

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 44.

Technologische Vorlesungs- und Practicumsversuche.

(Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.)

Von A. Binz.

Die Erläuterung industrieller Verfahren in der Vorlesung oder ihre Ausführung in einem „Practicum“ ist manchmal deshalb schwierig, weil die technische Apparatur sich nicht leicht nachbilden lässt, es sei denn, das grössere Einrichtungen und Mittel für den technologischen Unterricht zur Verfügung stehen. Das ist zwar vielfach der Fall, nicht aber überall, und es ist daher von Wichtigkeit, Versuchsanordnungen zu ersinnen, die mit einfachen Hülfsmitteln eine experimentelle Veranschaulichung technischer Prozesse oder ihre Durchführung durch den Studirenden gestatten. Inwieweit das möglich ist, darüber liegen — abgesehen von jedenfalls vorhandenen, aber nicht veröffentlichten Erfahrungen — bereits vereinzelte, dankenswerthe Publicationen vor:

So beschreibt Neugebauer¹⁾ einen Versuch zur Demonstration der Schnellseiffabrikation, eine Notiz von Ottel²⁾ lässt sich im Colleg über die Herstellung der Zündhölzer verwenden, und besonders lehrreich und anregend sind die didaktischen Mittheilungen Blacher's³⁾, welche die Industrie der Fette, des Zuckers, der Brenn- und Heizstoffe und die Nachahmung maschiner Einrichtungen betreffen.

Was das Gebiet der organischen Farbstoffe angeht, so haben die Herren Anschütz und Bredt in früheren Jahren an dem Bonner chemischen Institut ein „Practicum“ eingerichtet, das später von Herrn Schroeter und mir übernommen wurde.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man anscheinend verwickelte Methoden der Farbstoffindustrie — Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser, Aufdrucken von Ätzmustern und ähnliches — experimentell vorführen kann, und zwar ohne Klotz- und Druckmaschine, ohne technischen Dämpfapparat und mit derjenigen zeitlichen Beschränkung, die bei der

üblichen Dauer von Vorlesung oder Practicum nothwendig ist. Dabei sei bemerkt, dass, wie ich glaube, die Anwendung der Farbstoffe stets auch durch jene complicirteren Verfahren erläutert werden sollte. Denn erstens sind sie technisch ausserordentlich wichtig, zweitens vermeidet man durch sie den Eindruck der Einförmigkeit, der durch blosse Ausfärbungen mit fertigen Producten nur allzuleicht hervorgerufen wird, und endlich geben diese Methoden mannigfache Anregung zum Nachdenken über die rein structurchemischen Eigenschaften der Farbstoffe. Denn das Entstehen der letzteren auf der Faser, das Verhindern dieses Entstehens durch Reservedruck, das Zerstören des Entstandenen durch Enlevagedruck, das alles sind Operationen, die eine fast ebenso eingehende Berücksichtigung der Natur des betreffenden Farbstoffes erfordern wie seine präparative Darstellung.

1. Erzeugung weisser Muster auf einem Grunde von Paranitranilinroth⁴⁾. Dieses Verfahren ist besonders lehrreich, nicht nur wegen seiner hervorragenden technischen Bedeutung, sondern weil es zugleich den Prozess des Diazotirens, das Verhalten der Diazokörper gegen Reductionsmittel und schliesslich die Entstehung der Azofarbstoffe erkennen lässt. In der Praxis braucht man dafür bekanntlich zunächst eine Klotzmaschine, in der Baumwollgewebe mit β -Naphtolnatrium grundirt wird. Dabei passirt das straffgespannte Tuch einen Trog mit Naphtollösung und wird beim Austritt aus letzterer sofort von zwei Walzen gepackt, die den Überschuss an Flüssigkeit ausquetschen. Des Weiteren läuft die Waare faltenlos über ein System von Leitrollen durch eine längliche Trockenkammer.

