkommen verbrennen wie pulverförmiges Eisen. Zur Ausführung der Probe werden 3 g zerkleinerte Stahlspäne mit 10 g der Mischung von Blei und Kupfer gemengt, in einem Porzellanschiffchen in die Verbrennungsrohre eingeschoben. Damit bei der lebhaften Erhitzung durch die Verbrennung der Metalle das Porzellanschiffchen nicht an die Verbrennungsrohre anschmilzt, unterlegt man beim Einschieben des Schiffchens einige

Fasern ausgeglühten Asbestes. Das Ende des Verbrennungsrohres wird auf etwa 10 bis 20 cm mit Kupferoxyd gefüllt, welches vor der Verbrennung zum Glühen gebracht wird. Nachdem das Porzellanschiffchen in die Röhre eingeführt ist, schliesst man den Zu- und Abfluss des Sauerstoffes an beiden Seiten des Verbrennungsrohres durch Quetschhähne und erhitzt die Metallmischung etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang bis zur dunklen Rothglut. Sodann öffnet man vorerst den Sauerstoffzufluss und hiernach den Abfluss des Gases. Die abziehenden Gase werden durch Schwefelsäure getrocknet und durch Natronkalk die Kohlensäure aufgefangen und gewogen. So gleich nach dem Zuflusse des Sauerstoffes entzündet sich das Metallgemisch und verbrennt unter lebhafter Feuererscheinung. Nach dem völligen Verglimmen des Metallinhaltes lässt man noch etwa 10 Minuten gereinigten Sauerstoff, oder, wenn man diesen sparen will, Luft durchstreichen und bestimmt sodann erst die Gewichtszunahme der Natronkalkröhren. Die Dauer der ganzen Operation beträgt etwa $\frac{3}{4}$ Stunden.

Nimmt man die Zerkleinerung des Stahles in sehr kleinen Posten vor, so bemerkt man, dass nach Beginn des Hämmerns sich ein Theil der Probe durch feinste Müllergaze absieben lässt. Diese Erscheinung nimmt nach mehrmaligem Hämmern rasch ab, die zurückbleibenden Plättchen werden durch weiteres Hämmern wohl immer dünner, aber es lässt sich nur mehr sehr wenig Pulver absieben. Bei Wiederholung derselben Operation mit einer neuen Partie Stahlspähne erhält man stets dasselbe Verhältniss von Metallpulver und Metallplättchen. Das Gewichtsverhältniss von Stahlpulver und Stahlplättchen, welches durch die Zerkleinerung einer gewogenen Menge erhalten wird, gibt einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Zähigkeit eines Stahlmusters. Die Trennung dieser beiden mechanisch verschiedenen Theile des Stahles lässt sich auf etwa 5 Proc. genau ausführen.

Die Eggertz'sche Phosphorprobe untersuchte H. v. Jüptner (Österr. Zft. Bergh. 1894 S. 361 und 471). Die in Salzsäure bei Kochhitze gelöste Probe wurde mit etwas Chamäleonlösung versetzt, gekocht und zur Lösung des entstandenen Manganhyperoxyniederschlag einiger Körnchen Oxalsäure zugesetzt. Nach Verschwinden des Niederschlag wurde die Lösung auf 40° gebracht, mit 50 cc Molybdänsäurelösung versetzt, sehr gut geschüttelt und einige Stunden absitzen gelassen. Der Niederschlag wurde nach Entfernung der obenstehenden klaren Flüssig-

keit in das Messrörchen gebracht, abermals etwas absitzen gelassen und nun mittels eines nach Art eines Pochwerkes construirten Rüttelapparates gedichtet. Es sind nur solche Proben als gütig anzusehen, bei welchen der Niederschlag eine rein hochgelbe Farbe besitzt; Proben, deren Niederschläge grünlich oder gar bräunlich gefärbt sind, müssen wiederholt werden. Bloses Absitzenlassen des Niederschlagens genügt, wie auch schon v. Reiss angibt, durchaus nicht. Die Verdichtung des Niederschlagens durch Rütteln erfolgt bei verschiedenen Proben ungleichmässig. Durch lange fortgesetztes Schütteln nimmt das Volum des Niederschlagens oft wieder ein wenig zu; es soll so lange fortgesetzt werden, bis das Volum wieder zu wachsen beginnt (etwa 3 Stunden). Kleine Niederschlagsmengen (bis mindestens 25 Volumtheile) verdichten sich sehr ungleichmässig. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich (wenigstens bei niederen Phosphorgehalten), die Einwage statt mit 0,882, mit 2 g zu bemessen. Sollten die Proben dessenungeachtet noch zu kleine Niederschlagsmengen ergeben, so wäre die Probe mit 3 oder 4 g Einwage zu wiederholen. Wie schon v. Reiss (d. Z. 1890, 31) nachgewiesen hat, ist der Werth eines Volumtheiles des Niederschlagens in Phosphorprozenten ausgedrückt nicht gleichmässig; er nimmt mit wachsendem Volum ab. Eine Abscheidung der Kieselsäure kann bei Eisen- und Stahlsorten der gewöhnlichen Zusammensetzung entfallen; bei grauem Roheisen müsste sie jedenfalls erfolgen, weil bei diesem eine erhebliche Menge der Kieselsäure in salpetersaurer Lösung verbleibt und mit der Phosphorsäure als Silicomolybdat herausfällt. Um das Mitfallen etwa vorhandenen Arsens, sowie von Molybdänsäure zu vermeiden, darf die Temperatur der Lösung beim Fällen 40° bis 45° nicht überschreiten.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphors ist ein Zusatz von Weinsäure empfehlenswerth, weil er das Ausfallen freier Molybdänsäure und von Eisenoxyd hindert.

Zur Bestimmung des Eisens in Erzen und Schlacken mischt derselbe (das. S. 469) die Probe mit 2 Th. Magnesiumpulver, erwärmt langsam in bedecktem Tiegel, glüht 5 bis 10 Minuten, löst in verdünnter Schwefelsäure und titriert mit Chamäleon.

Stahlanalysen. H. K. Bamber (Österr. Zft. Bergh. 1894 S. 358) meint, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen bei einer Lösung verschiedener Stoffe die stärkste Säure an die stärkste Base gebunden sein wird; er

lässt deshalb den Stahl in verdünnter Salpetersäure, kocht vorsichtig und oxydirt. Hierauf wird Natriumcarbonat zugesetzt, doch nur so viel, dass die Lösung sauer bleibt. Die Lösung wird hierauf zur Trockene eingedampft und geröstet; der Rückstand wird gepulvert, mit Wasser, welches freie Soda enthält, behandelt, filtrirt, ausgewaschen, wobei eine helle farblose Flüssigkeit erhalten wird, ausgenommen bei Anwesenheit von Chrom, wo die Lösung hellgelb ist. Wird destillirtes Wasser, welches frei von Soda ist, angewendet, so ist die Flüssigkeit nicht filtrirbar, weil die zuletzt auftretenden Eisenoxyde durch das Filter gehen. Alle basischen Roheisensorten sollen Chrom, Vanadin und Molybdän enthalten.

Bei Ausführung der Analyse werden 12,96 g (200 grain) Stahlspäne in etwa 140 g verdünnter Salpetersäure, welche etwa 87 g Säure von 1,42 sp. Gew. enthält gelöst, wobei allmählich zum Sieden erhitzt, wird. Nun fügt man etwa 35 g 10 proc. Sodalösung bei, dampft zur Trockene ein und glüht in einem Platintiegel über einem Bunsenbrenner bei dunkler Rothglut. Das rothe Pulver wird hierauf mit 18 g 10 proc. Sodalösung behandelt, zur Trockene gebracht und mit Wasser, welches 0,5 Proc. Soda enthält, aufgenommen, filtrirt und sorgfältig mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen. Ist kein Chrom vorhanden, so wird die Lösung angesäuert, zur Trockene verdampft, um Kieseläsäure auszuscheiden.

Bamber fällt Phosphor gewöhnlich als Ammoniummagnesiumphosphat, wobei das ganze Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat ausfällt und beide zusammen gewogen werden können. Der Rückstand wird später in verdünnter Säure gelöst, das Arsen abgeschieden, gewogen und von der früheren gemeinsamen Abwage in Abzug gebracht. Wo es sich um rasche Bestimmungen handelt, ist es anzuraten, einen Theil der Lösung zu entnehmen und für die Schwefelbestimmung zu verwenden.

Bei Anwesenheit von Chrom ist es räthlich, die Magnesiamischung zugleich mit etwas Chlorammonium direct der alkalischen, phosphorsäurehaltigen Lösung zuzusetzen, wenn Phosphor und Arsen abgeschieden, ohne das Chrom ausgesunken, den Niederschlag nochmals zu lösen und zu fällen, um ihn reiner zu erhalten. Enthält die Lösung Natriumchromat, so wird selbe mit Salzsäure angesäuert, wobei Chrom theilweise zu Chromoxyd reducirt wird.

Ausnutzung der Brennstoffe in Martinöfen. G. Günther (Stahleisen 1894

S. 816) stellt Berechnungen über Generatorgasfeuerungen an (vgl. d. Z. 1893, 508), die jedoch wenig übersichtlich sind und nichts Neues enthalten.

Phosphor im Hochofen. J. Stein (Stahleisen 1894 S. 786) meint, dass die Phosphorsäure nur dann vollständig reducirt wird, wenn sie vorher durch Kieselsäure freigemacht ist. Dagegen hat W. van Vloten (das. S. 834) stets die Erfahrung gemacht, dass bei Production von Thomaseisen bei garem Gang sämmtlicher Phosphor bis auf einen verschwindend kleinen Theil (0,05 bis 0,1 Proc. in der Schlacke) reducirt wird und in das Roheisen geht, mag die Schlacke sauer oder basisch sein, dass aber, wenn der Ofengang kälter und das Roheisen matt wird, sofort der Phosphorgehalt der Schlacke steigt, unter Umständen bis auf 0,7 Proc. Es scheint, dass bei kaltem Ofengang ein Theil des Phosphors aus dem Roheisen vor der Form verbrennt und in die Schlacke geht, während bei garem Ofengang der höhere Silicium- und Kohlenstoffgehalt des Roheisens den Phosphor vor Verbrennung schützt. Dieselbe Phosphorverbrennung findet beim Cupolofenschmelzen statt; in der Cupolofenschlacke von Thomaswerken hat er stets 1 bis 2 Proc. Phosphor gefunden.

Rückgewinnung von Silber und Salpetersäure aus den bei den Gold-Inquartationsproben erhaltenen Lösungen. Nach E. Priwoznik (Österr. Zft. Bergh. 1894 Sonderabdr.) geschieht die Inquartation¹⁾ des Probestückes in der Weise, dass 0,25 g, entsprechend $\frac{1}{2}$ Probirpfund der zu prüfenden Goldlegirung, mit der erforderlichen Menge goldfreiem Silber und dem entsprechenden Bleizusatz²⁾ auf einer Kapelle aus Knochenasche in der Muffel des Probirofens niedergeschmolzen und hierauf das Blei bis zum Erscheinen des Silberblickes abgetrieben wird. Nach dem Auswalzen, Glühen und Strecken des erkalteten Goldsilberkornes zu einem Blechstück von etwa 25 mm Länge und 12 mm Breite und darauffolgendem Zu-

¹⁾ Das Fremdwort „Inquartation“ oder „Quar-
tation“ wird in der Probirkunde beibehalten, ob-
gleich es den bestehenden Verhältnissen insofern
nicht mehr entspricht, als man die Ansicht aufgab,
dass zum Gelingen der Scheidung durch die Quart
der Goldgehalt der Legirung nicht über $\frac{1}{4}$, d. i.
25 Proc. des Goldsilbergehaltes (Quart) betragen durfe,
da es erfahrungsmässig vortheilhafter ist, bei den
Goldproben das Verhältniss des Goldes zum Silber
wie 1:2¹, einzuhalten.

