

den. Auch Magneteisenstein<sup>173)</sup> läßt sich unter besonderen Vorsichtsmaßregeln beim Kupfersteinschmelzen verwenden.

Auch die Hüttenrauchfrage<sup>174)</sup> beschäftigt jetzt die amerikanischen Hüttenleute.

Beim Konverterbetrieb sind ebenfalls einige Verbesserungen bekannt geworden. Charles<sup>175)</sup> gibt ein neues Verfahren zur Ausfütterung von Konvertern an, die dann mit heißer Schlacke getrocknet werden. Austin und Tanner<sup>176)</sup> haben eine bewegliche Konverterhaube konstruiert. In Kalifornien benutzt man, wie Rountree<sup>177)</sup> mitteilt, nicht nur zum Austrocknen der Konverter Rohöl, sondern auch zum Verblasen. In Mansfeld sind seit August 1906 auch zwei Konverter in Tätigkeit; die Gase gehen durch Flugstaubkammern in ein Bleikammersystem. Man verbläst hier nicht bis auf Schwarzkupfer, sondern nur bis auf Spurstein, wodurch die Edelmetallverluste sehr gering werden, und elektrolysiert den Spurstein. Mathewson<sup>178)</sup> hat an einem Konverter der Washoehütte beim Verblasen von Kupferstein untersucht, wie sich die Entfernung der verschiedenen Elemente gestaltet. Arsen fällt gleich anfangs bis auf etwa 0,05%, dann geht das Eisen und später der Schwefel heraus.

Gowland<sup>179)</sup> hat über die zukünftige Entwicklung der Kupferverhüttung einige Andeutungen gemacht. Danach wird man auch bei der Flammofenbeheizung wohl noch zur Generatorheizung greifen, was namentlich für die riesigen amerikanischen Flammöfen ein Vorteil sein würde. Auch in den Kupferhütten scheint sich ein kippbarer Herdofen ausbilden zu wollen, wozu in den Tacomawerken schon Anfänge vorhanden sind. Auch die Entschwefelung von Roherzen durch Verblasen wird sich weiter ausbreiten. Verwendet man basisch gefütterte Konverter und verbläst mit Zusatz von Kieselsäure, so wird sich das Verwendungsgebiet des Konverters auch noch erweitern lassen.

Auf dem Gebiete der Kupferelektrolyse ist nichts Neues bekannt geworden. Mey<sup>180)</sup> gibt eine Beschreibung der Tecomaanlage. Auf die Störungen, die Ferrisulfat bei der Elektrolyse hervorbringen kann, weist Larrison<sup>181)</sup> hin.

Ähnlich wie Elmore versuchen auch andere durch Elektrolyse direkt Rohre herzustellen. Harrison und Day<sup>182)</sup> pressen die Elektrolysen unter Druck gegen die rotierende Kathode, Cowper-Colles<sup>183)</sup> verwendet außerordentliche rasche Rotation der Kathode, Krause<sup>184)</sup> beschreibt ein ähnliches Verfahren unter Verwendung von Kieselgur.

In Butte ist eine größere Anlage errichtet zur Ausfällung des Kupfers aus Grubenwässern, über

welche Bushell<sup>185)</sup> berichtet. Buddäus<sup>186)</sup> glaubt, daß sich die chlorierende Röstung von Kupfererzen billiger im Schachtofen als im Muffelofen durchführen lasse, wenn die Erze zuvor brikkettiert sind.

Von wissenschaftlichen Untersuchungen wären noch zu nennen: die Versuche zur Aufklärung der Konstitution von Ferro-Cuprosulfiden von Hofmann, Cayloss und Harrington<sup>187)</sup>, und die metallographische Untersuchung von Schwefelsilber-Kupfersulfür- und Bleiglanz-Kupfersulfüremengen von K. Friedrich<sup>188)</sup>, die Untersuchung des Sauerstoffgehaltes, Dichtigkeit, Gasabsorptionsvermögens von Kupfer von W. Stahl<sup>189)</sup>, über das Siliciumkupfer von M. Phillips<sup>190)</sup>, über den Einfluß der Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit von Sexton<sup>191)</sup>. Beiträge zur Konstitution der Kupferlegierungen lieferten Heyn und Bauer<sup>192)</sup>, Phosphor und Kupfer, Carpenter und Edwards<sup>193)</sup>: Kupfer-Aluminium, Tammann und Gürtler<sup>194)</sup>: Kupfer-Nickel, Konstantinow<sup>195)</sup>: Kupfer-Kobalt, Friedrich<sup>196)</sup> Kupfer-Silber-Blei, Wologdine<sup>197)</sup>: Kupfer-Mangan.