Das Wesentliche bei diesen Operationen ist, dass der Stoff überall genau dieselbe Menge Naphtol erhält, da sonst beim nachfolgenden Kuppeln ein fleckiges und streifiges Roth entsteht. Ungleichmässiger Druck der Walzen oder Faltenwurf beim Klotzen oder Trocknen sind daher zu vermeiden. Es fragt sich, wie man das im Kleinen nachahmen kann. Es gelingt folgendermaassen:

¹⁾ Chem.-Ztg. 1888, 1142.

²⁾ Chem.-Ztg. 1887, 1601.

³⁾ Ztschr. chem. Ind. 1898, 445; 1899, 413; vgl. Ztschr. angew. Chem. 1900, 1123.

⁴⁾ S. „Die auf der Faser erzeugten Azofarben“, Circular No. 178 der Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning vom Januar 1898.

2,5 g feingepulvertes β -Naphtol werden in 5 ccm Alkohol⁵⁾ kalt gelöst und zu 100 ccm einer Natronlauge gegeben, welche 7,5 g Ätz-natron enthält. Mit dieser Lösung durchtränkt man 2—3 Quadratdecimeter gebleichtes, nicht appretiertes Baumwollgewebe (Kattun), breitet dieses faltenlos auf die plangeschliffene Glasplatte eines Exsiccators und quetscht durch mässig festes Überrollen einer Gummi-walze die überschüssige Flüssigkeit aus. Als Walze kann man ein Stück Verbrennungs-rohr benutzen, über das ein weiter Schlauch gezogen ist. Besser allerdings wirken Apparate, die man beim Photographiren braucht und als „Anreiber“ bezeichnet; es sind das Kautschukwalzen mit Bügel und Griff, die zum Aufkleben von Bildern dienen.

Das Trocknen der geklotzten Waare geschieht durch Aufspannen der Zeugprobe auf einen viereckigen Holzrahmen vermittelst Reissbrettstiften und Einstellen des Rahmens in einen geräumigen Trockenkasten. Stellen ist besser als Legen, denn in letzterem Falle kann Überhitzung und dadurch Sublimation von Naphtol eintreten. Die geeignete Temperatur ist 70—80°.

Die nächste Operation, das Aufdrucken von Zinnsalzreserve, ist natürlich leicht zu bewerkstelligen, falls man eine jener kleinen Druckmaschinen hat, wie sie im Fabrikslaboratorium zum Probendruck und an manchen Lehranstalten zu Unterrichtszwecken verwendet werden. Ein solcher Apparat ist immerhin kostspielig und in Universitäts-instituten, soviel dem Schreiber dieses bekannt, nicht vorhanden. Für solche Fälle sei auf eine fabrikatorische Methode hingewiesen, die leicht und ohne Kosten ins Laboratorium übertragen werden kann, und deren didaktischer Werth bisher wenig oder vielleicht überhaupt nicht gewürdigt wurde: das Handdruckverfahren⁶⁾.

Man bedient sich hierbei bekanntlich hölzerner Blöcke, auf deren einer Fläche ein

⁵⁾ In der Praxis wendet man keinen Alkohol an, indessen geht das Lösen damit leichter von Statten, empfiehlt sich also, wenn man rasch arbeiten will.

⁶⁾ Mit der Hand werden erstens solche Muster gedrückt, die eine gewisse, maschinell nicht erreichbare Unregelmässigkeit haben sollen — derartige Waare geht in beträchtlichen Mengen beispielsweise von Manchester an die Negerstämme der afrikanischen Westküste — ferner muss der Handdruck solche Muster liefern, die für den Umfang der Walzen der Druckmaschinen zu gross sind. Handdruckblöcke sind in Folge der stetigen Nachfrage nach jenen Artikeln noch vielfach in Gebrauch und leicht zu beschaffen. Ich verdanke solche Druckblöcke der Liebenswürdigkeit meines ehemaligen Collegen Herrn Boral, z. Z. Director von Rhodes Works, Manchester, und des Herrn Dr. Rung (Rolleffs & Co., Siegfeld).