²⁾ Die hierbei anzuwendenden Bleimengen (Bleis-
chweren) betragen je nach dem Feingehalte des zu
prüfenden Goldes vom höchsten bis zum niederen
Goldgehalte das 8 bis 32 fache der Einwage.

sammenrollen desselben (Röllchenprobe) erfolgt die 2. Hauptoperation, die Kochung mit Salpetersäure. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es am zweckmässigsten ist, die Goldsilberröllchen zunächst mit Salpetersäure von genau 24° Bé. und hierauf mit einer solchen von 32° Bé., u. zw. mit letzterer dreimal hintereinander zu kochen, um zu bewirken, dass in den ausgekochten Goldröllchen der Silberrückhalt die durch die poröse Beschaffenheit der Kapellen bedingten Verluste durch Kapellenraub nicht übersteigt.

Da die in den erhaltenen silberhaltigen Lösungen enthaltene Säure einen höheren Werth hat als das Silber³⁾, so ist zu empfehlen, die Salpetersäure abzudestilliren. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Kochsalz versetzt. Nach dem Auswaschen des Chlorsilbers mit Wasser stecke man in dasselbe zwei 12 cm breite Blechstreifen aus Silber, zwischen welche eine cylinderförmige, 8,5 cm weite, 27 cm hohe, zu $\frac{2}{3}$ mit angesäuertem Wasser gefüllte Zelle aus porösem Porzellanthon so eingesetzt wird, dass sie am Boden des Glasgefäßes unmittelbar aufsitzt. Zum Ansäuern dient verdünnte Schwefelsäure. Nun werden zwei etwa 3,0 cm breite, zainförmige Zinkstücke in die an der unteren Hälfte seiner Oberfläche von Chlorsilber umgebene Thonzelle eingeführt und jedes derselben mittels Messingklemmen und ausgeglühten Kupferdrähten mit je einem der beiden Silberstreifen verbunden. Die Zersetzung des Chlorsilbers beginnt am Silber und schreitet allmählich gegen die Thonzelle vor. Wenn man für blanke Berührungsflächen sorgt, die Zinkstücke öfters reinigt und durch zeitweiliges Aufröhren trachtet, nach und nach alles Chlorsilber in den Bereich des galvanischen Stromes zu bringen, so kann man die Reduction der genannten Menge Chlorsilber in etwa 5 Tagen vollenden. Unbrauchbar ist dagegen das Verfahren von Dietel (d. Z. 1892, 279).

Apparate.

Bürette für Titrirzwecke. Von K. Eriksson. Die obere Mündung der in der Abbildung dargestellten Bürette ist durch den Kork *a* luftdicht geschlossen und der Kork von dem einen Ende einer doppelt knieförmig gebogenen Glasröhre durchbohrt, über deren anderes Ende der Gummischlauch

C geschoben ist, welcher mit dem T-förmigen Glasrohr *c* verbunden wird. Der seitliche Schenkel des T-Stückes geht in das kurze Gummirohr *d* aus, welches mit einem Quetschhahn versehen ist. Der andere Schenkel ist durch ein Schlauchstück mit dem Glasrohrwinkel *e* verbunden, dessen kurzer, aufwärts gebogener Schenkel bis auf eine äusserst feine Öffnung an der Spitze zugeblasen ist.

Auf diese Öffnung drückt der Kork *f*, welcher von der Feder *h* beeinflusst wird, die mittels der Schraube *g* verstellbar ist. Der am oberen Ende der Feder befestigte Stift *i*, welcher das untere Ende derselben durchbohrt, dient als Führung.

Die Füllung der Bürette erfolgt, indem in der Stellung, welche sie in der Abbildung hat, durch das Rohr *d* Luft ausgesaugt wird, während natürlich das Rohr *e* durch den Kork geschlossen ist. Nachdem eine hinreichende Menge Lösung aufgenommen ist, wird der Quetscher *d* geschlossen. Die Bürette, welche in der Doppelklammer *k* eingespannt ist, wird nun gehoben und in der erforderlichen Höhe im Stativ *p* mittels der Schraube *m* festgestellt. Ein verstellbares Ringstück *o* wird so festgestellt, dass die Spitze der Bürette bis zu der gewünschten Höhe in die in der Flasche befindliche Lösung eintaucht. Beim Titriren kann man kleinere oder grössere Mengen auf einmal oder einzelne Tropfen in längeren oder kürzeren Zwischenräumen austreten lassen, je nach Stellung der Schraube *g*, und behält während des Titrirens beide Hände frei.

Ist die Gummirohrleitung lang und mit Verlängerungsstücken versehen, so lässt sie natürlich etwas Luft eindringen und es ist deshalb ein Gefäß unterzusetzen, in welches der eine oder andere Tropfen fällt. Selbstverständlich muss die Öffnung am unteren Ende der Bürette einen geringeren Durchmesser haben als die Bürette selbst und darf ebensowenig in eine allzulange Spitze ausgehen, sondern muss nach einer Abrundung mit einer kurzen endigen. (Teknisk Tidskrift)

V.

³⁾ In 1/ der im October 1893 bei den Gold-Inquartationsproben des General-Probiramtes erhaltenen silberhaltigen Salpetersäure, deren Dichte bei 16° R. 1,302 betrug, waren 9,820 g Silber und 618 g Salpetersäure enthalten.

Unorganische Stoffe.

Concentrationscolonne. Nach J. Levinstein (D.R.P. No. 77331) sind die Gefässränder zweiseitig flachgedrückt, so dass die Circulationsrohre in den nicht abgeflachten, zweckmässig noch besonders ausgebauten oder ausgeschnittenen Randtheilen



Fig. 226.



Fig. 227.



Fig. 228.

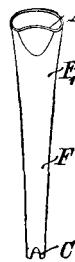


Fig. 229.



Fig. 230.

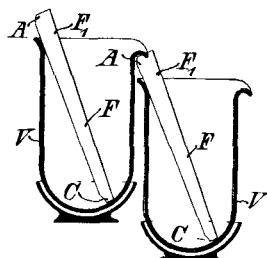


Fig. 231.

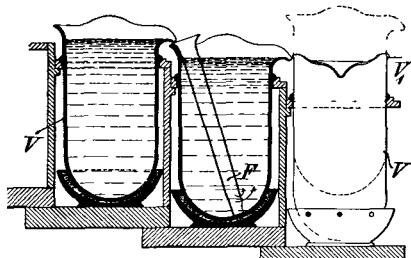


Fig. 232.

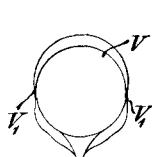


Fig. 233.

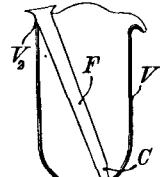


Fig. 234.

sicher ruhen. Da bei dieser Festlegung der Rohre an einem Punkt noch eine Drehung derselben um diesen Punkt möglich wäre, so versieht man auch das weitere Ende derselben mit einer Einbauchung bez. einem Einschnitt, welche sich dem Körper des nächsthöheren Gefässes anschmiegen. Die Abflachung des Gefässrandes gestattet auch eine leichte Auswechselung, wenn man die Gefäss vor ihrer Entfernung bez. Einsetzung um 90° dreht.

Fig. 226 bis 229 zeigen verschiedene Seitenansichten eines Circulationsrohres. Fig. 230 einen Grundriss desselben, Fig. 231 einen Verticalschnitt durch zwei gewöhnliche Concentrationsgefäss mit zugehörigen Circulationsrohren und Sandbädern, Fig. 232 einen Verticalschnitt durch einen Theil der Gefässcolonne zur Erläuterung des Auswechselns zerbrochener Gefäss, Fig. 233 und 234 ein Concentrationsgefäß mit Circulationsrohr im Grundriss und Verticalschnitt.

Der Ausschnitt bez. die Einbauchung *A* am oberen Ende *F'* der kegelförmig geformten Circulationsrohre *F* verhindert die Lagenänderungen der Rohre, indem er sich dem Körper des nächsthöheren Concentrationsgefäßes *V* anschmiegt. Die zweiseitige Abflachung *V'* des Randes der Gefäss *V* ist aus Fig. 233 ersichtlich. Beim Auswechseln eines Gefässes (Fig. 232) wird dasselbe zunächst um 90° gedreht, so dass beim Herausheben die Überlaufsnauze des höheren Gefässes an dem abgeflachten Theile vorbeigleiten kann. Entsprechend verfährt man beim Einsetzen des neuen Gefässes. Der Ausschnitt *V'* des Gefässrandes an der nicht abgeflachten Stelle gestattet, wie aus Fig. 234 ersichtlich, ein unverrückbares Feststellen des Circulationsrohres *F*. Die Rohre *F* werden zur Verhütung von Verstopfungen durch Niederschläge zweckmässig am Boden mit Abschrägung *C* versehen.

Giftfreie Zündmasse für Streichzündhölzchen. Nach V. Simonet (D.R.P. No. 77451) wird für giftfreie, an jeder rauhen Fläche anzureibende Zündhölzchen vorzugsweise chlorsaures Kali und chromsaures Kali als Sauerstoffquelle verwendet, während schwefelsaurer Baryt als indifferentes, körperegebendes Material dient und Gummi die Verbrennung nährt, bis sie sich auf das Holz fortgepflanzt hat, und gleichzeitig auch die Rolle des erforderlichen Bindemittels spielt. Da chlorsaures Kali und Natron auch mit Schwefelantimon explosive Gemenge ergeben, wird dem Satz vorzugsweise auch etwas Antimonsulfid in der Form von Mineralkermes beigemengt. Die genügend leichte Entzündlichkeit dieses Satzes wird durch einen Zusatz von etwas Zinkstaub vermittelt, welchen man vorher in einer Reibschale mit einer kleinen Menge amorphen Phosphors verrieben hat. Folgendes Mengenverhältniss wird empfohlen:

Chlorsaures Kali	24 Th.
Chromsaures Kali	3 -
Schwefelsaurer Baryt	9 -
Antimonsulfid (Kermes)	3 -

Gummi arabicum	5 Th.
Mit etwas rothem Phosphor zusammengeriebener Zinkstaub	9 -

Es ist bekannt, dass man allgemein auch die Entzündbarkeit der sogenannten schwedischen Zündhölzchen durch einen kleinen Zusatz von weissem Phosphor auf den wünschenswerthen Grad erhöht. An Stelle des verwerflichen Zusatzes von weissem Phosphor macht man einen ganz kleinen Zusatz von mit etwas rothem Phosphor zusammengeriebenem Zinkstaub. Die Vorschrift für diese Zündmasse von schwedischen Zündhölzchen gestaltet sich auf diese Weise wie folgt:

Chlorsaures Kali	16 Th.
Chromsaures Kali	4 -
Braunstein	12 -
Kreide	4 -
Gummi	4 -
Mit rothem Phosphor zusammengeriebener Zinkstaub	1 -

Kohlenstoffuran für Zündvorrichtungen. Nach C. M. A. Bignon und L. M. Bullier (D.R.P. No. 77 166) hat Kohlenstoffuran die Eigenschaft, durch Aufschlagen eines harten Körpers zahlreiche Funken von sich zu geben, welche unter Entwicklung einer sehr hohen Temperatur vollständig verbrennen. Die Funken entstehen dadurch, dass bei dem Aufschlagen des harten Körpers auf das verhältnissmässig weiche Kohlenstoffuran zahlreiche Partikelchen abgerissen und zum Glühen gebracht werden und infolge des hohen Kohlenstoffgehaltes vollständig verbrennen bei einer Verbrennungstemperatur von angeblich 3200° bis 3500° . Dementsprechend kann das Kohlenstoffuran in der mannigfachsten Weise für Zündvorrichtungen aller Art verwendet werden, in welchen auf geeignete Weise ein harter Körper gegen das Kohlenstoffuran geschlagen oder an demselben entlang gestrichen wird, wodurch zahlreiche Funken hervorgerufen werden.

