F. FISCHER

HANDBUCH DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

Handbuch

der

chemischen Technologie.

Von

Dr. Ferdinand Fischer
Professor an der Universität Göttingen.

15. umgearbeitete Auflage.
1. bis 11. Auflage von R. von Wagner.

2. Band: Organischer Theil.
Mit 223 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1902.

Vorwort.

Die erste Auflage der Chemischen Technologie von Rud. Wagner erschien im Jahre 1850. Im Herbst 1880 erschien die 11. Auflage; am 4. October 1880 starb v. Wagner. Im März 1885 erschien die vom Verfasser umgearbeitete 12. Auflage, bei welcher noch die Anordnung Wagner's beibehalten war, die aber bei der 13. Auflage (1889) verlassen werden musste (es folgten z. B. Baumwolle, Papier, Stärke, Zucker, Gährung, Holzconservirung, ferner Wolle, Gerberei, Phosphor, Zündhölzer, Milch u. s. w.), weil sie die Uebersicht zu sehr erschwerte; diese Bearbeitung wurde bereits als völlig selbstständig anerkannt (J. 1890, 608). Die nächste Auflage erschien im Jahre 1893.

Schon vor vier Jahren war eine neue Auflage erforderlich. Wegen sonstiger Arbeiten konnte leider der vorliegende zweite Band erst im Laufe dieses Sommers fertig gestellt werden, was aber den Vortheil hat, dass auch die Fortschritte der letzten Jahre mit berücksichtigt werden konnten. In Folge dessen mussten aber besonders die Abschnitte: Organische Präparate, Farbstoffe, Faserstoffe und Färberei völlig neu, die übrigen Abschnitte aber so umgearbeitet werden, dass von dem v. Wagner'schen Buche thatsächlich nichts mehr verwendet werden konnte. Ueberall wurde auf die wichtigste Literatur (der Kürze wegen ist meist auf Fischer's Jahresberichte der chem. Technologie = J.) verwiesen.

Karl Karmarsch[1]) schrieb 1872: „Der Technologie wird nicht selten — freilich nur von Solchen, welche ihr Wesen und ihre Zielpunkte nicht verstehen[2]) — der Charakter einer gesonderten Wissenschaft abgesprochen. Man meint, ihr ganzer Inhalt sei aus Bruchstücken der Chemie und der Maschinenmechanik zusammengestellt. Der beste Beweis gegen dieses schiefe Urtheil liegt in der Erfahrung, dass so wenig Chemiker und Maschinenkundige zugleich Technologen sind“ [3]).

1) Karmarsch: Geschichte der Technologie (München, 1872) S. 4.
2) Vgl. Chem. Industrie 1897, 487.
3) Vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 687, 758 u. 1167.

Bekanntlich wurde die Technologie[1]) als Wissenschaft durch Beckmann[2]), Prof. an der Universität Göttingen, begründet und gelehrt. Die chemische Technologie wurde ein halbes Jahrhundert hindurch besonders an den deutschen Universitäten gepflegt, dann fingen auch die neugegründeten Gewerbeschulen bez. polytechnischen Schulen an sich an der weiteren Ausbildung dieser Wissenschaft zu betheiligen[3]). In den letzten 50 Jahren wurde aber besonders an technischen Hochschulen chemische Technologie gelehrt, während die Universitäten dieselbe meist vernachlässigten und erst seit einigen Jahren wieder aufgenommen haben.

Sehr oft werden technische Chemie und chemische Technologie verwechselt; es mögen daher noch folgende Erklärungen festgestellt werden:

Technische Chemie ist (wie auch Nahrungsmittelchemie, gerichtliche, analytische, physiologische, landwirthschaftliche u. s. w. Chemie) ein Zweig der angewandten Chemie, ist die Chemie in Anwendung auf die Technik. Sie behandelt daher lediglich die chemischen Processe, welche in der Technik vorkommen, Apparate nur, soweit sie für das Verständniss der chemischen Vorgänge erforderlich sind.

Dagegen ist chemische Technologie die wissenschaftliche Lehre von der chemischen Technik. Sie beschränkt sich nicht (wie die technische Chemie) auf die chemischen Reactionen, welche in der Technik Verwendung finden, sondern behandelt die betreffenden Zweige der Industrie als solche. Es sind also auch die Rohstoffe und Zwischenproducte, die zur vortheilhaften Verarbeitung derselben erforderlichen Apparate, die gewonnenen Producte, Nebenproducte und Abfälle, die Beziehungen der einzelnen Fabrikationszweige zu einander, unter Berücksichtigung der wirthschaftlichen Bedeutung derselben wissenschaftlich zu behandeln.

Dieses waren die Gesichtspunkte, welche mich auch bei dieser Neubearbeitung des „Handbuches“ leiteten.

Göttingen, November 1902.
(Hohestr. 1.)

Der Verfasser.

---

1) *Λόγος τῆς τέχνης* — die Vernunft des Gewerbes.

2) Joh. Beckmann: Anleitung zur Technologie oder zur Kenntniss der Handwerke, Fabriken und Manufacturen (Göttingen 1777).

3) Vgl. F. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten nnd technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemikerexamen (Braunschweig, 1897). — Derselbe: Chemische Technologie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands (Braunschweig, 1898).

Inhalt.

I. Abschnitt.

Organische Präparate.

(Seite 1 bis 58.)

II. Abschnitt.

Organische Farbstoffe.

(Seite 59 bis 121.)

III. Abschnitt.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 122 bis 245.)

IV. Abschnitt.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

(Seite 246 bis 296.)

V. Abschnitt.

Gährungsgewerbe.

(Seite 297 bis 373.)

VI. Abschnitt.

Gerberei, Kautschuk, Fette u. dgl.

(Seite 374 bis 424.)

I. Abschnitt.

Organische Präparate.

Holzdestillation.

Für die Destillation von Holz[1]) verwendet man meist liegende eiserne Retorten von etwa 1 m Durchmesser und 3 m Länge, welche 2,3 Raummeter Holz fassen. Die Retorte *a* (Fig. 1 bis 4), aus 10 bis 12 mm starkem Schmiedeisen gefertigt, wird neuerdings nach Bühler (J. 1900) nur noch geschweisst verwendet. Die Platte *b* muss ihrerseits natürlich genügend gelagert und verankert sein. Ein schmiedeiserner Deckel *c*, der in Gelenken hängt und beliebig angepresst werden kann, schliesst die Retorte ab. Ein kreisrunder Feuerkanal umschliesst in kurzem Abstand die Retorte, die auf seinem Boden geeignet gelagert sein soll. Die Heizgase schlagen vom Rost *d* durch den Fuchs *e* nach hinten, so dass Stichflammenwirkung nicht zu fürchten ist. Bei *f* treten sie unter die Retorte von hinten ein, bespülen den Untertheil und ziehen nach vorn, da sie durch die beiden Seitenzungen *g* und die verstärkte hintere Trennwand *h* ihren Weg vorgezeichnet finden. Durch die Oeffnungen *i* schlagen die Heizgase aufwärts und ziehen, die Retorte von oben beheizend, dem gemeinsamen Rauch-

Fig. 1.

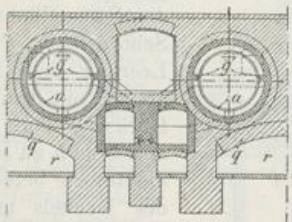
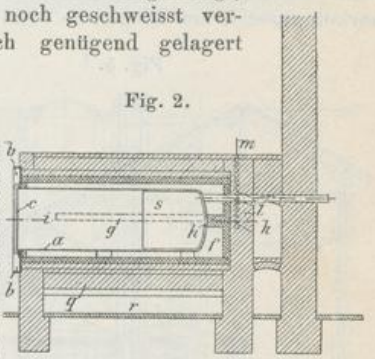


Fig. 2.



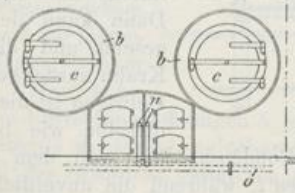


Fig. 3.

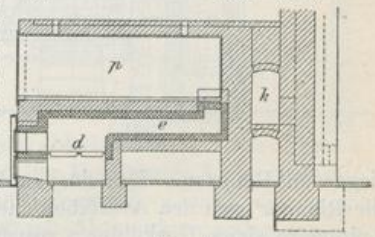


Fig. 4.

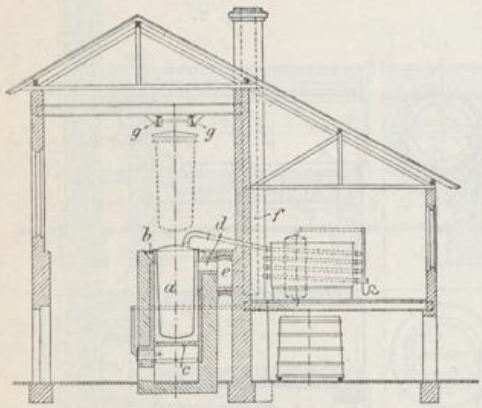
1) Vgl. Handbuch Bd. 1 S. 14.

kanal *k* zu, mit dem sie durch den Fuchs *l* in Verbindung treten. In *l* ist der Schieber *m* angebracht, der den Zug regelt. Die beiden Rohre *n*, welche aus der Hauptleitung *o* gespeist werden, führen die in den Condenskästen nicht verflüssigten Destillate in die Feuerung [1]). Der Raum *p*, welcher mit dünnem Eisenblech ausgeschlagen und mit Thür und Deckenöffnungen versehen ist, dient zum Trocknen von Holz, ebenso die durch die Gewölbe *q* geschaffenen Räume *r*. Diese Trockeneinrichtung hat den Vorzug der Einfachheit und Billigkeit, verursacht aber Löhnungskosten. Zum schnellen Entleeren der Retorte dient ein Einsatzkorb *s*. Wenn derselbe so lang wie die Retorte gemacht wird, dann kann ein Reservekorb jeweils gefüllt werden, wenn der andere gezogen wird; auf diese Weise geschieht das Laden sehr schnell und die Retorte kühlt nicht aus.

Das Holz wird vor der Verarbeitung in der Regel 1 bis 2 Jahre gelagert, um den Wassergehalt desselben zu erniedrigen. Nach Beendigung einer Operation — 12 bis 16 Stunden — wird die Retorte geöffnet, die Kohlen, welche sich in schwacher Rothglut befinden, müssen rasch herausgezogen und in Blechkästen gebracht werden, die man alsdann luftdicht verschliesst. Die Kühlkästen, welche jeweils eine Retortenladung aufnehmen, sind aus 3 bis 4 mm starkem Eisenblech hergestellt und kühlen etwa 36 Stunden aus. Je länger desto besser, denn schnell gekühlte Holzkohle entzündet sich sehr leicht von selbst.

Eine Holzverkohlung mit 10 stehenden Retorten, entsprechend einer Jahresleistung von 10 000 Rmtr., zeigen Fig. 5 und 6. Die Retorten *a* ruhen auf starken gusseisernen Ringen *b*. Ein Gewölbe *c* schützt den Retortenboden vor Stichflammenwirkung und lässt die Heizgase durch eine Anzahl Abzuglöcher nach oben entweichen. Durch den Fuchs *d* gelangen die Verbrennungsproducte in den Sammelkanal *e*, von wo sie in die Schornsteine *f* entsteigen. Behufs Leerung einer Retorte ist es zweckmässig, mit dem Laufkrahn, der in dem Gerüst *g* läuft, nach einer Entlademaschine *h* zu schaffen. In diese wird die Retorte befestigt und nach Abheben des Deckels umgelegt. Die Kohlen fallen selbstthätig in die Kühlkästen. Dann kann der Deckel wieder aufgesetzt und die Retorte durch den Krahn zurückgebracht werden. — Im Uebrigen ist die Apparatur der Anlage dieselbe wie bei der Anordnung mit liegenden Retorten. Das flüssige Condensat läuft von dem Condenskasten *i* durch die Rinne *k* nach den Absetzbottichen *l*, während die unverdichtbaren Gase durch die Leitung *m* einem Gaskühler *n* zuströmen, um etwa mitgerissene Rohsäuretheilchen noch abzugeben. Von hier strömen die Gase durch Rohr *o* zu den Feuerungen.

Fig. 5.

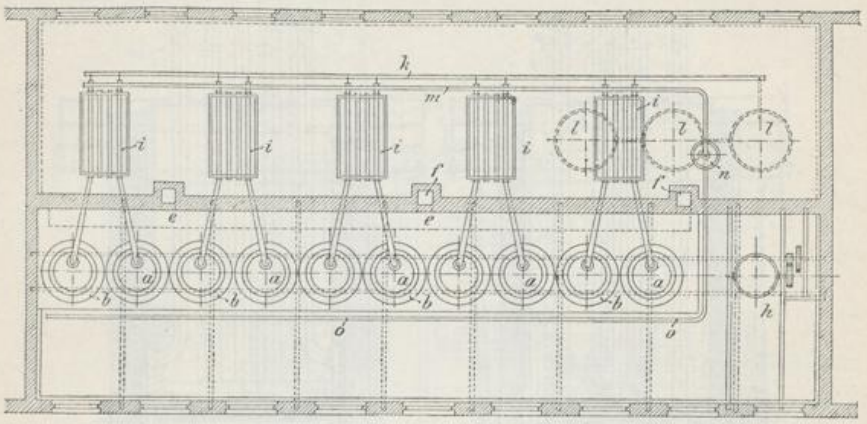


Eine stehende Retorte, welche nicht gezogen zu werden braucht, zeigt Fig. 7. Die Feuerung besteht in einem Vorherd *b* und einem unteren ringförmigen Vertheilungskanal *c*, von wo die Heizgase in den schraubenförmig die Retorte *a* umkreisenden Feuerzug *d* steigen und alsdann beliebig abgeführt werden. Besondere Sorgfalt ist

1) J. 1880, 417; 1897, 561.

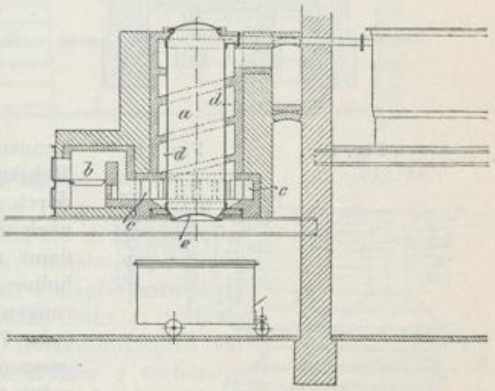
der Herstellung des unteren Verschlussdeckels *e* zuzuwenden, damit er handlich, zuverlässig und einfach wird. Das Entleeren geschieht durch Lösen des unteren Verschlusses, worauf die Kohlen selbstthätig in die Kühlkästen fallen.

Fig. 6.



Holzabfälle, Sägespäne u. dgl. werden getrocknet, dann ebenfalls verkohlt, was auch in schrägen Retorten geschehen kann.

Fig. 7.



Ein Meilerofen (Fig. 8 u. 9 S. 4) besteht aus einem eisernen Behälter von 3 m Seitenlänge des quadratischen Grundrisses bei etwa 4,7 m Höhe. Durch diesen Behälter gehen verschiedene Heizrohre, mittels deren dem Holze die nöthige Zersetzungswärme zugeführt wird. *a* ist der Behälter, dessen Obertheil aus etwa 6 mm starkem Eisenblech besteht, während der Untertheil und der Deckel aus 10 mm starkem Bleche hergestellt sind. Man kann den Boden von *a* nach den Entleerungsöffnungen *b* hin abfallen lassen. Vom Roste *c* schlägt die Flamme einestheils in die Abzuglöcher *d* der Heizröhren d_1, andererseits umspült sie den Untertheil des Behälters vermittels der Feuerzüge *e* und *f* und durchzieht dann die Rohre e_1 und f_1. Die Heizrohre sind mit Abzugrohren verbunden, in denen Drosselklappen *g* die Regelung des Feuers und damit den Gang der Verkohlung zu leiten gestatten. Zum Einwerfen des Holzes dienen zwei im Deckel angebrachte Oeffnungen *h*. Ein Vorzug der Meileröfen ist, dass man in ihnen jedes Material verkohlen kann, während z. B. für Wurzelstockholz Retorten nicht geeignet sind.

Zum Kühlen der Destillationsproducte verwendet man vielfach Röhrenkühler (Fig. 10 bis 12 S. 4), deren Kühlrohre in einem Kühlkasten aus 4 bis 5 mm starkem Blech liegen. Die Kühlrohre treten beiderseits aus den Wandungen heraus und werden durch Krümmer miteinander verbunden, um die Rohre jederzeit leicht reinigen zu können. Sämmtliche

mit den scharf sauren Destillaten oder deren Dämpfen in Berührung kommenden Theile bestehen aus Kupfer. Die in der Retorte entwickelten Dämpfe treten durch ein 100 bis 125 mm weites Rohr *a* in den Kühler ein und gelangen zum Ausgangsrohr *b*. Dort

Fig. 8.

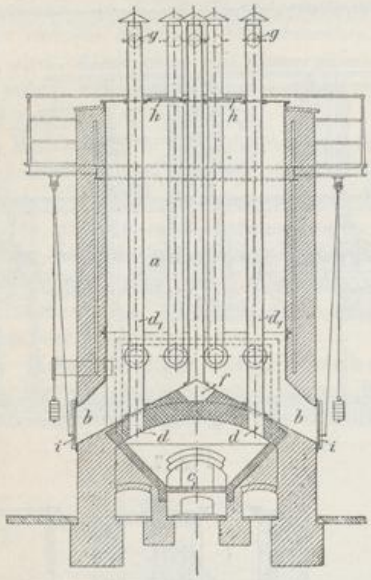


Fig. 9.