Muster eingeschnitten oder mit Metallstiften eingelegt ist. Die Zeichnung ist erhaben, nicht wie bei den kupfernen Walzen vertieft, die aufzudruckenden Farbmassen müssen daher eine gewisse Klebrigkeiit haben, andernfalls werden sie nicht mit der genügenden Leichtigkeit von den Blöcken angenommen. Man nimmt darum als Verdickung nicht, wie für den Maschinendruck, Stärke oder British gum, sondern Gummi arabicum, das zu gleichen Theilen in Wasser gelöst wird. Zweckmässig setzt man sich ein für alle Mal eine grössere Menge an, indem man etwa 150 g Substanz über Nacht mit 150 ccm kaltem Wasser stehen lässt und dann durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad vollkommen löst.

Um etwaige Klumpen zu entfernen, filtrirt man das ganze durch weitmaschiges Tuch, indem man diesem die Form eines Beutels giebt, mit der linken Hand die oberen Zipfel zusammenfasst und mit der rechten den Beutel von oben nach unten mit einer drehenden Bewegung ausquetscht.

Zu 75 g der so bereiteten Verdickung giebt man für den vorliegenden Versuch unter gutem Umrühren 75 g Zinnchlorür und 18 g Weinsäure, die vorher in 30 ccm Wasser klar gelöst wurden, und streicht die Druckmasse⁷⁾ mit Hülfe eines grossen Pinsels in dünner Schicht auf eine Unterlage. Als solche empfiehlt sich ein grobes Kattun- oder Leinentuch, welches straff auf einen Holzrahmen gespannt ist.

Auf die bestrichene Unterlage legt man sanft und ohne Drücken oder Reiben den Druckblock; man hebt ab und wiederholt das Auflegen, bis alle Theile des Musters benetzt sind.

⁷⁾ Es ist für diesen wie für die folgenden Versuche gleichgültig, welches Druckrecept man von den vielen für jeden Fall gebräuchlichen auswählt. Zu bemerken ist nur, dass diese Recepte fast alle für Maschinendruck gelten, und dass man beim Handdruck die in ihnen angegebene Concentration der wirksamen Substanzen um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ herabmindern darf, denn die immerhin grobe Schnitzung der Druckblöcke fasst mehr Farbe pro Flächeneinheit als die Gravur der Kupferwalzen.

Ferner ist bei der Anfertigung der Druckmasse zu berücksichtigen, dass Verdickungen, die nach dem gleichen Recept hergestellt sind, nicht immer gleich flüssig ausfallen. Da nun zu einem guten Druck die Masse Honigconsistenz haben muss, so empfiehlt es sich, die Druckfarbe zunächst dicker zu machen, als sie beim Gebrauch sein soll, und sie dann in der Weise bis zur gewünschten Consistenz zu verdünnen, dass man langsam eine wässrige Lösung der betreffenden Chemikalien einröhrt. Diese Lösung wählt man von derjenigen Concentration, wie sie die fertige Druckmasse in Bezug auf jene Reagentien haben soll; in obigem Falle würde man also nehmen: 75 g Zinnchlorür und 18 g Weinsäure in 105 ccm Wasser.

Jetzt wird der zu bedruckende Kattun, in diesem Falle das mit Naphtol grundirte Stück, auf eine faltenlose und weiche Unterlage gebreitet — etwa eine Woldecke, über welche Papier gelegt ist — man bringt den Block auf die zu bedruckende Stelle, überträgt die Farbe durch kräftiges Aufklopfen mit der Faust und hebt dann vorsichtig und ohne seitliche Verschiebung wieder ab.

Die bedruckte Baumwolle wird unverweilt auf den Holzrahmen gespannt und bei $70-80^{\circ}$ getrocknet. Während des Trocknens bereitet man die „Diazolösung“.

7 g p-Nitranilin werden in 60 ccm Wasser und 11 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,18 unter Kochen gelöst und unter gutem Umrühren abgekühlt, so dass sich das p-Nitranilinchlorhydrat in kleinkristallinischer Form abscheidet. Nach Zugabe von 50 g Eis wird mit 13 ccm einer 29-proc. Natriumnitritlösung diazotirt. Man stumpft die überschüssige Salzsäure mit 15 g Natriumacetat ab und verdünnt das Ganze bis zu 500 ccm.