Raffinirverfahren für Rübenpotasche. Nach Société Waché Locoge & Cp. (D.R.P. No. 77 182) unterwirft man die Rübenpotasche der Auslaugung mit Hülfe einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat, so dass man nur Laugen abzieht, welche wenigstens 41 bis 42° Bé. zeigen. Hierzu lässt sich der übliche Shank'sche Auslaugeapparat mit Vortheil anwenden, und ebenso können für diesen Zweck auch die in Kaliraffinerien gebräuchlichen Filter geeignete Benutzung finden. Wenn man zur Auslaugung eine gesättigte Kaliumsulfatlösung anwendet, so

löst die letztere nur Alkalicarbonate und Chlorkalium auf; je stärker diese Lauge wird, desto geringer wird das Lösungsvermögen derselben für Kaliumsulfat, welches dementsprechend nach und nach ausfällt; hat die Lauge eine Stärke von etwa 41 oder 42° Bé. erreicht, so wird sie nur noch äusserst unerhebliche Mengen Kaliumsulfat enthalten. Die hierfür geeignete Temperatur liegt bei 25 bis 30° . Gewöhnlich wird die mit Kaliumsulfat gesättigte Lauge in der Weise gewonnen, dass man die Rübenpotasche mit Wasser auslaugt, welches sich auf Kosten des in der Potasche enthaltenen Sulfats sättigen wird; man wendet aber auch zur Auslaugung solche Lösungen an, welche durch Behandlung der aus dem Unlöslichen und dem Kaliumsulfat bestehenden Rückstände auf den Filtern erhalten werden. Unter diesen Umständen wird eine derartige Auslaugung beendigt sein, sobald die vom Filter ablaufende Lauge diejenige Dichtigkeit zeigt, welche durch die Löslichkeit des Kaliumsulfats bei der betreffenden Temperatur bedingt ist.

Zur Herstellung eines an Phosphorsäure reichen Düngemittels werden nach E. Bartz (D.R.P. No. 76 898) hochprozentige Phosphorite mit Leblanc-Sodarückständen, u. U. unter Zusatz von Salpeter, mehrere Tage lang durchgekocht. Die sich ergebende Mischung wird eingetrocknet.

Calcinirapparat für Ammoniaksoda der Société Marchéville Daguin & Cp. (D.R.P. No. 77 390) hat eine drehbare, runde Bodenplatte *A* (Fig. 235), welche auf Gleitrollen *B* ruht und in deren Mitte eine senkrecht durchgeführte drehbare Welle *C* befestigt ist. Die Welle *C* wird in einem unterhalb der Bodenplatte angeordneten Lager *D* geführt. Der obere Theil der Welle *C* ist mit einer Gleitplatte *E* ausgestattet, auf welcher kegelförmige Gleitrollen *F* ruhen. Auf letzteren ist eine Drehscheibe *G* gelagert. Gleitrollen *F* und Drehscheibe *G* sind drehbar um die Welle *C*. Durch Vermittelung von Stangen *H*, welche durch Schrauben *I* mit der Drehscheibe *G* verbunden sind, trägt letztere eine Reihe von Trommelmanteltheilen *J* aus Blech oder einem anderen geeigneten Material; dieselben sind derart mit einander verbunden, dass sie eine senkrecht gelagerte Trommel mit grosser Oberfläche bez. Heizfläche bilden, indem die Trommelmanteltheile *J* tiefe Einschnürungen von geringer Weite darstellen, während die Verbindungsstellen *K* dieser Theile sich an den äussersten Theilen dieses Trommelmantels befinden. Man kann

die Welle *C* durch diese Trommelmanteltheile *J* hindurchstecken, wobei letztere Raum für die Bewegung der zu behandelnden Soda von einem Theil zum andern lassen. Zwischen je zwei der Trommelmanteltheile ist eine Zwischenscheibe *L* auf der Welle *C* angeordnet. Die Trommelmanteltheile *J* tragen auf ihrer innerhalb der Trommel befindlichen, aber nach unten gekehrten Seite einen oder mehrere Abstreicher *M*, welche bis nahe an die Welle *C* reichen und über die Oberfläche der Zwischenscheiben *L* hinweggehen.

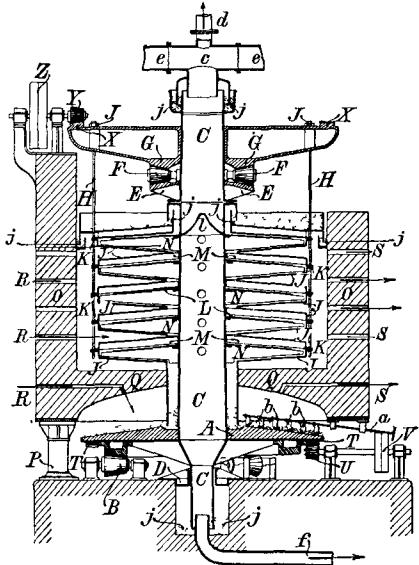


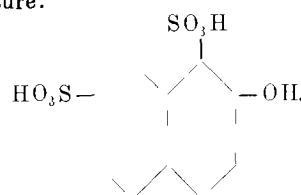
Fig. 235.

Letztere haben auf ihrer Unterseite ebenfalls einen oder mehrere Abstreicher *N*, welche über die nach oben gekehrte, aber im Trommelinnern befindliche Fläche der Manteltheile *J* hinwieggleiten.

Die Trommel ist von einem auf Säulen *P* ruhenden feuerfesten Mauerwerk *O* umgeben, welches nach unten durch ein Gewölbe *Q* abschliesst. Zuleitungskanäle *R*, welche durch die Ummauerung *O* und durch das Gewölbe *Q* führen, vermitteln die Zuleitung von Heizgas zu der Trommelwand und direct zu der bereits in der Trommel calcinirten und nunmehr auf der drehbaren Bodenplatte *A* befindlichen Substanz. In diesen Kanälen können Düsen oder Gebläse zum Einblasen von Gas angeordnet sein. Auf der den Zuleitungskanälen *R* entgegengesetzten Seite können die verbrannten Gase durch in der Ummauerung *O* und dem Gewölbe *Q* angeordnete Ableitungskanäle *S* abgeleitet und nach Wunsch in einem Behälter gesammelt werden; ihre Wärme kann zweckmässig durch Vorwärmung von Verbrennungsluft ausgenutzt werden.

Organische Verbindungen.

Zur Darstellung von β_1 -Naphtho- $\alpha_1\beta_4$ -disulfosäure wird von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 77596) 1 Th. β_1 -naphtho- β_4 -monosulfosaures Natrium F unter Kühlung allmählich in 3 Th. technisches (70 proc.) Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen, wobei unter starkem Schäumen Salzsäure in Strömen entweicht. Es wird dann noch so lange bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis sich eine herausgenommene Probe nach dem Übersättigen mit Sodalösung nicht mehr mit Diazobenzolchlorid kuppelt. Dies ist nach einem Tag der Fall. Die Sulfurungsmasse wird nun in Eiswasser eingetragen, kalt mit Kalkmilch neutralisiert, die Lösung vom ausgeschiedenen Gyps durch Filtration getrennt und das Calciumsalz in üblicher Weise mit Potasche in das Kaliumsalz übergeführt und die Lösung desselben zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung desselben wird durch Chlorkalium das Kaliumsalz in derben Krystallen wieder abgeschieden, durch Zusatz von Kochsalz fallen Nadeln; mit Chlorbaryum entsteht ein in schönen Nadeln kry stallisirendes, ziemlich schwer lösliches Baryumsalz. Beim längeren Kochen mit verdünnten (20 proc.) Mineralsäuren wird die in α -Stellung befindliche Sulfogruppe abgespalten, und es bildet sich β_1 -Naphtho- β_4 -monosulfosäure F zurück. Die Lösungen der Salze der neuen Säure fluoresciren schwach blau. Durch Erhitzen mit Ammoniak und Chlorammonium entsteht aus ihr eine neue β -Naphtylamindisulfosäure, die beim Ab spalten der Amidogruppe (durch Diazotiren, Überführen der Diazoverbindung in die Hydrazinverbindung und Kochen der letzteren mit Kupferservitriollösung) in Naphtalin- $\alpha_1\beta_4$ -disulfosäure übergeht. Das Disulfochlorid dieser Naphtalinidisulfosäure schmolz bei 122 bis 123° und war identisch mit dem von Armstrong & Wynne (Proceed. 1890, 126) dargestellten Naphtalin- $\alpha_1\beta_4$ -disulfochlorid vom Schmelzpunkt 122,5°. Hieraus ergibt sich die Constitution der neuen β -Naphtho disulfosäure:



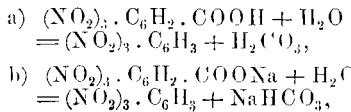
Zur Darstellung von oop-Trinitrobenzoësäure werden nach Chemische

Fabrik Griesheim (D.R.P. No. 77559) 100 Th. Trinitrotoluol mit einem Gemisch von 500 Th. starker Salpetersäure und 1000 Th. starker Schwefelsäure bei 150 bis 200° unter Rückfluss so lange erhitzt, bis eine Probe des Reactionsproductes nur noch in Wasser lösliche Substanzen enthält. Zweckmässig lässt man das Säuregemisch allmählich zu dem in 1 Th. der Schwefelsäure gelösten Trinitrotoluol hinzulaufen. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse hat sich die gebildete Trinitrobenzoësäure in grossen, nadelförmigen Krystallen ausgeschieden, welche nach dem Absaugen mit kaltem Wasser gewaschen und aus warmem Wasser, Essigsäure oder anderen Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Die reine Säure schmilzt bei 210°, wobei sie sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt.

An Stelle von Trinitrotoluol lassen sich auch diejenigen Stoffe als Ausgangsmaterial verwenden, welche zur Darstellung des Trinitrotoluols benutzt werden können. Man kann so in einer Operation Toluol, Nitrotoluol oder Dinitrotoluol in Trinitrobenzoësäure verwandeln, wenn man in demselben Apparate vor der Oxydation die Nitrierung dieser Stoffe nach bekannten Methoden vornimmt.

Darstellung von 1, 3, 5-Trinitrobenzol. Die Chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. No. 77353) hat gefunden, dass man Trinitrobenzol in beliebigen Mengen und in quantitativer Ausbeute aus der Trinitrobenzoësäure gewinnen kann. Die reine 1, 2, 4, 6-Trinitrobenzoësäure schmilzt bei 210°, wobei sie sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Trinitrobenzol verwandelt; auch bei vorsichtigem Sublimiren findet dieselbe Zersetzung statt, wobei man zur besseren Übertragung der Wärme die Säure zweckmässig mit Sand oder einem anderen indifferenten Körper vermischt. Auch die Salze der Trinitrobenzoësäure zerfallen bei trockenem Erhitzen mit Hydroxyden in demselben Sinne; allein diese Umsetzung lässt sich doch nur zur Ausführung bringen, wenn man mit kleinen Mengen und mit grosser Vorsicht operirt, weil die Zersetzung sich nicht selten zu explosiver Heftigkeit steigert.

Weit einfacher und völlig quantitativ geschieht aber die Abspaltung des Kohlendioxyds in Form von Kohlensäure oder Carbonat nach den folgenden Gleichungen:



wenn man die Säure oder ihre Salze mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie gewöhnlichem Alkohol, Sodalösung u. dgl., bis zum Siedepunkt dieser Flüssigkeiten erhitzt. Wendet man Wasser an, so scheidet sich hierbei das darin unlösliche Trinitrobenzol im Zustande völliger Reinheit in glänzenden Krystallen ab.

Mono- und Dialkylamine der Fettreihe erhält man nach H. Baum (D.R.P. No. 77597) durch Erhitzen von oxaminsaurem Alkali mit den ätherschwefelsauren Alkalien oder den Halogenalkylen der Fettreihe und Abspalten des Oxalsäurerestes aus der so erhaltenen mono- bez. dialkylirten Oxaminsäure.

Verwandlung des Amidoacetaldehyds in die Salze einer polymeren kristallisierten Base geschieht nach Chemische Fabrik auf Actien vorm. Schering (D.R.P. No. 77557) durch Aufbewahren der concentrirten sauren Lösungen der Salze des Amidoacetaldehyds. Die Darstellung der kristallisierten Base selbst aus den Salzen geschieht durch Zusatz einer Base (Alkali) zu einem Salz der Base oder durch Zusatz von Silberoxyd zu einem Halogensalz der Base.