## Zur Chemie der Sulfitzellstoffbleiche.

VON CARL G. SCHWALBE-Darmstadt.

(Eingeg. den 4./7. 1908.)

Fortsetzung von Seite 1357.

### 3. Alkalisches und saures Bleichen.

Obwohl der Zusatz von Säuren bei der Bleiche in ausgedehntem Maßstabe in der Praxis durchgeführt wird, ist man sich nicht darüber einig, ob dieser Säurezusatz ohne Schaden für den Stoff, ohne Chlorverluste zu bedingen, vorgenommen werden darf. Die Vorteile des Säurezusatzes sind außerordentliche Beschleunigung des Bleichvorganges bei völliger Ausnutzung des Bleichchlors. Die Beschleunigung ist durch sorgfältige, messende Versuche von Nußbaum und Ebert für die Natriumhypochloritbleiche völlig erwiesen. Es fragt sich aber, ob diese Beschleunigung nicht auf Kosten der Stoffqualität erreicht wird. Die zu beschreibenden Versuche haben ergeben, daß in der Tat das Reduktionsvermögen eines unter Säurezusatz gebleichten Stoffes wesentlich höher ist als das eines alkalisch gebleichten Stoffes. Ob die schädigende Einwirkung auf lokale Überbleiche an der Einlaufstelle der verd. Säuren zurückzuführen ist, sich aber bei genügender Verdünnung und Verteilung der Säure ganz vermeiden ließe, muß vor-

<sup>173)</sup> Eng. Min. Journ. **83**, 248 (1907).

<sup>174)</sup> Eng. Min. Journ. **83**, 1227 (1907).

<sup>175)</sup> Eng. Min. Journ. **83**, 1046 (1907).

<sup>176)</sup> Metallurgie 1907, 853.

<sup>177)</sup> Eng. Min. Journ. **84**, 639 (1907).

<sup>178)</sup> Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1907, 7.

<sup>179)</sup> Electr. Ind. 1907, 277.

<sup>180)</sup> Electr. Rev. 1907, 52.

<sup>181)</sup> Eng. Min. Journ. **83**, 127 (1907).

<sup>182)</sup> Amer. Pat. 858 341.

<sup>183)</sup> Engl. Pat. 13 972.

<sup>184)</sup> D. R. P. 175 470; diese Z. **20**, 305 (1907).

<sup>185)</sup> Eng. Min. Journ. **83**, 1229 (1907).

<sup>186)</sup> Berg- u. Hüttenm. Rdsch. 1907, 267.

<sup>187)</sup> Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1907, 25.

<sup>188)</sup> Metallurgie 1907, 671.

<sup>189)</sup> Metallurgie 1907, 761.

<sup>190)</sup> Metallurgie 1907, 587.

<sup>191)</sup> L'Electricien **34**, 217 (1907).

<sup>192)</sup> Metallurgie **5**, 242 (1907).

<sup>193)</sup> Metallurgie 1907, 250.

<sup>194)</sup> Z. anorg. Chem. **52**, 25.

<sup>195)</sup> Electr. Ind. 1908, 30.

<sup>196)</sup> Metallurgie 1907, 250.

<sup>197)</sup> Electr. Ind. 1908, 25.

erst dahin gestellt bleiben. Ebenfalls ob die für die Konzentration von 3,5% festgestellte Schädigung sich auch bei der Stoffkonzentration von 7% bemerkbar macht. Theoretisch ist anzunehmen, daß bei der langsamen Durchmischung der Säure in dicker eingetragenen Stoff die Schädigung noch größer sein sollte.

Nun wird auch die Menge der Säure von großer Bedeutung sein. Die Menge und die Konzentration der Säure werden sehr verschieden angegeben. Ich habe zunächst das Extrem, den hohen Zusatz von 10 Gewichtsteilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100 Teile Chlorkalk, in der Verdünnung als 10%ige Säure studiert. Sehr lästig war bei Durchführung der Versuche das starke Schäumen. Da Verluste an Bleichlösung sich nicht vermeiden ließen, wurde von einer Bestimmung der Chloratzahlen bei saurer Bleiche, kalt und heiß, Abstand genommen. Es war also nur, abgesehen von der außerordentlichen Beschleunigung die Qualitätsveränderung des gebleichten Stoffes zu konstatieren. Wie schon erwähnt, ist die Kupferzahl des sauer gebleichten Stoffes im Vergleich zu kalt oder heiß alkalisch gebleichtem Stoff recht hoch.