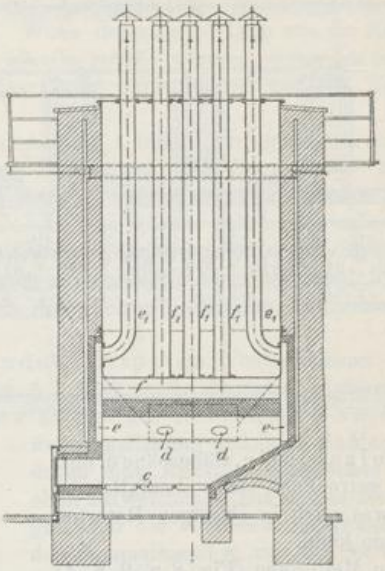


Fig. 10.

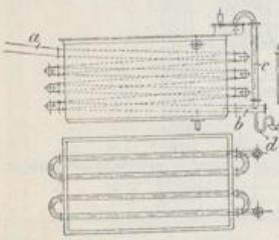


Fig. 11.

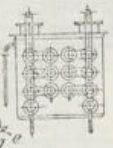


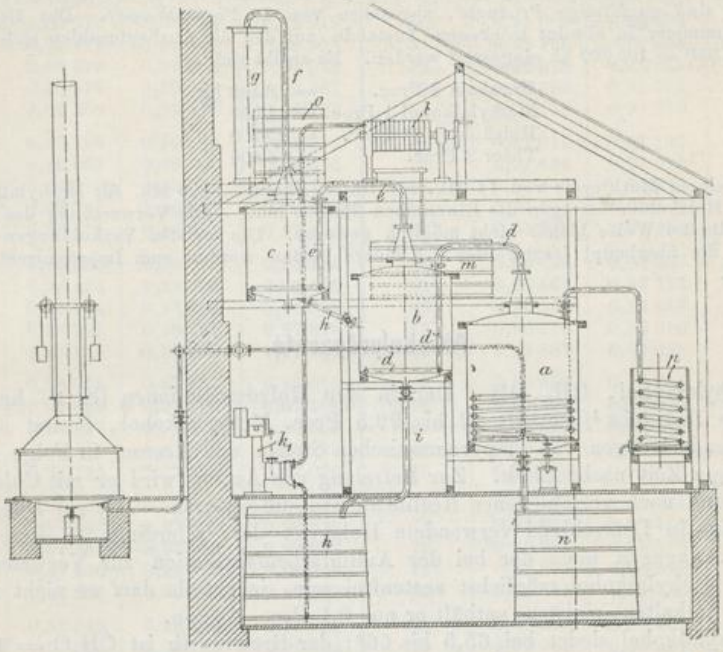
Fig. 12.

trennen sich die unverdichtbaren Gase von der Rohsäure; erstere entweichen durch *c*, letztere durch ein Sackrohr mit Flüssigkeitsverschluss *d* nach der Rinne *e*. Die Gase durchziehen alsdann noch einen Waschkasten mit Sicherheitsverschluss gegen Explosionen zu den Feuerungen. Man rechnet für jede Retorte auf etwa 7 qm Kühlfläche. Das vom Gerinne *e* gesammelte Destillat wird Absatzgefässen zugeführt, um den Theer zum Theil von der Rohsäure zu trennen.

Der rohe Holzessig enthält neben anderen organischen Säuren und Estern etwa 10 Proc. Essigsäure, 1 Proc. Methylalkohol und etwa 0,1 Proc. Aceton. Je nach Bedarf wird der möglichst vom Theer befreite rohe Holzessig aus dem grossen Rohholzessigbehälter ausgelassen, um damit die Rohholzessigdestillationsgefässe, das sog. Dreiblasensystem *k*, zu speisen. Der Holzgeist durchzieht ohne Weiteres beide Blasen, wird durch den Kühlapparat verflüssigt und fliesst von dort direct dem Rectificirapparat oder einem Zwischenreservoir zu. Dagegen bleibt der Theer in der ersten Blase zurück und die Essigsäure wird in der zweiten Blase durch vorher eingebrachten Kalk als essigsaurer Kalk gebunden, welcher nach genügender Sättigung der Kalkpfanne zugeführt und auf Essigsäure verarbeitet wird.

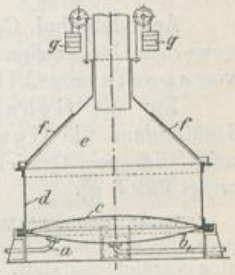
Fig. 13 zeigt eine Destillationsanlage. Die Blase *a* von etwa 2 m Durchmesser bei 2,3 m Höhe, welche mit einer mehrgängigen starken Dampfschlange versehen ist und ausserdem unterhalb derselben eine Schnatterschlange für directe Dampfheizung

Fig. 13.



besitzt, wird aus den Vorrathsbehältern mit Rohsäure gefüllt. Die Blase *b* von 1,7 m Durchmesser bei 1,9 m Höhe und die dritte Blase *c* mit 1,4 m Durchmesser bei 1,6 m Höhe werden mit Kalkmilch und Wasser gefüllt, welche die von der Blase *a* durch Rohr *d* einströmenden Dämpfe aufnehmen. Von *b* steigen die Dämpfe nach *c* durch Rohr *e*, während bei *c* durch *f* nur Wasserdämpfe mit Holzgeistdämpfen vermischt entweichen. Diese werden im Kühler *g* verflüssigt. Rohr *h* dient zum Entleeren von *c* nach *b*; durch *i* wird *b* entleert. Aus dem Sammelbottich *k* saugt eine Laugepumpe k_1, welche die Lauge durch eine Filterpresse *l* drückt. Das Filtrat sammelt sich im Bottich *m* und kann den Eindampfpfannen zugeführt werden. Bottich *n* dient zum Sammeln des Rückstandstheeres, Behälter *o* nimmt die Kalkmilch auf. Der Röhrenkühler *p* dient zur directen Gewinnung von Rohessigsäure, um die Lauge in den Kalkpfannen, wenn nöthig, nachsäuern zu können, falls sie nicht gesättigt ist. — Die Kalkpfannen (Fig. 14) sind flache eiserne Pfannen mit linsenförmigem Heizboden für Dampfheizung. Der Dampfeintritt erfolgt bei *a*, der Austritt durch *b*. Boden *c* und Wandung *d* können mit Kupferblech belegt sein. Eine Dunsthaube *e*, welche mit Deckeln *f* und Gegengewichten *g* versehen ist, verhindert den Austritt der Wasserdämpfe in

Fig. 14.



die Betriebsräume. Zum Füllen und Leeren kann die Haube bequem gehoben werden.

Die Einrichtungskosten einer Anlage für 30 000 Raummeter Jahresleistung stellen sich nach Bühler bei mittleren Preisen der Materialien auf etwa 280 000 bis 300 000 Mk. Hiervon kosten die Gebäude 95 000 Mk., Apparate und Maschinen 195 000 Mk. — Aus Buchenholz erzielt man gewöhnlich 7 bis 8 Proc. Holzkalk, 1 Proc. Methylalkohol, 24 Proc. Holzkohlen, 8 Proc. Theer. Der Rest sind gasförmige Producte, abgesehen von 40 Proc. Wasser. Das Gewicht der 30 000 Raummeter in absolut trockenem Zustande (auf den die Ausbeutezahlen sich beziehen) kann 300 . 350 = 105 000 hk eingesetzt werden. Es ergibt sich

Graukalk 8 Proc.	=	8 400 hk
Methylalkohol 1 Proc.	=	1 050
Holzkohlen 24 Proc.	=	25 200
Theer 8 Proc.	=	8 400

Bei einem Marktpreis von 14 Mk. für 100 k Graukalk, 100 Mk. für Methylalkohol und 4 Mk. für Holzkohlen betragen die Einnahmen 323 000 Mk. — Die Verwerthung des Theers ist in vortheilhafter Weise bisher nicht möglich gewesen. Die meisten Verkohlungen verheizen ihn, um ihn überhaupt loszuwerden. Kleinere Posten werden zum Imprägniren von Holz verwendet.

Alkoholpräparate.

Methylalkohol, $CH_3 . OH$. Der in den Holzdestillationen (S. 2) hergestellte rectificirte Holzgeist [1]) enthält 92 bis 99,5 Proc. Methylalkohol, besitzt ausserdem entsprechende Mengen von empyreumatischen Stoffen und Aceton, in Folge dessen er nach einiger Zeit nachdunkelt. Zur Befreiung von Aceton wird er mit Chlor u. dgl. gemischt und noch verschiedenen Rectificationen unterworfen. Der zur Denaturirung des Spiritus in Deutschland verwendete Holzgeist darf allerdings 25 Proc. Aceton enthalten, dagegen muss der bei der Anilinfarbenfabrikation zur Verwendung gelangende Methylalkohol möglichst acetonfrei sein, jedenfalls darf er nicht mehr als 0,3 Proc. enthalten; meistens enthält er nur 0,1 Proc. Aceton.

Methylalkohol siedet bei 65,5 bis 66°; der Brennwerth ist CH_4O = 1706 hw, oder für 1 k = 5331 w (J. 1889). Der Brennwerth von Aethylalkohol nach Berthelot C_2H_6O = 3257 hw (J. 1892).

Aethylalkohol, $C_2H_5 . OH$. Die Gewinnung von Alkohol wird bei den Gährungsgewerben besprochen werden [2]). Reiner Alkohol siedet bei 78°. Zur Herstellung von absolutem Alkohol destillirt man Alkohol über gebranntem Kalk.

Für die Gehaltsbestimmung des wasserhaltigen Spiritus sind jetzt in Deutschland die Gewichtsalkoholometer vorgeschrieben [3]). Tabelle Seite 7 zeigt die spec. Gewichte bez. auf Wasser von 15° als Einheit (1 *l* Wasser von 15° wiegt 999,5 g).

Mischt man 50 k Wasser mit 50 k Alkohol, so erhält man einen Spiritus von 50 Gewichtsproc. 50 k Alkohol sind aber 63,125 *l*; ferner findet beim Mischen von Alkohol und Wasser eine Verdichtung statt. In folgender Zusammenstellung sind für eine Anzahl Litermengen reinen Alkohols die Mengen Wassers angegeben, welche mit den ersteren vermischt 100 *l* Spiritus ergeben würden. Die Zahlen in der dritten Spalte, welche den Ueberschuss der Summe der beiden ersten Spalten über 100 *l* darstellen, geben die Contraction. Die Stärke

---

1) Glock (J. 1900) will Methylalkohol durch Oxydation von Methan herstellen (?).

2) Die Herstellung von Alkohol aus Calciumcarbid (J. 1895, 542) ist aussichtslos.

3) Bisher wurden Alkoholometer nach Tralles (Volumproc.) und nach Richter (Gewichtsproc.) verwendet.

Specifische Gewichte von Alkohol-Wassermischungen nach Gewichtsprocenten, bezogen auf Wasser von 15°.

Gew.-Proc.	0°	+ 10°	+ 20°	Gew.-Proc.	0°	+ 10°	+ 20°
0	1,00 072	1,00 058	0,99 912	50	0,93 009	0,92 254	0,91 474
1	0,99 875	0,99 866	0,99 723	51	0,92 795	0,92 035	0,91 251
2	0,99 690	0,99 682	0,99 542	52	0,92 578	0,91 815	0,91 026
3	0,99 513	0,99 506	0,99 367	53	0,92 359	0,91 593	0,90 800
4	0,99 350	0,99 340	0,99 198	54	0,92 138	0,91 370	0,90 572
5	0,99 196	0,99 180	0,99 034	55	0,91 916	0,91 145	0,90 344
6	0,99 053	0,99 026	0,98 875	56	0,91 693	0,90 919	0,90 115
7	0,98 919	0,98 881	0,98 720	57	0,91 468	0,90 692	0,89 885
8	0,98 791	0,98 741	0,98 570	58	0,91 244	0,90 464	0,89 655
9	0,98 671	0,98 607	0,98 424	59	0,91 020	0,90 236	0,89 424
10	0,98 559	0,98 478	0,98 283	60	0,90 794	0,90 007	0,89 192
11	0,98 451	0,98 355	0,98 145	61	0,90 568	0,89 777	0,88 960
12	0,98 351	0,98 236	0,98 010	62	0,90 342	0,89 547	0,88 727
13	0,98 256	0,98 121	0,97 878	63	0,90 115	0,89 316	0,88 493
14	0,98 165	0,98 008	0,97 747	64	0,89 887	0,89 085	0,88 258
15	0,98 076	0,97 897	0,97 618	65	0,89 659	0,88 853	0,88 023
16	0,97 984	0,97 786	0,97 488	66	0,89 429	0,88 620	0,87 787
17	0,97 897	0,97 676	0,97 359	67	0,89 199	0,88 387	0,87 551
18	0,97 811	0,97 567	0,97 228	68	0,88 968	0,88 154	0,87 314
19	0,97 725	0,97 457	0,97 096	69	0,88 736	0,87 920	0,87 076
20	0,97 638	0,97 346	0,96 962	70	0,88 503	0,87 684	0,86 839
21	0,97 548	0,97 232	0,96 826	71	0,88 270	0,87 448	0,86 600
22	0,97 455	0,97 116	0,96 687	72	0,88 036	0,87 212	0,86 359
23	0,97 360	0,96 997	0,96 546	73	0,87 801	0,86 974	0,86 119
24	0,97 261	0,96 875	0,96 402	74	0,87 564	0,86 736	0,85 879
25	0,97 158	0,96 749	0,96 255	75	0,87 326	0,86 497	0,85 637
26	0,97 051	0,96 619	0,96 104	76	0,87 087	0,86 257	0,85 394
27	0,96 939	0,96 485	0,95 949	77	0,86 848	0,86 016	0,85 150
28	0,96 822	0,96 346	0,95 790	78	0,86 607	0,85 773	0,84 905
29	0,96 699	0,96 202	0,95 629	79	0,86 364	0,85 530	0,84 659
30	0,96 572	0,96 055	0,95 464	80	0,86 120	0,85 285	0,84 413
31	0,96 438	0,95 902	0,95 295	81	0,85 875	0,85 040	0,84 165
32	0,96 299	0,95 744	0,95 122	82	0,85 628	0,84 792	0,83 917
33	0,96 154	0,95 582	0,94 945	83	0,85 381	0,84 543	0,83 667
34	0,96 003	0,95 415	0,94 764	84	0,85 132	0,84 292	0,83 417
35	0,95 848	0,95 244	0,94 579	85	0,84 879	0,84 039	0,83 165
36	0,95 688	0,95 068	0,94 390	86	0,84 626	0,83 785	0,82 910
37	0,95 522	0,94 886	0,94 199	87	0,84 369	0,83 528	0,82 653
38	0,95 353	0,94 702	0,94 003	88	0,84 110	0,83 268	0,82 394
39	0,95 178	0,94 515	0,93 805	89	0,83 847	0,83 004	0,82 132
40	0,94 998	0,94 323	0,93 606	90	0,83 580	0,82 737	0,81 867
41	0,94 816	0,94 129	0,93 402	91	0,83 310	0,82 467	0,81 600
42	0,94 630	0,93 931	0,93 195	92	0,83 035	0,82 193	0,81 328
43	0,94 438	0,93 729	0,92 987	93	0,82 756	0,81 916	0,81 054
44	0,94 243	0,93 525	0,92 776	94	0,82 472	0,81 635	0,80 776
45	0,94 044	0,93 318	0,92 564	95	0,82 185	0,81 349	0,80 493
46	0,93 842	0,93 109	0,92 350	96	0,81 893	0,81 058	0,80 206
47	0,93 638	0,92 898	0,92 134	97	0,81 595	0,80 762	0,79 915
48	0,93 430	0,92 686	0,91 915	98	0,81 290	0,80 460	0,79 619
49	0,93 221	0,92 471	0,91 695	99	0,80 982	0,80 153	0,79 316
				100	0,80 667	0,79 840	0,79 007

des erhaltenen Spiritus in Volumenprocenten wird durch die Litermenge reinen Alkohols gegeben.

Alkohol	Wasser	Contraction	Alkohol	Wasser	Contraction
5 *l*	95,31 *l*	0,31	55 *l*	48,72 *l*	3,72
10	90,71	0,71	60	43,66	3,66
15	86,19	1,19	65	38,56	3,56
20	81,71	1,71	70	33,38	3,38
25	77,23	2,23	75	28,14	3,14
30	72,71	2,71	80	22,82	2,82
35	68,11	3,11	85	17,42	2,42
40	63,41	3,41	90	11,88	1,88
45	58,59	3,59	95	6,15	1,15
50	53,70	3,70	100	0,00	0,00

Will man also 100 *l* 50proc. Branntwein herstellen, so muss man 50 *l* Alkohol mit 53,7 *l* Wasser mischen.

Die Mischung von 63,125 *l* Alkohol mit 50 *l* Wasser gibt somit nicht 113,125, sondern nur ungefähr 108,84 *l* Spiritus. Diese 108,84 *l* enthalten aber 63,125 *l* Alkohol, die Stärke der Mischung beträgt demnach $\frac{63,125}{108,84} \cdot 100$, d. i. 58 Vol.-Proc. und diese entsprechen mithin 50 Gew.-Proc.

50 *l* Alkohol mit 53,7 *l* Wasser vermischt ergeben 100 *l* Spiritus von 50 Vol.-Proc. 53,7 *l* Wasser wiegen 53,7 k, 50 *l* Alkohol 40 k, die Stärke in Gew.-Proc. wird daher $40 : (40 + 53,7) \cdot 100$, d. i. ungefähr 42,7.