Die Herstellung von Piperazin geschieht nach Angabe derselben Chemischen Fabrik (D.R.P. No. 77351) mittels Hydrolyse aromatischer Piperazinderivate in der Weise, dass man aus m-Dioxydiphenylpiperazin bez. den Dioxyditolylpiperazinen $\text{C}_6\text{H}_3 : \text{O} : \text{N} \text{R}_2 = 1 : 4 : 2$ und $1 : 2 : 4$, welche Derivate durch gegenseitige Einwirkung des entsprechenden Amidophenols bez. Amidokresols und von Äthylchlorid erhältlich sind, durch Einwirkung von 4 Mol. salpetriger Säure in saurer Lösung Piperazin abspaltet.

Zur Darstellung einer Sulfosäure des β -Dinaphyl-m-phenylen diamins unterwirft man nach Dahl & C. (D.R.P. No. 77522) dieses der Einwirkung gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure so lange, bis eine in Wasser gegossene Probe sich in verdünntem Ammoniak klar löst, und eine in viel Wasser gegossene Probe sich ohne Zusatz eines Alkalies löst.

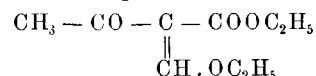
Zur Darstellung der Diazobenzolsäure wollen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 77397) an Stelle des Diazobenzols nach dem Verfahren des Patentes No. 70813 i-Diazobenzolalkali-

lösungen mit Ferricyankalium oxydiren. Um Diazobenzolsäure herzustellen, löst man z. B. 0,5 k i-Diazobenzolkalium (Ber. XXVII, 522) mit 2,4 k Ferricyankalium und 0,4 k Ätzkali in 2 l Wasser. Die Lösung bleibt etwa 24 Stunden stehen; sie wird zur Entfernung von Nebenproducten mit Äther ausgezogen und nach Zusatz von Salzsäure unter guter Kühlung durch Äther die Diazobenzolsäure extrahirt.

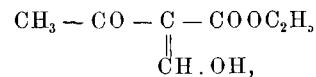
Zur Darstellung von Dihydroresorcin werden nach Angabe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 77317) 100 g Resorcin in 1 l Wasser gelöst und in die siedende Lösung, unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure, nach und nach 5 k 2 proc. Natriumamalgam eingetragen. Die farblose, klare Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt zur Entfernung von unverändertem Resorcin, sodann mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und wiederum mit Äther geschüttelt, welcher nun das Dihydroresorcin aufnimmt. Nach Destillation des Äthers hinterbleibt das Dihydroresorcin als Syrup, der beim Stehen zum Krystallbrei erstarrt. Das in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht lösliche Dihydroresorcin kann aus heissem Benzol, Toluol und Äthylacetat umkrystallisiert werden; in wasserfreiem Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist es sehr schwer löslich. Es bildet glänzende Prismen, die bei 104 bis 106° schmelzen. Die wässrige Lösung des Dihydroresorcins reagirt stark sauer und zerlegt kohlensaure Salze. Das Dihydroresorcin soll als Antisepticum und als Ausgangsproduct für pharmaceutische Verbindungen gewerbliche Verwendung finden.

Zur Darstellung von Äthoxymethylen- und Oxymethylen-Abkömmlingen der 1.3 Ketonsäureäther, der 1.3 Diketone, des Malonsäureäthers und ähnlicher, die Gruppierung — CO—CH₂—CO — enthaltender Verbindungen, wollen dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 77354) auf diese Derivate Orthoameisensäureäther bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid einwirken lassen. Es wird z. B. Acetessigäther (1 Mol.) mit Orthoameisenäther (1 Mol.) unter Zusatz von Essigsäureanhydrid 1/2 bis 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wird alles unter 200° Siedende (Essigäther, sowie etwas unzersetzter Acetessigäther und Orthoameisenäther) bei gewöhnlichem Druck abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der gleich bei der ersten Destillation sehr constant (unter 15 mm Druck bei 149 bis 150°) siedende Äthoxyme-

thylen-Acetessigäther:



ist ein farbloses Öl vom spec. Gewicht 1,0737; Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 266°. In Berührung mit Wasser zerfällt er schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Oxymethylen-Acetessigäther:



letzterer eine farblose Flüssigkeit, bei 199 bis 200° siedend und vom spec. Gewicht 1,141; der Äther ist, wie alle Oxymethylenverbindungen, eine ziemlich starke Säure, leicht löslich in Alkalicarbonaten und mit Kupferacetat ein schön krystallinisches blaues Kupfersalz bildend von der Zusammensetzung (C₇H₉O₄) Cu.

Die Darstellung einer Amido-diphenylaminmonosulfosäure geschieht nach J. Fränkel und K. Spiro (D.R.P. No. 77536) durch Einwirkung von Sulfiten auf p-Nitrosodiphenylamin.

Zur Darstellung von p-Phenetolbez. p-Anisolcarbamid lässt man nach J. D. Riedel (D.R.P. No. 77420) p-Amidophenetol bez. -Amidoanisol und Carbaminsäuremethyläther, -äthyläther oder -phenyläther auf einander einwirken. Nach einer weiteren Änderung des Pat. 63485 lässt man Ammoniak bez. kohlensaures oder carbaminsaures Ammoniak und p-Phenetolcarbaminsäuremethyl-, -äthyl- oder -phenyläther bez. die entsprechenden Anisolverbindungen auf einander einwirken.

Zur Darstellung von Azoxyverbindungen der aromatischen Reihe werden nach H. Lösner (D.R.P. No. 77563) Nitroderivate der Benzolreihe, welche in der Ortho-Stellung zur Nitrogruppe keine substituierenden Gruppen enthalten, mit der berechneten Menge arseniger Säure in wässriger alkalischer Lösung erhitzt.

Cocaalkaloide. Nach R. Henriques (D.R.P. No. 77437) geschieht die Darstellung von in Rhodanzinklaugen unlöslichen Doppelrhodanaten des Cocaïns und der übrigen Cocaalkaloide durch Fällen der wässrigen Alkaloidsalzlösungen mit Rhodanzink oder den Gemischen löslicher Zink- und Rhodansalze. Die Gewinnung der Cocaalkaloide aus den Cocablättern geschieht durch Fällen der wässrigen Extracte dieser

Blätter auf obige Weise oder durch Auslaugen der Blätter mit Zinksalzlösungen und Fällen der Extracte mit Rhodansalzen, oder durch Auslaugen mit Lösungen von Rhodansalzen und Fällen mit Zinksalzen.

Zur Herstellung von Anthracensulfosäuren mischt die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D.R.P. No. 77311) 100 k Anthracen von 80 Proc. und 140 k Natriumbisulfat möglichst innig und erhitzt das Gemenge 5 bis 6 Stunden hindurch auf 140 bis 145°. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man das Gemenge in Wasser einlaufen und isolirt die Anthracenmonosulfosäure in der im Pat. 72226 angegebenen Weise. In den Mutterlaugen befindet sich eine geringe Menge der Disulfosäure des Zusatzpat. 73961.

Die Abscheidung von Paratoluolsulfonamid aus Gemischen mit Orthotoluolsulfonamid geschieht nach F. v. Heyden Nachf. (D.R.P. No. 77435) durch partielle Krystallisation der Toluolsulfonamid-Alkalisalze, vorzugsweise der Natriumsalze.

Amido- $\alpha\beta$ -dioxychinoxalin erhält man nach A. Gallinek (D.R.P. No. 77348) durch Reduction der o-p-Dinitrooxalinsäure.

Die Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und seinen Alkyl-, Alkyloxy- und Alkyloxyalkyl-Derivaten geschieht nach W. Krauth (D.R.P. No. 77174) durch Condensation bez. gegenseitige Einwirkung von Tetrolsäure (als solcher oder in Form ihrer Ester oder Salze) und Phenylhydrazin bez. sym. Alkylphenylhydrazin oder deren Alkyloxyderivaten, wobei die erhaltenen Producte noch höher alkylirt werden können.

Farbstoffe.

Schwarzer Trisazofarbstoff für ungebeizte Baumwolle der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 77625).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, directfarbenden Trisazofarbstoffes aus dem Combinationsproduct, welches durch Einwirkung des wiederhiazotirten Zwischenproducts aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 1 Mol γ -Amidonaphthalomonosulfosäure auf 2 Mol m-Toluylendiamin entsteht, darin bestehend, dass man dasselbe durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur weiter sulfurirt und das so erhaltene Sulfurirungsproduct in ein lösliches Alkalischalz überführt,

Grünblaue beizenfärrende Anthracenfarbstoffe nach Badische Anilin- und Sodaefabrik (D.R.P. No. 77721).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung grünblauer, beizenfärbender Anthracenfarbstoffe, darin bestehend, dass die in dem Patent No. 67102, § a) und c), und dem Patent No. 71435 bez. dem Patent No. 76262 beschriebenen wasserloslichen Farbstoffe in isolirter Form mit Ammoniaklösung auf etwa 175 bis 180° erhitzt werden, bis dieselben in angesauertem Wasser schwer loslich geworden sind

Grün bis schwarz färbender Beizenfarbstoff der Anthracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 77720).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung eines grün bis schwarz farbenden Beizenfarbstoffes, darin bestehend, dass man das im Patent No. 73684 beschriebene Product, erhalten durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf die Dinitroanthracrysondisulfosäure, mit concentrirten oder verdunnten Mineralsäuren mit oder ohne Druck bis zur Wasserunlöslichkeit erhitzt.

Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure derselben Farbwerke (D.R.P. No. 77551).

Patentspruch: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpatent genannten Diazooverbindungen die Diazooverbindungen nachbenannter Basen mit der im Hauptpatent bezeichneten Dioxynaphthalindisulfosäure combiniert:

Dichloramidophenol (Azarin-S-Base),

Acetyl-m-phenylenediamin,

Dioxynaphthylaminomonosulfosäure aus der Aminonaphtholdisulfosäure des Patentes No. 53023,

o-Nitranilinsulfosäure (aus Acetylaniilinsulfosäure),

Dinitrodiimidotriphenylmethan (aus Diamidotriphenylmethan),

p-Chloranilin,

Bromxylidin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Br}$,

$\begin{matrix} 1 & 3 & 4 & 5 \end{matrix}$ m-Mononitrobenzidin | Tauber, Ber. XXIII,

$\begin{matrix} m & \end{matrix}$ -Dinitrobenzidin } 794,

Diamidodiphenylmethanidisulfosäure (aus Diimidodiphenylmethan),

o-Naphthylaminnitrosulfosäure (aus α -Naphthylaminmonosulfosäure),

Nitro β -Naphthylamin (aus β -Naphthylamin),

Dehydrothiotoluidinsulfosäure,

Amidophenolsulfosäure $\text{OH}\text{SO}_3\text{HNH}_2$

$\begin{matrix} 1 & 2 & 4 \end{matrix}$

Faserstoffe, Färberei.

Das Wesen des Färbeprocesses untersuchte G. v. Georgievics (Mitth. d. Technol. Gewerbemus. 1894, Sonderabdr.). Die rothe

Farbe der mit Fuchsin gefärbten Wolle und Seide kann nicht Fuchsin sein, da beim Färben die Salzsäure in der Flotte zurückbleibt, auch keine chemische Verbindung des gefärbten Stoffes mit der Rosanilinbase, da auch Thon und Glas gefärbt werden; die Rosanilinbase selbst aber ist farblos. Auch die atmosphärische Kohlensäure ist ohne Einfluss.

Fällt man eine kalte Fuchsinlösung mit etwas mehr Kali- oder Natronlauge, als theoretisch zur Bindung der Salzsäure des angewandten Fuchsins nothwendig ist, so erhält man einen dunkelviolettrothen Niederschlag; dieser besteht aus gefärbter Rosanilinbase. Dieselbe entsteht auch aus der farblosen Rosanilinbase durch dieselbe molekulare Umlagerung, die bei der Salzbildung stattfindet; dieser Übergang kann durch Behandlung mit Wasser, oder durch längeres Erhitzen in feuchter Atmosphäre herbeigeführt werden. Die Rosanilinbase existirt also in zwei Formen: 1. als Carbinol, 2. als Ammoniumbase; in der ersten Form ist sie farblos, in der zweiten fuchsinroth. Ist diese Annahme berechtigt, so muss das als Ammoniumbase bezeichnete gefärbte Rosanilin dieselbe Farbstärke wie die Base des Fuchsins besitzen. Wenn man aber eine Lösung der Rosanilinbase, die genau so viel Salzsäure enthält, als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nothwendig ist, mit einer wässerigen Lösung der gleichen Gewichtsmenge gefärbter Rosanilinbase colorimetrisch vergleicht, so ergibt sich, dass diese Lösungen nicht die gleiche Farbstärke besitzen; jene, welche die Base als salzaures Salz enthält, ist nicht unbedeutend dunkler gefärbt.

