

In der vorstehenden Tabelle I vereinige ich typische Repräsentanten der oben von mir besprochenen Gruppen von in Lissabon selbst und seiner unmittelbaren Umgebung auftretenden Wässern und gehe nun dazu über, diejenigen zu besprechen, welche durch die Aquäducte in die Stadt gebracht werden und die, wie leicht begreiflich, bei weitem die Hauptmasse des in Lissabon consumirten Wassers ausmachen.

[Schluss folgt.]

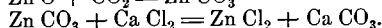
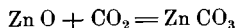
### Elektrochemie.

Zur Verminderung der Polarisirung bei der Elektrolyse empfiehlt C. Hessel (D.R.P. No. 86 010) Kathoden aus lothrecht stehenden dünnen Drähten bei gleichzeitiger Circulation des Elektrolyten in der Weise, dass die an den Kathoden sich ansetzenden Wasserstoffbläschen, welche schon an sich an den dünnen Drähten schwer haften bleiben, durch den kreisenden Elektrolyten sofort nach ihrer Bildung hinweggeführt werden. Die Kathoden werden z. B. aus einzelnen dünnen Kupferdrähten, welche in einem kupfernen Rahmen senkrecht angeordnet sind, hergestellt. Die Lösung des elektrolytisch zu behandelnden Salzes befindet sich in einem oberhalb des elektrolytischen Apparates aufgestellten Behälter, aus welchem die Lösung durch ein Rohr am Boden in die Zelle des Apparates eindringt, aus dem sie oben wieder abfließt.

Diese Construction der Kathoden bewirkt in der Verbindung mit der Circulation des Elektrolyten eine sofortige Entfernung der sich bildenden Wasserstoffbläschen, wodurch die Polarisirung auf das möglichst geringste Maass herabgemindert wird. Die Adhäsion zwischen den Wasserstoffbläschen und den Kathoden ist an und für sich infolge der Form der letzteren sehr gering, so dass die Bläschen schon von selbst leicht dem Auftriebe folgen und aufwärtssteigen können, wobei sie auch nicht, wie bei netzförmigen Kathoden, durch querliegende Drähte aufgehalten werden. Eine unbedingte Sicherheit in der Entfernung der Wasserstoffbläschen wird aber erst durch die Circulation des Elektrolyten hervorgerufen. Da der Elektrolyt am Boden des Apparates eintritt und diesen am oberen Ende wieder verlässt, so wird durch die Bewegung der Flüssigkeit der Auftrieb der Wasserstoffbläschen noch unterstützt und die letzteren werden von den Kathoden hinweg aus dem Apparat herausgeführt.

Diaphragma aus Hartgummifilz empfiehlt F. Heeren (D.R.P. No. 86 101). Die Herstellung dieses Diaphragmas geschieht in der Weise, dass man feine, ganz gleichmässig nach ihrer Feinheit sortirte Hartgummidrehspäne in einer Lage, deren Dicke nach der herzustellenden Platte bemessen werden muss, auf einer auf etwa 130° erwärmten Metallplatte gleichmässig ausbreitet und durch vorsichtiges Klopfen so schon eine Verfilzung erzeugt. Vermittels einer ebenfalls erhitzten zweiten Metallplatte werden jetzt diese bereits verfilzten Späne zusammengespreßt. Die Grösse des anzuwendenden Druckes ist nach der gewünschten Dichtigkeit des Filzes abzumessen. Der Hartgummifilz muss einige Stunden unter diesem Druck verweilen, und darf der Filz nicht eher zwischen den Platten herausgenommen werden, als bis die Platten unter Druck vollständig erkaltet sind.

Zinklaugereien. Nach C. H ö p f n e r (D.R.P. No. 85 812) werden natürliche oder künstlich hergestellte Stoffe, welche Zink als Carbonat enthalten, insonderheit arme Galmeierze, welche dem gewöhnlichen metallurgischen Verfahren nicht mit Vortheil unterworfen werden können, oder geröstete Schwefelzinkerze, nach deren Verwandlung in Zinkoxyd bez. Zinkcarbonat folgendermaassen behandelt. Man mischt unter Bewegung eine Lösung von Chlorcalcium, welche genügend heiss und concentrirt ist, mit dem feingepulverten Erz, und zwar vortheilhafter Weise unter Druck in einem Kessel oder einer Retorte, wobei zweckmässig Kohlensäure eingeleitet werden kann. Hierdurch wird das Zink nach den nachstehenden Formeln aus dem Carbonat bez. Oxyd extrahirt:



Das Chlorcalcium der Lösung wird hierbei zum Theil durch Chlorzink ersetzt. Diese Chlorzinklösung wird mit Zink methodisch angereichert, dann von anderen etwa in ihr enthaltenen Metallen, welche elektro-negativer sind als Zink, befreit und schliesslich unter Benutzung unlöslicher Anoden der Elektrolyse unterworfen. Man erhält dabei an den Kathoden Zink, an den Anoden Chlor, welches letzteres in passender Weise nutzbar gemacht wird. So kann man dasselbe z. B. zur Darstellung von Chlorkalk oder von chlorsaurem Kali oder auch zur Auslaugung von Erzen benutzen.

Es ist aber für die Ökonomie des Verfahrens nicht immer vortheilhaft, durch die Elektrolyse alles Zink, welches in der Lösung enthalten ist, auszufällen; es empfiehlt

sich vielmehr, einen in der Lauge zurückgelassenen Rest durch Kalk oder Sulfide niederzuschlagen. Man erhält dadurch Zinkoxydhydrat bez. -sulfhydrat, welches dann auf irgend eine Weise Verwerthung findet oder wieder in Carbonat verwandelt und von neuem der Laugerei unterworfen oder aber zur Ausfällung fremder Metallsalze aus den Rohlaugen verwendet wird.

Für die Auslaugung des Zinkes in der angegebenen Weise wendet man mit Vortheil die Chlorcalciumlösungen an, welche als Nebenproducte bei der Fabrikation von Ammoniaksoda oder von chloresaurem Kali gewonnen werden. Kochsalz oder andere Kali- oder Natronverbindungen können dann ohne Schaden in der zu elektrolysirenden Flüssigkeit vorhanden sein. Um nicht zu grosse Mengen der Lösung in dem feinen Pulver der extrahirten Erze zu verlieren und um unbequeme Endlaugen zu beseitigen, können die Erzurückstände mit reinem Wasser oder schwachen Lösungen ausgewaschen und die so erhaltenen Lösungen in einem Kessel concentrirt werden, wobei der entstehende Dampf zum Treiben von Maschinen oder in anderer Weise verwerthet wird. Auf gleiche Weise kann man auch mit den durch die Elektrolyse ärmer gewordenen Lösungen verfahren.

Auf die beschriebene Art wird das Kochsalz und die anderen Kali- bez. Natronverbindungen, welche in der ursprünglichen Lösung von Chlorcalcium etwa enthalten sind, wiedergewonnen und auch die für die Verdampfung der Lösung aufgewendete Wärme gleichzeitig in anderer Weise nutzbar gemacht. Das in der Lösung enthaltene Kochsalz bez. Chlorkalium kann auch bei der Umsetzung von Zinksulfat in Chlorzink und Sulfate der Alkalien Verwendung finden.

Zum Auslaugen des Zinkes kann man bisweilen, besonders wenn das elektrolytisch erzeugte Chlor zur Chlorat-Fabrikation nach dem Magnesiaverfahren verwendet werden soll, auch Chlormagnesiumlaugen oder auch Carnallitlaugen, welche bekanntlich Chlorkalium und Magnesiumchlorid enthalten, anwenden. Diese Lösungen werden dabei, soweit nöthig, mit Kalkhydrat gemischt, wodurch Chlorcalcium und Magnesiumoxyd entsteht. Das in ihnen stets enthaltene Chlorkalium kann zur Bereitung von chloresaurem Kali verwendet werden. Die hierbei entstehenden Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium können in beschriebener und bekannter Weise wieder zur Bildung von Chlorzink verwendet werden.

## Apparate.

Ofen zum Calciniren, Rösten oder Erhitzen der United Alkali Company in Liverpool (D.R.P. No. 85 630). Beim Calciniren von Ultramarin mit Schwefel, bei der Schieferdestillation zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen, beim Calciniren von Soda, beim Chloriren von Erzen u. s. w., hat man mechanische Öfen verwendet, welche derart eingerichtet waren, dass sich die Sohle drehte, während stationäre Schaufeln oder Rührer das zu behandelnde Material umwendeten und mischten. Man hat auch rotirende Cylinder verwendet, welche, manchmal noch durch Schaufeln oder Rührer unterstützt, durch ihre Rotation das Wenden und Mischen des Materials bewirkten. Bei diesen Öfen ist es aber schwer, das Material zu erhitzen, ohne dass es mit den Heizgasen in Berührung kommt, da es beinahe unmöglich ist, die rotirende Sohle oder den rotirenden Cylinder von aussen zu heizen. Auch ist es bei diesen Ofenconstructionen sehr schwer, die flüchtigen Producte getrennt von den Heizgasen aufzufangen.