Der für technische Zwecke, zum Putzen, Heizen oder zu Heilzwecken verwendete Spiritus ist steuerfrei, er darf jedoch nur dann in den Handel gebracht werden, wenn 100 *l* desselben mit 2,5 *l* eines Gemenges aus 4 Th. Holzgeist und 1 Th. Pyridinbasen gemischt ist [1]).

Gewerbetreibenden kann es gestattet werden, die Denaturirung von Branntwein für den eigenen gewerblichen Bedarf statt mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel mit Pyridinbasen in dem Verhältniss von 0,5 *l* zu je 100 *l* reinen Alkohols vorzunehmen.

Zur Fabrikation von Essig kann Branntwein mit dem bezeichneten Zusatz von Pyridinbasen oder mit 100 Proc. Wasser und 100 Proc. Essig von 6 Proc. Gehalt an Essigsäure (Essigsäurehydrat) oder mit 100 Proc. Wasser und 50 Proc. Essig von 12 Proc. Gehalt denaturirt werden, wobei auf Verlangen des Antragstellers auf die beizumischende Wassermenge sowohl die das vorgeschriebene Maass übersteigende Menge zugesetzten Essigs als die in dem vorgeführten Branntwein enthaltene Wassermenge in Anrechnung gebracht werden darf. An Stelle des Wassers kann auch Bier oder Hefenwasser verwendet werden.

Bis auf weiteres können ferner als Denaturirungsmittel für den zu verwendenden Branntwein gestattet werden zur Herstellung von:

a) Lacken aller Art und Polituren, soweit dieselben zur Verarbeitung im eigenen Fabrikationsbetriebe bestimmt sind: 0,5 Proc. Terpentinöl,
b) Knallquecksilber: 0,5 Proc. Terpentinöl oder 0,025 Proc. Thieröl,
c) Anilinfarben: 0,025 Proc. Thieröl,
d) Chemikalien:
   1. der Alkaloide: 0,5 Proc. Terpentinöl oder 0,025 Proc. Thieröl,
   2. der als Arzneimittel gebrauchten Extractivstoffe, wie Jalappenharz und Skammonium: 0,5 Proc. Terpentinöl,
   3. des Chloroforms, des Jodoforms, des Aethers, des Antipyrins aus Essigäther, des Chloralhydrats: 0,025 Proc. Thieröl,
   4. des Collodiums, des Tannins, der Salicylsäure und der salicylsauren Salze: 10 Proc. Schwefeläther,
   5. von Bleiweiss und essigsauren Salzen (Bleizucker): 0,025 Proc. Thieröl.

Die Denaturirung von Branntwein in jeder der vorbezeichneten Arten darf jedoch nur zu dem angemeldeten Zwecke und in den Gewerbsräumen des betreffenden Gewerbtreibenden geschehen. Das Ablassen dergestalt denaturirten Branntweins an Andere ist unzulässig.

1) J. 1887, 1075; 1889, 591; 1900, 24.

Chloroform, $CHCl_3$, eine bei 61° siedende farblose Flüssigkeit, wird durch Destillation von Alkohol mit Chlorkalk hergestellt. Die hierfür verwendeten eisernen Gefässe enthalten ein Rührwerk, ein Einleitungsrohr für Dampf und eines für Wasser und ein Mannloch zum Einfüllen des Chlorkalkes. Man arbeitet am besten, wenn man auf 4 Th. Chlorkalk von 103 bis 108° 3 Th. Alkohol von 96° Tr. und 13 Th. Wasser nimmt, so dass auf 4 Th. feste Masse 16 Th. Flüssigkeit vorhanden sind. Um auf eine Tagesproduction von 125 k Chloroform zu kommen, muss jeder der 4 Entwickler eine Ladung von 400 k Chlorkalk, 300 k Weingeist und 13 hl Wasser erhalten. Man füllt zuerst den Alkohol ein, sodann so viel Wasser, bis die Flüssigkeitsmenge 16 hl beträgt, bringt darauf (indem man das Rührwerk im Gange hält) die 400 k Chlorkalk hinzu. Hierauf verschliesst man luftdicht und erwärmt mittels Dampf. Sobald das Thermometer 40° zeigt, stellt man den Dampf ab. Das Rührwerk lässt man weiter gehen, bis das Thermometer 45° zeigt, sodann wird es ausgerückt. Die Temperatur steigt nun langsam, bei etwa 60° erreicht die Reaction ihren Höhepunkt. Zwischen der Vorlage und dem Kühlschiffe ist das Leitungsrohr unterbrochen und eine Glasröhre eingesetzt. Sobald die Reaction im Gange ist, sieht man in dieser Röhre, wie ein feiner Regen von Chloroform, Alkohol und Wasser durchgetrieben wird. Da die Luft, welche nun aus den Apparaten tritt, mit Chloroformdampf gesättigt ist, lässt man sie, bevor sie ins Freie geleitet wird, durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche gehen. Dieses heftige „Blasen" dauert etwa eine Minute, und fängt dann das Chloroform an zu laufen. Sobald nun aus jedem Apparate etwa 30 k abdestillirt sind, wird das Rührwerk wieder in Gang gesetzt. Wenn im Destillate sich kein Chloroform mehr als schwere Schicht absetzt, wechselt man die Blechkannen, welche zum Auffangen des Destillats dienen. Das jetzt folgende Destillat, bestehend aus einem mit Chloroform gesättigten Alkohol, wird aufgefangen, so lange sich noch Chloroform nach Schütteln mit Wasser ausscheidet. Sobald das Destillat nach dem Schütteln mit Wasser klar bleibt, werden die Ausflusshähne geschlossen, das Destillat fliesst nun in die betreffenden Druckgefässe. Man lässt nun das Rührwerk in dem Entwickler gehen, um ein Absetzen der festen Bestandtheile zu vermeiden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat nur 3 Proc. Tr. zeigt. Durch eine Oeffnung nahe am Boden des Entwicklers lässt man hierauf die Kalkbrühe ablaufen. In jedem Druckgefässe befinden sich nun 5 bis 6 hl eines sehr verdünnten Weingeistes. — Zu 100 k Chloroform sind etwa 1300 k Chlorkalk und 100 k Alkohol erforderlich.

Das sog. „Chloroform Pictet" wird erzeugt durch Gefrierenlassen des officinellen Chloroforms bei einer Temperatur von — 70 bis — 80°, wobei das Reinchloroform sich in langen Krystallen ausscheidet, während die geringen Mengen organischer Fremdstoffe, welche auch im besten bisher im Handel vorkommenden Chloroform enthalten sein sollen, in der Mutterlauge zurückbleiben. Es hat keine Vorzüge.

Man kann Chloroform dadurch reinigen, dass man aus rohem Chloroform das Salicylid-Chloroform $(C_{14}H_8O_4 + CHCl_3)_2$ darstellt und dieses durch Destillation in Salicylid und reines Chloroform zerlegt (J. 1892).

Chloralhydrat, $C_2HCl_3O.H_2O$, erhält man durch Einleiten von Chlor in Alkohol. Beim Erwärmen mit Kalilauge bildet es reines Chloroform:

$$C_2HCl_3O + KOH = CHCl_3 + KCHO_2.$$

Aether, $(C_2H_5)O$, siedet bei 35,5°. Er wird erhalten durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O \text{ und}$$
$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4.$$

Da die Schwefelsäure immer wieder zurückgebildet wird, während Aether und Wasser überdestilliren, so lässt man während der Destillation fortwährend so viel Alkohol zufliessen als zersetzt wird.

Aether in nicht ganz gefüllter Flasche nimmt Sauerstoff auf und bildet zuweilen heftig explodirende Abdampfrückstände.

Aldehyd, C_2H_4O, wird in grossen Mengen mit Alkalibisulfit aus Rohspiritus abgeschieden; durch Behandlung mit Chlorwasserstoff geht es in Paraldehyd über, welches als Schlafmittel verwendet wird.

Die Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon geschieht nach Merck (J. 1900) durch die elektrolytische Reduction von Aceton in saurer oder alkalischer wässeriger Lösung. Aceton wird in verdünnter Schwefelsäure (oder einer anderen Mineralsäure) oder auch in verdünnter Alkalilauge gelöst. Die Lösung bringt man in den durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenraum eines Elektrolysirapparates, dessen Anodenraum verdünnte Säure bez. Alkalilauge enthält. Als Kathoden verwendbar sind Metalle und Kohle, von Metallen vorzugsweise Blei, als Anoden ausser Kohle alle unlöslichen Metalle.

Organische Säuren.

Von den organischen Säuren, welche nicht aus Theer (s. d.) gewonnen werden, sind besonders folgende technisch wichtig.

Essigsäure [1]), $H.C_2H_3O_2$, bildet sich durch Oxydation des Aethylalkoholes durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, indem zunächst Aldehyd entsteht, welches durch weitere Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Essigsäure übergeht:

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O;\ C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$$

oder

$$CH_3.CH_2OH + O_2 = CH_3.COOH + H_2O.$$

46 k Aethylalkohol erfordern somit 32 k oder 22,3 cbm Sauerstoff (oder 107 cbm atmosphärische Luft), um 60 k reine Essigsäure zu liefern.

Essigbildende Bakterien sind besonders Bacterium aceti (Fig. 15), B. Kützingianum (Fig. 16) und B. Pasteurianum (Fig. 17). Reinculturen bilden in Bier bei 34° bald Häutchen; das von B. aceti ist schleimig, eben, das von B. Pasteurianum auf der Oberfläche trocken und bald faltig. B. Kützingianum nähert sich mehr

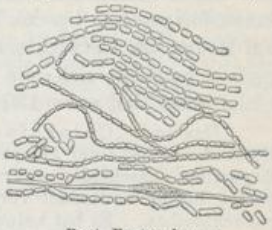
Fig. 15. (Vergr. 1500:1.)

Bact. aceti.

Fig. 16. (Vergr. 750:1.)

Bact. Kützingianum.

Fig. 17. (Vergr. 750:1.)



Bact. Pasteurianum.

dem Pasteurianum, aber sein Häutchen erhebt sich stark über die Flüssigkeit und steigt an der Wand der Fläschchen hinauf (J. 1894). Von den beiden letzteren werden Aethyl- und Propylalkohol in Essigsäure, bez. in Propionsäure übergeführt; aber auch normaler Butylalkohol und Isobutylalkohol vermögen durch diese Bakterien oxydirt zu werden, letzterer namentlich dann, wenn günstige Ernährungsbedingungen für die Entwickelung der Essigbakterien vorliegen. Methyl- und Isopropylalkohol werden

1) Der Essig (das Aetzende) war schon im Alterthum bekannt, da Wein und Bier (s. d.) leicht sauer werden, ja es ist voraussichtlich die erste bekannte Säure. Die Zusammensetzung des Essigs wurde durch Berzelius (1814) festgestellt. Kützing hat 1837 zuerst die organisirte Natur der Essigmutter erkannt, Turpin (1840) hat zuerst einen Sprosspilz bei der Essiggährung beobachtet.

durch diese Bakterien nicht angegriffen, Essigsäure wird mit Leichtigkeit durch beide Bakterienarten zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; Propionsäure und Buttersäure scheinen dabei nicht angegriffen zu werden (J. 1897; 1898, 506; 1899, 488).

Nach dem alten Verfahren giesst man in ein Fass 1 hl Wein; nach 8 Tagen wieder 10 *l* und so fährt man jede Woche mit dem Weinzusatze fort, bis das Säurefass $^2/_3$ angefüllt ist. Ungefähr 14 Tage nach dem letzten Weinzusatz ist der Wein in Essig übergegangen; man zieht die Hälfte aus dem Mutterfasse ab und setzt wieder Wein zu. Wegen der geringen Leistungsfähigkeit des Verfahrens, welche auch durch die Hengstenberg'sche Verbesserung (J. 1885) nicht erheblich gesteigert ist, wird es aber nur noch wenig angewendet [1]).

Die zur Ausführung der Schnellessigfabrikation verwendeten sogen. Essigständer sind meist 2 bis 4 m hoch und 1 bis 1,3 m weit. 20 bis 30 cm hoch über dem untern Boden bohrt man in gleichen Entfernungen von einander, im Umkreise des Fasses Luftzuglöcher, so dass die innere Mündung des Bohrloches ein wenig tiefer liegt als die äussere. Etwa 30 cm über dem Boden befindet sich ein Siebboden, auf welchen Buchenholzspäne kommen und den Ständer anfüllen bis etwa 15 bis 20 cm unter dem obern Rand. Nachdem die Essigständer mit den Spänen beschickt worden sind, giesst man erwärmten Essigsprit über die Späne. Die angesäuerten Fässer bleiben 24 Stunden bedeckt stehen, damit der Essigdunst das Holz durchdringt. 18 bis 24 cm unter dem obern Rand befindet sich ein hölzerner Siebboden mit kleinen Löchern. Damit das Essiggut durch diese Löcher in dünnen Strahlen über die Späne fliesst, bringt man oft in die Löcher Bindfäden, welche etwa 3 cm unten hervorragen, mit einem Knoten versehen sind, mittels dessen sie in den Bohrlöchern oben aufliegen; diese Fäden saugen das Essiggut auf und lassen es vom untern Ende auf die Hobelspäne abtropfen, besser ist die Vertheilung durch ein Segner-Rad. Durch Zuglöcher im Deckel entweicht die von unten eindringende im Ständer ihres Sauerstoffs beraubte Luft.

Nachdem die Essigständer beschickt und angesäuert sind, gibt man das vorbereitete Essiggut (meist 5 bis 10proc. Branntwein, gemischt mit wenig Malzauszug, oder Bier oder Wein) auf. Das aus dem ersten Fasse abfliessende Essiggut kommt in das zweite und fliesst von da, wenn der Alkoholgehalt der säuernden Flüssigkeit 3 bis 4 Proc. nicht überstieg, als fertiger Essig ab. Die beste Temperatur im Bildner ist etwa 35° [2]).

In Folge der Verdunstung von Alkohol, Aldehyd und Essigsäure findet ein Verlust statt, welcher etwa 10 Proc., in mangelhaft geleiteten Fabriken aber selbst bis 40 Proc. betragen kann.

Bei dem Essigbildungsverfahren von Michaëlis geschieht die Essigbildung mittels Drehessigbildnern (J. 1881). Dasselbe ist wenig leistungsfähig; noch weniger dessen Eintaucheverfahren.

Nach Pasteur wird auf Wasser, welchem 2 Proc. Alkohol und 1 Proc. Essig zugesetzt ist und welches ausserdem eine kleine Menge Phosphate des Kaliums, Calciums und Magnesiums enthält, Essigpilz ausgesäet. Derselbe entwickelt sich und bedeckt bald die Oberfläche der Flüssigkeit; gleichzeitig säuert sich der Alkohol. Sobald etwa die Hälfte des vorhandenen Alkohols in Essig verwandelt ist, setzt man jeden Tag Alkohol in kleinen Posten oder Wein oder

1) Beachtenswerth ist, dass directes Sonnenlicht die Entwickelung des Mycoderma aceti hindert und folglich auch die Essigsäuregährung. Nur die chemischen Lichtstrahlen (Blau bis Violett) hindern die Essigbildung, während Roth bis Gelb nicht schaden (J. 1891, 583).

2) Die zu den Nematoden gehörenden Würmer, Anguillula aceti, leben mit Vorliebe im Essig (selbst 6- bis 9proc.), aber auch auf Obst, Wasser u. s. w. Ihr Vorkommen im Spritessig erklärt sich dadurch, dass sie sich gern in den Essigfässern zwischen den Hobelspänen ansiedeln; der Alkoholgehalt des zur Bereitung des Essigs dienenden Sprits ist ihnen nur gefährlich, wenn derselbe mehr als 10 bis 12,5° beträgt. Die günstigste Temperatur für das Wachsthum der Essigälchen ist 16 bis 30°; ihr Luft- und Lichtbedürfniss ist äusserst gering (J. 1890).

mit Alkohol vermischtes Bier zu. Wegen der geringen Leistungsfähigkeit hat das Verfahren keine Verbreitung gefunden.

Die von Döbereiner beobachtete Eigenschaft des Platinmohrs, Alkoholdämpfe in kürzester Zeit in Essigsäure überzuführen, ist wiederholt im Grossen zur Erzeugung von Essigsäure versucht. Das Verfahren ist wohl nirgend mehr in Anwendung.

Essigsäure. Essigsaures Natrium wird mit Schwefelsäure destillirt; man verwendet jetzt meist essigsauren Kalk (S. 5). Das trockene Salz, sog. Weisskalk, wird geröstet, um die brenzlichen Stoffe zu zerstören. Zur Gewinnung der Essigsäure destillirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Auf 100 Th. Calciumacetat braucht man 90 bis 95 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew.; früher wurde essigsaures Blei mit Schwefelsäure zersetzt. Dabei wird eine etwa 40- bis 42proc. Essigsäure gewonnen, diese dann in einem Colonnenapparat der fractionirten Destillation unterworfen.

Fig. 18 bis 21 zeigen eine Einrichtung für Essigsäurefabrikation im Anschluss an eine Holzdestillationsanlage nach Bühler (J. 1900). Von der Kalkdarre aus wird der geröstete essigsaure Kalk direct durch einen Einwurftrichter *o*

Fig. 18.