Dieser Unterschied in der Farbstärke kann drei verschiedene Ursachen haben: 1. Die zu dem Versuch verwendete gefärbte Rosanilinbase konnte eine gewisse Menge farbloser Base enthalten. 2. Die gefärbte Rosanilinbase im freien Zustande könnte farbschwächer sein als jene, die im Fuchsin enthalten ist. 3. Der Unterschied in der Farbstärke könnte durch die Gegenwart der Salzsäure insofern bedingt sein, als vielleicht das salzaure Salz intensiver gefärbt ist als die Base.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei Lösungen bereitet; die Lösung I enthielt im Liter 0,01291 g Rosanilin und so viel Salzsäure, als theoretisch zur Bildung von Fuchsin nothwendig ist; die Lösung II enthielt im Liter 0,0154 g gefärbte Base, ohne Salzsäure. Die erste Lösung enthielt also bestimmt 0,0129 g Rosanilinbase in jener Form, in welcher sie in ihren Salzen enthalten ist (Imidform); die Lösung II konnte möglicherweise ein Gemisch von gefärbter und farbloser Base enthalten, also:

x g gefärbte Base + y g farblose Base = 0,0154 g. Je 200 cc dieser beiden Lösungen wurden nun durch Färben von je 1 g Seide, in der Kalte bis zu genau demselben Farbenton, die gleiche Menge Base in ihrer gefärbten Form entzogen. Da die Lösung I die Rosanilinbase nur in ihrer gefärbten Form enthielt, so konnte diese von der Seide aufgenommene Menge gefärbter Base durch colorimetrischen Vergleich mit der ursprünglichen Lösung I quantitativ bestimmt werden:

In 200 cc der Lösung I waren vor dem Färben enthalten 0,00258 g Base

In 200 cc der Lösung I waren nach dem Färben enthalten 0,00148 g -

Die Seide hatte daher aufgenommen 0,00110 g Base.

Aus der Lösung II musste dieselbe Quantität gefärbter Base, also 0,0011 g entzogen werden sein, da ja dieselbe Menge Seide in dieser Lösung bis zur gleichen Farbtiefe gefärbt worden war.

Enthält nun diese Lösung nur gefärbte Base (also $y = 0$) und war diese von gleicher Farbstärke wie die im Fuchsin enthaltene Rosanilinbase, so müsste durch colorimetrischen Vergleich der ursprünglichen Lösung II mit jenem Theil derselben, in welchem 1 g Seide gefärbt worden war, dieselbe Zahl, also 0,0011 gefunden werden:

200 cc der Lösung II enthielten vor dem Färben 0,00308 g

200 cc der Lösung II enthielten nach dem Färben 0,0021 -

Daher von der Seide aufgenommen 0,00098 -

Aus dem Versuch mit der Lösung I wurde ermittelt 0,0011 -

Differenz 0,00012 g

Daraus folgt, dass $y = 0$ sein muss und dass die gefärbte Rosanilinbase im freien Zustande in ihrer wässerigen Lösung dieselbe Farbstärke wie die im Fuchsin enthaltene Rosanilinbase besitzt. Der Unterschied in der Farbstärke der obigen Lösungen beruht daher darauf, dass das salzaure Rosanilin intensiver gefärbt ist als die freie Base. Dementsprechend wird auch eine Lösung dieser letzteren durch Zugabe von Salzsäure dunkler gefärbt.

Die gefärbte Rosanilinbase kann nach der Elementaranalyse nicht das kohlensaure Salz der Carbinolbase sein; sie verhält sich Alkalien gegenüber gerade so, wie die Fuchsinfärbungen der Seide und Wolle. Durch Erhitzen mit Alkalien wird sie (durch Übergang in die Carbinolform) entfärbt, beim nachfolgenden Waschen mit Wasser wird ihre ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Die farblose Rosanilinbase ist daher nur in alkalischer Lösung, oder überhaupt im nassen Zustande nur bei Gegenwart eines Alkalis beständig; wie das Alkali entfernt wird, findet der Übergang in die gefärbte Form statt. Eine farblose wässerige Lösung von Rosanilin, von der Knecht spricht, existirt daher nicht; der von ihm zu Gunsten der chemischen Theorie des Färbens angeführte

Jaquemin'sche Versuch ist in alkalischer Lösung vorgenommen worden; die Wolle und Seide absorbiren aus der farblosen alkalischen Lösung die Rosanilinbase, die sich, weil das Alkali nicht im gleichen Maasse aufgenommen wird, sogleich in ihre gefärbte Form umlagert.

Der Vorgang, welcher beim Färben mit Fuchsin stattfindet, muss daher folgendermaassen erklärt werden: Beim Auflösen des Fuchsins in Wasser wird dasselbe dissociirt; bringt man nun in diese Lösung eine Substanz, zu welcher die Rosanilinbase ein Adhäsionsvermögen besitzt, so wird diese letztere in ihrer gefärbten Form aufgenommen und es entsteht eine fuchsinrothe Färbung.

Das Färben mit anderen basischen Farbstoffen, wie Methylviolett, Chrysoïdin u.s.w. muss offenbar in analoger Weise vor sich gehen. Dass man Schafwolle mit Methylgrün besser färben kann, wenn man dem Farbbox Ammoniak zusetzt, erklärt sich aus dem stärker basischen Charakter der Base dieses Farbstoffs; übrigens verschwindet der Unterschied der Methylgrünfärbungen mit und ohne Zusatz von Ammoniak, wenn man das Färben ohne Ammoniakzusatz bei genügend hoher Temperatur und genügend lange vornimmt, um die Dissociation des Farbstoffes herbeizuführen.

Färbt man Wolle oder Seide in einer Lösung von Amidoazobenzolsulfosäure, so färben sich die erstgenannten Stoffe nicht roth, sondern gelb, also mit der Farbe der Alkalosalze der genannten Farbsäure an. Man hat daraus den Schluss gezogen¹⁾), dass in diesem Fall die Wolle und Seide die Rolle von Basen spielen müssen. Wenn man Wolle oder Seide in einer mässig concentrirten Lösung der Amidoazobenzolsulfosäure färbt, so zeigen sie nach dem Herausnehmen aus dem Bade die rothe Farbe der Lösung, die erst durch starkes Auspressen oder Waschen mit Wasser in Gelb umschlägt. Färbt man aber Wolle, die mehr von dieser Farbsäure als Seide aufzunehmen vermag, in einer sehr concentrirten Lösung von Amidoazobenzolsulfosäure, so wird sie dauernd roth gefärbt. Die einfache Erklärung dieser Erscheinung ist die, dass die gelbgefärbte Wolle und Seide deshalb nicht roth gefärbt worden sind, weil sie eine zu geringe Menge Farbstoff aufgenommen hatten; sie zeigen genau die Färbung einer sehr verdünnten Lösung der Farbsäure; eine solche ist aber, was bisher offenbar bei Erklärung dieses Färbevorganges übersehen worden ist, nicht roth, sondern gelb gefärbt. Werden die mit Amidoazo-

benzolsulfosäure gefärbten Fasern mit kochendem Wasser behandelt, so gelingt es, fast die ganze Färbung mit gelber Farbe in Lösung zu bringen. Hier ist offenbar nicht die angenommene chemische Verbindung des Farbstoffs mit der Wolle und Seide, sondern nur dieser selbst abgezogen worden.

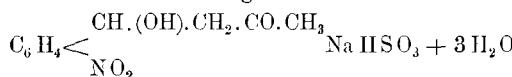
Dass diese gelben Färbungen nicht durch die Annahme einer Salzbildung erklärt zu werden brauchen, sondern einfach als eine Verdünnungerscheinung aufgefasst werden müssen, kann man auch auf folgende Art beweisen: Hängt man in eine Lösung von Amidoazobenzolsulfosäure einen Streifen Filterpapier und ein Strähnchen Seide, so sieht man nach einiger Zeit beide bis zu einer gewissen Höhe roth gefärbt; dann kommt eine gelbe Zone, welche andeutet, dass hier schon so viel Wasser im Verhältniss zum Farbstoff enthalten ist, dass der letztere in der Farbe seiner stark verdünnten Lösungen erscheinen muss. Nimmt man nun den Papierstreifen und das Seidensträhnchen heraus und wäscht beide gut mit Wasser, so tritt bei beiden zu gleicher Zeit Gelbfärbung ein. Die Cellulose, die gar keine Affinität für den obigen Farbstoff hat, verhält sich also demselben gegenüber gerade so wie die Seide — wenigstens was die Gelbfärbung betrifft; dass sich diese Färbung mit Wasser sehr leicht wegwaschen lässt, ist wohl selbstverständlich. Es werden also, bei Anwendung von mässig concentrirten Lösungen, von der Wolle und Seide so geringe Mengen von Amidoazobenzolsulfosäure aufgenommen, dass diese nicht anders als gelb gefärbt erscheinen können.

Der Haupteinwand, den man bisher gegen die chemische Theorie des Färbens gemacht hat, war das vollständige Fehlen molecularer Verhältnisse zwischen den Mengen der Fasersubstanz und der deraufgenommenen Farbstoffe. Nach E. Knecht sollen nun beim Färben von Wolle in sehr concentrirten Lösungen von Pikrinsäure, Tartrazin u. a. diese Farbstoffe in molecularen Verhältnissen aufgenommen werden. Versuche von v. Perger und G. Ulrich haben aber das Unzulässige der Knecht'schen Schlussfolgerungen erwiesen.

Erzeugung von Indigo auf der Faser. Nach G. Ulrich (Mitth. Techn. Gewerb. 1894 S. 182) ist das Indigosalz von Kalle & Cp. die Natriumbisulfitverbindung des von Bayer & Drewsen (Ber. 1882, 2865) beschriebenen Orthonitrophenyl-milchsäureketons. Es wird durch Extrahiren des rohen Condensationsproductes von Aceton und Orthonitrobenzaldehyd mit wässriger

¹⁾ R. Nietzki: Die künstlichen organischen Farbstoffe, S. 4.

Bisulfitlösung gewonnen. Das Product kry stallisiert in schönen weissen Prismen von der Zusammensetzung



Die Handelswaare ist eine Paste, die in kaltem Wasser leicht löslich ist. Das Erwärmen über 50° bewirkt die Ausscheidung von freiem Keton. Durch Versetzen der wässerigen Lösung mit geringen Mengen von Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen wird direct Indigo erzeugt. Um auf der Faser gute Resultate zu erzielen, ist es jedoch nothwendig, stärkere Natronlauge anzuwenden und hat sich eine solche von 23° B. als besonders geeignet erwiesen. Des Mercerisiren des Stoffes halber verwendet man wohl auch Laugen von 16 bis 18° B. Im Übrigen verfährt man in der Weise, dass man entweder mit wässriger Indigosalzlösung klotzt und dann mit verdickter Natronlauge z. B. 500 Vol. „Britishgum“-Verdickung und 360 Vol. Natronlauge von 40° B. bedruckt, oder indem man das verdickte Indigosalz aufdrückt und hierauf durch Natronlauge zieht. Die mit Indigosalz geklotzte oder bedruckte Waare ist schwach gelblich gefärbt und kann gut verwahrt längere Zeit liegen bleiben, ohne dass eine Intensitätsabnahme beim Behandeln mit Lauge bemerkbar würde. Am Licht dagegen färbt sie sich dunkelgrün und gibt beim Entwickeln schlechtere Resultate. Nach der Behandlung mit Natronlauge wird gewaschen, gesäuert, wieder gewaschen und getrocknet. Man erhält so ein Blau von grosser Reinheit und vorzüglicher Reibechtheit, und zwar mit 20 bis 25 g Indigosalz auf 1 l Klotz- oder Druckfarbe ein Hellblau, mit 200 bis 300 g Dunkelblau.