Einen Ofen, welcher sowohl oberhalb als auch unterhalb der Sohle, auf welcher sich das zu behandelnde Material befindet, heizen lässt und bei welchem die Berührung der Heizgase mit den Stoffen und deren Vermischen mit den flüchtigen Stoffen vermieden wird, zeigt Fig. 72 in Ringform im senkrechten Schnitt, Fig. 74 im Grundriss. Fig. 73 ist eine obere Ansicht der Ofendecke. Der Ofen besteht aus einer runden oder ringförmigen Sohle *A*, welche von Seitenmauern *B* umschlossen ist. Sohle und Seitenmauern können aus Backstein, aus Eisen, Stahl oder einem anderen geeigneten Material bestehen, je nach der Natur des zu behandelnden Materials oder der entweichenden Dämpfe. Die Sohle ruht auf Mauern *c*, deren Zwischenräume *C* Züge für die Heizgase, mit welchen die Sohle geheizt wird, bilden. Über der Sohle ist eine rotirende Decke angebracht. Diese Decke trägt das mit ihr rotirende Gestell *D* für die Rührer oder Schaufeln. Diese Decke besteht aus einem oder aus zwei Bogen. In der Zeichnung sind deren zwei dargestellt und mit *E* und *F* bezeichnet. Ein Bogen reicht hin, wenn die Heizgase mit dem zu erheizenden Material in Berührung kommen dürfen, während anderenfalls zwei Bogen nöthig sind, in deren Zwischenraum *U* alsdann die Heizgase, welche den Ofen von oben heizen, kreisen.

Die Decke *D* wird von einem Ringe *G* gehalten, welcher an einem Rahmenwerk *H* aufgehängt ist. Der Rahmen *H* ist an einer



ringförmigen Schiene *I* befestigt und diese wird von Rollen *J* getragen und in Umdrehung versetzt. Wenn die Sohle ringförmig ist, wie in Fig. 72 bis 76 dargestellt, so wird vortheilhaft auch die Decke ringförmig gemacht und an ihrem inneren Kreise von weiteren Rollen *K*, welche gegen eine entsprechende Schiene *L* wirken, getragen. Die Bogen *E* und *F* können aus Backsteinen hergestellt sein. Wenn dagegen die angewendete

in der Decke bez. den beiden Bogen, sodass längs derselben Dämpfe nicht entweichen können. Neben den Rührern kann auch an der Decke ein Rahmen befestigt werden, welcher Schaufeln oder Krücken *T* trägt. Diese sind schief gestellt, sodass sie bei der Drehung der Decke das Material, je nachdem sie gerichtet sind, allmählich entweder von aussen nach innen oder von innen nach aussen schieben.

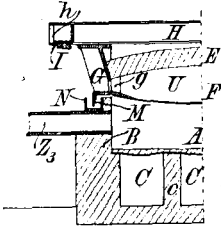


Fig. 75.

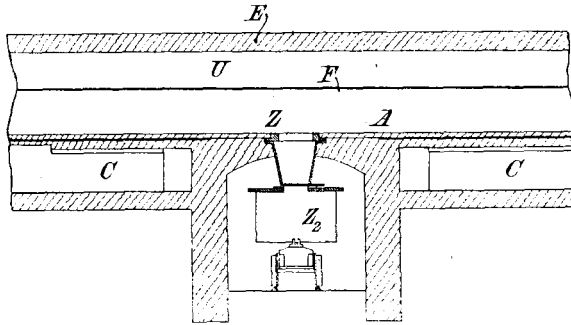


Fig. 76.

Temperatur nicht sonderlich hoch ist, so kann man den unteren Bogen *F* aus Metall machen.

Der Raum zwischen der Sohle *A* und dem unmittelbar darüber liegenden Bogen wird von den Seitenwänden *B* und einer von dem Ringe *G* niederhängenden ringförmigen Platte *M* eingeschlossen. Letztere reicht in eine auf den Wänden *B* ruhende kreisförmige Rinne *N* hinein, welche mit Sand gefüllt ist, derart, dass hierdurch ein Verschluss gegen das Ausströmen von Dämpfen an der Peripherie der Sohle gebildet ist. Wenn die Sohle ringförmig ist, so wird auch im Innern des Ringes ein Sandverschluss *PQ* hergestellt.

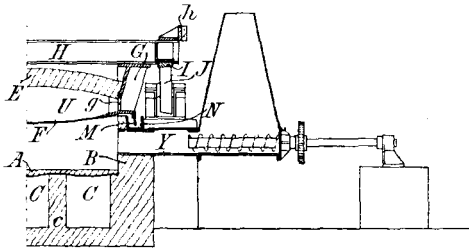


Fig. 77.

Damit das auf der Sohle ruhende Material umgewendet werden könne, ist an dem Rahmen *H* ein weiterer Rahmen angebracht, welcher senkrechte Rührer *S* trägt. Letztere werden durch ein Zahnrad *d2*, welches in das stationäre Zahnrad *d* eingreift und sich beim Drehen der Decke planetenartig um dasselbe bewegt, gedreht.

Die Rührer *S* gehen durch Stopfbüchsen

Um den Raum *U* zwischen den Bogen oder, wenn nur einer vorhanden ist, unterhalb desselben zu erhitzen, sind besondere Feuerungen *V* an den Ofen angebaut, deren Verbrennungsproducte den Raum *U* durchziehen und dann durch Züge *W* nach dem Schornstein entweichen. Zwischen den rotirenden Zügen *W* und dem stationären Schornstein ist ein Sandverschluss *X* angebracht, doch kann auch der Schornstein mit rotiren. Der Raum *V* kann auch mit Generatorgas geheizt werden, welches ebenso wie die zur Verbrennung nöthige Luft durch Röhren mit Sandverschluss zugeleitet wird.

Das Beschicken des Ofens erfolgt durch verschliessbare Öffnungen in der Decke, während geeignet angebrachte verschliessbare Öffnungen in der Sohle die Entleerung des Ofens gestatten.

Will man den Ofen ununterbrochen betreiben, so wird das zu behandelnde Material durch eine Transportschnecke *Y* dem Ofen zugeführt und im Innern durch die geeignet gestellten Krücken *T* allmählich vom Umfang nach dem Innern geschoben, um zuletzt durch eine Öffnung *Z* aus dem Ofen heraus in Wagen *Z2* zu fallen.

Wenn das Material während des Erhitzens flüchtige Producte abgibt, welche entweder wegen ihres gewerblichen Werthes oder aber wegen ihrer Gesundheitsgefährlichkeit aufgefangen werden müssen, wird der Ofen mit zwei Bogen *E F* benutzt und mit einer Ausströmungsöffnung *Z3* für jene flüchtigen Stoffe versehen. An diese Öffnungen

schliessen sich alsdann Kanäle an, welche die Dämpfe oder Gase nach Absorptionsapparaten leiten. Die Ringe *GR* sind mit verschliessbaren Öffnungen *g* versehen, um den Bogen *F* von Russ oder Flugasche zu reinigen. Verschliessbare Öffnungen *b* in den Seitenmauern *B* dienen zur Beobachtung oder Handhabung des Materials während des Röstens oder Calcinirens.

Die Sohle *A* kann durch Feuerungen *a* oder durch Generatorgas, welches mit Luft in den Zügen *C* verbrennt, von unten geheizt werden. Die Ofendecke kann auf irgend eine Weise gedreht werden. Bei der in der Zeichnung dargestellten Anordnung geschieht dies durch einen Zahnkranz *h*, welcher durch Triebe *h*<sub>2</sub> von irgend einem Motor gedreht wird.

Kühlpipette. Nach Mittheilung von Friedrichs muss die Fig. 35 S. 133 d. Z. umgekehrt stehen, die Kugel nach oben.

Faserstoffe, Färberei.

Theorie des Färbeprocesses bespricht R. Gnehm (Färberzg. 6, 361). Georgievics (vgl. d. Z. 1895, 119 u. 398) nimmt an, die Rosanilinbase existire als Carbinol (farblos) und als Ammoniumbase (gefärbt). Beim Auflösen von Fuchsin in Wasser werde das Fuchsin dissociirt; bringe man nun in diese Lösung eine Substanz, zu welcher Rosanilinbase ein Adhäsionsvermögen besitzt, so werde diese letztere in ihrer gefärbten Form aufgenommen und es entstehe eine fuchsinrothe Färbung.