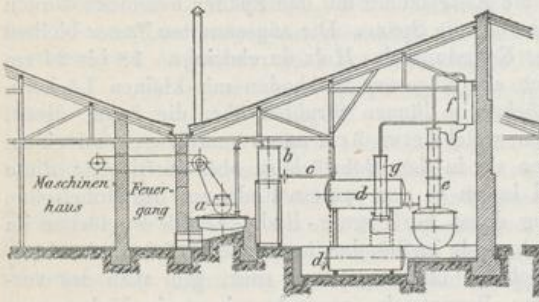


Fig. 20.

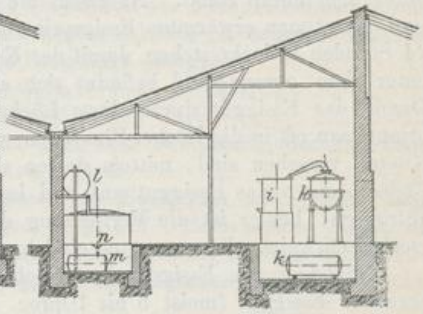


Fig. 19.

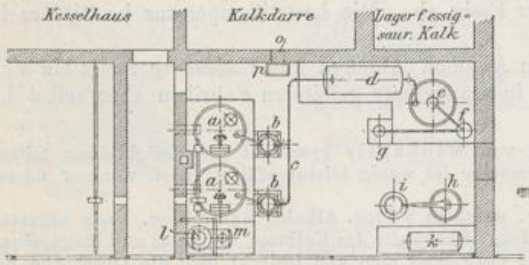
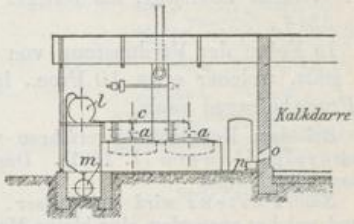


Fig. 21.



in den Vorrathsbehälter *p* geworfen, der zugleich als Messgefäss für eine Ladung dient. Die Zersetzung erfolgt in gusseisernen, mit Rührwerk versehenen, flachen Pfannen *a*, welche mit Mannloch im Deckel und Abzugsrohr, Sicherheitsstutzen und Einlauf für Säure versehen sind. Aus einem Behälter *l* lässt man concentrirte Schwefelsäure durch die Bleirohrleitung *c* einfliessen. Auf 100 Th. essigsauren Kalk rechnet man gewöhnlich 60 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht die Zersetzung von selbst von statten und etwa $^1/_6$ der vorhandenen Essigsäure destillirt über; dann ist gelindes Erwärmen nöthig. Das Rührwerk muss beständig gehen. Die Essigsäuredämpfe steigen aus *a* in einen Thonkühler *b* und fliessen durch c^1 in einen Vorrathsbehälter *d* aus Thon. |Die

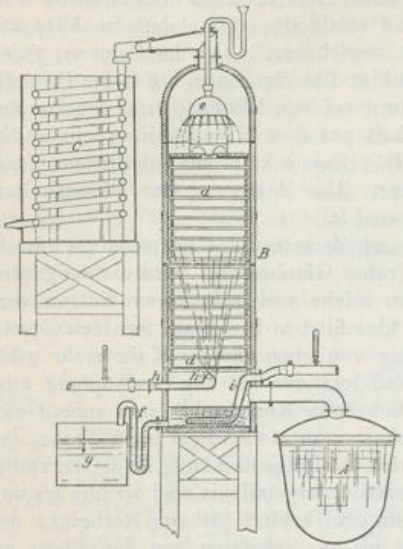
rohe Säure enthält noch Verunreinigungen, wie schweflige Säure, Spuren von Schwefelwasserstoff u. dgl., welche die Schwefelsäure durch ihre theilweise Zersetzung mit der Kohle des Theers der Rohsäure geliefert hat; sie enthält ausserdem noch harz- und theerartige Substanzen und färbende Bestandtheile, welche durch Rectification über chromsaures Kali entfernt werden. Zu dem Zweck lässt man aus dem Behälter *d* in die Blase Säure einfliessen, setzt Wasser zu und rectificirt. Die heutigen Apparate liefern ohne Weiteres ein Product von 99 Proc. und höher. *e* ist die Colonne, *f* der Röhrenkühler mit Rücklauf und *g* ein Zargenkühler für die Säure. Für die Herstellung von Speiseessig rectificirt man die Säure auf dem Blasenapparat *h* unter Zusatz von chromsaurem Kali nochmals und erhält aus dem Thonkühler *i* ein völlig klares Product ohne jeden störenden Geruch. Die Blase *h* kann aus emaillirtem Gusseisen bestehen und ist mit Heizmantel versehen. Die Bewegung der Flüssigkeiten erfolgt mittels Druckluft und der Montjus *m*, d_1 und *k*.

Die Herstellung des Eisessigs erfolgt durch Zersetzen des Natronsalzes mittels Schwefelsäure. Durch schwefelsaures Natron (rohes Glaubersalz) wird die essigsaure Kalklösung beim Eintragen des ersteren in eine solche von essigsaurem Natron verwandelt; die Sättigung ist erreicht, wenn eine klar filtrirte Probe auf ferneren Zusatz von schwefelsaurem Natron keinen Niederschlag von ebensolchem Kalk mehr gibt. Die Lösung wird vom Bodensatz abgezogen und letzterer bis zur Erschöpfung ausgelaugt. Die Concentration erfolgt in direct beheizten Kesseln bis zum spec. Gew. von 1,3. Auf Kühlschiffen oder in Krystallisirkasten setzt sich in 3 bis 5 Tagen der grösste Theil des essigsauren Natrons ab und wird als Rothsalz häufig direct verkauft. Die Mutterlauge wird abgezogen, wieder concentrirt, krystallisirt und so fort bis zur Erschöpfung; alsdann dampft man den Rest ein und erhitzt bis zur Rothglut, um kohlensaures Natron zu gewinnen, oder erhitzt bis zur Schmelze, um den Theer zu entfernen. Das hierbei abfallende essigsaure Natron trennt man durch Lösung in Wasser von der Kohle. Die theerigen Beimengungen, Theeröle der verschiedensten Art, haften an allen Destillationsproducten mit grosser Hartnäckigkeit. Auch die zuerst erhaltenen Krystalle sind nie rein. Durch Wiederauflösen, Concentriren und Krystallisiren reinigt man sie. Alsdann werden die Krystalle in einem eisernen Kessel im Krystallwasser geschmolzen, dieses verdampft und geheizt, bis die zweite Schmelzung erreicht ist. Jetzt ist das Salz wasserfrei und Vorsicht sehr geboten, damit dasselbe nicht wegbrennt. Es wird dann durch concentrirte Schwefelsäure in Glasretorten im Sandbad zersetzt. Auf 92 Th. Salz werden 98 Th. Säure genommen. Aus dem Destillat scheidet sich der Eisessig bei Abkühlung in Krystallform aus.

Zur Herstellung hochprocentiger Essigsäure wird nach Rohrmann (J. 1893) ein Heissluftrohr *h* (Fig. 22 S. 14) über dem Spiegel des sich auf dem Boden ansammelnden flüssigen Reinigungsmittels (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Chromsäure) in den Untersatz des Plattenthurms aus Thon eingeführt. Das Rohr ist mit einer kegelförmigen, vielfach durchlochten Kappe h^1 versehen, durch welche die eingeleitete heisse Luft oder der überhitzte Wasserdampf in den Thurm einströmt. Die Löcher in der Kappe sind so gestellt, dass die Luft oder der Dampf in einem Strahlenbüschel austritt und dieser nach oben hin sich immer mehr ausbreitet, bis die Strahlen gegen die Thurmwandung stossen. Zunächst wird durch ein solches Gebläse die Temperatur im Thurm mit Sicherheit auf diejenige Höhe gebracht und in dieser erhalten, welche nöthig ist, um die concentrirte Essigsäure dampfförmig zu erhalten. Zweitens kann bei etwaiger Ueberhitzung des Thurmes kalte Luft durch das Rohr eingeblasen werden. Drittens werden durch den Luftstrom das in den Essigsäuredämpfen etwa vorhandene Empyreuma und Chlorgas durch die Kühlschlange *C* hindurch, in welcher sich die Essigsäure condensirt, ausgetrieben. Früher (J. 1892) war unter dem

Boden des Thurmes ein Heizraum vorgesehen, dessen Hitze die etwa von der Reinigungsflüssigkeit aufgenommene Essigsäure wieder austreiben soll. Auch dieser Raum lässt sich vortheilhafter durch ein Heissluftrohr *i* ersetzen, welches direct in die Bodenflüssigkeit hineinragt und dort mit vielen Luftauslassöffnungen versehen ist. Die heisse eingeblasene Luft oder auch trockener, überhitzter Dampf verwandelt die flüssig gewordene Essigsäure wieder in Dampf und treibt sie aus der Flüssigkeit heraus. Die Luftzuführungsrohre *h* und *i* sind mit Thermometern und Verschlusshähnen an entsprechenden Stellen versehen.

Fig. 22.



Zur Herstellung hochprocentiger Essigsäure aus Holzkalk verwendet die Rhenania (J. 1901) Polysulfat:

$$3\,Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2\,NaH_3(SO_4)_2 = 3\,CaSO_4 + Na_2SO_4 + 6\,C_2H_4O_2.$$

Die moleculare Verbindung $NaH_3(SO_4)_2$ wirkt bei Umsetzung des Salzes wie freie Schwefelsäure; jedoch ohne deren organische Substanz zerstörende Einwirkung, besonders wenn während des Zusammenmischens der beiden Reagentien eine Ueberhitzung vermieden und die Reaction am Rückflusskühler ausgeführt wird.

K. von der Linde (J. 1897) empfiehlt essigsaures Calcium mit Schwefelsäure im Vacuum zu destilliren, um reine Essigsäure zu bekommen.

Essigsäure (Eisessig), welche Citronenöl in allen Verhältnissen löst, entspricht einem Gehalte von 99 Proc., eine solche, welche Citronenöl in dem Verhältnisse von 1 : 10 löst, einem Gehalte von 95 bis 96 Proc. — Essigessenzen sind im Wesentlichen Mischungen von reiner Essigsäure (aus Holzessig) mit Wasser.

Zur Darstellung von Essigsäureanhydrid unterwerfen die Elberfelder Farbenfabriken (J. 1901) die Salze der Essigsäure der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Schwefligsäure. 71 Th. Chlor (2 At.) und 64 Th. schweflige Säure (etwas mehr als 1 Mol.) werden gleichzeitig über 328 Th. (4 Mol.) entwässertes essigsaures Natrium geleitet, die sich in einem mit Rührwerk und Kühlvorrichtung versehenen Kessel befinden. Der Gasstrom wird so geregelt, dass die Temperatur im Innern des Kessels 20° nicht wesentlich überschreitet und die schweflige Säure stets in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Die Gase werden unter sofortiger Bildung von Essigsäureanhydrid rasch absorbirt. Nach Beendigung der Reaction wird aus der breiförmigen Masse das in vorzüglicher Ausbeute entstandene Essigsäureanhydrid abdestillirt. In der gleichen Weise vollzieht sich der Process, wenn man in vorstehendem Beispiel das Natriumacetat durch die äquivalente Menge anderer Salze der Essigsäure, z. B. des Calciumacetates, ersetzt.

Ameisensäure, $H.CHO_2$, ein Bestandtheil der Ameisen, wird durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin hergestellt (J. 1889, 606); jetzt aber vortheilhafter als Formiat nach Goldschmidt (J. 1896) durch Behandlung von Alkalien mit Kohlenoxyd unter Druck. Versuche ergaben, dass die Umsetzung schon bei einem Ueberdruck von 1 Atm. ganz gut von statten geht. Bei etwa 6 bis 7 Atm. Druck ist

die Absorption des Kohlenoxyds durch Natronhydrat schon bei 150 bis 170° eine vollkommene und vollzieht sich bequem in etwa 6 Stunden. Die sich ergebende Reactionsmasse zeigt einen Gehalt an ameisensaurem Natron, welcher gleich der theoretisch erwarteten Menge ist (vgl. J. 1880, 433).

Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$, Siedep. 56, findet sich im Holzgeist (S. 4), wird fabrikmässig durch trockene Destillation des essigsauren Kalkes gewonnen bei einer Temperatur von 300 bis 400°. Nach Bühler (J. 1900) wird von der Kalkdarre der essigsaure Kalk durch einen Einwurftrichter in das Messgefäss geworfen und von hier aus den Destillationsblasen *a* zugeführt (Fig. 23 bis 28). Man verwendet ziemlich flache gusseiserne Blasen. Statt des oft verwendeten Bleibades leitet man besser auf 500 bis 550° überhitzten Wasserdampf durch eine Spinne in den eisernen Zersetzungskessel. Das Aceton wird ausgetrieben, worauf die Dämpfe erst einen Staub- und Theerfänger a_1 durchziehen, um in einem Kühler *b* verflüssigt zu werden. Man lässt das Destillat einem Druckfass *c* zulaufen, hebt das Rohaceton alsdann in ein Klärgefäss *d* und setzt Wasser zu, um die Theeröle abzuscheiden. Diese zieht man nach *e* ab, während das verdünnte Aceton nach *f* gelangt. Von hier aus wird die Blase *g* gefüllt

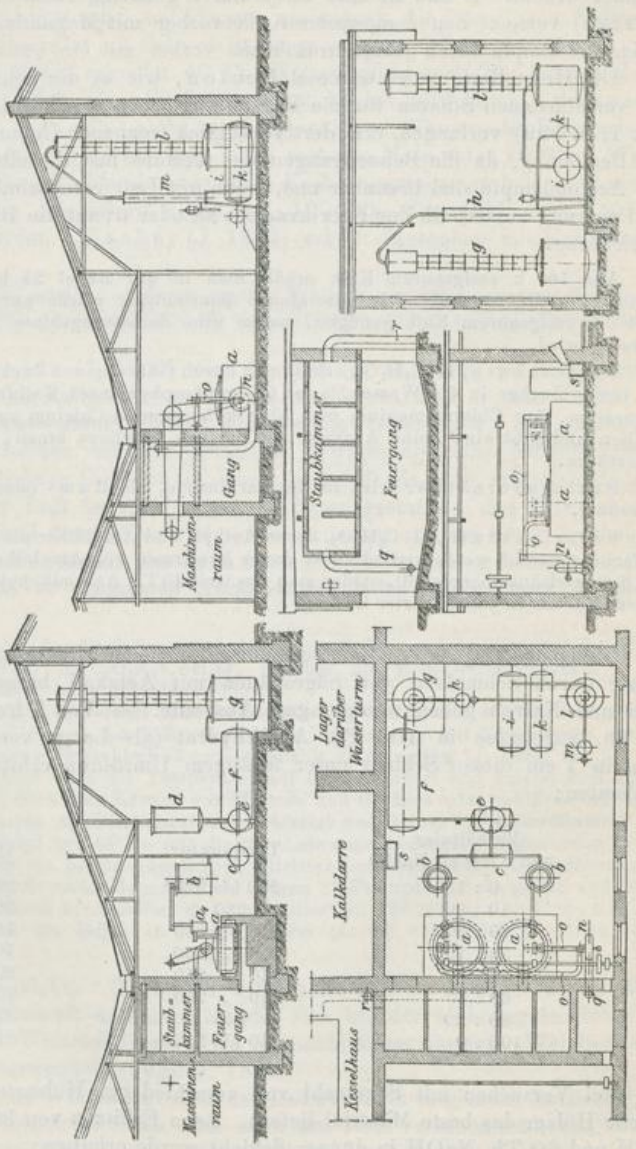


Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26 und 28. Fig. 27.

und die erste Rectification über Natronlauge gemacht. Vor- und Nachlauf trennt man vom Mittellauf in den Behältern *i* und *k*. Erstere gehen zur Blase *g* zurück, letztere werden auf einer zweiten Blase *l* über Kaliumpermanganat rectificirt. Die in *e* abfallenden acetonhaltigen Oele werden mit Holzgeist destillirt und zur Denaturirung benützt. Der Rückstand wird verbrannt oder wird als Kienöl verwendet. Um das Ausdampfen der Pfannen *a* zu beschleunigen, ist mit ihnen ein Exhaustor *n* verbunden, welcher die Dämpfe aus *a* durch *o* absaugt und sie durch *q* in eine Staubkammer drückt. *h* und *m* sind zu *g* und *l* gehörige Kühler. — Bauschlicher (J. 1895) versetzt den essigsauren Kalk vorher mit Magnesia, Squibb (das.) leitet Essigsäuredämpfe durch glühende Röhren.

Die Herstellung von reinem Aceton, wie es die sehr strengen Vorschriften der verschiedenen Staaten für die Herstellung von rauchlosem Schiesspulver (Bd. 1, S. 599) verlangen, erfordert vorzüglich trennende Colonnen und Sachkenntniss der Bedienung, da die Beimengungen des Acetons fast dieselben Siedepunkte haben. Die Acetondämpfe sind brennbar und, wenn mit Luft vermischt, explosibel. Man legt die Feuerung ausserhalb des Fabrikraumes an oder trennt die Blasen *a* von der übrigen Einrichtung.

Aus 100 k essigsaurem Kalk erhält man in der Regel 24 bis 25 k Rohaceton oder 20 bis 22 k Reinaceton. Die gezeichnete Einrichtung würde zur Verarbeitung von etwa 360000 k essigsaurem Kalk genügen, wobei eine Zersetzungsblase in 8 bis 10 Stunden abgetrieben wird.

Buttersäure, $H.C_4H_7O_2$, erhält man durch Gährung von Zuckerlösung. Fitz (J. 1882) löst 180 g Zucker in 6 *l* Wasser, setzt 0,1 g phosphorsaures Kalium, 0,02 g schwefelsaures Magnesium, 1 g Chlorammonium und 70 g kohlensaures Calcium zu, erhitzt auf 110°, lässt erkalten und gibt eine reine Aussaat von Bacillus butylicus hinzu; er erhält so 42 g reine Buttersäure.