Kalte alkalische Bleiche . .	2,77
Heiße alkalische Bleiche . .	2,86
Kalte saure Bleiche . . . .	4,23
Heiße saure Bleiche . . . .	3,54

Die gleichfalls mit aufgeführte Zahl für heiße, saure Bleiche ist recht merkwürdig; sie ist nur so zu erklären, daß die Zersetzung der sauren heißen Bleichlösung so schnell vor sich geht, daß die volle Einwirkung auf das Bleichgut gar nicht zustande kommt. Damit stimmt überein, daß die Bleiche in 2 Stunden beendet war.

#### 4. Einfluß des Salzgehaltes auf Bleichgeschwindigkeit.

Der Salzgehalt der Chlorkalklösungen ist belanglos. Es kommen größere Mengen von Chlorkalk nur bei langem, unzweckmäßigem Aufbewahren dieses Bleichmittels in Betracht. Dagegen könnte bei Verwendung von Natriumhypochlorit (und dem selten angewendeten Magnesiumhypochlorit) der Salzgehalt eine Rolle spielen, insbesondere bei elektrolytisch aus Kochsalzlösungen bereiteten Bleichlösungen.

Durch die Untersuchungen von Fischer u. Sachsse, von Goppelsroeder u. a. ist nachgewiesen, daß Salzlösungen in einer Filtrierpapierbahn wesentlich langsamer aufsteigen als reines Wasser. Nun ist freilich damit noch nicht gesagt, daß die Salzlösungen in der Konzentration, wie sie in der fertigen, elektrolytischen Bleichlösung vorliegen, eine wesentliche Verlangsamung der Diffusion und damit Verzögerung der Bleiche hervorgerufen.

Nußbaum und Ebert haben in ihrer mehrfach zitierten gediegenen Arbeit zwar den Einfluß der Chlorkonzentration in Betracht gezogen und die praktische Erfahrung, daß starke Bleichlösungen rascher bleichen als dünne Bleichlösungen, bestätigen können. Den Einfluß höheren oder geringeren Salzgehaltes auf die Bleichgeschwindigkeit haben Nußbaum und Ebert nicht studiert.

Bei einigen Vorversuchen habe ich mir die schnellere oder langsamere Wirkung der Bleich-

flüssigkeit bei wechselndem Salzgehalt durch das Ausbleichen gefärbter Filtrierpapierstreifen zu verdeutlichen gesucht. Filtrierpapierstreifen wurden mit einer Lösung von indigodisulfosaurem Natrium (Indigocarmin), einem unter der Wirkung des Chlors rasch verbleichenden Farbstoff, getränkt und getrocknet. Zwei Streifen, die aus benachbarter Bahn des Bogens geschnitten waren (um die Ungleichheiten des Papierblattes auszuschalten), wurden an einem Glasstab aufgehängt, auf gleiche Länge geschnitten und gleich tief in zwei Bleichlösungen eingetaucht, die gleiche Chlorkonzentration (0,4%), deren eine aber einen Kochsalzgehalt von 15% hatte. Es zeigte sich sowohl bei Natriumhypochlorit- wie bei Chlorkalklösungen, daß mit dem Kochsalzgehalt stets eine Verlangsamung der Diffusion, ein langsames Ausbleichen parallel ging. Nun handelt es sich bei diesen Versuchen um Papierblätter, also eine gemissermaßen enorm hohe Stoffkonzentration. Bei der üblichen Stoffkonzentration von 7% war ev. eine Einwirkung des Salzgehaltes nicht mehr bemerkbar. Es wurde daher notwendig, sowohl durch Titration wie durch Beobachtung von Farbenveränderungen die Bleichgeschwindigkeit mit und ohne Salz bei 7% Stoffkonzentration zu studieren. Da der Versuchsholländer, wie erwähnt, nur 3,5% Stoffkonzentration zuläßt, mußte von einer Vornahme der Versuche im Bleichholländer Abstand genommen werden. Es ist daher möglich, daß das, was für meist ruhenden Stoff gilt, für den bewegten Stoff nicht oder wenigstens nicht in dem Maße zutreffend ist.