Sehr nahe liegt es, die Theorie auch auf diejenigen Vorgänge zu übertragen, die statthaben, wenn z. B. Seide mit Rosanilinbase gefärbt wird. Bekanntlich färben sich die thierischen Fasern in einem Bade, welches Rosanilinbase enthält, oder in einer mit Ammoniak versetzten Fuchsinlösung fuchsinroth. Auch in diesen Fällen wird die Färbung dadurch erfolgen, dass

„die Rosanilinbase in ihrer gefärbten Form aufgenommen wird“. Eine andere Definition, die Richtigkeit der Anschauungen v. Georgievics vorausgesetzt, ist ungezwungen wohl kaum zu geben. Dies führt sodann zu der weiteren Folgerung: die Färbungen, erzeugt a) mit Fuchsin, b) mit Rosanilinbase und c) mit einer ammoniakalischen Fuchsinlösung müssen identisch sein; sie sollen sich gegen Reagentien u. s. w. analog verhalten. Dass dem nicht so ist, lässt sich leicht beweisen. So zeigt die nach den drei Methoden gefärbte Seide besonders auffallende Unterschiede in der Alkoholbehandlung.

Auf Seidensträngen wurden unter genau gleichen Bedingungen zweiprocentige Färbungen erzeugt: I. mit Lösung von Fuchsin, II. mit Rosanilinbase, III. mit ammoniakalischer Fuchsinlösung. Dem Färbebad folgte das Auswaschen in Wasser und das Trocknen. Diese Nachbehandlung blieb in allen Fällen stets dieselbe.

Schon beim Waschen zeigten sich kleine Unterschiede: III. verliert am wenigsten Farbstoff, II. etwas mehr und I. am meisten.

Zur Anwendung gelangten Handelsfuchsin, Handelsrosanilin, Parafuchsin und zwar in folgender Anordnung:

- A. a) Handelsfuchsin;  
b) Handels-Rosanilinbase;  
c) Fuchsinlösung aus Handelsfuchsin (a) mit Ammoniak versetzt.
- B. a) Handelsfuchsin;  
b) Rosanilinbase aus Handelsfuchsin (a) dargestellt;  
c) Fuchsinlösung aus Handelsfuchsin (a) mit Ammoniak versetzt.
- (Versuch B. unterscheidet sich von Versuch A. nur durch die Anwendung einer Rosanilinbase, die aus dem für a) und c) benutzten Fuchsin in üblicher Weise abgeschieden war.)
- C. a) Parafuchsin;  
b) Pararosanilin aus dem Parafuchsin (a) gewonnen;  
c) Lösung von Parafuchsin (a) mit Ammoniak versetzt.

	A. Fuchsin	B. Rosanilinbase	C. Fuchsinlösung und Ammoniak
A. neutral gefärbt, mit Alkohol behandelt.	12 Stunden extrahirt; ein Theil des Farbstoffes wird abgezogen; die Seide bleibt stark roth gefärbt.	10 Stunden extrahirt; nach 3 Stunden ist beinahe aller Farbstoff abgezogen; die Seide ist fast weiss.	10 Stunden extrahirt; nach 3 Stunden ist beinahe aller Farbstoff abgezogen; die Seide ist fast weiss.
B. neutral gefärbt, mit Alkohol behandelt.	10 Stunden extrahirt; Erscheinungen wie oben.	6 Stunden extrahirt; Erscheinungen wie oben.	6 Stunden extrahirt; Erscheinungen wie oben.
C. neutral gefärbt, mit Alkohol behandelt.	wie bei B.	wie bei B.	wie bei B.

Die gefärbten, gewaschenen und getrockneten Seidenstränge wurden im Soxhlet unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen mit 130 cc absolutem Alkohol extrahiert.

Die Resultate finden sich in vorstehender Tabelle zusammengestellt:

A. a) Ein grosser Theil des Farbstoffes ist durch den Alkohol abgezogen; fortgesetztes Extrahiren entzieht keinen Farbstoff mehr; die Seide bleibt stark roth gefärbt. Die alkoholische Lösung ist roth gefärbt.

b) Nach 3 Stunden befindet sich der grösste Theil des Farbstoffes im Alkohol; die Seide ist so gut wie entfärbt. Der alkoholische Auszug ist roth gefärbt.

c) wie b.

B. und C. Durchaus gleichartiges Verhalten zu beobachten wie bei A.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich, wenn die gefärbte Seide vor dem Extrahiren leicht geseift wird.

Da die Färbung von Glasperlen durch die Arbeit v. Georgievics eine gewisse Wichtigkeit erlangt hat, ist sie mit in die Versuchsreihe einbezogen worden.

Je 5 g Glasperlen verblieben 3 Wochen im Färbbad, enthaltend: a) Fuchsin, b) Rosanilinbase, c) Fuchsin und Ammoniak.

Auf das Waschen mit Wasser und Trocknen folgte eine zweistündige Extraction mit absolutem Alkohol im Soxhlet. Unterschiede zeigten sich bereits im Verhalten zum Wasser. Das Waschwasser von b) und c) ist etwas stärker gefärbt als das von a). Bei Behandlung mit Alkohol geht bei a) ein Theil des Farbstoffes von den Perlen herunter; die alkoholische Flüssigkeit ist ganz schwach gefärbt; die Glaskörper bleiben sichtbar gefärbt. Bei b) und c) ist der Gesamtfarbstoff bald abgezogen; der Alkohol wird dunkelroth gefärbt.

Die Versuche mit Seide, wie diejenigen mit Glas beweisen demnach, dass diejenigen Färbungen, welche mit Fuchsin hergestellt sind, sich gegen Alkohol viel beständiger zeigen als die aus Rosanilinbase und ammoniakalischer Fuchsinlösung bereiteten.

Die Voraussetzung, als seien die Färbungen mit Rosanilinbase und ammoniakalischen Fuchsinlösungen einerseits, und diejenigen mit Fuchsin andererseits identisch, trifft also nicht zu, und doch wäre dies zu erwarten, wenn nach v. Georgievics die letzteren dadurch entstünden, dass nach erfolgter Dissociation die „Rosanilinbase in ihrer gefärbten Form von der Faser bez. dem Glase aufgenommen wird“. Wie sollen diese merkwürdigen Verschiedenheiten, wie soll der Hergang bei der Färbung mit Rosanilinbase oder mit ammoniakalischer Fuchsinlösung erklärt werden? Die Theorie v. Georgievics

scheint hierfür keine ausreichende Auslegung zu gestatten.

Allein auch die sog. chemische Theorie, für die das Verhalten von Fuchsin und von Rosanilinbase zu den thierischen Fasern mit besonderem Nachdrucke als Stütze angeführt zu werden pflegt, lässt hier im Stich. Der Färbeprocess, als chemischer Vorgang betrachtet, setzt die Identität der mit Fuchsin und mit Rosanilin erzeugten Färbungen voraus. Auch andere Anschauungen, z. B. die Auffassung der Färbung als eine starre Lösung, lässt eine einwurfsfreie Definition nicht zu.

Will man nicht einfach die durch diese Versuche festgestellten Thatfachen, als für das Wesen des Färbeprocesses bedeutungslos, ausser Acht lassen, so ergibt sich der Schluss, dass keine der zur Zeit discutirbaren Theorien über die namhaft gemachten Erscheinungen befriedigenden Aufschluss zu geben vermag.

Theorie des Färbeprocesses. E. Reisse (Färberzg. 6, 329) untersuchte eine Anzahl auf Wolle in saurem Bade ziehender Farbstoffe in ihrem Verhalten gegen Gewebe aus Wolle und Seide und fand, dass sich dieselben wesentlich in drei Gruppen reihen lassen.

I. Die Farbstoffe der I. Gruppe färben nur die Wolle an, die Seide nicht oder nur spurenweise.

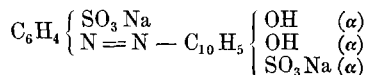
II. Die hierher gehörigen Farbstoffe färben Wolle und Seide gleichmässig an.

III. Die Farbstoffe dieser Gruppe färben die Wolle nur schwach, die Seide dagegen ziemlich intensiv an.

Für die Verwendung im Grossen eignen sich von den untersuchten Farbstoffen die folgenden besonders, die er nach den drei Gruppen vertheilt nebst ihrer Constitution aufführt, soweit letztere allgemein bekannt<sup>1)</sup>.

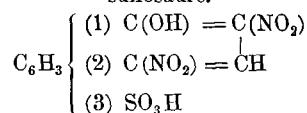
#### I. Azofuchsin G.

Natronsalz der Sulfanilsäure-azodioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure.

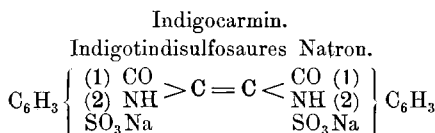


#### Naphtolgelb S.

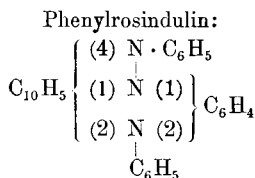
Natronsalz oder Kalisalz der Dinitro- $\alpha$ -naphtol-sulfosäure.



<sup>1)</sup> Die Constitutionsformeln sind der tabellari-schen Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von G. Schultz und P. Julius entnommen.