Buttersäureäther wird in der Parfümerie, als Rum- oder Cognacäther u. dgl. verwendet.

Valeriansäure, $H.C_5H_9O_2$, deren Aethyl- und Amyläther als Fruchtäther (Apfelöl) vielfach verwendet werden, wird meist durch Erwärmen von Amylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure hergestellt. Oder man erwärmt 40 Th. Amylalkohol mit 100 Th. übermangansaurem Kalium in concentrirter Lösung.

Oxalsäure, $H_2.C_2O_4$, ein Bestandtheil mancher Pflanzen (Oxalis) wird fabrikmässig durch Schmelzen von Sägespänen mit Aetzkali hergestellt. Gemische von Kali und Natron geben weniger gute Ausbeute. — Von Thorn (J. 1873) wurden 50 Th. Sägespäne in 100 Th. Alkalihydrat (als Lauge von 42° B.) eingetragen, dann in 1 cm dicker Schicht unter fleissigem Umrühren erhitzt; er erhielt folgende Ausbeuten:

Verhältniss von KHO zu NaHO	Temperatur	Oxalsäure
0 : 100	200 bis 220°	33,14 Proc.
10 : 90	230	58,36
20 : 80	240 bis 250	74,76
30 : 70	240 „ 250	76,77
40 : 60	240 „ 250	80,57
60 : 40	240 „ 250	80,08
80 : 20	245	81,24
100 : 0	240 bis 250	81,23

Bei Versuchen mit Sägemehl von verschiedenen Holzarten zeigte es sich, dass weiche Hölzer das beste Material liefern. Beim Erhitzen von 50 Th. Holz mit 40 Th. KOH und 60 Th. NaOH in dünner Schicht wurde erhalten:

Holzart	Wassergehalt	Oxalsäure	Oxalsäure auf bei 100° getrocknetes Holz berechnet
	Proc.	Proc.	Proc.
Tannenholz	15,0	80,5	94,70
Föhrenholz	15,0	80,5	94,70
Pappelholz	14,0	80,1	93,14
Buchenholz	8,6	79,0	86,43
Eichenholz	6,5	75,1	83,42

Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Kalkmilch gekocht und das Calciumoxalat mit Schwefelsäure zersetzt.

Capitaine (J. 1895) schmilzt 40 Th. Natronhydrat, 20 Th. Sägemehl und 1,5 Th. Mineralöl. Das Schmelzen wird fortgesetzt, bis bei 200° keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen, auch selbst nicht bei Zuführung von Wasser oder Wasserdampf. Die Masse wird bald fest und wird dann noch mehrere Male unter 200° mit Wasser oder Wasserdampf behandelt, bis sie eine helle Farbe angenommen hat. Sie enthält dann 42 bis 43 Proc. Oxalsäure, oder auf 100 Th. Sägemehl sind 140 Th. Oxalsäure erhalten worden. Zacher (J. 1899) erhitzt Sägespäne mit Kalilauge im Vacuum.

Nach Merz (J. 1882) erhält man durch rasches Erhitzen von ameisensaurem Natrium bis über 400° unter möglichstem Ausschluss der Luft eine Salzmasse, welche neben Carbonat 70 Proc. und mehr Oxalat enthält.

Nach Goldschmidt (J. 1900) wird Formiat (S. 14) innig mit Soda gemischt (zweckmässig 4 Th. krystallisirtes ameisensaures Natron und 5 Th. Soda); die Mischung wird bei Anwendung kleiner Mengen im Glaskolben, bei Anwendung grösserer Mengen in eisernen, der gleichmässigen Erwärmung halber vortheilhaft mit Rührern versehenen eisernen Gefässen in einem auf 400 bis 410° erhitzten Bade erwärmt. Abschluss der Luft ist nöthig, zumal dieser gestattet, den entweichenden Wasserstoff abzuleiten und durch Wasser streichen zu lassen, um den Gang der Reaction zu beobachten. Das entweichende Gas kann unter Umständen weiter benutzt bez. aufgefangen werden. Die so erhaltenen Alkalioxalate sollen entsprechend weiter behandelt werden.

Die wichtigsten Salze der Oxalsäure sind das saure Kaliumoxalat (Kleesalz) und das Kaliumantimonoxalat, $Sb(C_2O_4K_3).6H_2O$, welches als Brechweinsteinersatz in der Druckerei verwendet wird (J. 1886, 926; 1888, 525).

Milchsäure, $H.C_2H_5O_3$, erhält man durch Gährung von Zucker mit Käse oder besser nach dem Verfahren von Kiliani durch Erwärmen von Invertzucker mit Natronlauge. — Zur Herstellung von Gährungsmilchsäure empfiehlt Jaquemin (J. 1891) bei 50° hergestellten Malzaufguss; dann wird die Temperatur auf 65° gesteigert und zuletzt zum Sieden erhitzt. Der Würze wird noch eine Lösung von Maltose und Glykose oder geklärter Rübensaft zugegeben. Darauf wird sie mit Calciumcarbonat versetzt und reines Milchsäureferment eingesäet. Die Gährung erfolgt bei 45° in mit dichter Leinwand bedeckten Kufen oder so vorgerichteten Gefässen, dass ein genügender Zutritt filtrirter Luft stattfindet. Nach Beendigung der Gährung werden die noch vorhandenen eiweissartigen Stoffe durch Tannin gefällt und darauf das milchsaure Calcium durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen. Antimonlactat wird statt Brechweinstein als Beize in der Färberei (s. d.) verwendet (J. 1882, 507; 1887, 1161).

Weinsäure, $H_2.C_4H_4O_6$. Technisch wichtig ist nur die rechtsdrehende Weinsäure, welche im Traubensaft enthalten ist und sich bei der Gährung in Folge der Alkoholbildung als sog. Weinstein, wesentlich Kaliumbitartrat absetzt. Weinhefe wird nur in Weingegenden verwendet. (Vgl. J. 1897.)

Zur Herstellung von Weinsäure wird der Rohweinstein in grossen Bottichen, die mit Rührwerken aus verbleitem Eisen oder auch aus Holz versehen sind, mit Wasser aufgeschlämmt und unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgekocht, wodurch derselbe

zum Theil in Lösung geht. Auf 500 k Rohweinstein werden nach Hölbling (J. 1896) etwa 4 bis 5 cbm Wasser und 110 bis 120 k rohe Salzsäure von 20 bis 22° Bé. verwendet. Zur kochenden Mischung wird nun Kalkmilch zufliessen gelassen, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe mit aufgeschlämmter Kreide nur mehr ein schwaches Aufbrausen zeigt. Die Flüssigkeit enthält jetzt als Niederschlag weinsauren Kalk und in Lösung neutrales weinsaures Kali nebst einer geringen Menge von saurem weinsauren Kali und endlich eine der zugesetzten Salzsäure entsprechende Menge Chlorkalium. Um das vorhandene neutrale weinsaure Kali auch in weinsauren Kalk zu verwandeln, setzt man der Flüssigkeit eine zur Umsetzung hinreichende Menge Gyps zu und kocht $1^1/_2$ bis 2 Stunden, oder man versetzt mit Chlorcalciumlösung zur Bildung von Chlorkalium und weinsaurem Kalk. Den Rest von Weinsäure fällt man durch kohlensauren Kalk. Der gefällte weinsaure Kalk wird mit Wasser gewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt, die durch Filterpressen geklärte Weinsäurelösung eingedampft auf etwa 30° Bé., damit der Gyps möglichst abgeschieden wird. Die klare Lauge wird nun in Vacuumapparaten weiter eingedampft und krystallisiren gelassen [1]).

Die jährliche Weinsäurefabrikation beträgt in:

Deutschland etwa	800 t	im Werthe von 16 bis 20 Mill. Mark.
Oesterreich-Ungarn	500	
Frankreich	300	
Italien	200	
England	1300	
Vereinigte Staaten Amerikas	1200	

Citronensäure, $H_3 . C_6H_5O_7$, ist namentlich im Safte der Citronen (6 bis 7 Proc.), der Preisselbeeren und Johannisbeeren enthalten. Zur Herstellung derselben wird Citronensaft mit Kalkmilch gefällt, das citronensaure Calcium durch Schwefelsäure zersetzt und die Citronensäurelösung eingedampft. Wehmer (J. 1894) will Citronensäure durch Gährung von Zuckerlösungen mit Citronensäurepilzen gewinnen (vgl. J. 1897).

Tannin, Galläpfelgerbsäure, $C_{14}H_{10}O_9$. Zur Herstellung von Tannin werden meist die sog. chinesischen Gallen mit 65 bis 75 Proc. Gehalt verwendet. Die Gallen werden gröblich gepulvert und das Feine, wozu auch der ganze, in den Gallen selbst enthaltene Schmutz gehört, von dem Gröberen auf mechanischen Siebvorrichtungen getrennt. Die Auslaugung des feinen Staubes liefert nach Trachsel die geringste Sorte Wasser-Tannin, während das grobe reine Gallenpulver auf Wasser-Tannin bester Sorte, Spiritus-(Alkohol-)Tannin und Aether-Tannin verarbeitet wird. Zur Bereitung des Wasser-Tannins wird das feine Galläpfelpulver mit Wasser in grossen rotirenden Fässern ausgelaugt; in der wärmeren Jahreszeit ist dabei ein Zusatz von Carbolsäure nothwendig, um das Faulen der Laugen zu verhindern. Nachdem durch systematisches Auslaugen eine Tanninlösung von 10° Bé. hergestellt und die Lauge von dem festen Rückstand auf Vacuumfiltern abgesaugt worden ist, wird dieselbe in kupfernen Vacuumapparaten, soweit thunlich, eingedampft und darauf in flachen Blei- oder Kupferpfannen mit Dampfheizung und mechanischem Rührwerk so weit eingedampft, dass sie beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt, der dann gemahlen wird. — Zur Fabrikation des Spiritus-Tannins wird das grobe Gallenpulver in flache kupferne Pfannen mit Siebboden gefüllt, welche aufeinander passen, und zusammen mit diesen in einem kupfernen Cylinder, welcher mit den nöthigen Ablass- und Einfüllhähnen, sowie mit einem Standglas versehen ist, mit etwa 80° Spiritus, welchem bis 25 Proc. Aether hinzugefügt werden können, systematisch extrahirt,

1) Vgl. auch H. Rasch: Fabrikation der Weinsäure. (Berlin 1897.)

wobei, wie bei dem Wasser-Tannin, die schwächsten Laugen immer auf die frischesten Gallenbrocken zur Einwirkung kommen. Der Alkohol wird schliesslich abdestillirt und der Rückstand wie beim Wasser-Tannin behandelt.

Zur Darstellung des Aether-Tannins verwendet man vielfach die Laugen von dem reinsten Wasser-Tannin; dieselben werden auf 21° Bé. eingedampft, dann in mechanischen Schüttelapparaten zweimal mit Aether gewaschen, die dicke Lauge vom darüber schwimmenden Aether abgezogen, nachdem sich dieselbe in dazu bestimmten Kupfergefässen mit Standglas abgesetzt hat. Aus der dicken Lauge wird durch Zusatz von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia das Wasser grösstentheils entfernt und die Lauge dann im Trockenschranke auf Blechgefässen oder auf mit Dampf geheizten mechanischen Trockenapparaten, bei denen die Lauge mechanisch auf ein sich bewegendes endloses Tuch gestrichen wird, in das reinste Aether-Tannin verwandelt. Zuweilen werden auch die zerkleinerten Galläpfel mit Aether — in ähnlicher Weise wie in der Zuckerfabrikation bei der Diffusion die Rüben — ausgezogen.

Nach Riedel (J. 1891) enthalten die Rohstoffe I. Harz, Wachs, Pflanzenfette und Chlorophyll; II. Gerbsäure, Gallussäure; III. andere in Wasser lösliche Substanzen, hauptsächlich Salze der Pflanzensäuren, Zucker, Extractivstoffe und IV. Pflanzenfasern. Es sollen nun zunächst Lösungsmittel in Anwendung kommen, welche die Stoffe der Gruppe I, nicht aber das Tannin lösen, und dass das danach mit Wasser ausgelaugte Tannin von den unter III. bezeichneten Verunreinigungen befreit wird.

Cyanverbindungen.

Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$. Zur Herstellung des gelben Blutlaugensalzes schmilzt man verkohlte thierische Abfälle (Blut, Horn, Wollstaub u. dgl.) mit Potasche unter Zusatz von Eisenfeile. Engler (J. 1883) empfiehlt die thierische Kohle in die geschmolzene Potasche einzudrücken. Aus der durch Auslaugen der Schmelze erhaltenen Lauge krystallisirt Blutlaugensalz, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Die ausgelaugten Rückstände werden als Entfärbungsmittel für Paraffin u. dgl. verwendet.

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, $K_6Fe_2Cy_{12}$, erhält man durch Oxydiren von Ferrocyankalium mit Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd. Nach Rössler (J. 1893) erhält man bei Durchführung der Oxydation mit dem elektrischen Strom, sowie mit Permanganat oder einem anderen Oxydationsmittel, welches an sich keine löslichen Verbindungen zurücklässt, das Ferrisalz in reiner Lösung, wenn man nur die geringe Menge des etwa in Lösung gelangenden Aetzerdalkalis durch Kohlensäure, gegebenenfalls durch Schwefelsäure ausfällt.

$$3\,Ca_2FeCy_6 + 7\,K_4FeCy_6 + 2\,KMnO_4 = 10\,K_3FeCy_6 + 2\,MnO + 6\,CaO.$$

Wichtiger ist die Verarbeitung der Gasreinigungsmassen (Bd. 1, S. 88). Analysen verschiedener Reinigungsmassen (J. 1890) ergaben z. B.:

	Alte Lux-Masse	Dauber-Masse	Dauber-Masse	Schröder u. Stadelmann	Mattoni-Masse	Gutes Rasenerz
Wasser	26,52	24,72	29,84	16,48	26,36	26,00
Schwefel . . .	29,95	27,82	29,58	28,48	28,26	25,04
Berlinerblau . .	2,27	2,70	4,86	4,26	5,40	10,32
Rhodanammonium	3,78	8,06	7,19	6,58	2,41	2,24
Ammoniak . . .	1,66	2,82	1,01	2,84	0,41	0,38

Nach Kunheim (J. 1884) wird das Ammoniak mit Wasser ausgelaugt, mit Schwefelkohlenstoff der Schwefel, dann mit trocknem Kalk gemischt, wobei schon die für die Aufschliessung der unlöslichen Ferrocyanverbindungen äquivalente Menge

Aetzkalk genügt. Die trockene Mischung wird nun entweder in einem geschlossenen Apparate unter fortwährendem Umrühren behufs theilweisen Austreibens des nicht löslichen Ammoniaks auf 40 bis 100° erwärmt, wobei das entweichende Ammoniak in bekannter Weise gewonnen wird, und hierauf die Masse einer methodischen Auslaugung mit Wasser unterworfen, wodurch direct Ferrocyancalciumlaugen erhalten werden, oder man wendet zuerst eine methodische Auslaugung mittels Wasser an und erhält auf diese Weise eine ammoniakalische Ferrocyancalciumlauge. Diese Lauge wird neutralisirt und dann bis zum Aufkochen erwärmt, wobei eine schwer lösliche Ferrocyanverbindung herausfällt, welche wesentlich Ferrocyancalciumammonium, $Ca(NH_4)_2FeCy_6$, ist. Durch Behandlung mit Aetzkalk in geschlossenen Gefässen wird das Ferrocyancalciumammonium zersetzt, das entweichende Ammoniak gewonnen und eine reine Ferrocyancalciumlauge erhalten. Die Ferrocyancalciumlaugen können auf bekannte Weise durch Niederschlagung mit Eisenoxydulsalzen und nachheriger Oxydation auf Berlinerblau verarbeitet werden. Soll aus den Laugen aber Blutlaugensalz gewonnen werden, so stellt man aus denselben zunächst Ferrocyancalciumkalium her, indem man die Ferrocyancalciumlauge eindampft und mit so viel Chlorkalium versetzt, als zur Bildung von Ferrocyancalciumkalium, CaK_2FeCy_6, nöthig ist. Das genannte Doppelcyanür scheidet sich alsdann sowohl in der Kälte, als auch beim Erwärmen aus, wird abfiltrirt und von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit. Durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat wird dann das Doppelcyanür in Blutlaugensalz übergeführt.

Nach Esop (J. 1889) soll durch Zusatz von Aetzkalk und Natriumsulfat Sulfocyan und Ferrocyan gleichzeitig gelöst und die gewonnene Lauge durch fractionirte Fällung auf Berlinerblau und Rhodansalze verarbeitet werden.

Nach Marasse wird Gasreinigungsmasse mit Kalkmilch gekocht:

$$Fe_8 . 3 Fe_2(CN)_{12} + 14 S + 18 CaO = 6 Ca_2Fe(CN)_6 + 8 FeS + 6 CaSO_3.$$
$$Ca_2Fe(CN)_6 + CaSO_3 + CaO + 7 S = 3 Ca(CNS)_2 + CaSO_4 + FeS.$$

Nach Hölbling (J. 1897) ist das Verfahren brauchbar. Mascow (J. 1901) behandelt die Masse erst mit verdünnter Natronlauge. Eisenstein (J. 1898) mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Kalkmilch. Donath (J. 1900) mit verdünnter Salzsäure.