Es wurden 100 g ungebleichtes Sulfit in ca. 4 l Wasser auf ca. 1 l abgesaugt. Zu einer 100 g Probe wurden 100 ccm Natriumhypochloritlösung von 0,5% Chlorgehalt und 100 ccm Salzlösung von 24% gegeben<sup>1)</sup>. Zu einer zweiten Probe 100 ccm Bleichlösung und 100 ccm Wasser. Beide Proben wurden auf 1,5 l gestellt, so daß die Stoffkonzentration 7% betrug. Nach ca. vier Stunden zeigte sich deutlicher Unterschied im Farbenton. Die mit kochsalzhaltiger Bleichlösung behandelte Probe war deutlich gelber als die mit kochsalzfreier Bleichlösung gebleichte. Eine Kontrolle durch Titration war untunlich, da ohne Absaugen die Entnahme von genügend großen Flüssigkeitsproben zwecks Titration nicht möglich sich erwies. Das Absaugen konnte aber das gleichmäßige Fortschreiten der Bleiche gefährden.

Die nötigen Mengen Flüssigkeit ließen sich dagegen leicht ohne Absaugen absondern bei Baumwolle von 7% Stoffkonzentration. Hier ergab denn auch die Titration der kochsalzhaltigen Bleichlösung nach 4 Stunden einen etwas höheren Wert als bei der kochsalzfreien, ein Zeichen dafür, daß bei Gegenwart von Kochsalz bei der Konzentration von 7% die Bleiche langsamer verläuft, wenigstens bei (bis auf alle Viertel- bis halben Stunden stattfinden- des Umrühren) ruhendem Stoff.

Wurde die Stoffkonzentration auf 5% vermindert, so war weder im Titer, noch in der Farbe ein Unterschied zwischen der Bleichgeschwindigkeit der kochsalzhaltigen bzw. kochsalzfreien Bleich-

<sup>1)</sup> Die Kochsalzkonzentration war also 12%. Bei elektrolytischen Bleichflüssigkeiten ist bei 12 g Chlor per Liter die Kochsalzkonzentration 13%.

lösung zu konstatieren. Bei der Verwendung der elektrolytischen Bleichflüssigkeiten wird die Bereitung hochkonzentrierter Bleichlösungen (bis 50 g Chlor im Liter) angestrebt, damit auch eine Anreicherung an Kochsalz unvermeidlich wird. Bei solchen Bleichlösungen wird man auf die mögliche Verzögerung des Bleichvorganges durch den Kochsalzgehalt der Bleichlauge achten dürfen. Daß der Kochsalzgehalt auch bei angesäuerten Bleichlösungen von Einfluß, ist wahrscheinlich, aber experimentell nicht festgestellt.

Die oben stehend aufgeführten Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Erfahrungen der Baumwollbleichereien. Zum Bleichen der Baumwollgewebe gibt man<sup>2)</sup>, falls man mit Natriumhypochloritlösungen (aus Chlorkalklösung und Soda) arbeitet, absichtlich einen Zusatz von Neutralsalz, z. B. von Glaubersalz. Man darf aber bei dem Vergleich der Baumwollbleiche mit der Zellstoffbleiche nicht außer acht lassen, daß erstere mit sehr geringen Chlorkonzentrationen (0,2—0,005% Chlorkalk = 0,07—0,0017% Chlor) im Vergleich zu denen der Zellstoffbleiche (0,5% Chlor) arbeitet. Bei den hohen Verdünnungen, wie sie in der Baumwollbleiche üblich, bei dem ferner üblichen Absäuern, fällt vielleicht den Neutralsalzen die Aufgabe zu, folgende Umsetzung

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 + \text{HOCl}$$

zu bewirken.

Man wird jedenfalls die Baumwollbleiche nicht mit der Zellstoffbleiche identifizieren dürfen.

### Verbesserte Darstellungsmethode des durch Verschmelzen von salzs. Salz der Meldolabase mittels Resorcin entstehenden Farbstoffes.

Von LUDWIG PAUL, Straßburg i. E.

(Eingeg. d. 25./5. 1908.)

In Nr. 65 der „Chemiker-Ztg.“ vom Jahre 1904 machte ich Mitteilungen über eine neue Farbstoffgruppe, die beim Verschmelzen von Amidoazofarbstoffen mit Resorcin entstehen, und der ich den Namen „Fluorazone“ gab, soweit es sich um die Zwischenglieder handelte. Der auf S. 769 beschriebene Farbstoff aus Meldolabase hat insofern eine gewisse Bedeutung, als er Aussicht hat, in der Bakteriologie als Farbstoff verwandt zu werden.