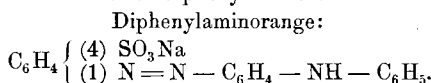


II. Azocarmin.  
Natronsalz der Disulfosäure des Phenylrosindulins.

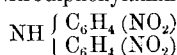


Echtsäureviolett A2R.  
Dasselbe ist, soweit bekannt, ein sulfurierter Abkömmling des Rhodamins.

Azosauregelb.  
Gemenge von nitrirtem Diphenylaminorange mit Nitrodiphenylaminen.

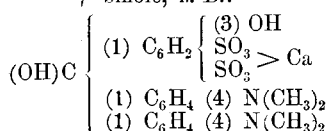


Nitrodiphenylamin:

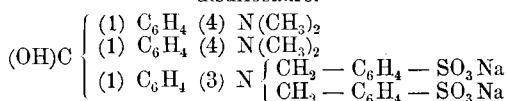


Echtsäureviolett 10B.  
Dasselbe ist, soweit bekannt, ein sulfurierter Triphenylmethanfarbstoff.

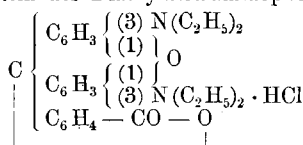
Patentblau.  
Kalksalze von Sulfosäuren tetraalkylirter m-Oxy- (bez. m-Amido- oder m-Chlor-) diamidotriphenylcarbinole, z. B.:



Echtgrün.  
Natronsalz der Tetramethyldibenzylpseudorosanilindisulfosäure.



III. Rhodamin B.  
Phtalein des Diäthylmetaamidophenols.



Neuvictoriablau (Bayer).  
Die Constitution ist nicht allgemein bekannt.

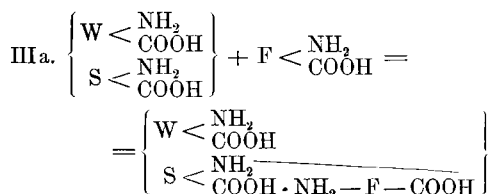
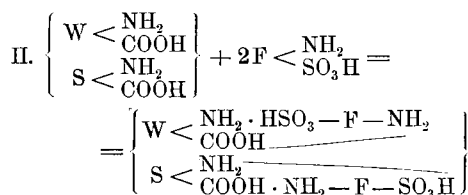
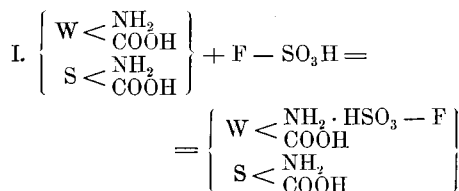
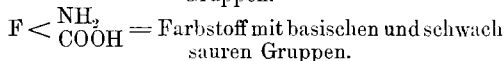
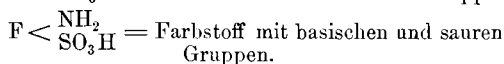
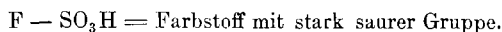
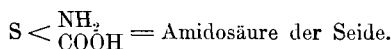
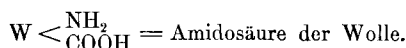
Ein Vergleich der Glieder der einzelnen Gruppen mit Rücksicht auf ihre Constitution lässt unterschiedliche Merkmale hervortreten. So sind in der I. Gruppe nur Farbstoffe stark saurer Natur ohne basische Gruppen vertreten. In der II. Gruppe tritt der saure

Charakter gegen den basischen zurück. Bei der III. Gruppe überragt die Basicität die schwach sauren Eigenschaften.

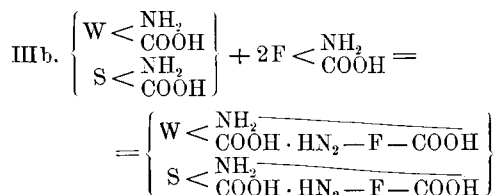
Die Acidität bez. Basicität der einzelnen Farbstoffe würde demnach ihre Zugehörigkeit zu einer der genannten Gruppen bedingen.

Dadurch wird man zu der Annahme chemischer Wechselwirkung zwischen Farbstoff einerseits und Woll- und Seidenfaser andererseits veranlasst. Wolle und Seide müssen sowohl basische als saure Gruppen besitzen, die mit denen der Farbstoffe in Salzbildung treten.

Die beim Färben von Wolle und Seide angenommene chemische Wechselwirkung zwischen Faser und Farbstoff würde durch folgende Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden. In denselben bedeutet:



Neben der Umsetzungsgleichung unter a) ist für die III. Gruppe noch die folgende Gleichung unter b) zu berücksichtigen, da ja die Wolle auch gefärbt wird.



Der durch diese Gleichungen versinnbildlichte Färbeprocess führt in Bezug auf Woll- und Seidenfaser zu folgenden Schlüssen: 1. Die basischen Eigenschaften der Wolle übertreffen die der Seide ganz bedeutend. — 2. Die sauren Eigenschaften der Seide sind stärker als die der Wolle.

Letzteren Schluss zieht Nietzki<sup>2)</sup> aus dem verschiedenen Verhalten des Methylgrüns gegenüber der Woll- bez. Seidenfaser.

Für die verschiedenen Farbstoffe, die zum Färben von Wollseidenstoffen zur Auswahl kommen können, lassen sich allgemein folgende Sätze aufstellen.

1. Ein stark saurer Farbstoff ohne basische Gruppen wird nur die Wolle anfärben und die Seide unberührt lassen, indem die stärkeren basischen Eigenschaften der Wolle gegenüber der Seide nur in der Wollsubstanz Salzbildung mit dem Farbstoff vor sich gehen lassen.

2. Diejenigen Farbstoffe, in denen basische und saure Gruppen in einem gewissen Gleichgewicht sind, werden Wolle und Seide gleichmässig anfärben. Je nachdem nun die sauren oder basischen Eigenschaften ein Übergewicht gewinnen, werden die Farbstoffe mehr zur I. oder III. Gruppe neigen.

3. Farbstoffe, die vorwiegend basisch und nur schwach sauer sind, färben die Seide bedeutend stärker an als die Wolle, indem mehr Neigung zur Salzbildung mit der stark sauren Gruppe der Seide als mit den Gruppen der Wolle besteht.

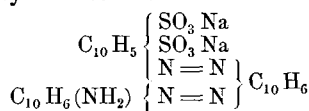
Nach diesen Merkmalen ist man im Stande, einen Farbstoff in seinem Verhalten beim Färben von Woll-Seidenstoffen mit einiger Sicherheit zu beurtheilen.

Die verschiedenen zahlreichen Azofarbstoffe ohne basische Gruppen weisen sich als Glieder der I. Gruppe aus. Eine auffällige Ausnahme bilden Orange I und II. Dieselben färben die Wolle stark orange, die Seide dagegen mehr in's Gelbliche an, während letztere doch ungefärbt bleiben müsste. Dieses Verhalten lässt sich nur aus der Annahme erklären, dass bei der Darstellung dieser beiden rein sauren Azofarbstoffe geringe Mengen von Amidoazofarbstoffen entstehen. So wäre es denkbar, dass sich neben dem Sulfanilsäure-azo-naphtol durch geringe Zersetzung der Diazoverbindung der Sulfanilsäure zu einem kleinen Theil Sulfanilsäure-azo-sulfanilsäure gebildet hat, die auch die Seide anzufärben vermag.

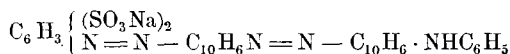
Bei der Prüfung von basisch-sauren Farbstoffen als Belege für die zweite Gruppe, fiel Verf. das Verhalten von Säurefuchsin besonders auf, da dasselbe wider Erwarten nur auf Wolle zieht. Diese Eigenschaft lässt sich nur aus der Annahme erklären, dass während des Färbeprocesses zwischen Sulfo- und Amidogruppen des Farbstoffes eine Art

Salzbildung stattfindet, wodurch Säurefuchsin zu den Farbstoffen der I. Gruppe gesellt wird.

Von den schwarzen Azofarbstoffen prüfte er Naphtylaminschwarz D



und Jetschwarz



Seine Vermuthung, dass die basischen Eigenschaften durch den Einfluss der sauren Gruppen, deren Acidität noch durch die säurebildende Natur des Chromophors verstärkt wird, in geringem Maasse zur Geltung kommen würden, bestätigte sich. Die beiden Farbstoffe lassen die Seide im Farbton weit hinter der Wolle zurück.

Schwarze Farbstoffe von stärkerem basischen Charakter würden nach seiner Ansicht im Stande sein, Wolle und Seide gleichmässig anzufärben. Die Farbentechnik würde durch Gewinnung eines solchen Farbstoffes einem stark empfundenen Bedürfniss der Färbereien Rechnung tragen.