Zur Vergrösserung der Cyanausbeute will Hornig (J. 1893) die Gasreinigungsmasse mit Eisensulfat versetzen, Drehschmidt (J. 1896) mit Erdalkalicarbonaten und Eisenoxyd.

Von der Soc. de Croix wird aus Rübenmelasse erhaltenes rohes Trimethylamin auf Cyanide und Ferrocyanide verarbeitet. Nach Ortlieb wird das rohe Trimethylamin in kleinen Siederöhren verdampft, die Dämpfe werden durch rothglühende Retorten geleitet, wo sie in Blausäure, Cyanammonium und Kohlenwasserstoffe zerlegt werden.

Bueb (J. 1900) leitet Schlempegase über glühende Scharmotte. Nach andern Angaben (J. 1896) wird in dem Ofen *A* (Fig. 29 u. 30) die auf etwa 40° Bé. eingedickte Schlempe vergast, während in dem Ofen selbst gleichzeitig die Cyanirung des Schlempestickstoffs stattfindet. Die Schlempe fliesst aus *a* in die kleinen Messcylinder *b* und durch das Syphonrohr *c* in die Retorten ein, woselbst die Vergasung der Schlempe sofort beginnt. Die aus dem Mundstück der Retorten entweichenden Destillationsgase werden in dem Rohr *e* gesammelt und nach den Kanälen *f* geleitet. Die Grössenverhältnisse dieser im Zickzackweg den Ofen durchlaufenden Kanäle müssen so bemessen sein, dass die Gase etwa 15 Secunden in den Kanälen verweilen. Die Kanäle sind auf beiden Seiten des Ofens der leichten Reinigung wegen nach aussen durchgeführt und durch Klappen verschlossen. Nach dem Durchziehen der Kanäle werden die Gase durch Rohr *g* nach den Absorbern *B* weiter geleitet. Die Heizung des Ofens

erfolgt durch die von ihrem Cyangehalt befreiten Destillationsgase, die durch die Rohre h an verschiedenen Stellen des Ofens zugeleitet werden können; eine Hilfsfeuerung dient namentlich zum Anfeuern des Ofens. Die Heizgase dienen zunächst

Fig. 29.

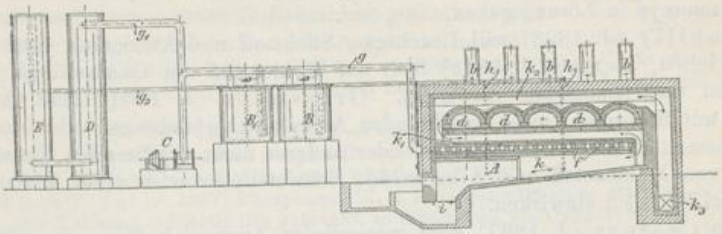
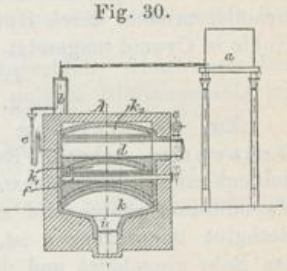


Fig. 30.



zur Erhitzung der Kanäle f, indem sie unter denselben durch den gewölbten Feuerzug k streichen, sodann über die Kanäle f durch den Feuerzug k_1 wieder nach vorn geleitet werden, wonach sie über die Retorten weg durch den Feuerzug k_2 nach dem Fuchs k_3 gelangen. Die Gase verlassen nach erfolgter Cyanirung ihres Stickstoffes den Ofen durch das Rohr g und werden durch die mit Rührwerk versehenen Absorptionsgefässe B und B^1 geleitet. Letztere sind zur Absorption der Cyanverbindung mit Eisensalzen beschickt. Nach Durchziehen der Absorber gelangen die nunmehr cyanfreien Gase in den Gassauger C, mittels dessen sie aus den Destillationsretorten durch die Kanäle f und Absorber $B\,B^1$ hindurchgesaugt werden, und gelangen nun durch Rohr g^1 nach dem Kühler D und Scrubber E und von da durch Rohr g^2 nach dem Ofen zurück, wo sie in die Rohre h vertheilt zur Heizung des Ofens dienen (J. 1899, 494).

Gelis empfahl, das durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammon erhaltene Sulfocarbonat, $(NH_4)_2CS_3$, durch Schwefelkalium in Schwefelcyankalium umzuwandeln, wobei Schwefelammon und Schwefelwasserstoff verflüchtigt werden. Das Schwefelcyankalium, CNSK, wird durch Glühen mit Eisen in Blutlaugensalz (und Schwefeleisen) übergeführt: $6CNSK + 6Fe = K_4FeCy_6 + 5FeS + K_4S$. Später ist das Verfahren in verbesserter Form von Tscherniak (J. 1882) fabrikmässig ausgeführt. Aehnlich Siepermann (J. 1895 u. 1896) und Hood (J. 1896). Görlich (J. 1895) schmilzt Rhodanalkalien mit Eisen, Lüttke (J. 1896) mit Zink, Raschen (J. 1899) mit Salpeter.

Cyankalium, KCN, erhält man durch Schmelzen von Blutlaugensalz:

$$K_4FeCy_6 = 4\,KCy + FeC_2 + N_2.$$

Nach Liebig erhitzt man 1 Mol. Blutlaugensalz mit 1 Mol. kohlensaurem Kalium:

$$K_4FeCy_6 + K_2CO_3 = 5\,KCy + KCNO + CO_2 + Fe.$$

Jetzt wird wohl das meiste Cyankalium, von dem zur Goldgewinnung (Bd. 1, S. 296) grosse Mengen verwendet werden, direct synthetisch hergestellt.

Die Gewinnung von Cyanverbindungen mittels atmosphärischen Stickstoffes ist sehr oft versucht und auch neuerdings mit Erfolg durchgeführt.

Adler (J. 1884) wollte einen Röhrenofen verwenden, Donnel (J. 1896) einen Schachtofen; Gilmour (J. 1894) erhitzt ein Gemisch aus ungefähr gleichen Theilen Kohle und Alkali in einer Retorte auf ungefähr 1000° und leitet einen Strom atmosphärischen Stickstoffes darüber, bis das ursprüngliche Gemisch in Cyanid übergeführt

ist. — Nach Finlay (J. 1897) wird ein Gemisch aus ungefähr gleichen Theilen Kohle oder Baryumcarbonat auf ungefähr 1000° erhitzt. Ueber dieses Gemisch wird ein von Sauerstoff befreiter Luftstrom und schweflige Säure so lange geleitet, bis es in Baryumcyanid und Baryumsulfocyanid verwandelt ist. Wenn der Glühprocess beendigt ist, wird der Inhalt des Gefässes mit Wasser ausgelaugt, wobei das Cyanid, das Sulfocyanid und Baryumoxyd in Lösung gehen.

Lambilly (J. 1893) will Leuchtgas, Stickstoff und Ammoniak über glühende Alkalien leiten, Lange (J. 1898) lässt auf Kohlenstoff ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak einwirken. Grossmann (J. 1901) lässt Ammoniak, gemischt mit flüchtigen, nicht oxydirenden Ammoniakverbindungen oder mit Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen oder anderen nicht oxydirenden Gasen, auf ein Gemisch von Kohlenstoff und Alkalisulfid, Schwefelleber oder diese bildenden Substanzen bei Rothglut einwirken.

Nach Castner (J. 1897) wird wasserfreies Ammoniak über eine auf 300 bis 400° erhitzte, geschmolzene Schicht von Alkalimetall geleitet, worauf das flüssige Reactionsproduct durch Hindurchleiten durch eine Schicht von auf Rothglut erhitzter Kohle in Cyanid umgesetzt wird:

$$1.\ NH_3 + Na = NaNH_2 + H$$
$$2.\ NaNH_2 + C = NaCN + 2\,H.$$

Zur Herstellung von Cyankalien empfehlen Siepermann und Grüneberg stehende Retorten, welche mit einem Gemenge von grobem Holzkohlenklein und kohlensaurem Alkali beschickt werden; das untere Ende des Gaszuführungsrohres wird an die Stelle geschoben, an der die Hellrothglut in dunkle Rothglut übergegangen ist. Darauf wird ein gleichmässiger Ammoniakstrom durch das Rohr eingeleitet und die Reactionsmasse langsam in den untern Sammelbehälter abgelassen. Die Beschickung wird zuvor in einer sich drehenden Trommel getrocknet, deren Erwärmung zweckmässig durch die abziehenden Heizgase erfolgt. Die Schmelze wird bei der Darstellung von Cyankalium systematisch ausgelaugt, bis die Lauge etwa 1,4 spec. Gew. zeigt, und darauf mit kohlensaurem Kali versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur der Lauge scheidet sich sofort, bei höherer Temperatur derselben beim Erkalten der grösste Theil des Cyankaliums aus, welches dann durch Abschleudern und Umkrystallisiren gereinigt werden kann (J. 1887 u. 1890).

Beilby (J. 1894) empfahl hierfür einen besonderen Apparat, desgl. Readmann (J. 1889); entsprechende Vorschläge von Riepe (J. 1899) und Besemfelder (J. 1901).

Pfleger (J. 1896) erhitzt ein Gemisch von 1000 Th. Potasche und 100 Th. Kohle auf 900°. Dann wird Ammoniak im raschen Strome zugeführt, wozu ein Ueberdruck von $^1/_3$ Atm. hinreicht. Sobald man bemerkt, dass die ursprünglich schwarze Masse im Tiegel anfängt grau bis weiss zu werden, bläst man mit dem Ammoniak frische Kohle in das Gemenge und bringt so nach und nach die ganze für die Reaction nöthige Menge Kohle in das Gemisch, ohne dass dieses durch die Gegenwart von zu viel Kohle auf einmal erstarren oder zähflüssig werden und unter die Temperatur von 900° gelangen kann. Nach zweistündiger Zufuhr von Ammoniak und Kohle ist alles im Tiegel befindliche Alkali in Cyanid umgewandelt.

Nach Angabe der Frankfurter Scheideanstalt (J. 1900 u. 1901) wird in einem Schmelzgefäss, welches in einem gut regelbaren Ofen eingebaut ist, Cyanid, z. B. Cyannatrium, eingeschmolzen und darauf die berechnete Menge Alkalimetall und Kohle eingetragen. Bei einer Temperatur, welche gerade genügt, das Cyanid flüssig zu halten, wird ein Ammoniakstrom durch das Gemisch geleitet. Zunächst entsteht aus dem Metall und dem Ammoniak Alkaliamid, welches sich im Entstehungszustand sofort mit

dem Cyanid umsetzt zu Dialkalicyanamid, und an dieses addirt sich die Kohle, indem Cyanid entsteht. Damit die letztere Reaction, die Addition von Kohlenstoff an Alkalidicyanamid, sich quantitativ vollzieht, muss gegen Schluss die Temperatur des Reactionsgemisches etwas erhöht werden.

Die Stassfurter chem. Fabrik (J. 1901) leitet Ammoniak über Kohle, welche mit Alkalilauge getränkt und unter Luftabschluss getrocknet ist.

Glock (J. 1899) will Formamid durch geschmolzenes Alkali leiten.

Huntington (J. 1897) will Acetylen mit Stickoxyd in einer Gaskraftmaschine verpuffen. Caro und Frank (J. 1896) behandeln Calciumcarbid mit Stickstoff oder Ammoniak (J. 1897):

$$CaCa_2 + 2NH_3 = Ca(CN)_2 + 3H_2.$$

Später (J. 1900) soll Cyanamid hergestellt werden, dann Cyanid.

Moise (J. 1897) will Borstickstoff mit Potasche und Kohle glühen.

Wird nach Vidal (J. 1897) Phospham, PN_2H, in Gegenwart eines alkalischen Carbonates (Natrium- oder Kalium-) auf Rothhitze gebracht, so erhält man ein Cyanat: $PN_2H + 2CO_3K_2 = PO_4K_2H + 2CNOK$. — Später (J. 1899) mit Ameisensäure. Ferner wird Carbazolkalium (J. 1895, 548) vorgeschlagen.

Hornig (J. 1895) und Mehner (J. 1897) wollen Cyannatrium elektrolytisch herstellen.

Berlinerblau, Pariserblau, Miloriblau, Erlangerblau, Hamburgerblau, Fe_7Cy_{18}, wird erhalten durch Fällen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenchlorid:

$$3\,K_4FeCy_6 + 2\,Fe_2Cl_6 = 12\,KCl + Fe_7Cy_{18}.$$

Die fabrikmässige Herstellung beschreibt sehr ausführlich Weber (J. 1891).

Turnbull's Blau, durch Fällen von Eisenvitriollösung mit Ferricyankalium ist nach Gintl (J. 1880) identisch mit Berlinerblau.

Verarbeitung des Steinkohlentheeres.

Die Gewinnung des Steinkohlentheeres[1]) bei der Herstellung von Leuchtgas und bei der Verkokung[2]) wurde bereits Bd. 1, S. 24 u. 80 besprochen. Die Zusammensetzung des Theeres (Bd. 1, S. 34) ist abhängig von der Art der Kohlen, mehr aber noch von der angewendeten Temperatur. Nach Wright (J. 1888) ergaben fünf Theere, welche aus derselben Kohle, aber bei steigender Temperatur gewonnen waren:

		I	II	III	IV	V
Ammoniakwasser,	Proc.	1,20	1,03	1,04	1,05	0,38
Rohnaphta,	„	9,17	9,05	3,73	3,45	0,99
Leichte Oele,	„	10,50	7,46	4,47	2,59	0,57
Kreosotöl,	„	26,45	25,83	27,29	27,33	19,44
Anthracenöl,	„	20,32	15,57	18,13	13,77	12,28
Pech,	„	28,89	36,80	41,80	47,67	64,08

1) Die Theerproduction Deutschlands betrug 1900 etwa

	Gastheer	180 000 t
	Kokereitheer . . .	300 000
		480 000 t
England:	Gastheer	692 000 t
	Hochofentheer . .	150 000
	Kokereitheer . . .	85 000
		927 000 t

Ganz Europa liefert etwa 2 Millionen t Theer.

2) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2. (Braunschweig 1901.)

Die Menge der Rohnaphta (Benzol u. s. w.), der Leichtöle und der Phenole nimmt also bei steigender Temperatur bedeutend ab. Die schweren Theere enthalten in der Regel viel Naphtalin, sind dagegen selten reich an Benzol und Anthracen, die leichteren sind umgekehrt reich daran, während sie Naphtalin in geringerer Menge enthalten. Die mit starken Zusätzen von Paraffinkohlen arbeitenden Gasanstalten liefern in der Regel die wenigst brauchbaren Theere, weil, abgesehen von ihrem hohen Kohlenstoffgehalt, auch noch die Gewinnung reiner Theerfabrikate daraus sehr erschwert ist. Der beste Theer ist immer der aus möglichst einheitlichem Material von guter Gaskohle bei nicht zu hoher Temperatur gewonnene, wie sie etwa bei den mit Rostfeuer arbeitenden Gasretorten zur Anwendung kommt (J. 1887). Theer der Berliner Gasanstalten gibt z. B. in 100 Theilen

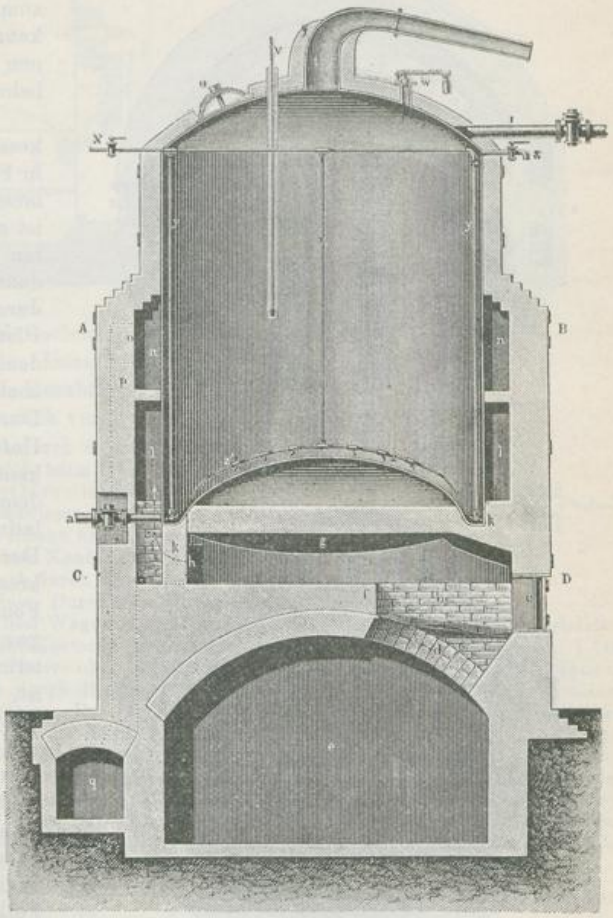
Benzol und Toluol	0,8
Uebrige wasserhelle Oele	0,6
Phenol (krystallisirt)	0,2
Naphtalin	3,7
Anthracen (rein)	0,2
Schweres Oel	24,0
Pech zu Asphalt und Briketts	55,0