Es folgt jetzt die Operation des Kuppelns, und hierbei ist wieder eine Schwierigkeit zu überwinden, die der Mangel an technischer Apparatur mit sich bringt. Es handelt sich nämlich darum, dem Stoff soviel Diazolösung zuzuführen, dass eine ausgiebige Rothbildung stattfindet, dabei aber ein Übermaass zu vermeiden, da sonst die reducirende Kraft der Zinnsalzreserve nicht ausreicht, um die bedruckten Stellen vor der Farbstoffentwicklung zu schützen. In der Praxis erreicht man das, indem man die Waare durch zwei Quetschwalzen passieren lässt, deren untere in der Diazolösung rotirt und letztere auf den Stoff überträgt. Durchtränkung und Entfernen des Überschusses finden dann gleichzeitig statt.

Im Kleinen lässt sich diese Methode nicht ohne Weiteres nachahmen. Man erhält aber befriedigende Resultate, wenn man den Stoff so, wie er aus dem Trockenkasten kommt, also in straff gespanntem Zustand, auf etwa eine Secunde wagerecht auf den Spiegel der Diazolösung legt, so dass ein Hin- und Herziehen in der Flüssigkeit und somit ein Inaktiviren der Zinnsalzreserve nicht stattfinden kann. Die Farbstoffbildung erfolgt sofort; man hebt den Rahmen heraus und wäscht unverweilt in fliessendem Wasser aus.

Zu dieser Operation gehört natürlich eine flache Schale, in welche der Holzrahmen seiner ganzen Ausdehnung nach hineingetaucht werden kann. Vorzüglich eignen sich dafür die viereckigen Schalen aus schwarzem Hartgummi, die man beim Photographiren braucht.

2. Erzeugung weisser Muster auf Indigogrund. Dieses Verfahren ist ebenso wie das vorhergehende vom praktischen und theoretischen Standpunkte aus gleich lehrreich. Es betrifft einen der gangbarsten Handelsartikel und zeigt das Verhalten des Indigos gegen reducirende sowohl wie oxydrende Agentien.

In der Ausführung hält man sich, soweit die Herstellung des Indigogrundes in Betracht kommt, am besten an eine Küpenart, die zwar nicht zu den gebräuchlichsten gehört, vor allen anderen aber den Vorzug rascher und einfacher Ausführbarkeit hat. Es ist die Bisulfit-Zinkstaub-Kalk-Küpe⁸⁾), die folgendermassen angesetzt wird: 30 ccm concentrirte Natriumbisulfitlösung vom spec. Gew. 1,29 versetzt man innerhalb 15 Minuten portionenweise mit 3 g Zinkstaub. Zweckmässig wählt man dazu ein längliches Gefäss, etwa einen kleinen Maasscyylinder, da bei diesem die Luft eine weniger grosse Angriffsfläche findet als in einem Becherglas und die Verluste an hydroschwefliger Säure durch Reoxydation in Folge dessen gering sind. Man röhrt einige Male langsam um und giesst das Ganze rasch zu 6 g Indigopulver, die vorher mit etwa 4 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser, dann mit 30 g Kalkmilch (enthaltend 6 g CaO) zu einem feinen Brei angeteigt wurden⁹⁾. Man fügt jetzt soviel Wasser von 75° hinzu, dass das Ganze etwa 300 ccm beträgt. Die Reduction des Indigos beginnt sofort und ist nach wenigen Minuten beendet.

Durch Eingießen der Stammküpe in 2700 ccm Wasser erhält man eine Färbeküpe, die zum Gebrauch fertig ist, sobald sich der Kalkschlamm zu Boden gesetzt hat.