Zur Theorie des Färbeprocesses. Nach G. v. Georgievics (Färberz. 7, 17) wird die Waschechtheit von Indigofärbungen von dem Stand der Küpe und der Art des Färbens beeinflusst. So erhält man z. B. beim Färben von Schafwolle in einer verschärften Waidküpe ein Blau, welches viel weniger waschecht ist als jenes, welches man auf einer im guten Stande befindlichen Küpe erzeugt hat. Kocht man eine küpenblau gefärbte Wolle in Beizlösungen, so lässt sich nach dieser Behandlung der Indigo nicht mehr mit Chloroform von der Wolle abziehen. Beim Färben der Baumwolle auf den kalten Küpen gilt das Gesetz, dass die erhaltenen Färbungen dem Waschen um so besser widerstehen, je langsamer sie zu Stande gekommen sind. Die Vitriolküpe gibt ein waschechteres Blau als die Zinkküpe, weil im ersteren Falle das Färben langsamer vor sich geht. Färbt man auf sehr starken Küpen, so erhält man Färbungen, die viel weniger waschecht sind als das richtig erzeugte Küpenblau. Und doch besteht in allen Fällen eine Küpenfärbung aus ein und demselben Farbstoff, dem Indigo. Ganz ähnliche Verhältnisse findet man auch bei anderen Färbungen; ihre Waschechtheit, bez. ihr Verhalten gegen Lösungsmittel hängt nicht allein von der Natur des Farbstoffs und der Faser, sondern auch davon ab, wie der erstere auf der letzteren fixirt worden ist. Beim Studium von Färbungen

<sup>2)</sup> Chemie der organischen Farbstoffe, S. 4.



ist auch die Molecularconstitution des von der Faser aufgenommenen Farbstoffes zu berücksichtigen.

R. Gnehm (das. S. 50) meint dagegen, dass durch die Färbetheorie von Georgievics nicht alle Erscheinungen zu erklären sind. Wird Seide, die mit Fuchsin gefärbt ist, der Alkoholextraction unterzogen, so ist leicht wahrzunehmen, dass ein Theil des Farbstoffes entfernt, vom Alkohol aufgenommen wird (der Alkohol färbt sich stark roth), während ein anderer Theil auf der Faser bleibt. Selbst durch fortgesetztes Behandeln mit Alkohol ist der theilweise entfärbten Seide keine wahrnehmbare Menge Farbstoff mehr zu entziehen (der Alkohol bleibt ungefärbt) und zwar zeigen übereinstimmend Seidenstränge von verschiedener Färbung ( $\frac{1}{2}$ -, 1- und 2 proc.) dasselbe Verhalten. Diese Beobachtung lässt vermuthen, dass wir es nicht mit einem einfachen (einheitlichen) Vorgang zu thun haben; vielmehr dürften beim Färben (zunächst nur auf Seide und Fuchsin bezogen) verschiedene Processe gleichzeitig verlaufen.

Beständige Azofarben. L. Caberti und A. Feer (Färberzg. 7, 82) empfehlen die von A. Feer angegebenen Farben. Man präparirt Leinwand und  $\beta$ -Naphtol und reducirt nach Möglichkeit die Menge von ricinusölsulfosaurem Natrium (Sulforicinat), welche man gewöhnlich zugibt. Wir wenden meistens die folgenden Mengen an:

- 2 k  $\beta$ -Naphtol,
- 2 - Natronlauge 38° Bé.,
- 2 - ricinusölsulfosaures Natrium und
- 100 - Wasser.

Man wendet natürlich die Vorsicht an, bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen. Man kann auch das Naphtol LC der Farbenfabriken gebrauchen und den Zusatz an Türkischrothöl vermindern. Nach dieser Vorbereitung druckt man die folgenden Farben:

Roth TM.

40 l Stärke-Tranganth-Verdickung,

4 k Naphtolroth in Teig (Thann & Mülhausen) und

200 bis 300 cc Essigsäure 5° Bé.

Granat TM.

40 l Verdickung wie für Roth,

4,5 k Naphtolgranat in Teig (Th. & M.) und

200 bis 300 cc Essigsäure 5° Bé.

Die grösseren Mengen sind für den Winter berechnet, während des Sommers muss man die Hälfte, ja selbst ein Viertel nehmen, da besonders das Granat eine leichte Neigung hat, sich zu zersetzen, wenn es mit dem Verdickungsmittel gemischt ist; daher empfiehlt es sich, nur so viel Farbe anzusetzen,

wie man gebraucht. Während des Druckes muss man sehr darauf achten, dass die Mansarde nicht sehr heiss sei, da sonst die Nüancen des Roth und Granat gänzlich stumpf würden; dies geschieht bekanntlich auch, wenn die Farben mit den gewöhnlichen Diazotirungsmitteln vorbereitet sind. Ebenso muss man auf der Druckmaschine einen sehr starken Druck geben, damit die Farbe möglichst den Stoff durchdringt und sich vollständig mit dem Naphtol verbindet. Auf diese Art fällt bei dem Waschen nur ein sehr kleiner Theil Farbe ab, der das Weiss verunreinigt. Nach dem Druck kann man die Stücke durch den Mather-Platt schicken. Sodann schickt man die Stücke direct in die Färberei, nachdem man vorher noch ein Bad gegeben hat, welches aus 5 hl Wasser, 10 bis 12 l Salzsäure 21° Bé. und 4 bis 6 l Natriumbisulfit 30 bis 32° Bé. besteht.

Die Temperatur des Bades hält man auf 65 bis 70° und belässt die Stücke 8 bis 12 Sekunden darin. Nach dem Auspressen gebendie Stücke in grosse Rollenkufen, welche mit heissem Wasser von 60 bis 70° angefüllt sind; aus besonderer Vorsicht kann man in die erste Kufe 1 Proc. Salzsäure geben. Von da gehen die Stücke auf den Clapot oder Traquet, wo man gründlich wäscht; wenn man auf dem Clapot wäscht, muss man nach Möglichkeit den Druck zwischen den beiden Cylindern vermindern. Am besten geschieht es aber auf dem Traquet oder in Ermangelung dieser Maschine in Färbekufen, indem man dann die Stücke unaufhörlich dreht. Nach der Wäsche wird bei 40 bis 50° mit 5 bis 6 g Seife im Liter während 10 bis 15 Minuten geseift; man chlort nachher leicht mit  $\frac{1}{10}$  und trocknet dann. Auf diese Art erhält man ein gutes Weiss; bei Roth ist dies leichter zu erlangen als bei Granat. Die Passage in warmer Säure unter Zusatz von Bisulfit ist unumgänglich nöthig, auch müssen die Stücke die angegebene Zeit darin bleiben; ebenso ist das Eingehen in heisses, leicht angesäuertes Wasser nothwendig, um die Zersetzung der Farbe zu vervollständigen, die nicht mit dem Naphtol verbunden ist, damit diese bei der Wäsche, und besonders bei dem Auspressen, nicht das Weiss beschmutze.

Milchsäure als Beize für Wolle. Nach E. Hoffmann (Färberzg. 7, 65) ist Milchsäure für die meisten Alizarinfarben als Hilfsbeize beim Chromsud vortheilhafter als Weinstein und besonders als Oxalsäure. In erster Linie geben Alizarinroth, Alizarinblau, Anthracenblau, Anthracenbraun auf Sud mit Chromkali und Milchsäure dunklere

Färbungen als auf Sud mit Chromkali und Weinstein; gegenüber Chromkali und Oxalsäure ist der Unterschied noch auffallender, z. B. wurde bei Alizarinblau SRW und WX mit 14 Proc. Farbstoff auf Milchsäuresud dieselbe Tiefe erzielt wie mit 15 Proc. auf Weinstainsud und 16,5 Proc. auf Oxalsäuresud. Bei einer Mischfärbung aus Anthracenbraun und Anthracengelb war der Unterschied in der Tiefe der Farbe zwischen Milchsäuresud einerseits und Weinsteinbez. Oxalsäuresud andererseits noch viel auffallender. Er trat weniger stark bei helleren Färbungen aus Alizarinroth und Anthracengelb hervor. Vermuthlich fixirt Milchsäure mehr Chrom auf der Faser als Weinstein, ganz besonders aber als Oxalsäure, denn es erscheint nach dem Sud mit Milchsäure die Wolle am dunkelsten chromirt, die Sudflotte am klarsten, während bei Oxalsäure das Gegentheil der Fall ist. Auch Weinstein steht in dieser Hinsicht hinter Milchsäure zurück, wenn auch in geringerem Maasse als Oxalsäure.

Seeseide wird nach H. Silbermann (Färberz. 7, 18) besonders an den Küsten von Reggio in Calabrien und Tarento auf Sicilien aus den Faserbärten einer Steckmuschelfamilie, Pinna, gewonnen. Da diese Molluske so zu sagen unerschöpflichen Vorrath an Spinnstoff enthält bez. erzeugen kann, wäre es richtiger, das Thier wieder in's Meer zu werfen. Es gibt mehr als 15 Pinnaarten, worunter ausser der *P. nobilis* noch die *P. rudis* Erwähnung verdient. Eine Riesenschnecke, *Tridachna gigans*, deren Schalen eine Länge von 1 bis 1,3 m erreichen, liefert derart widerstandsfähige und elastisch-zähe Faserbärte, dass sie von der Muschel mittels Beilhieben abgetrennt werden müssen. Die Fasern, womit die Seefische, der Glatt-Rochen (*Raja batis*) und der Nagel-Rochen, die Eier an Muscheln u. dergl. befestigen, bietet ebenfalls ein zwar seltenes, aber geschätztes Product.