Zur Destillation des Theeres[1]) empfiehlt Lunge die für 25 t bestimmte Blase, von welcher Fig. 31 den Querschnitt nach der Linie *EF* der Grundrisse, Fig. 32 einen Schnitt durch *DC* der Fig. 31, Fig. 33 einen Schnitt durch die Blase selbst, nach *AB* der Fig. 31 zeigt. Die Blase ist 3 m weit und 3,5 m hoch (ohne den Dom), von 10 mm starkem Kesselblech. Die Einwärtswölbung des Bodens entspricht annähernd der Auswärtswölbung des Deckels. Man kann der Blase eine ganz unbedeutende Neigung nach der Seite des Ablasshahns *a* zu geben, welcher jedenfalls so dicht wie möglich über dem Boden oder sogar in dem flachen Theile desselben angebracht sein muss. Der Feuerraum *b* ist durch eine Thür *c* von der Aussenseite zugänglich, jedenfalls nach der entgegengesetzten Seite, wie der Ablasshahn *a* für das Pech. Die Mauer unter den Feuerthüren ist nach vorn geschlossen, und die Aschenfälle sind sämmtlich durch eine Oeffnung *d* mit einem grossen, überwölbten Kanale *e* verbunden, welcher unter der ganzen Blasenreihe hinläuft und nur von beiden Enden der Batterie aus zugänglich ist. Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *f* und unter dem Gewölbe *g* hin. Letzteres ist als Tonnengewölbe von der kreisförmigen Mauer *k* aus geschlagen, auf welcher die Blase ruht, und schliesst deren Boden vollständig von der Stichflamme ab. Der Raum zwischen *g* und dem Boden der Blase ist nur ein Luftbad, dessen Temperatur durch die unter *g* spielende Flamme allerdings stets hoch erhalten wird, aber nie übermässig steigen kann. In *g* speichert sich so viel Hitze auf, dass man gegen Ende der Destillation gar nicht mehr zu feuern braucht, namentlich wenn man mit Dampf arbeitet. Das Gewicht der Theerblase, welche auf der Ringmauer *k* ruht, macht diese letztere zu einem sicheren Widerlager für das Schutzgewölbe, welches sonst ganz unabhängig von dem Feuerungsmauerwerk ist und daher ohne Störung desselben erneuert werden kann, wenn es ausgebrannt ist. Die Flamme zieht dann weiter durch vier Füchse *h* in zwei senkrechte Kanäle *i*, um an den Cylindermantel der Blase zu gelangen. Der massive Pfeiler *i'* zwischen den Kanälen *i* setzt sich bis ganz oben hin fort. In ihm liegt, vor dem Feuer geschützt, aber durch die unmittelbar daneben hin laufenden Kanäle *i* und *p* warm gehalten, das Rohr, welches den Ablasshahn *a* mit der Blase verbindet. Der Pfeiler *i'* zwingt die Flamme, sich in

1) G. Lunge: Industrie des Steinkohlentheeres; 4. Aufl. von H. Köhler (Braunschweig 1900) S. 296. — G. Schultz: Chemie des Steinkohlentheeres, 3. Aufl., Bd. 1. (Braunschweig 1900.)

einen rechten und linken Strom zu theilen, welche in dem Ringkanale l um den untersten Theil der Blase herumgehen, vorn durch den Pfeiler i'' an der Vereinigung gehindert werden, durch die Füchse m in den oberen Ringkanal n treten, wieder nach hinten gehen und durch o in die senkrechten Schächte p münden, welche mit dem Hauptrauchkanal q verbunden sind. Die Schächte p werden an geeigneten Stellen durch Register unterbrochen, vermittels derer man eine gleichförmige Erwärmung beider Seiten der Blase sichern kann. Oberhalb der Feuerkanäle ist die Blase zum Schutze vor Wärmestrahlung mit einer 0,22 m dicken Mauer umgeben; diese setzt sich auch noch über den Deckel und am besten auch noch über den ansteigenden Theil des Helmes t fort. Wenn die Blasen frei stehen, überzieht man das Mauerwerk am besten mit geschmolzenem Pech zum Schutz gegen Regen.

Fig. 31.



Die Füllung geschieht durch das mit Schieberhahn oder sonst verschlossene Gusseisenrohr r, welches man etwa 15 cm weit nimmt, um nicht zu viel Zeit mit dem Füllen der Blase zu verlieren. Durch Ueberlaufhahn s entweicht zuerst die Luft; kommt Theer, so hört man sofort mit der Speisung auf und schliesst s. Die Dämpfe werden durch den gusseisernen Helm t abgeleitet, welcher sich von 0,3 m bis auf 0,15 m verjüngt und dann in ein gleich weites, zum Kühlbottich führendes Eisenrohr fortsetzt. Jede Theerblase muss ein Mannloch u und ein Sicherheitsventil w haben. Ein Thermometer v reicht, in einem unten verschlossenen und mit Eisenfeile und Quecksilber gefüllten Eisenrohre eingeschlossen, bis etwa über die halbe Tiefe der Blase hinab. Wasserdampf wird durch ein 25 mm weites Rohr mit Hahn x eingeführt, welches im Innern der Blase drei abwärts steigende Seitenröhren $y z y$ abgibt. Von diesen stehen y mit einem ringförmigen Rohre y', das in dem tiefsten Theil der Blase liegt, in Verbindung und z mit einem Systeme von Zweigröhren z', welche den ganzen Boden der Blase be-

decken. Sowohl von y' als von z' gehen eine grosse Menge von offenen leicht gekrümmten Ausströmungsröhrchen mit verengter Mündung ab. Durch diesen Apparat wird der in x einströmende Dampf in sehr viele dünne Strahlen getheilt, welche alle Theile des Bodens der Blase bestreichen, eine Ueberhitzung derselben verhindern und die Dämpfe der schweren Kohlenwasserstoffe mit sich fortreissen. In Folge der grossen Oberfläche der Vertheilungsröhren überhitzt sich der Dampf schon in denselben, ehe er zum Ausströmen gelangt, und kann man deshalb einen eigenen Ueberhitzungsapparat entbehren.

Fig. 32.

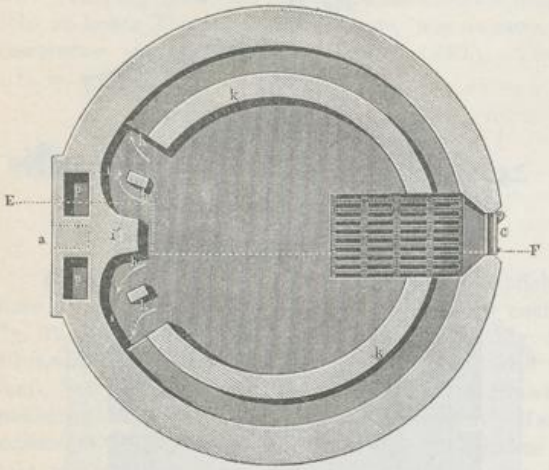
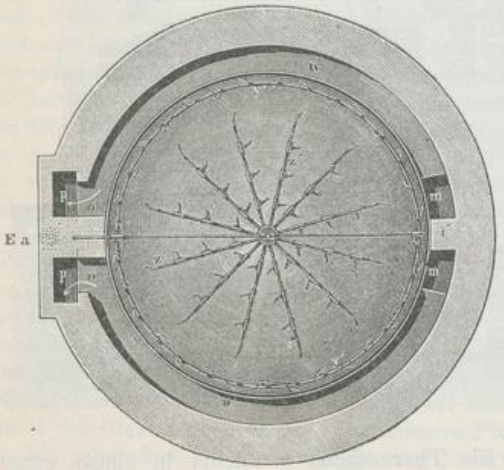


Fig. 33.

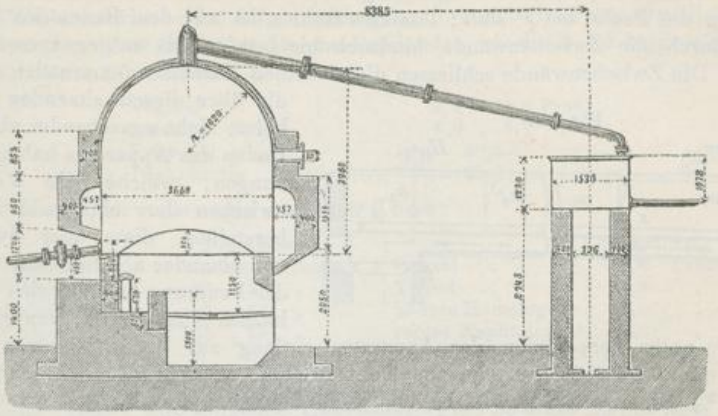


Ein anderer Destillationskessel für 25 t Füllung hat die in Fig. 34 eingeschriebenen Abmessungen. Der gewölbte Boden ist meist sternförmig aus 12 Platten zusammengenietet, welche dann noch an ihrem inneren Ende durch eine runde gekümpelte Platte vereinigt werden. Eine deutsche Theerdestillation hat noch grössere Kessel von 4 m Durchmesser und 4 m Höhe von Unterkante des Bodens bis Oberkante des Deckels, welche sich demnach zur Füllung und Destillation von 35 t Theer eignen. Der Boden der Destillationskessel liegt entweder im freien Feuer oder ist durch ein Gittergewölbe geschützt, welch letzteres immer da zu empfehlen ist, wo dickflüssige Theere verarbeitet werden, welche leicht zur Koksbildung am Boden Veranlassung geben, in Folge dessen die Bodenplatten leicht ins Glühen kommen. Die Kühlschlangen haben mindestens 13 cm lichte Weite und bei 48 m Länge einen Fall von 2 Proc. Der zur Aufnahme der Kühlschlange dienende Behälter ist 5,5 m lang, 1,5 m breit und 1,2 m hoch. Die Längsrohre liegen von Mitte zu Mitte 1,1 m und die querliegenden Kühlrohre 4,8 m auseinander, so dass die vom Kühlwasser bespülte Fläche rund 20 qm, während der grösste Querschnitt des Theerdestillationskessels 10,5 qm beträgt.

Köhler (J. 1894) empfiehlt, um das Anfressen der Haube zu vermeiden, alle Stutzen, die an der Haube oder dem Dom der Blasen angebracht sind, etwa 15 cm in's

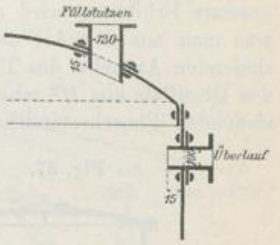
Innere der Blase einspringen zu lassen, wie (Fig. 35) zeigt. Zu gleicher Zeit schützt man die ausserhalb des Mauerwerks der Blasen liegenden Anschlüsse durch geeignete

Fig. 34.



Isolirung mit schlechten Wärmeleitern vor Abkühlung, wodurch die Condensation der Dämpfe an diesen Stellen möglichst beschränkt und ein Herabfliessen von Condensat an den Blasenwandungen gänzlich verhütet wird.

Fig. 35.



Viele Theere zeichnen sich durch einen auffallend grossen Gehalt von Kohle aus, welche sich beim Destilliren des Theeres auf den Kesselboden setzt und dort bisweilen nach einer Destillation solch bedeutenden Koksansatz veranlasst, dass man nur mit grosser Gefahr die Destillation zu Ende führen kann. Es empfiehlt sich deshalb, von dem Theer vor dem Kaufe nicht nur eine kleine Menge zu destilliren, sondern auch durch Ausschütteln und nachheriges Auswaschen eines kleinen Durchschnittsmusters dieses Theeres mit Benzol, Trocknen und Wägen des Rückstandes den Gehalt an Kohle festzustellen. 42 rheinisch-westfälische und norddeutsche Theersorten ergaben einen Kohlengehalt von 7 bis 33 Proc. Um solche entartete Theere ohne Schaden für den Kesselboden destilliren zu können, empfiehlt es sich, diese Kohle durch Einblasen überhitzten Dampfes oder Anwendung eines Rührwerkes schwebend zu erhalten. Der einzige Nachtheil bei Anwendung eines Kettenrührwerkes bestand in dem Abschleifen der Nietköpfe des Bodens und der Kettenglieder der Rührkette, und war es nach $^1/_2$ Jahr nöthig, den Boden frisch zu vernieten und die Kette auszuwechseln. Die Böden der Theerkessel zeigten jedoch gar keine Deformation, trotzdem dieselben kein Schutzgewölbe hatten, und lässt sich das Abschleifen der Nietköpfe durch Versenken derselben vermeiden. Nur mittels dieser Rührwerke war es möglich gewesen, stark kohlenhaltige Theere fertig zu destilliren und auf hartes Pech zu verarbeiten, welch letzteres durch Zusatz geringwerthiger Theeröle wieder weich gemacht wurde (J. 1885).

Die Destillation ist anfangs sehr vorsichtig zu führen, da, so lange noch etwas Ammoniakwasser zugegen ist, der Theer sehr leicht übersteigt. Nach Angaben des Thermometers in der Theerblase trennt man meist folgende Fractionen:

1. Vorlauf bis 105 oder 110°,
2. Leichtöl bis 210°,
3. Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) bis 240°,
4. Schweres Oel (in Deutschland auch grünes Oel genannt) bis 270°,
5. Anthracenöl über 270°.

Gegen Ende der Destillation muss das Kühlwasser warm gehalten werden, damit das Destillat im Kühlrohre nicht erstarrt und diese verstopft. Dabei wird, wie

erwähnt, oft Wasserdampf in die Blase eingeführt, welcher zuweilen vorher überhitzt ist.

Zur ununterbrochenen Destillation von Theer empfiehlt Pfropfe (J. 1891) Kessel mit 8 Abtheilungen (Fig. 36). Die Theerzufuhr findet bei *T*, die Abführung des Pechs bei *P* statt; letzteres Rohr *s* ist auf dem Boden des Apparates entlang durch die Zwischenwände hindurch bis fast an das entgegengesetzte Ende geführt. Die Zwischenwände schliessen die einzelnen Kammern, namentlich aber auch die über diesen sitzenden Destillirhelme dicht von einander ab; nur am Boden des Apparates haben sie Oeffnungen, welche die Verbindung zwischen den einzelnen Kammern herstellen, diese aber hydraulisch von einander abschliessen. Der Rost der Feuerung befindet sich unter der letzten Kammer A^8, von wo aus die Feuergase unter dem Boden des Apparates entlang zur ersten Kammer A^1, und von da durch einen Schornstein abgeleitet werden. — Nachdem der Apparat bis zu etwa $^2/_3$ seiner Höhe gefüllt ist und dadurch eine hydraulische Trennung jeder einzelnen Kammer hergestellt wird, beginnt das Anheizen und auch allmählich die Destillation, und zwar zuerst bei H^8, dann fortschreitend bis H^1. Durch die fortgesetzte Erhitzung wird allmählich der Inhalt der Kammer a^8 in Pech verwandelt, was man aus der Art des Destillats erkennt. Es entweichen aus H^1 die niedrigst siedenden Antheile des Theeres, beispielsweise bei 100°, dagegen ist der Siedepunkt des Destillats aus H^2 schon etwas höher und so fort bis H^8, aus welchem die schwerstsiedenden Theerbestandtheile, das sogenannte Grünöl, bis etwa 400° abdestilliren.

Fig. 36.

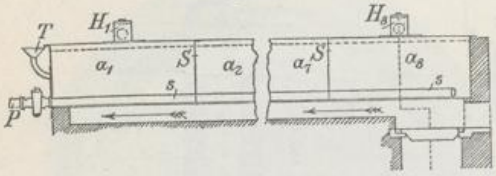


Fig. 37.

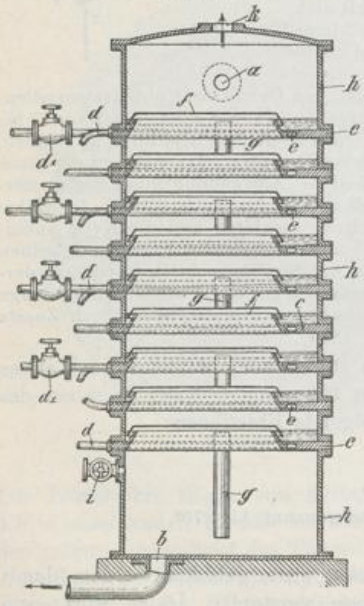
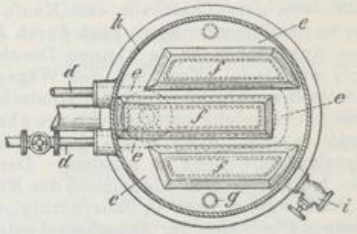


Fig. 38.



Zur ununterbrochenen Destillation von Theer fliesst nach Hirzel (J. 1900) der Theer durch die seitlich oben in der Colonne befindliche Oeffnung *a* (Fig. 37 u. 38) ein, während erhitzter Wasserdampf oder auch erwärmte Gase unten durch das Ventil *i* in die Colonne *h* geleitet werden. Die als Heizkanäle dienenden, mit Aussparungen *e* versehenen Colonnenbeckenböden *c* stehen durch Dampfröhren *d* mit Ventilen d^1 in Verbindung, so dass jedes einzelne Becken auf die für die Destillation erforderliche Temperatur gebracht werden kann. Die Durchgangsöffnungen

der Colonnenböden *e* sind durch Hauben (Glocken) *f* überdeckt und die Flüssigkeit gelangt mittels der Ueberfallrohre *g* von einem Becken zum anderen. Der Colonnenrückstand fliesst durch eine Oeffnung *b* im Boden der Colonnen ab, während die eingeführte heisse Luft mit den Destillaten durch eine Oeffnung *k* im Deckel der Colonne aus dieser in bekannter Weise austritt. — Im Allgemeinen gibt die ununterbrochene Destillation etwas weniger reine Destillate, besonders der hochsiedenden, als die S. 25 besprochene.