Das Küpen erfolgt durch Eintauchen eines Stückes Kattun, das in der schon beschriebenen Art auf einen Holzrahmen gehetft wird. Letzteren beschwert man durch Anhängen von Gewichten, da er vollkommen von Flüssigkeit bedeckt sein muss und nicht schwimmen darf. Die Form der Küpe wird natürlich der des Rahmens angepasst. Am geeignetsten sind die viereckigen Glasgefässe, wie man sie zu Accumulatoren braucht. Durch mehrmaliges Eintauchen und Vergrünenlassen lässt sich jede gewünschte Farbtiefe erhalten. Für ein Mittelblau küpt man in 3 Zügen. Nach dem Waschen und Trocknen wird folgendes Ätzweiss aufgedruckt:

⁸⁾ S. hierüber, sowie über das Folgende, soweit es Indigo betrifft, die Angaben in der Indigobrochüre der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen 1900.

⁹⁾ Indigo netzt sich nicht leicht mit Wasser. Das Anteigen wird durch vorherigen Zusatz von wenig Alkohol wesentlich erleichtert.

100 g 50-prozentige Gummiverdickung,
15 g Kaliumbichromat und
14 g Krystall-Soda¹⁰⁾, die vorher in
75 ccm Wasser heiss gelöst wurden.

Nach dem Trocknen auf dem Holzrahmen erfolgt die Entwicklung des Weiss in einem 50° warmen Ätzbad, welches 48 ccm concentrirte Schwefelsäure und 50 g Oxalsäure¹¹⁾ im Liter Wasser enthält.

Die Immersion des Stoffes geht in der Technik bekanntlich in straff gespanntem Zustand vor sich. Faltenwurf kann Übertragung von Chromat auf solche Stellen verursachen, die nicht geätzt werden sollen. Man belässt also während des Ätzens den Stoff auf dem Rahmen und wählt für das Ätzbad ein entsprechendes Gefäß, also entweder eine grosse Schale zum wagerechten Einlegen oder ein tiefes viereckiges Gefäß zum senkrechten Einhängen.

Die Zeit des Verweilens der Stoffprobe im Ätzbad bemisst man durch Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der die Oxydation des Indigos an den bedruckten Stellen eintritt. Für Maschinendruck genügt im Durchschnitt eine Minute. Bei Handdruck ist die Menge der auf der Flächeneinheit des Stoffes befindlichen Ätze meist grösser als bei Maschinendruck (vergl. Anm. 7), man kommt in Folge dessen mit etwa 15 Secunden aus, besonders wenn die Indigofärbung nicht zu dunkel und der Stoff nicht zu schwer ist. Dabei ist wohl zu beachten, dass ein zu langes Verweilen des Stoffes in dem Säuregemisch schädlich wirkt, da auch die nicht bedruckten Stellen angegriffen werden können. Das findet besonders dann statt, wenn die Zeichnung des Musters und folglich auch die Menge der aufgedruckten Ätze eine grosse ist. Man wählt darum, wenn möglich, einen Druckblock aus, der nur feine Punkte oder Linien liefert, denn auch in der Praxis pflegt man „schwere“ Muster nicht mit der Chromatätze zu erzeugen, sondern auf anderem Wege, z. B. durch Aufdrucken von Ferricyankalium und Ätznatron und darauf folgendes Dämpfen.

3. Verfahren zum Drucken von Indigo. Man klotzt in 15-prozentiger Traubenzuckerlösung,

¹⁰⁾ Zweck des Sodazusatzes ist, das schwer lösliche Bichromat in die neutrale Form überzuführen, die sich leichter löst und zudem beim Trocknen in der Wärme die Faser nicht schwächen kann.

¹¹⁾ Die Oxalsäure ist nicht unbedingt nothwendig, sie beschleunigt aber katalytisch (s. v. Georgievics und Springer, Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wiss. Wien, April 1900) die oxydrende Wirkung der Chromatsäure, erlaubt ein Arbeiten bei einem verhältnismässig niedrigen Wärmegrad und schützt dadurch die Faser vor dem Morschwerden.