Die frischen Bündel werden mit schwacher Seife gewaschen, an einem dunklen Orte getrocknet, von den beigemengten Wurzeln u. s. w. befreit und zuerst mit einem groben, breitzahnigen, dann mit feinem Kamm gekämmt; 2 bis 3 gereinigter Fäden werden mit einem Faden echter Seide vereinigt und gelinde verzwirnt. Aus 1 k Rohmaterial werden etwa 350 g Gespinnst erzielt. Das letztere wird mit einer Mischung von Wasser und Citronensaft gewaschen, in den Händen frottirt und mit heissem Eisen geplättet. Die Gespinnste von schöner, goldschimmernder Farbe werden zur Fabrikation dauerhafter Artikel,

wie Tricots, Geldbörsen, Handschuhen und dergl. verwendet. Die Hauptsitze dieser Industrie sind Palermo und Lucca.

Es stellt die Muschelseide eine einfache, 0,01 bis 0,1 mm dicke Faser von elliptischem Querschnitt dar, welche häufig schwach um ihre Axe gedreht ist und charakteristische, äusserst zarte und regelmässige Längsstreifung zeigt; die letztere ist nur oberflächlich, die Rissstellen sind quergerade und zerfasern nicht, wie bei den wilden Seiden. Die Faserlänge ist sehr variabel und beträgt meistens 3 bis 8 cm. Chemisch gleicht die Seeseide im Allgemeinen der echten, nur ihr Stickstoffgehalt ist niedriger (etwa 12 Proc.); die Widerstandskraft gegen Alkalien und Chlor, welches bleichende Wirkung ausübt, ist dagegen bedeutend grösser. Gefärbt wird die Muschelseide nicht.

### Fettindustrie, Leder u. dgl.

Analyse von Eichenholzextract nach dem Hautpulververfahren. Nach F. Cerych (Gerber 1895, 241) werden 100 g Hautpulver mit kaltem, destillirtem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Tanninlösung keine Trübung zeigt. Zu diesem Hautpulver werden 35 g Filtrirpapier in Form von Brei zugesetzt, das Ganze innig vermischt, vom Wasser durch Kneten in Leinwand befreit, zerkleinert und getrocknet. Das Trocknen geschieht an einem kalten luftigen Orte oder in einem grossen Trichter, dessen Hals mit der Luftpumpe verbunden ist, so dass ein starker, kalter Luftstrom durchzieht. Das getrocknete Hautpulver wird gemahlen bis es wollig ist (gewöhnlich dreimal) und in einem grossen Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Es hat in diesem Falle etwa 1,5 Proc. Wasser. Von diesem Hautpulver nimmt man zu jeder Analyse 9 g. Zu empfehlen ist auch, wegen leichteren Trocknens das feuchte Hautpulver mit gewöhnlichem Alkohol mehrmals zu übergiessen und immer einige Stunden stehen zu lassen, um das Wasser zu verdrängen. Dieses Hautpulver trocknet sehr rasch, was bei heisser Jahreszeit von Vortheil ist, zersetzt sich nicht so leicht und saugt die Flüssigkeit, wenn ihm Filtrirpapier beigemischt wird, so gut auf, wie das blos mit Wasser gewaschene. Bei der Analyse soll das Durchlaufen der Gerbstofflösung durch das Hautfilter nicht länger als 2 bis 3 Stunden dauern. Auf die Bestimmung des Unlöslichen wirken zwei Umstände ein, erstens die Menge Extract, welche zur Analyse aufgelöst wird, und zweitens die Temperatur des Arbeitsraumes. Von ein und demselben

Extract wurden je 30 g, 15 g, 5 g im Liter aufgelöst. Die Abmessung der Flüssigkeiten geschah bei 17,5°, im Arbeitsraume herrschte jedoch die Temperatur von 16°, so dass sowohl die Filtration der Gerbstofflösung behufs Bestimmung des Unlöslichen, sowie die Absorption des Gerbstoffes im Hautfilter bei 16° stattfand. Folgende Tabelle zeigt die Resultate mit einem mit Wasser gewaschenen Hautpulver, das nur Spuren von löslichen Leimsubstanzen enthielt und dem Filtrirpapier in oben besprochener Weise beige-mischt wurde.

In Liter aufgelöst	Gesamt- trocken- substanz	Unlöslich	Nicht- gerbstoff	Gerbstoff
5	47,12	0,12	18,44	28,56
15	47,12	1,22	18,50	27,40
30	47,12	1,65	18,40	27,07

Weitere Versuche zeigen, dass das Unlösliche mit der steigenden Temperatur verschwindet. Der Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen des warm aufgelösten Extractes auf die Normaltemperatur gebildet hat, löst sich beim Filtriren theilweise oder ganz auf je nach der herrschenden Temperatur. Der Nichtgerbstoffgehalt ist bis 19° nahezu constant, dann aber rasch steigend. Diese Änderung des Nichtgerbstoffgehaltes über 19° ist nur dem Einfluss der höheren Temperatur auf das Hautpulver zuzuschreiben. Die höhere Temperatur begünstigt das Löslichwerden und Auswaschen der Leimsubstanzen bei der Absorption im Hautfilter und vergrößert so den Nichtgerbstoffgehalt. Dieser Fehler wird noch grösser, wenn die Extractlösung verdünnter wird. So sind z. B., wenn 5 g von demselben Extract im Liter aufgelöst wurden, folgende Resultate bei 16° und 30° erhalten worden.

	16°	30°
Unlöslich . . . . .	0,12	0
Nichtgerbstoff . . . . .	18,44	20,14
Gerbstoff . . . . .	28,56	26,98
Gesamttrockensub- stanz . . . . .	47,12	47,12

Aus den Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Temperatur, bei welcher man arbeitet, 20° nicht viel übersteigen sollte, weil bei 25° der Nichtgerbstoffgehalt schon sehr stark zunimmt, auch dann, wenn 30 g im Liter aufgelöst werden. Wenn aber schon bei etwas höherer Temperatur gearbeitet wird, so ist darauf besonders zu achten, dass das Abfiltriren des Unlöslichen und die Absorption des Gerbstoffes im Hautfilter bei einer und derselben Temperatur

zu geschehen hat. Ist das nicht der Fall, so können sich grössere Fehler einschleichen.

Gährungserscheinungen in Gerbbrühen. F. Andreasch (Gerber. 1895, 193; 1896, 3) wandte das Verfahren von Hansen und das Plattenverfahren von Koch an. Für Gerbbrühen ist letzteres weniger gut. Zur Ausführung von Hansen's Verfahren wurden die Nährlösungen in Pasteur-, Freudenreich- oder Erlenmeyerkolben mit dem zu untersuchenden, entsprechend verdünnten Infectionsmaterial beschickt und im Brutofen oder bei Zimmertemperatur der Gährung überlassen. Freilich macht sich hier der Umstand sehr fühlbar, dass man wegen des ausserordentlichen Reichthums der Gerbbrühen an Spross- und Spaltpilzkeimen eine sehr starke Verdünnung vornehmen muss, auch ist die Zahl der nothwendigen Kolben eine sehr grosse, da sehr zahlreiche Arten vorhanden sind (oft bis zu 25), und die Schwierigkeit wird noch dadurch vermehrt, dass man bei Bakterien, die schliesslich doch die Hauptrolle in den Brühen spielen, nicht von den einzelnen Zellen ausgehen kann wie bei der Hefereinzucht, sondern von der Colonie oder einer grösseren Cultur, sei es im festen Nährsubstrate oder in einem flüssigen, oder im ursprünglichen Material. Aus einer calibrirten Pipette wurde auf ein Deckglas ein Tropfen der Gerbbrühe oder einer starken, unmittelbar vor Anlage des Präparates hergestellten Verdünnung derselben gebracht und vorsichtig antrocknen gelassen; des Fixiren und Färben wurde wie gewöhnlich vorgenommen und unter dem Mikroskop dann die Anzahl der Keime in mehreren Theilen des Präparates gezählt und von der gefundenen Zahl auf die in einem Tropfen vorhandene Keim-menge geschlossen; es genügt hierbei, die Deckgläser bei der Untersuchung auf entsprechend feingetheilte Objectträger zu legen, um die in einer bestimmten Fläche vorhandene Keimmenge zu ermitteln. Die gefundenen Zahlen ergaben die nöthige Verdünnung der Brühe mit sterilisirtem Wasser. Aus der so hergestellten Infectionsflüssigkeit wurde dann mittels sterilisirter calibrirter Troppipetten mit langen, fein ausgezogenen Spitzen auf die Culturlösungen in den Kolben überimpft, indem so viele Tropfen eingebracht wurden, als einem Keime entsprachen.