Die mit Natronlauge bedruckten Stoffe färben sich rasch fleischroth und werden allmälich dunkelgrün. Erst nach dem Waschen und Säuern tritt die klare Färbung hervor. Bei Anwendung geringerer Mengen Natronlauge erhält man Blautöne von geringerer Intensität. Das Versetzen der Natronlauge mit neutralen Salzen, wodurch allerdings das Mercerisiren des Stoffes vermindert wird, hat sich nicht als vortheilhaft erwiesen.

Die so erzeugten Indigotöne lassen sich selbstverständlich in derselben Weise wie die auf dem Küpenwege hergestellten ätzen.

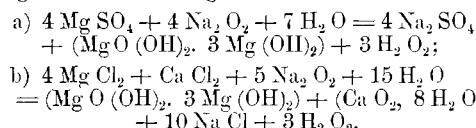
Zur Herstellung des Schlieper-Baumschen Rothblauartikels verfährt man z. B. in folgender Weise. Man klotzt Thonerdebisulfit und Indigosalz zusammen auf geölten Stoff, trocknet, drückt Natronlauge auf,

wodurch gleichzeitig das Thonerdemordant geätzt und Indigo entwickelt wird, wäscht und erzeugt das Alizarinroth nach üblichen Methoden. Andererseits kann man auch türkischroth-gefärbten Stoff mit Indigosalzlösung klotzen, trocknen, mit Natronlauge bedrucken, trocknen, kurz dämpfen, scharf säuern, waschen, seifen, waschen und trocknen.

Maschine zur Gewinnung von Ge spinnstfasern aus Agave-, Aloe- oder ähnlichen Pflanzenblättern. Nach E. Samper (D.R.P. No. 76 522) werden die Blätter durch Messer in Streifen geschlitzt bez. getheilt, diese Streifen behufs Entfernung des Zellstoffes u. dgl. durch Walzen gequetscht und zwecks vollständiger Reinigung mit Hülfe einer Trommel, an welcher die gequetschten Blattstreifen befestigt werden, zwischen Abstreicheleisten hindurchgezogen.

Um bedrucktes Papier von der Druckerschwärze zu befreien, soll man nach L. Horst (D.R.P. No 76 017) die zerkleinerte Masse mit einer Mischung von 10 Th. Wasserglas und 10 Th. Schwefelkohlenstoff oder Paraffinöl mit 100 Th. Wasser in Rührapparaten behandeln.

Bleichpulver. Nach H. Y. Castner (D.R.P. No. 74 113) besteht das Bleichpulver (genannt „Bleichnatron“ oder „Bleichsoda“) aus Natriumsperoxyd und einem oder mehreren neutralen Salzen der Erdalkalimetalle, z. B. Magnesiumsulfat oder Chlorid oder einem Gemisch von Magnesium- und Calciumchlorid. Diese Mischung braucht man nur in Wasser zu lösen, um eine Lösung von Wasserstoffperoxyd für den sofortigen Gebrauch herzustellen, wobei als Nebenproducte hauptsächlich Natriumsulfat oder Chlornatrium und Magnesiahydrat entstehen, sowie auch eine geringe Menge Erdalkalisperoxydhydrat. Letzteres ist beim Erhitzen des Bleichbades viel beständiger als Wasserstoffperoxyd, was für die Bleichung von Stoffen, welche nur schwierig zu bleichen sind, von Bedeutung ist. Beim Auflösen des Bleichpulvers in Wasser sollen je nach den angewandten Erdalkalosalzen folgende Umsetzungen stattfinden:



Das trockene Bleichpulver enthält wenigstens 7,5 Proc. nutzbaren Sauerstoff und verliert von demselben beim Lagern nichts. (Vgl. d. Z. 1893, 184.)

Zur Herstellung einer Türkischrothölseife, welche beim Färben mit Alizarin und mit Diaminfarbstoffen sowie als Zusatz zu Druckfarben an Stelle eines Theiles Türkischrothöl dienen soll, bildet man nach J. Knobloch (D.R.P. No. 74 176) durch Einwirkung von Aluminiumverbindungen auf Sulforicinölsäure oder ihre Salze sulforicinölsaure Thonerde und behandelt diese mit Natron- oder Kalilauge, oder man kocht Thonerdehydrat mit sulforicinölsaurem Natron unter Druck. Man teigt z. B. 550 g Thonerdehydrat mit 200 g Wasser an, setzt alsdann 2 k Sulforicinölsäure oder Türkischrothöl und 1170 g Natronlauge von 35° B. zu und kocht die Mischung so lange, bis eine vollständige Verseifung eingetreten ist bez. eine Probe beim Erkalten auf einer Glasplatte erstarrt.

Zum Beschweren der Seide dient nach H. J. Neuhauß Nachf. (D.R.P. No. 75 896) eine Doppelverbindung von Zinnoxyd mit Kieselsäure und Phosphorsäure, welche einen ungewöhnlich hohen Grad der Beschwerung zu erreichen gestattet. Man behandelt die Seidenwaare (rohe, souplirte oder abgekochte Seide oder Schappe im Strang oder im Stück in halb- oder ganzseidenen Waaren) 1 Stunde mit Zinnchlorid von 25 bis 30° B., wäscht, behandelt darauf $\frac{1}{2}$, bis 1 Stunde in einem angewärmten Bade von phosphorsaurem Natron von 3 bis 5° B., wäscht, behandelt schliesslich in einem gleich starken Bade von Natriumsilicat, wäscht und wiederholt diese drei Operationen je nach dem gewünschten Grade der Beschwerung ein- bis sechsmal. Man erzielt bei fünfmaliger Wiederholung der Beschwerung 100 bis 120 Proc. Übergewicht, beim Beschweren mit Zinnchlorid und Gerbsäure dagegen nur 40 bis 50 Proc. Übergewicht. Auch die sehr stark beschwerte Seide bleibt rein weiss und soll an Glanz, Griff und Elasticität vor den genannten bekannten Beschwerungsmitteln gewinnen.

Zur Erzeugung von Metallglanz auf Faserstoffen, Leder, Holz und Horn bemalt oder bedruckt E. Odernhemer (D.R.P. No. 74 056) die Gegenstände mit Lösungen von Blei-, Kupfer-, Wismuth-, Antimon- oder Zinnsalzen unter Zusatz eines Verdickungsmittels und setzt sie in noch feuchtem Zustande der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas aus, wobei sich die betreffenden Schwefelmetalle mit schönem Glanz auf dem Stoffe ausscheiden. Oder man trägt zur Gewinnung farbiger Pulver als Ersatz von Bronzepulvern die verdick-

ten Metalllösungen unter Zusatz von Farbstoffen auf Glastafeln auf, setzt sie dem Schwefelwasserstoff oder bei Anwendung von Gold- und Silbersalzen Phosphorwasserstoff aus und löst die entstehende schön metallisch glänzende Haut nach dem Trocknen von der Glastafel ab und verwendet sie als Pulver zum Auftragen auf die Gegenstände.

Anwendung von Türkischrothöl zum Bleichen von Baumwollwaaren. Nach G. Hertel (D.R.P. No. 75 435) werden die Baumwollwaaren entweder zunächst mit Türkischrothöl getränkt, getrocknet und dann mit Ätznatron unter Druck gekocht, gewaschen, gesäuert und geseift oder unter Zusatz von Türkischrothöl mit Ätznatron ohne vorherige Präparation unter Druck gekocht und dann weiter ebenso behandelt. Das Verfahren eignet sich besonders für Mako-Baumwolle, welche bisher nur durch starke Chloralkalibäder gebleicht werden konnte. Die gebleichte Baumwolle ist rein weiss, von unveränderter Festigkeit, frei von Oxycellulose und von Kalksalzen und eignet sich daher besonders zum Färben mit Alizarin.

Anwendung von Kieselfluorchromverbindungen in der Färberei und Zeugdruckerei. An Stelle des Chromfluorids (Pat. 44 493) soll sich nach R. Köpp & Cö. (D.R.P. No. 74 529) in manchen Fällen vortheilhafter eine Verbindung von Chromfluorid mit Siliciumfluorid bez. Kieselfluorwasserstoffsäure anwenden lassen, um Töne von besonderer Intensität und Schönheit zu erzielen. Die Doppelverbindung kann man aus Chromfluorid, Flusssäure und Kieselsäure oder Fluorsilicium oder aus Chromhydroxyd und Kieselfluorwasserstoffsäure herstellen; eine Lösung von 50° Bé. enthält 20 Proc. Chromoxyd. Als Formel der Doppelverbindung wird $\text{Cr F}_3 \cdot 3 \text{ Si F}_4$ angegeben.

Zur Herstellung von luft- und waschechtem Schablonen-Buntdruck wird nach L. Hoffmann (D.R.P. No. 76 292) Methylenblau oder ein anderer basischer Theerfarbstoff mit Tannin (als Gerbsäurebeize) durch Verreiben innig gemischt und mit Terpentinöl, welches weder den Farbstoff noch die Beize auflöst, zu einem dicken Farbbrei angerührt, wodurch eine vorzeitige Vereinigung von Farbstoff und Beize verhindert wird. Diesen Farbbrei trägt man durch eine durchlöcherte Schablone, welche mittels der Perforirmschine hergestellt wird, als Druckmuster auf den Stoff auf, trocknet ihn und fixirt die Farbe durch Einlegen in ein warmes Bad von Brechweinstein.

Färben und Drucken mit Anilinschwarz. Um eine gleichmässige und vollständige Entwicklung des Anilinschwarz zu erzielen, ohne die Festigkeit der Faser zu verringern, schlägt man nach Ch. Steiner (D.R.P. No. 73 667) vor oder beim Passiren des Färbebades unlösliche Ferro- oder Ferrisalze der Schwermetalle, besonders Ferro- oder Ferricyankupfer auf der Faser nieder oder fügt diese Salze der Druckfarbe zu und verwendet, um ein unvergrünliches Schwarz direct zu erhalten, nur eine zur vollständigen Oxydation des Anilins nicht hinreichende Menge Chlorat (z. B. Natriumchlorat) und entwickelt dann nachträglich die Farbe durch Dämpfen. Dieses Anilinschwarz soll nicht abrussen und völlig unvergrünlich sein.

Zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser lässt sich nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 74 198) das Verfahren des Hauptpatentes (No. 68 529) auch auf mit Hülfe von p-Xyldin $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot CH_3$ (1, 2, 4) hergestellte Amidoazofarbstoffe ausdehnen, und zwar auf die Combinationen des p-Xyldins mit den Diazoverbindungen der aromatischen Amidocarbonsäuren: o-, m- oder p-Amidobenzoësäure, o- oder p-Amido-salicylsäure, Amido-p-oxybenzoësäure, Amido-o- oder -m-Kresolcarbonsäure, Amidoanisäure, Amidophitalsäure, sowie deren Sulfo-säuren. Diese Amidoazofarbstoffe werden genau nach dem Hauptpatent, nach dem Fixiren mit Hülfe von Chromsalzen, auf der Faser weiter diazotirt und dann mit Phenolen oder Aminen gekuppelt. So z. B. erhält man mit Hülfe von m-Amidobenzoësäureazo-p-xyldin, Chromacetat und β -Naphtol ein waschechtes Roth

Nach dem fernerem Zusatzpat. 74 516 lässt sich dieses Verfahren auch auf solche Amidoazofarbstoffe ausdehnen, welche unter Verwendung von o- und m-Amido-p-kresoläthern $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot OR$ (1:2:4 und 1:3:4) und Amidocarbonsäuren und ihren Sulfo-säuren erhalten werden. Man erhält z. B. ein waschechtes Bordeaxroth mit einer Druckpaste aus m-Amidobenzoësäureazo-m-amido-p-kresoläther, Chromacetat und Stärke-Traganth- Verdickung unter Diazotiren und Kuppeln mit β -Naphtolnatrium, ebenso ein Blauviolett mit Hülfe des Farbstoffes Amido-sulfosalicylsäureazo-m-amido-p-kresoläther.

Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung der Amidonaphtholdisulfo-säure H nach L. Casella & Cp. (D.R.P. No. 75 992). Die im Patent No. 71 487 beschriebene Erzeugung von neuen

Azofarbstoffen aus in alkalischer Lösung combinierten Disazoderivaten der Amidonaphtholdisulfo-säure H und Aminen oder Phenolen lässt sich auch auf der Faser vornehmen. Man färbt z. B. Wolle mit Diaminblau, dem Azofarbstoff aus Benzidin und vorgenannter Säure, diazotirt und kuppelt dann mit α -Naphtol in alkalischer Lösung, wodurch man graue bis grauschwarze Färbungen erhält.

Zur Herstellung von farbigen Ätzmustern auf Azofarbengrund wird nach Casella & Cp. (D.R.P. No. 76 234) auf pflanzlichen Geweben, welche mit diazotirbaren und zugleich reducibaren Farbstoffen, z. B. Diaminschwarz, einem Product aus Benzidin und p-Amidonaphtolsulfo-säure, oder Diazurin aus Clève'scher α -Naphtylamin-sulfo-säure gefärbt sind, eine Druckfarbe aufgedruckt, welche aus diazotirbaren, aber nicht reducibaren Stoffen, z. B. den Sulfosäuren der Schwefelungsstufen des Dehydrothioparataluidins (Primulin, Polychromin, Thiochromogen), Zinkstaub, Bisulfit und einem Verdickungsmittel besteht. Man dämpft dann, führt durch verdünnte Salzsäure und entwickelt schliesslich durch auf einander folgende Behandlung in einem angesäuerten Nitritbade und einem zweiten Bade, welches ein Phenol, z. B. β -Naphtol oder Resorcin, oder ein Amin, z. B. Phenylendiamin, gelöst enthält, Druck und Grund zu verschiedenen echten Farben. So erhält man Türkischroth auf Dunkelblau durch Diaminblauschwarz ϵ , Primulin und β -Naphtol, Roth auf Schwarz durch Diaminschwarz, Primulin und Phenylendiamin, Orange auf Schwarz durch Diaminschwarz R O, Polychromin (Geigy) und Resorcin, Scharlach auf Dunkelblau durch Diaminschwarz R O, Thiochromogen (Dahl) und Schäffer'sche Säure. Das Roth auf Schwarz ist sehr wasch- und säureecht und billiger als der bekannte sogen. Türkischroth-Indigo-Ätzartikel, aber weniger lichtecht.

Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidodiphenylamin. Nach Casella & Cp. (D.R.P. No. 73 460) liefert das p-Amido-diphenylamin, mit diazotirten Tetrazofarbstoffen gekuppelt, intensive, ausserordentlich echte Färbungen. Von solchen Farbstoffen kommen einerseits hauptsächlich die Disazofarbstoffe aus Paradiaminen, wie Benzidin, und andererseits Amidonaphtolsulfo-säuren, α -Naphtylamin und $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtoläther und zugehörige Sulfo-säuren in Betracht. Mehrere derartige Produkte kommen unter

den Bezeichnungen Diazurin, Diazoschwarz, Diazobraun, Nyanza- und Taboraschwarz, Zambesiblau in den Handel. Man färbt z. B. Baumwolle in alkalischem Bade mit Diaminblauschwarz, diazotirt mit Hülfe von Nitrit und Salzsäure und färbt dann in einem Bade von salzsarem p-Amidodiphenylamin dunkelblau aus. Die Ausführung des Patentes ist zum Theil von den Patenten No. 53 799, 59 523 und 65 262 abhängig.

Erzeugung von orange bis braunen Färbungen mit Hülfe eines aus Dinitrosostilbendisulfosäure durch Reduction entstehenden Farbstoffes. Nach Casella & Cp. D.R.P. No. 75 369) enthält der durch Reduction von Dinitrosostilbendisulfosäure mit Eisenhydroxydul entstehende orangerote Farbstoff von sonst unbekannter Constitution eine Amidogruppe und ist daher diazotirbar. Die Diazoverbindung haftet so fest auf der Faser, dass man in einem zweiten Bade, welches ein Amin oder Phenol, z. B. β -Naphtol gelöst enthält, entwickeln kann.

Färben von Faserstoffen in der Indigoküpe. Nach M. M. Rotten (D.R.P. No. 75 300) soll man zum Austreiben der Luft aus dem Farbbottich an Stelle des Wasserdampfes (Pat. 71 201) andere, die Küpenflüssigkeit nicht nachtheilig verändernde Gase oder Dämpfe (Stickstoff, Kohlensäure, schweflige Säure) verwenden.

Assouplirte Seide. Nach H. Silbermann (Färberzg. 5 S. 365) verlor die Seide durch die ganze Behandlung 28,2 Proc. ihrer Festigkeit und 32,5 Proc. der Elasticität.

Den Einfluss der Structur der Ge- spinnstfasern auf die Aufnahme von Farbstoffen untersuchte G. v. Georgievics (Mitth. Techn. Gewerb. 1894, Sonderabdr.) Die faserige Structur bedingt nicht blos die Aufnahme einer grösseren Quantität von Farbstoff, sondern auch eine bessere Fixation des letzteren auf dem gefärbten Material.

Verschiedenes.

Entwurf eines preussischen Wassergesetzes.

Ein Bericht¹⁾ der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft hält nur eine Wasserbehörde für erforderlich.

Für alle industrielle Kreise sind aber besonders beachtenswerth die Beschlüsse des „Sonderaus-

schusses für Abfallstoffe“ in seiner Sitzung vom 13. August 1894:

„I. Der Sonderausschuss für Wasserrecht hat am 9. Mai 1894 zu Theil I Abschnitt 3 unter Ziffer 8 beschlossen: „Die Vorschriften über die Reinhaltung der fliessenden Gewässer müssen als durchaus unzulänglich bezeichnet werden.“ (Vergl. Begründung in von Sybel's Bericht S. 19 u. ff.)

Der Sonderausschuss für Abfallstoffe tritt dieser Auffassung bei. Die von Wissenschaft und Technik ermittelten Methoden zur Reinhaltung der Gewässer sind praktisch so erprobt, dass die Gesetzgebung unbedenklich gegen die Verunreinigung der Gewässer mit viel grösserem Nachdruck grundsätzlich Stellung nehmen kann, als dies seitens des Entwurfs geschehen ist. Es würde hierdurch die Verbesserung und Ausbildung jener Methoden einen weiten Antrieb erfahren.

Die Vorschriften zur Reinhaltung müssten in sachentsprechender Weise auch auf das Grundwasser Ausdehnung finden.

II. Die Zuleitung von Dungstoffen, als tierischen und menschlichen Abfallstoffen, Abfällen von Schlachthäusern und Abdeckereien, sowie von Hauswässern in die fliessenden Gewässer ist durch das Gesetz unbedingt zu verbieten und zwar sowohl aus gesundheitlichen wie aus volkswirtschaftlichen Rücksichten.

III. Die Zuleitung gewerblicher Abwässer kann in jedem einzelnen Falle nur auf Grund einer beideren Abwässerungconcession erfolgen. Zu diesem Zweck stellt:

- a) eine technische Centralbehörde mit verbindlicher Kraft für das ganze Staatsgebiet fest, welche Zuleitungen gewerblicher Art bedingt und welche unbedingt concessionirt werden dürfen. Das zu veröffentlichte Verzeichniss ist in angemessenen Zeitschriften in einer den Fortschritten der Wissenschaft und Technik entsprechenden Weise zu vervollständigen und zu ergänzen bez. zu berichtigen. Alle in dem Verzeichniss nicht enthaltenen Ableitungsarten sind nicht concessionsfähig. Dieselbe Behörde hat die Aufgabe, allgemein geltige Grundsätze für den Erlass von Abwässerungconcessionen aufzustellen.
- b) Die für das betreffende Stromgebiet bestehende Wasserbehörde prüft im einzelnen Falle, ob eine im Sinne der technischen Centralbehörde concessionsfähige Abwässerung vorliegt. Zutreffenden Fällen ist das Concessionsverfahren fortzusetzen zur Prüfung der örtlichen Verhältnisse, wie der Grösse des aufnehmenden Wasserstroms, des Uferprofils u.s.w.: ferner der entgegenstehenden Nutzungsrechte, zu welchem Zweck die etwa beteiligten Uferanlieger, sowie sonst bekannte Interessenten besonders vorzuladen sind.
- c) Im Falle der Ertheilung der Concession sind die zur Reinhaltung, Abklärung, Verdünnung, Abkühlung u.s.w. erforderlichen Vorschriften als wesentliche Bestandtheile in dem dem Stande der Wissenschaft und der Technik entsprechenden Umfange in die Concession mit aufzunehmen.

¹⁾ Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, Heft 4. Bericht erstattet von v. Arnim und Frank (Berlin, Paul Parey).

d) Besondere Dichtigkeit der Bevölkerung oder stärkere Anhäufung abwassernder Anlagen an einem Orte begründen um so weniger einen Nachlass der allgemeinen Concessionsbedingungen, als unter solchen Verhältnissen die Reinhaltung der Flussläufe doppelt notwendig erscheint, die Kosten zur Vorkehrung der Reinhaltung aber durch gemeinschaftliche Veranstaltungen sich für den Einzelnen bedeutend herabmindern lassen.

e) Jede gewerbliche Abwässerung, die ohne Concession vorgenommen wird, oder welche die Concessionsvorschriften verletzt, unterliegt einer angemessenen Geldstrafe, welche für jede innerhalb eines Kalender-tages begangene Übertretung festzusetzen ist.

f) Die Abwässerung conces-sion muss entzogen werden bei längerem Nichtgebrauch, bei wiederholter Bestrafung wegen Überschreitung der Grenzen der Concession, bei wesentlicher Veränderung der Verhältnisse, wie z. B. bei Vermehrung der ableitenden Anlagen, bei technischen Fortschritten, welche die Ableitung überflüssig erscheinen lassen u. s. w.

IV. Nach Ablauf einer Übergangszeit müssen alle Abwässerungen nach den Vorschriften des Gesetzes geregelt sein. Die Ausübung einer Abwässerung vor Erlass des Gesetzes begründet keinen Anspruch auf deren dauernde Weiterausübung oder auf Schadenersatz im Falle der Verhinderung der Ableitung.“ —

Würden diese Vorschläge Gesetz, so wäre jede Weiterentwicklung der chemischen Industrie unmöglich, ja es müssten eine Anzahl Fabriken den Betrieb einstellen. Auch eine grosse Anzahl Zuckerfabriken müssten geschlossen werden. Dass dadurch der „nothleidenden Landwirtschaft geholfen würde, ist doch recht zweifelhaft.

Ganz unmöglich sind die unter II gestellten Forderungen. Wo sollen denn die Hauswässer bleiben als in den Fluss oder — für grosse Städte an kleinen Flüssen — auf die Rieselfelder, welche doch sonst von den Vertretern der Landwirtschaft (Al. Müller u. A.) so arg angefeindet werden²⁾.

Weiss ferner die Landwirtschaftsgesellschaft nicht, dass allgemein in Dörfern, ja selbst auf den Hohen recht vieler grosser Güter die Düngergruben — meist in Verbindung mit Aborten — unbedeckt sind, so dass bei Regenwetter eine tiefbraune Düngerjauche auf die Strasse bez. nach dem nächsten Bache abfließt. Wie soll ferner vermieden werden, dass von den gedüngten Äckern Jauche in die Flussläufe gelangt. Ein unbedingtes Verbot wäre also ebenso zwecklos wie unan-führbar (vgl. S. 374 d. Z.).

²⁾ Vgl. Ferd. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Be-seitigung und landwirtschaftliche Verwerthung (Braunschweig 1882) S. 164.

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 27. Sept. 1894.)