zuckerlösung, trocknet bei etwa 50°¹²⁾) und drückt mit 1 g Indigo, der mit 15 ccm Wasser angeteigt und zu 45 g 50-prozentiger Gummilösung und 70 g 50-prozentiger Natronlauge gegeben wurde. Die reducirende Wirkung der Glucose muss durch Dämpfen hervorgerufen werden, was technisch im „Mather-Platt“ geschieht. Im Laboratorium genügt ein Glaskolben von etwa 6 Liter Inhalt, der mit wenig Wasser beschickt und dann angeheizt wird. Die zu dämpfende Stoffprobe wickelt man zusammen und führt sie an einer Schnur in das Gefäß ein, sobald das Wasser kräftig siedet. Der Hals des Gefäßes sei möglichst weit, so dass der Stoff beim Einbringen die Wände und etwa daran befindliches Condenswasser nicht berührt, da sonst die Druckmasse gelöst wird und Flecken verursacht. Aus demselben Grunde empfiehlt es sich, während des Anheizens das Gefäß lose zu schliessen, um das Eindringen kalter Luft und das Beschlagen des Glashalses im Innern nach Möglichkeit zu verhindern.

Sobald das bedruckte Stück freischwebend in dem Dampfraum hängt, färben sich die bedruckten Stellen zuerst grün, dann gelblich braun. Der Versuch ist lehrreich, denn man sieht, — was beim technischen Verfahren nicht der Fall ist — wie sich in der Faser die Küpe bildet. Nach etwa 30 Secunden ist die Reduction vollkommen. Der Stoff wird aus dem Kolben gezogen und kalt gewaschen. Dabei oxydirt sich das Indigoweißnatrium.

4. Erzeugung von weissen Mustern auf Anilinschwarzgrund. Man löst

14 g Anilinchlorhydrat	in 40 ccm Wasser
8 g Ferrocyanalkalium	" 80 "
8 g Natriumchlorat	" 80 "

vereinigt die Lösungen in der Kälte, klotzt und trocknet auf dem Holzrahmen. Die Temperatur darf dabei nicht mehr als 50—55° betragen; bei stärkerem Erwärmen findet die Reaction statt, die erst nach Aufbringen der Druckmasse vor sich gehen soll: die Salzsäure des Anilinchlorhydrates macht Chlorsäure frei und diese oxydirt unmittelbar oder durch intermediäre Bildung von Ferricyanwasserstoff das Anilin zu Anilinschwarz.

Eine derartige Schwärzung darf also einstweilen nicht eintreten, vielmehr soll die Baumwolle nach dem Trocknen höchstens leicht gebräunt aussehen.

Der Reservedruck¹³⁾ besteht aus 31 ccm einer 57-proc. Natriumacetatlösung und 60 g

¹²⁾ Bei höherer Temperatur kann eine Veränderung der Glucose eintreten, die die Reinheit des Druckes beeinträchtigt.

¹³⁾ vgl. „Die Anilinfarben der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik und ihre Verwendung.“ Ludwigshafen 1900, S. 391.

Gummiverdickung. Nach dem Trocknen wird in der oben beschriebenen Weise gedämpft. Die Schwarzbildung ist auch für ein grösseres Auditorium weithin sichtbar, zugleich tritt das weisse Muster überall dort scharf hervor, wo in Folge der Anwesenheit von Natriumacetat Chlorsäure nicht frei werden kann. Der Versuch eignet sich ganz besonders für die Vorlesung.

5. Färben von Baumwolle mit basischen Farbstoffen. Diese Operation nimmt beträchtliche Zeit in Anspruch, wenn Garne gefärbt werden sollen, denn das Beizen dieser erfordert 12-stündiges Einlegen in Tanninlösung, das Färben lässt sich also im Colleg nur mit vorgebeiztem Material demonstrieren. Dagegen dauert das Beizen von Baumwollgewebe mit der Klotzmaschine nur wenige Minuten, und darum leistet hier die bei 1 beschriebene Klotzvorrichtung vortreffliche Dienste. Experimentelle Schwierigkeiten erheben sich dabei nicht, es sei darum betreffs der Einzelheiten der Ausführung und Weiterbehandlung mit Brechweinstein auf die Handbücher der Färberei verwiesen.