Fäulnissbakterien werden mit der Haut in die Brühen eingeschleppt und sind deshalb wichtig, weil sie durch Löslich-machen eines Theiles der stickstoffhaltigen Hautsubstanz den Brühen jene Stickstoff-mengen zuführen, welche die eigentlichen

Gährungserreger zur kräftigen Entwicklung benöthigen und wozu in den meisten Fällen die in den Gerbmaterien vorhandenen stickstoffhaltigen Verbindungen nicht ausreichen würden. Hierbei wird ein kleiner Theil der Hautsubstanz vollständig aufgelöst, es findet eine Peptonisirung derselben statt, mitunter geht diese Reduction noch weiter, so dass von Gerbstoff nicht oder nur theilweise fällbare Stickstoffverbindungen in den Brühen entstehen oder in diese aus den vorhergehenden Processen mit hineingebracht werden. Der Zerlegungsvorgang der Haut findet sowohl in den ersten sehr schwachen, älteren Farben, also beim „Angerben“ statt, als auch in beschränkterem Maasse beim weiteren Fortschreiten bis in die starken Gerbbrühen, selbst bei gleichzeitiger Gegenwart von freier Säure. Die Gährungen in Gerbbrühen verlaufen unter sonst gleichen Umständen viel rascher, wenn thierische Haut zugegen ist, als Beweis dafür, dass zu den in Brühen stattfindenden Gährungsprocessen auch Bestandtheile der Haut mit herangezogen werden, deren Menge durchaus nicht unbeträchtlich werden kann.

Auf die ausführliche Beschreibung dieser Bakterien, sowie der Wasser- und Luftbakterien muss hier verwiesen werden, desgleichen auf die der Mycodermen.

Zu den Milchsäuregährungserregern in Gerbbrühen gehören solche Arten, die besonders in der Milch vorkommen, dann jene Bakterien, welche im Biere Milchsäure bilden, und überhaupt solche, welche in Aufgüssen von Pflanzentheilen und auf längere Zeit gestandenen gekochten Gemüsen vegetiren; es erscheinen ähnliche Arten wie im Sauerkraut, wie in Fleischrüchten, im sauern Grünfutter (Ensilage), dann eine Anzahl von Bakterien, identisch oder verwandt mit jenen Spaltpilzarten, die beim Reifungsprocesse des Käses und bei dessen Zerstörung hervorragend theilhaftig sind. Die Veränderungen, denen die Gerbbrühen schon unterworfen waren, bevor Milchsäuregährung eintrat oder bevor sich besondere Milchsäurebakterien ansiedelten, sind natürlich ebenfalls wichtig und fördern das Wachsthum mancher Arten. Im Allgemeinen haben wir es mit Bakterien zu thun, welche in kalt oder warm hergestellten Auszügen von Pflanzentheilen Milchsäure bilden. Häufig finden sich auch in Gerbbrühen jene Arten, welche in alten Käsen vorhanden sind oder überhaupt dort Milchsäure bilden, wo grosse Mengen an Eiweissstoffen neben Verbindungen vom Charakter der Zuckerarten vorhanden sind, beispielsweise in einem Weizen- oder Roggenmehlekleister; diese Bakterien

können sich besonders in sehr alten Brühen von geringem Gerbstoffgehalte und grossem Reichthume an Stickstoffverbindungen entwickeln. An die Stelle des Caseins in der Milch und im Käse, oder des Klebers im Mehle, treten dann Peptone, welche durch die Einwirkung anderer Fermente aus Hautsubstanz gebildet wurden, oder wohl auch in einzelnen Fällen die Leimschubstanz der Haut selbst. Aus diesem Grunde wird das Alter der Brühen von viel grösserer Bedeutung für die Milchsäuregährung als für die Bildung der Essigsäure und ebenso die durch das Einbringen der Häute geänderte Zusammensetzung der Brühen.

Im Allgemeinen treten in einer Brühe nur 1 oder 2 dominirende Arten auf; diese wechseln nach dem Charakter der Brühe (Oberleder- oder Unterleder-, alte oder junge Farbe), nach der Menge des noch unzersetzt vorhandenen Zuckers, und nach der Art und Menge der in den Brühen enthaltenen Stickstoffverbindungen. Das Auftreten von reinen Milchsäuregährungen in einer frisch bereiteten Gerbbrühe, entweder absichtlich hervorgerufen oder durch Zufall herbeigeführt, entspricht vollständig der Bildung von Milchsäure in irgend einem zuckerhaltigen Pflanzenextract, oder einem Infusum von Pflanzentheilen wie im Sauerkraut, wo die in Lösung gegangenen Zuckermengen und die assimilirbaren Stickstoffverbindungen des jeweiligen pflanzlichen Rohstoffes die alleinigen Nährstoffe bilden. In der Praxis der Gerberei wird die Thätigkeit der Milchsäurebildner beeinflusst von der Brühe selbst und der thierischen Haut, in welcher die unveränderte Leimschubstanz oder die schon durch vorhergehende Wirkung anderer Fermente gelösten Antheile als Förderer der Milchsäuregährung mitwirken. Dieser zweite Umstand ist von geringerer Bedeutung für die alkoholische und Essiggährung, deren Erreger geringer Mengen Stickstoffverbindungen bedürfen, und deshalb sehen wir in solchen Brühen, welche noch nicht im Gebrauche gestanden haben, oder welche mit der Haut nur im Zustande fast vollständiger Durchgerbung in Berührung traten, wo also die Stickstoffsubstanz nicht mehr unmittelbar zur Wirkung kommt, Gährungen durch Sprosspilze und in der Folge der Essigsäurebildung eintreten. Es muss das als eine Vorzugsgährung angesehen werden, welche wohl auch durch die den Alkoholhefen mehr als den Milchsäurebakterien zusagenden Zuckerarten der Gerbmaterien bedingt wird. Deshalb tritt auch im Sauerkasten, wo die Gerbstoffe manchmal durch 1 bis 2 Jahre sich selbst überlassen sind, niemals

in der ersten Periode Milchsäuregährung auf, sondern erscheint erst, wenn schon andere mehr begünstigte Gährungen vorangegangen sind. In ganz ähnlicher Weise werden süsse Fruchtsäfte früher essigsauer als milchsauer. Eine zeitweise diesbezügliche Ausnahme machen in den Gerbstofflösungen nur die milchsäurebildenden Hefearten. In älteren Brühen verschieben sich die Verhältnisse zu Gunsten der Milchsäurebakterien, deren Entwicklung jedenfalls durch das Anreichern von Stickstoffverbindungen in gelöster und suspensierter Form begünstigt wird. Als eigentlicher Nährboden bei Beginn der Gährung sind stets die Brühe oder die in ihr vorhandenen Zuckerarten und Stickstoffverbindungen anzusehen.

Durch fremde Bakterien wird die Milchsäurebildung auch in Gerbbrühen beeinflusst; durch welche Arten namentlich und auf welche Weise, muss allerdings erst genauer studirt werden. Dagegen sind die Milchsäurebakterien oder vielmehr die von ihnen gebildete Milchsäure im Stande, eine grosse Anzahl fremder Mikroorganismen zu unterdrücken, was man am deutlichsten dadurch nachweisen kann, dass man eine schon in Milchsäuregährung getretene Brühe in vor Infection geschützten Gefässen einige Wochen stehen lässt; besonders wenn von grösserer Wärme begünstigt, bleiben nach dieser Zeit nur noch Milchsäurebakterien und Milchsäurehefen zurück nebst einzelnen lebensfähigen Spaltpilzkeimen, welche gegen organische Säuren widerstandsfähig sind oder widerstandsfähige Sporen bilden; derartige Vorgänge kann man in den Farbgängen genugsam beobachten.

Besprochen wird dann die Kohlensäurebildung, die Buttersäuregährung und die Propionsäuregährung, welche aber praktisch unwesentlich sind.

An die Säuregährungen in den Brühen schliesst sich noch eine ebenfalls durch Mikroorganismen hervorgerufene Erscheinung, welche mitunter mit der Milchsäurebildung gleichzeitig auftritt und auch durch peptonisirende Bakterien hervorgerufen werden kann. Es ist dies das Schleimigwerden der Gerbbrühen, welches, wenn im grösseren Umfange um sich greifend, für den Gerber einen bedeutenden Verlust an Material mit sich bringt. Die äusseren Erscheinungen bestehen in einem Dickerwerden der Brühen, welches so arg werden kann, dass sich die schleimigen Brühen in lange Fäden ausziehen lassen. Der Schleim legt sich an die hölzernen Geschirrwände und mit besonderer Vorliebe auch an die Häute sehr dicht an und lässt sich von diesen nur

schwierig entfernen. Durch diese Schleimschichten diffundiren dann auch frische Gerbstofflösungen nur langsam. Die Urheber der Schleimgährung sind Bakterien, welche in verschiedener Weise wirken. — Die verdienstliche Arbeit wird fortgesetzt.