12. F. 7003. Darstellung von β -Naphylamintri- und tetrasulfosäuren — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld 17. 8. 93.
 — F. 7435. Darstellung von Naphtylenaminulsulfosäuren. — A. Fischesser & Co., Lutterbach. 9. 8. 94.
 — F. 7480. Darstellung von p-Amido- γ -phenylchinolin und p-Amido- γ -phenylchinaldin. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Hochst a M. 4. 4. 94.
 — N. 3183. Darstellung von trisubstituierten Diamido-phenylnapholketonen. — E. Noeling, Mülhausen i. E. 21. 5. 94.
 22. B. 15831. Darstellung grünblauer Beizenfarbstoffe aus Tetralkyldiamidobenzhydronen. (Z. z. Pat. 76931.) — Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7. 3. 94.
 — P. 6340. Tauchverfahren zum Verniren von Metallwaaren. — J. Perl, Berlin N. W. 17. 6. 93.
 53. D. 6033. Herstellung von Pflanzenpepton aus den Rückständen der Stärkefabrikation. — L. Disque, Chemnitz. 21. 11. 93.

(R. A. 1. Oct. 1894.)

12. C. 5188. Darstellung der β_1 -Phenylamido- α_4 -naphtol- β_2 -sulfosäure. — L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. 14. 7. 94.
 — K. 11470. Gewinnung von Kohlensäure. — A. Knoop, Minden, Westf. 3. 2. 94.
 — S. 8117. Ausscheiden des Thiophens aus dem Rohbenzol. — Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris. 26. 7. 94.
 22. A. 3786. Darstellung von Azofarbstoffen aus Amido-triazinen. — Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S. O. 22. 2. 94.
 — A. 3808. Herstellung von künstlichem Indigo. — Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S. O. 15. 3. 94.
 — A. 3809. Darstellung indulinartiger Farbstoffe. — Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S. O. 15. 3. 94.
 — B. 15689. Darstellung von Naphtazarin aus α_1 α_4 -Dinitronaphthalin. (Z. z. Ann. B 15271.) — Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 31. 1. 94.
 — F. 5694. Darstellung von Azofarbstoffen aus α_1 α_4 -Dioxynaphthalin- β_2 β_3 -disulfosäure. (Z. z. Pat. 69095.) — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Hochst a. M. 26. 10. 91.
 — O. 1527. Darstellung von Disazofarbstoffen aus der α_1 α_4 -Amidonaphthol- β_2 β_3 -disulfosäure. (Z. z. Pat. 70201.) — K. Oehler, Offenbach a. M. 11. 5. 91.
 40. D. 6285. Rotirendes Wasch- und Lauge-Gefäß für Erze. — E. n. L. Davidsohn, G. Cedergren u. M. Soderlund, Stockholm. 18. 4. 94.
 42. C. 5094. Temperaturregler für Dampfkochgefasse. (Z. z. Pat. 67146) — E. Klagenbach, Berlin. 16. 5. 94.
 78. D. 6303. Vorrichtung zum Bündeln von Streichhölzern. — J. Ch. Donnelly, Philadelphia. 1. 5. 94.
 — N. 3158. Explosivstoff aus Nitromannit und Nitrocellulose. — A. Nobel, Paris. 10. 4. 94.
 89. H. 13840. Verdampfapparat mit Flächenberieselung zur Eindickung von Flüssigkeiten. — J. Hummer u. O. Spillern-Spitzer, Ungar. Brod. 1. 9. 93.

(R. A. 4. Oct. 1894.)

12. B. 15592. Gewinnung der in stadtischen Kanal- und ähnlichen Abwässern enthaltenen Phosphorsäure bez. Phosphate. — W. Bruch, Wiesbaden. 15. 3. 94.
 — B. 15908. Darstellung eines Condensationsproducts aus p-Phenetidin und m-Methoxy-, bez. m-Äthoxysalicyl-aldehyd. — H. Baum, Frankfurt a. M. 19. 3. 94.
 — B. 15968. Darstellung eines Condensationsproducts aus p-Phenetidin und Gentisinaldehyd. — H. Baum, Frankfurt a. M. 31. 3. 94.
 — F. 7001. Darstellung einer Amidonaphtholdisulfosäure aus α_1 -Naphylamin- α_3 β_1 , β_4 -disulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 16. 8. 93.
 — K. 11488. Darstellung von neuen Condensationsproducten aus Formaldehyd und primären aromatischen Aminen. — Kinzberger & Co., Prag. 10. 2. 94.
 — L. 8775. Gewinnung von reinen Phenolen aus Gemengen. — L. Lederer, München. 2. 4. 94.
 40. H. 14828. Herstellung von Legirungen der Alkali- oder Erdalkali-Metalle mit Schwermetallen. L. P. Hulin, Modane. 14. 6. 94.

75 L 8597 Darstellung von festem Natiumpersulfat durch **Elektrolyse** — R Loewenberz Amsterdam 12 1 94
 — L 8830 Neuerung an dem durch Patent 50336 geschützten Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und **Gasen** (Z z Pat 35126) — G Lunge Zurich u L Rohrmann Krauschwitz b Muskau 26 4 94
 — S 8134 Darstellung von **Salpetersaure** aus Stickstoff und Sauerstoff mittels dunkler elektrischer Entladung — Siemens & Halske Berlin S W 2 8 94
 78. C 5008 Verwendung von **Trinitrobenzol** als Sprengstoff unter Ausschluss oxydirender Zusätze — Chemische Fabrik Gnesheim Frankfurt a M 6 11 93

(R. A. 8. Oct. 1894.)

12. St 3914 Darstellung von Hydrazoverbindungen durch **elektrolytische** Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe — F Straub Berlin S 23 5 94
 — T 4089 Darstellung der **Phthalonsaure** Phenylglyoxyl (o carbonsaure) durch Oxydation von Naphtalin mittels Permanganaten — J Tchernic Freiburg i Br 22 3 94
 22. B 18570 Darstellung von Farbstoffen der **Rosindulingruppe** — Badische Anilin & Sodaefabrik Ludwigshafen a Rh 8 8 92
 — D 6318 Darstellung von **Monosazofarbstoffen** mit der Bisulfitverbindung des Nitroso β naphthols — Dahl & Comp Barmen 7 5 94
 — F 6670 Darstellung von **Nitrorosamin** (Z z P 75071) — Farbwerke vorm Meister Lucius & Bruning Hochst a M 20 3 93
 75. C 5099 **Elektrolytischer** Zersetzungsapparat — Th Craney Bay City State of Michigan, V St A 21 5 94
 — G 8932 Darstellung von **Atzalkali** und Salpetersaure aus Alkalintriat — W Garroway Netherfield 8 5 94
 — P 6471 Verfahren zur continuirlichen Darstellung von Salpetersaure — M Prentice Woodfield England 12 9 93
 — P 6716 Darstellung von **Sulfiten** aus Bisulfiten auf trockenem Wege — R Payelle und E Sidler Nancy Frankreich 16 2 94

(R. A. 11. Oct. 1894.)

12. I 7490 Darstellung von dialkylierten Tetrazo mono amidoverbindungen der **Benzidinreihe** — Farbwerke vorm Meister Lucius & Bruning Hochst a M 10 4 94
 22. B 15039 Darstellung um **Azustickstoff** substituierter Phenanthrophenazine — Badische Anilin und Sodaefabrik Ludwigshafen a Rh 7 8 93
 — B 15251 Darstellung blauer beizenfarbender Farbstoffe aus **Gallussaure**. — Badische Anilin und Sodaefabrik Ludwigshafen a Rh 3 10 93
 — F 7062 Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der **Abizarinreihe** (Z z Pat 62019) — Farbenfabriken vorm Friedr Bayer & Co, Elberfeld 14 9 93

22. N 3076 Bindemittel aus Leinsamenmehl — Natzger & Rau, Hamburg Billwarder 15 1 94
 53. O 2011 **Elektrolytische** Reinigung von Wasser — G Oppermann Ostorf b Schwerin 17 11 93
 75. B 16264 Darstellung von **Schwefel** aus Schwefelkiesen unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Z z Pat 73222) — A Buisine Lille, Frankreich 12 6 94

(R. A. 15. Oct. 1894.)

8 F 6786 Erzeugung von waschechten Farbungen unter Diazotirung und Kuppelung gemischter **Disazofarbstoffe** mit diazotirbaren Benzol und nicht diazotirbaren Naphthalinresten — Farbenfabriken vorm Friedr Bayer & Co Elberfeld 4 5 93
 — I 8926 Herstellung unlöslicher **Azofarben** auf Baumwolle welche mit einer Mischung von β Naphtolnatrum und Antimonoxyd Lösung präparirt ist — E Lauber und L Caberti Torri Pellice, Italien 8 6 94
 10. St 3883 **Torschneide-** und Aushebemaschine — O Strenge Elisabethfehn b Barssel 16 4 94
 22. B 16273 **Trichterhalter** für Filterzwecke — Baums & Cie Trier 15 6 94
 — F 7282 Darstellung von Amidophenolcarbonsäureestern durch **elektrolytische** Reduction von Nitrocarbonsäureestern der Benzolreihe (Z z Pat 75260) — Farbenfabriken vorm Friedr Bayer & Co, Elberfeld 6 1 94
 — M 10984 Darstellung von **Skopoleinen** (Acetylskopolinen) — F Merck Darmstadt 21 11 93
 — M 10651 Herstellung von **Laktyltropen** — E Merck Darmstadt 28 3 94
 — P 6910 Darstellung von **Schwefelaluminium** — A Peniakoff St Petersburg 8 5 93
 — T 4080 Darstellung von **Athenyl** p diathoxydiphenylamidin — E Tauber Berlin N 15 3 94
 — T 4214 Darstellung von o oder p **Amidophenol** bez von ihren Athene abgeleiteter Athenylidphenylamidine (Z z Anm C 4080) — F Tauber Berlin N 19 7 94
 22. A 3879 Darstellung gelber basischer **Farbstoffe** der Thiazolgruppe — Actiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin S O 10 5 94
 — F 6235 Darstellung neuer Farbstoffe aus der **Rhodaminreihe**. — Farbwerke vorm Meister Lucius & Bruning Hochst a M 25 8 92
 — F 6914 Darstellung von **Farbstoffen** aus Phtalsäure Rhodaminen und primären aromatischen Basen — Farbwerke vorm Meister Lucius & Bruning Hochst a M 4 7 93
 — G 8968 Darstellung orange bis braun farbender alkylierter **Farbstoffe** der Acridingruppe — Gesellschaft für Chemische Industrie Basel 22 5 94
 40. F 7728 Auffangung von **Zinkdampfen** an Muffelschen — Th Hollek Antonienbutte O S und C Fekis Arthurhutte b Trzebinia 18 8 94
 75. L 7762 Concentrations Apparate für **Schwefelsaure** — I Levinstein Manchester 3 12 92

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Bezirksverein an der Saar.

Ausflug nach Stargemund Anwesend 10 Mitglieder, 32 Gäste, duunt 15 Damen Am 29 September Nachm 2 Uhr veranstaltete der Bezirksverein im Begleitung von Damen seinen ersten Ausflug nach Stargemund, wo die Herren Utz Schneider & Co, die Besitzer der dortigen grossen Fayencefabrik, in liebenswürdigstem Entgegenkommen die Besichtigung ihres ausgedehnten Werkes und ihrer reichhaltigen Musterausstellung gestattet hatten. Trotz nah zu derselben Verweilns in den Fabrikanlagen in welchen 3000 Arbeiter Beschäftigung finden, gelang es indessen nur, etwa den vierten Theil derselben einer naheren Be-

ichtigung zu unterziehen. Namlich ein gut in die Arbeitswelt, in denen das Bedenken der Gefahr uns w in äusserst sinnreicher Weise erfolgt, die ungeheure Interesse aller Besucher. Die reiche Pracht welche in den Musteraalen sich entfaltete, legt em bereites Zeugnis ab für die hohe Stufe welche deutscher Kunst- und Gewerbeleistung erklommen haben. Ausserst schwierig wurde es den Damen, in diesen Räumen Eindruckskraft zu üben und das alte Gebot: Du sollst nicht beehlen zu befolgen — und herseht unter den Herren die Befürchtung, dass sie zu Weihnachten und bei ähnlichen Anlässen noch häufig zur Unterstützung der Fayence Industrie ihr Schafleim werden bei tragen müssen. Die Besucher folgten noch gern