6. Drucken von Alizarin mit Beizlösung. Die Anwendung des Handdrucks führt in diesem Falle zu Resultaten, die nach meiner Ansicht ebenfalls als Vorlesungsversuche Werth haben dürften. Denn beim Färben vorgebeizter Stoffe mit Alizarin entwickeln sich die Farblacke nur langsam. Hängt man dagegen Kattunstücke, die mit Alizarin und Beizflüssigkeit bedruckt wurden, in den gläsernen Dampfapparat, so zeigt sich schon in wenigen Minuten in scharf ausgeprägter Weise das Verhalten des Farbstoffes gegen die dissociirenden Acetate von Aluminium, Chrom und Eisen.

Betreffs der Darstellung der Beizflüssigkeiten sei auf das vortreffliche Werk von H. Wolff „Die Beizen“ (Hartleben's chem. techn. Bibliothek, 1885) verwiesen. Man bereitet z. B. nach der dort auf S. 33 gegebenen Vorschrift aus 100 g Aluminiumsulfat in 200 ccm Wasser und 113 g Bleizucker in 300 Theilen Wasser eine Lösung von Aluminiumsulfataacetat und drückt 25 ccm derselben mit 60 g Verdickung und 15 g 20-proc. Alizarinpaste auf. Das beim Dämpfen entstehende Roth kann natürlich nicht so feurig ausfallen, wie bei dem bekanntlich weniger einfachen technischen Verfahren des Alizarindruckes. Indessen dürfte das Resultat vollkommen genügen, falls es sich nicht speciell um die Ausbildung von Färbereichemikern handelt. —

Sollen Versuche der vorbeschriebenen Art nicht in der Vorlesung, sondern in einem Practicum von den Studirenden ausgeführt

werden, so ist jedesmal zum Schluss die betreffende Stoffprobe gründlich mit heißer 0,2-proc. Seifenlösung zu waschen. Nur dann erhält man ein reines Weiss auf farbigem Grunde.

Es ist selbstverständlich, dass sich die Demonstration der Farbstoffanwendungen nicht auf die angegebenen Experimente zu beschränken braucht, denn mit Hülfe der mitgetheilten Methoden lassen sich fast alle Verfahren des Zeugdrucks nachahmen, nur die Recepte müssen entsprechend abgeändert und erweitert werden. Beispielsweise kann man Bunteffekte auf farbigem Grunde erzielen, indem man den Druckmischungen farbige Pigmente und Albumin beifügt. Ferner gelingt es, mit Blöcken, die auf einander abgepasst sind, das Verfahren des mehrfarbigen Druckes vorzuführen.

Es würde mich freuen, wenn das Mitgetheilte hier oder dort für den technologischen Unterricht von Nutzen wäre, wobei ich natürlich nur an solche Fälle denke, in denen dem Vortragenden eigene Erfahrungen in der coloristischen Technik nicht zu Gebote stehen. —

Bei der Ausarbeitung der beschriebenen Vorlesungs- und Practicumsversuche wurde ich eine Zeit lang durch Herrn Dr. A. Kufferath in der vortrefflichsten Weise unterstützt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Beitrag zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen nach der Molybdänmethode.

(Mittheilung der Agriculturchemischen Versuchs-Station Breslau.)

Von H. Neubauer.

Zur Bestimmung der wirksamen Phosphorsäure in Thomasphosphatmehlen wurden dieselben nach den Angaben von Paul Wagner früher mit einer freien Citronensäure enthaltenen Ammoniumcitratlösung geschüttelt. Neben der citratlöslichen Phosphorsäure lösen sich hierbei auch sehr merkliche Mengen von Kieselsäure. Da dieselbe nun die Neigung hat, sich auf Zusatz von Molybdänlösung zugleich mit der Phosphorsäure als eine der Phosphorsäureverbindung analog zusammengesetzte Molybdänverbindung theilweise abzuscheiden, war eine Verunreinigung des Niederschlags mit Kieselsäure zu befürchten, namentlich, wenn man sich gezwungen sah, die Flüssigkeit längere Zeit mit Molybdänlösung zu behandeln wegen der Verzögerung, die die Anwesenheit grösserer Mengen von Citronensäure auf die Ausfällung der Phos-