### Neue Bücher.

G. Lunge: Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige. 3. Band, 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn).

Der vorliegende 3. Band dieses vorzüglichen Werkes (vgl. d. Z. 1895, 153) behandelt die Ammoniak soda, verschiedene Sodaverfahren, Chlor und Elektrolyse, alles so vollständig, wie dieses bisher noch niemals geschehen ist. Wenn schon die sehr eingehende und sachgemässe Darstellung der heutigen Ammoniak soda- und Chlor-Industrie in Fachkreisen allgemein freudig begrüsst werden wird, so verdient die vorliegende Bearbeitung der Elektrolyse mit Recht ganz besondere Beachtung, da sie zum ersten Mal eine sachgemässe Bearbeitung bietet.

Den Schluss dieses verdienstvollen Werkes bildet ein Nachtrag zu allen drei Bänden und ein gutes Inhaltsverzeichniss.

B. Neumann: Die Elektrolyse als Hilfsmittel in der analytischen Chemie (Halle a. S., W. Knapp). Pr. 2. M.

Eine für analytische Laboratorien empfehlenswerthe kritische Zusammenstellung der elektrolytischen Methoden; die Angabe der verschiedenen Quellen ist besonders bemerkenswerth.

Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. 10. B., Heft 3, Pr. 6 M.

Vorliegendes Heft gibt wichtige Beiträge zur Erforschung der Cholera i. J. 1892.

### Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 5. März 1896.)

12. F. 8534. Trennung von Gemengen primärer aromatischer Basen mittels Formaldehyds. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 4. 9. 95.
- M. 11 960. Gewinnung von Thorerde und von Zirkonerde aus Glühkörperrückständen. — J. Mai und P. Jannasch, Heidelberg. 8. 7. 95.
16. M. 11 895. Stickstoffkalk als Dünger. — H. Mehner, Charlottenburg. 14. 6. 95.
22. F. 6785. Darstellung blauer beizenfärbender Thiazin-farbstoffe; Zus. z. Anm. F. 6655 — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5. 5. 93.
- F. 7265. Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Trioxynaphtalinsulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 27. 12. 93.
- F. 8077. Darstellung beizenziehender Azin-farbstoffe; Zus. z. Pat. 78 497. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. 2. 95.
- F. 8677. Darstellung blauer beizenfärbender Thiazin-farbstoffe; Zus. z. Anm. F. 6655 — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 1. 4. 93.
- G. 9735. Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituirten 2.8. Amidonaphtol-6-sulfosäuren. — Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. 22. 4. 95.

26. K. 12 145. **Gasglühlichtleuchtmasse.** — A. Kiesewalter, Limburg a. d. Lahn. 22. 9. 94.  
— Sch. 10861. Herstellung von mit gegen Wasser indifferenten Stoffen imprägnirtem **Calciumcarbid.** — H. Schneider, Leipzig-Reudnitz. 12. 7. 95.  
30. F. 8603. Darstellung der wirksamen Substanz der **Thyreoiden**; 2. Zus. z. Anm. F. 8376. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7. 10. 95.  
75. P. 7096. Darstellung von **Silicaten.** — D. A. Peniakoff, St. Petersburg. 22. 9. 94.  
78. P. 7695. Darstellung eines Ammoniaksalpeter enthaltenden **Sprengstoffes.** — W. Pottgiesser, Barmen und Königshof b. Krefeld. 11. 9. 95.

(R. A. 9. März 1896.)

12. E. 4547. Darstellung von **Jodoformhexamethylenamin.** A. Eichengrün, Bonn und L. C. Marquart, Benel-Bonn. 16. 4. 95.  
22. R. 8245. Herstellung von in heissem Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen **Gelatineplatten** oder Folien und von photographischen Gelatinetrockenplatten mittels Formaldehyds. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 28. 8. 93.

(R. A. 12. März 1896.)

12. H. 15142. Herstellung von **Alkalicyaniden.** — J. Hood und A. G. Salamon, London. 3. 9. 94.

12. H. 16 299. Darstellung des Phenylesters der **Dijod-salicylsäure.** — E. Herzfeld, Berlin N. 18. 7. 95.  
— P. 7526. **Schwefelaluminium;** Zus. z. Pat. 79 781. — D. A. Peniakoff, St. Petersburg. 10. 6. 95.  
— R. 9800. Ofen zur Gewinnung von **Cyanverbindungen** aus Schlempe; Zus. z. Anm. R. 9081. — H. Reichardt und J. Bueb, Dessau. 28. 9. 95.

(R. A. 16. März 1896.)

12. K. 13 248. Darstellung von Condensationsproducten aus **Formaldehyd** und aromatischen Hydroxylaminen. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 20. 9. 95.  
— K. 13 899. Darstellung aromatischer **Hydroxylaminverbindungen.** — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 18. 11. 95.  
22. F. 6709. Darstellung von blauen beizenfärbenden **Thiazinfarbstoffen;** Zus. z. Pat. 83 046. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 1. 4. 93.  
— F. 7214. Darstellung blauer beizenfärbender **Thiazinfarbstoffe;** Zus. z. Pat. 83 046. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 14. 3. 93.  
— L. 9366. Herstellung eines kalt anwendbaren, talg- und zinkoxydhaltigen **Anstrichs.** — J. Mc Lintock, Glasgow. 2. 2. 95.  
75. B. 18 201. Darstellung von Chlor und Salzsäure durch **Elektrolyse** von Meerwasser und Salzsoole. G. B. Baldo, Triest. 10. 10. 95.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Bezirksverein an der Saar.

Bericht über die Hauptversammlung am 11. Januar 1896.

Nach Eröffnung der Versammlung und Begrüssung durch den Vorsitzenden wurde in die Verhandlung eingetreten.

1. Bericht über die Satzungen des Hauptvereins an Hand des Entwurfes der von der Hauptversammlung der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie eingesetzten Commission. Dem Vertreter für die Sitzung des Gesamtvorstandes wurden einige Instructionen ertheilt.

2. Bericht über den Entwurf der Prüfungsordnung für technische Chemiker (vgl. S. 12 d. Z.). Die Prüfungsordnung wurde nach dem Referat von F. Meyer einer sehr eingehenden Besprechung unterzogen.

Der Bezirksverein ist der Ansicht, dass nach dem vorgeschlagenen Examen theils zu viel, theils zu wenig gefordert wird; insbesondere beantragt er folgende Abänderungen:

Zu 1. Hinzuzufügen: oder Nachweis der erforderlichen Vorbildung vor einer dazu bestimmten Commission.

Zu 2. Als obligatorisch genügt für gut vorbereitete Candidaten ein 6 semestriges Studium.

Die Vorprüfung ist fallen zu lassen oder nach 3 Semestern zu halten; dieselbe erstreckt sich auf anorganische Chemie, analytische Chemie, Geschichte der Chemie, Physik.

Das Hauptexamen ist viel reicher auszugestalten und soll den Nachweis liefern, dass der Candidat wissenschaftlich und technisch den Anforderungen der Praxis genügt.

Als Vorbereitung soll auch der Nachweis ge-

liefert werden der Arbeiten im physikalischen und elektrotechnischen Laboratorium während 2 Semester.

Zu 1. Es sind Clausurarbeiten zu liefern, in welchen allgemeine Fragen der anorganischen und organischen Chemie schriftlich zu behandeln sind.

Ferner ist aufzunehmen die Ausführung einer qualitativen Analyse, an welche sich möglichst eine quantitative anzuschliessen hat nebst Darstellung eines Präparates.

Die mündliche Prüfung ist zu erweitern auf Hygiene, physiologische und Agricultur-Chemie.

3. Gegenüber dem Antrage des württembergischen Bezirksvereins über eine Resolution betreffend den § 9 des Gesetz-Entwurfes gegen den unlauteren Wettbewerb konnte sich die Versammlung nicht entschliessen, ohne Weiteres Stellung zu nehmen, sondern ertheilte ihrem Vertreter für die Sitzung des Gesamtvorstandes in Cassel die erforderliche Instruction zur Stellungnahme bei den Verhandlungen.

Dieselbe ging dahin, dass die Interessen beider, der Fabriken wie auch der Chemiker, gewahrt sein würden, wenn von letzterem ein Revers unterzeichnet wird, in dem er sich verpflichtet, nach seinem Austritt aus der Fabrik die in dem Revers namentlich aufgezeichneten Geheimnisse des Fabrikbetriebes nicht zu benutzen.

Seine Verpflichtung auf diesen Revers erlischt, wenn er nachweist, dass dieses als Geheimniss bezeichnete Verfahren u. s. w. kein der Fabrik eigenthümliches ist und in allen Fällen 3 Jahre nach Austritt aus der Fabrik.

Nach 1½ stündiger Dauer wurde die Versammlung geschlossen.

H.