Bekanntlich leisten die bisher verwandten sogen. bas. Farbstoffe insofern nur unvollkommene Dienste, als keine der genannten die innere Struktur der Bakterien, oder ihre Anhängsel (Geißeln), zu erkennen gibt. Oft sind es sehr komplizierte, empirische, schwierig zu wiederholende Methoden, welche als Geißelfärbungen Verwendung finden; oder es sind kleine Verunreinigungen, welche z. B. Methylenblau früher dafür geeignet machte. Es liegt daher auf der Hand, daß die Bakteriologie jede in dieser Richtung sich bewährende Methode oder Farbstoffe mit Freude begrüßt. Von allen zur Verfügung stehenden Farbstoffen und Färbemethoden

hat einen Fortschritt nur der vorher erwähnte Farbstoff aus Meldolabase gebracht, indem mit dessen Hilfe die Sarcine, jene in Packetform sich darstellenden Bakterien, eine wenn auch schwache innere Struktur zeigten. Daher halte ich es für angebracht, eine verbesserte Darstellungsmethode bekannt zu geben, umso mehr, als die Entstehung von Bromsubstitutionsprodukten schließen läßt, daß sich das Resorcin an der Reaktion beteiligt.

Darstellung des Farbstoffs Nr. 2.

2,6 g Meldolabase, 1,4 g Anilinsalz, 1,5 g Resorcin werden in einer Reibschale gut vermischt und in einem Stickstoffbestimmungskölbchen mit 20–25 ccm Glycerin, die vorher zur Entfernung des Wassers in einem gleichen Kölbchen auf ca. 250° erhitzt waren, übergossen und dann geschüttelt. Unter lebhafter Reaktion bildet sich eine rote Schmelze, die sich probeweise blaurot, mit lebhafter Fluorescenz, in Alkohol löst. Man löst in verd. Salzsäure, filtriert ( $\text{Rx}_1$ ) und fällt mit Salzwasser. Das abfiltrierte salzsaure Salz wird nochmals mit Wasser und einigen ccm HCl gelöst. Beim Stehen scheidet sich  $\text{Rx}_2$  ab.  $\text{Rx}_1$  u.  $\text{Rx}_2 = 0,4$  g; diese sind ein Gemenge von Base Nr. 2 und eigentlichem Rx. Durch Umlösen mit Essigsäure, 30–50%ig, wird derselbe einigermaßen entfernt und 0,3 g eines essigsäurelöslichen, aber salzsäureunlöslichen Farbstoffs erhalten. Die resultierende salzsaure Lösung der Base Nr. 2 wurde mit  $\text{NH}_3$  schwach übersättigt, abfiltriert, ausgewaschen und die gesamte Lösung erhitzt. Auf Zusatz von 60 ccm Salzwasser krystallisiert die Base Nr. 2 in Form kleiner, glänzender, schwarzer Kryställchen aus. Die Menge derselben betrug 1,25 g, das Filtrat = 500 ccm.

Der hierbei bleibende Rückstand wurde bis auf einen kleinen Rückstand in verd. HCl gelöst. Aus der filtrierten Lösung könnten nach dem Behandeln mit  $\text{NH}_3$ , Aussalzen mit Salzwasser, noch 0,4 g Base Nr. 2 gewonnen werden.

Die wässrige Lösung der Base färbt ungebeizte Baumwolle blaurot; ebenso Seide — beide kalt; ferner Wolle (diese weniger, weil keine Sulfosäure). Die Färbungen sind hervorragend seifenecht, weniger lichtecht. Die Base Nr. 2 läßt sich diazotieren und zu Azofarbstoffen kombinieren.

Eine etwas gelbstichigere Base erhält man aus 1 g neutralem, salzsaurem Salz der Meldolase, 1,5 g Resorcin, 4–6 Tropfen Anilin, die wie vorher mit ca. 20 ccm Glycerin (250°) übergossen werden.

Mit verd. Salzsäure gelöst, filtriert (wenig Rx), wird das Filtrat mit  $\text{NH}_3$  übersättigt und der auftretende Anilingeruch durch einige Tropfen Essigsäure fortgenommen. Geringer Rx-Niederschlag nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad abfiltriert. Die ammoniakalische Lösung wird ausgesalzen, nochmals in einer zureichenden Menge Wasser kalt gelöst und mit einigen ccm einer Alaunlösung und Ammoniak versetzt. Salzwasser scheidet alles braunrot ab. Der abfiltrierte Niederschlag löst sich leicht in Wasser und verhält sich im übrigen wie vorher.

Wird zu einer Lösung des schwefelsauren Salzes obiger Base tropfenweise einer Bromlösung zugefügt (7 g Brom mit Natronlauge 1 : 5 auf 50 ccm gelöst), bis schwacher Bromgeruch auftritt, so er-

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Färberztg. 1906, 248.