Lunge erhielt im Mittel:

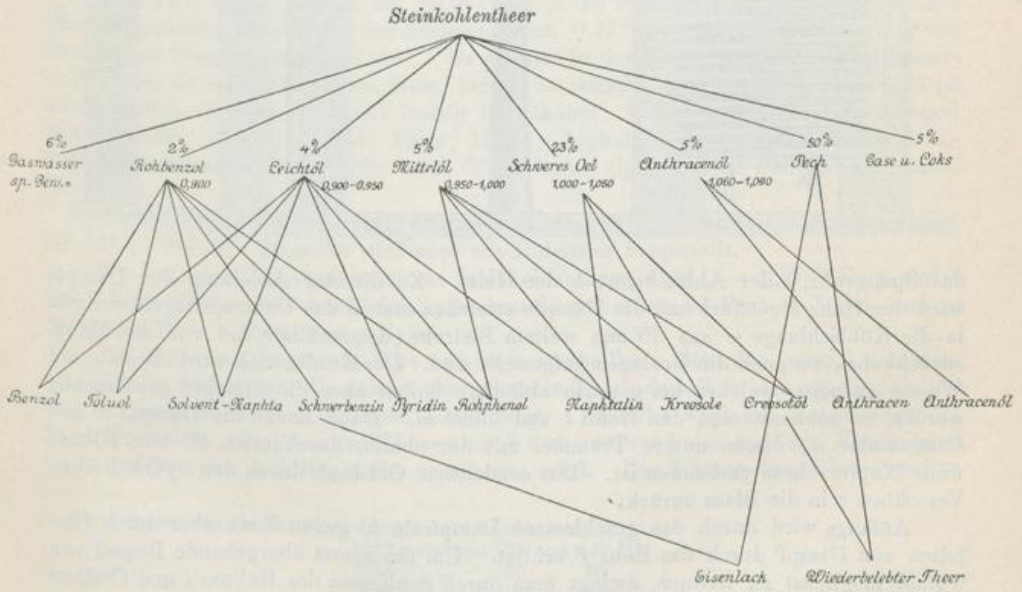
Vorlauf	2,4 bis 3,5 Proc.
Leichtöl	6,0 „ 6,7 „
Schweröl	30,4 „
Pech, hartes	55,0 „

Nach Häussermann gibt deutscher Theer:

Fractionen:		Endproducte:	
Leichtöl . . .	5 bis 8 Proc.	Benzol . . .	0,6 Proc.
Schweröl . . .	25 „ 30 „	Toluol . . .	0,4 „
Anthracenöl . .	8 „ 10 „	höhere Homologe	0,5 „
Pech	55 „ 55 „	reines Naphtalin	8 bis 12 „
		Phenol . . .	5 „ 6 „
		Anthracen . .	0,25 bis 0,3 „

Kissel (1893) gibt folgende Uebersicht (Fig. 39) der Ergebnisse der Rohdestillation und der weiteren Verarbeitung zu technischen Handelsproducten:

Fig. 39.

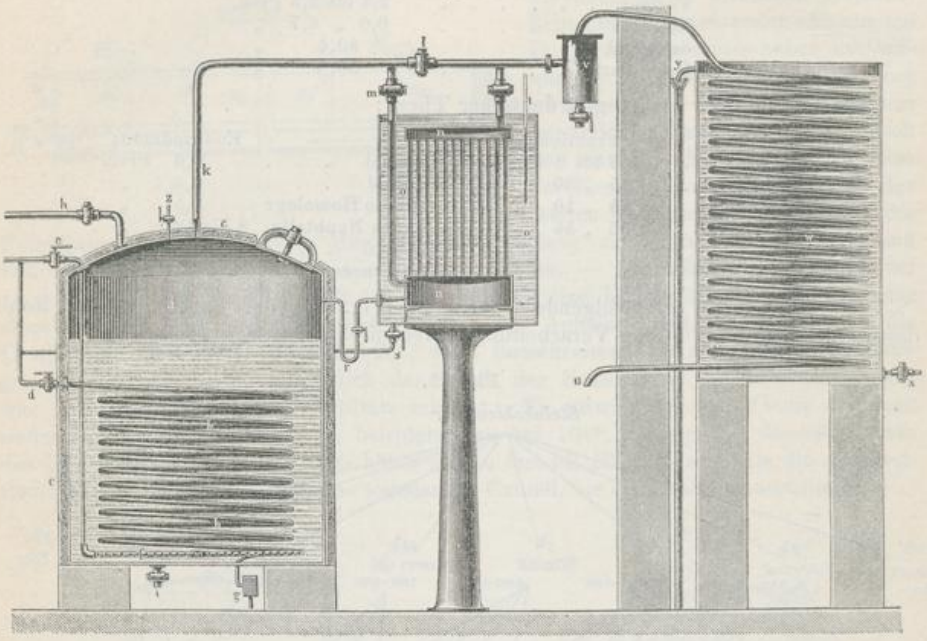


Zur weiteren Bearbeitung wird das Leichtöl (Rohnaphta) zur Beseitigung der Brandharze, Olefine u. dgl. erst mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt. Lunge empfiehlt 100 k Naphta mit 12 k Schwefelsäure 10 bis 15 Min. lang zu mischen, dann über Nacht absetzen zu lassen. Die Naphta wird dann von der Säure getrennt, nun wiederholt mit Wasser gewaschen, dann mit Natronlauge von

1,1 spec. Gew. behandelt und nochmals gewaschen; dann wird destillirt. Das bis 110° erhaltene Rohbenzol wird weiter gereinigt.

Nach G. Lunge zeigt Fig. 40 einen hierzu verwendeten Apparat. Die Heizung der Destillirblase *a* geschieht durch Dampfrohr *d*, welches sich in eine bleierne oder schmiedeiserne Spirale *b* mit dem Condensationswasserableiter *g* fortsetzt. Die directe Dampfeinströmung geschieht durch den Hahn *e* und das gelochte Röhrenkreuz *f*. *h* ist

Fig. 40.



das Speiserohr, *i* der Ablasshahn, *k* der Helm. Zu directer Ableitung der Dämpfe wird der Hahn *l* geöffnet und die Dämpfe streichen erst in das Ueberspritzgefäss *v* und in die Kühlschlange *w* aus 35 mm weitem Bleirohr, dessen Ende bei *u* in den Raum zurückkehrt, wo auch die Vorlagen aufgestellt sind. Der Kühlbottich wird durch *x* mit Wasser gespeist, welches bei *y* warm abläuft. Sollen aber die Dämpfe dephlegmirt werden, so schliesst man den Hahn *l* und öffnet *m*. Dann treten die Dämpfe in den Condensator *n*, dessen untere Trommel mit der oberen durch etwa 50 nur 10 mm weite Kupferröhren verbunden ist. Das condensirte Oel läuft durch den hydraulischen Verschluss *r* in die Blase zurück.

Anfangs wird durch das geschlossene Dampfrohr *b*, gegen Ende aber durch Einleiten von Dampf durch das Rohr *f* erhitzt. Um das zuerst übergehende Benzol von Toluol möglichst zu trennen, zwingt man durch Schliessen des Hahnes *l* und Oeffnen von *m*, die durch *h* ankommenden Dämpfe in *n* einzuströmen, während man mittels des Dampfhahnes *s* das Wasser von *o* auf die hinreichende Temperatur erwärmt. Für sogen. 90proc. Benzol sollte das Wasserbad etwa 60°, für 50proc. Benzol 70 bis 80° warm sein. Man hält die Temperatur in *o* möglichst constant. Das, was sich in *n* condensirt, fliesst durch *r* stets nach der Blase *a* zurück; es wird dies wesentlich Toluol, mit nur wenig Benzol, sein. Was sich in *n* nicht verflüssigt hat, also Dämpfe von

Benzol mit wenig Toluol, geht jetzt in das Hauptdampfrohr, von da in die Kühlschlange *w*, und das dort condensirte Benzol fliesst durch *u* in die Vorlage. Nach einiger Zeit wird aus *u* fast gar nichts mehr kommen; jetzt muss man, um schwächere Benzole zu erhalten, die Temperatur in *o* steigern. Meist wird man, selbst wenn man reines Toluol will, noch mit Wasser in *o* arbeiten können, dann aber dasselbe zum Kochen erhitzen müssen. Wasser ist um so eher brauchbar, wenn man nur 30- oder 40proc. Benzol darstellen will, wie es die Regel ist. In den meisten Theerfabriken erstrebt man bei den weiteren Destillaten keine Trennung in reine Kohlenwasserstoffe und geht daher auch nicht mehr weiter in der Dephlegmirung. Wenn vielmehr aus der Kühlschlange *w* nichts mehr laufen will, so setzt man den Condensator *n* ausser Thätigkeit, indem man den Hahn *m* schliesst und *l* öffnet. Jetzt gehen alle Dämpfe direct nach *w* und werden dort condensirt, so dass man von Neuem eine reichliche Menge von Destillat bekommt. Nach und nach lässt dies wieder nach, und wenn man wenig oder nichts mehr hinüber bekommt, so stellt man den indirecten Dampf aus *e* ab, lässt durch Oeffnung von *d* directen Dampf aus den Löchern des Kreuzrohres *f* ausströmen und bekommt nun, selbst bei Dampf von nur 2,5 bis 3 Atm., eine reichliche Destillation von Xylolen und Trimethylbenzolen, welche Gemische als Auflösungsnaphta und Brennnaphta verwendet, oder aber weiter auf Xylol u. dgl. verarbeitet werden.

Benzol[1]) wird in grossen Mengen in der chemischen Industrie verwendet, ferner statt Benzin zum Betriebe von Kraftmaschinen, Entfetten von Knochen, Rohbenzol zum Carburiren von Leuchtgas und mit Spiritus gemischt direct zur Beleuchtung.

Benzol, C_6H_6, siedet bei 80,5°; für je 10 mm des von 760 abweichenden Barometerstandes ändert sich der Siedepunkt um 0,43° (J. 1889). Ein Gemenge von Benzol und Wasser siedet bei 69°. Es erstarrt in der Kälte zu einer Krystallmasse, welche bei 4° schmilzt. Spec. Gew. bei 0° = 0,8991, bei 15° = 0,8841. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist. Benzol löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze, Asphalt u. dgl. Gewöhnliches Steinkohlentheerbenzol enthält meist noch Tiophen, C_4H_4S, und Schwefelkohlenstoff (J. 1891).

Toluol oder Benzylbenzol, C_7H_8 oder $C_6H_5 . CH_3$, siedet bei 111°; spec. Gew. bei 15° = 0,872. Dasselbe wird auch aus Holztheer hergestellt.

Xylol oder Dimethylbenzol aus Steinkohlentheer, $C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$, siedet bei 138 bis 140°. Das käufliche Xylol besteht aus etwa 60 Proc. m-Xylol, und je 10 bis 25 Proc. o-Xylol und p-Xylol.

Zur Gewinnung von Phenol ist es vortheilhaft, nicht das ganze Leichtöl zu verarbeiten, sondern nur die zuletzt übergehenden Theile desselben, das sog. Carbolöl, welches meist 0,99 bis 1,005 spec. Gew. zeigt. Dasselbe wird mit Natronlauge behandelt, welche die Phenole (Theersäuren) löst, während das von der Natronlauge nicht gelöste Oel auf Naphtalin verarbeitet wird. Die Lösung von Phenolnatrium

1) Es schwankte der Preis für 1 hk (100 k) Benzol:

1882	zwischen	175	und	400	Mk.
1885	„	50	„	90	„
1890	„	100	„	125	„
1892	„	40	„	60	„
1895	„	25	„	60	„
1896	„	50	„	120	„
1897	durchschnittlich			65	„
1898		„		25	„
1899		„		20	„
1900		„		20	„

wird durch Zusatz von Schwefelsäure, oder besser durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt.

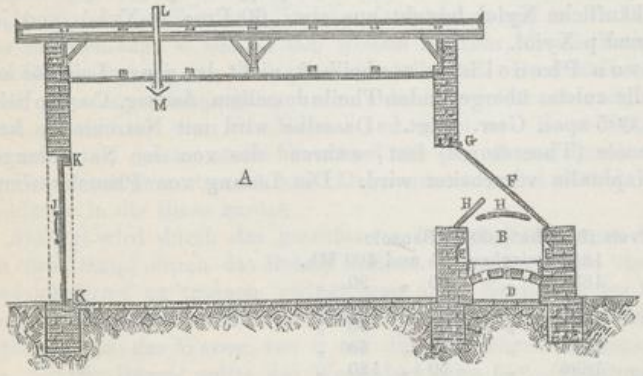
Die so erhaltene rohe Carbolsäure enthält nur etwa 50 Proc. Phenol, dann Wasser, Kresole, Naphtalin, Harze u. dgl. Dieselbe wird zur Reinigung nochmals destillirt und der bei 175 bis 200° übergehende Theil zur Krystallisation kühl hingestellt. Oder man behandelt die rohe, etwa 50proc. Carbolsäure mit 1 Proc. Kaliumbichromat und der zur Zersetzung desselben nöthigen Menge Schwefelsäure von 66° B. Man lässt gut absetzen und zieht das Oel ab, welches man von 170 bis 198° abdestillirt, während man den Vorlauf dieser Destillation beim nächsten Destilliren des Rohöls wieder zufügt und den im Kessel verbleibenden Rückstand wieder mit dem Rohtheer destillirt. Die zwischen 170 und 198° übergegangene Fraction wird zur weiteren Reinigung wieder mit 1 Proc. Kaliumbichromat und 66° Schwefelsäure behandelt, einige Stunden lang umgerührt, vom Bodensatze abgezogen und in einem kleinen Colonnenapparate destillirt. Das Destillat wird zur Krystallisation abgekühlt, das Oel von den Krystallen abgegossen, die Krystalle im Wasserbade geschmolzen und in Gläser gefüllt.

Phenol, Carbolsäure, C_6H_5OH, schmilzt bei 42° und siedet bei 182°. Es löst sich in etwa 15 Th. Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether und Benzol. Phenol wirkt giftig, ist aber ein gutes Desinfectionsmittel. Die Ursache des Rothwerdens ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Die Gehaltsbestimmung des Phenoles geschieht maassanalytisch mit Brom.

Kresol oder Kresylsäure des Steinkohlentheeres, C_7H_8O oder $C_6H_4 . CH_3 . OH$, ist ein bei 190 bis 203° siedendes Gemenge von m-Kresol, o-Kresol und p-Kresol.

Naphtalin. Das vom carbolsauren Natron abgenommene Oel wird entweder erst nochmals destillirt und dann gekühlt oder unmittelbar kalt hingestellt, das auskrystallisirte Naphtalin abgepresst und nochmals destillirt. Dieses destillirte Naphtalin wird nun zur Entfernung der Brandharze in einem eisernen, im Innern ausgebleiten Doppelkessel mit etwa 1 Proc. Schwefelsäure von 66° B. geschmolzen und einige Stunden lang umgerührt, die Schwefelsäure nach längerem Absetzenlassen von Naphtalin getrennt, und das Naphtalin zum Zwecke des Sublimirens in einem stehenden Kessel über freiem Feuer erhitzt. In das Naphtalin mündet ein Dampfrohr für directen Dampf und in die Haube des Kessels ebenfalls ein Dampfrohr für Dampf mit feiner Ausströmungsöffnung. Sobald ein in das Naphtalin tauchendes Thermometer 160° zeigt, lässt man durch beide Rohre trocknen Dampf schwach eintreten. Der Schnabel des Kessels mündet in das aus einer Vorkammer und einer Hauptkammer bestehende Sublimationsgebäude [1]). Es wird z. B. eine 5 m lange und 3 m breite Sublimationskammer *A* (Fig. 41) verwendet. Die schmiedeiserne 3 m lange, 1 m breite

Fig. 41.



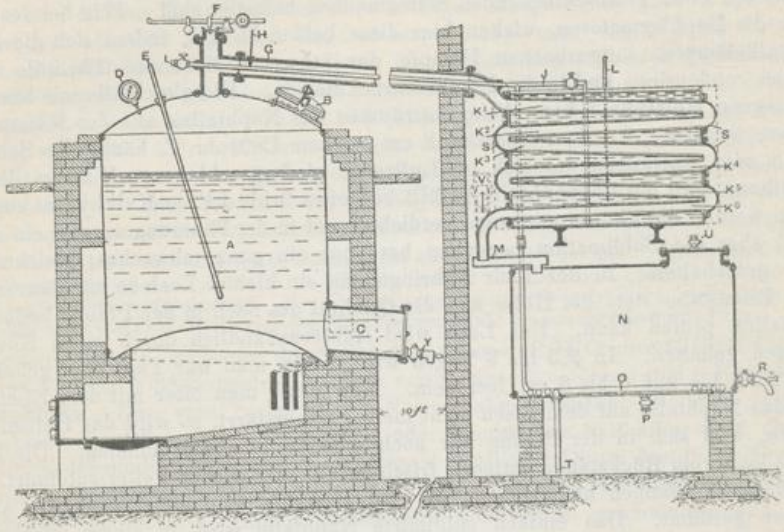
1) Vgl. M. Balló: Das Naphtalin und seine Derivate in Beziehung auf Technik und Wissenschaft (Braunschweig 1870); F. Reverdin und F. Nölting: Sur la Constitution de la naphtaline et ses dérivés (Mühlhausen 1888).

Pfanne *B* wird über das Gittergewölbe *C* so eingemauert, dass die Feuergase aus dem Heizraume durch *D*, unterhalb des Gittergewölbes, nach rückwärts streichen, dort in die um die Sublimationspfanne *B* herumführenden Füchse *E* aufsteigen, um sodann durch die Esse zu entweichen. Die um ihre Achse *G* drehbare Thür *F* braucht während des Sublimirens nur mit Lehm verkittet zu werden. Zwei oberhalb der Pfanne angebrachte, mit Eisenblech beschlagene Holzdeckel *H* ruhen auf Eisenspangen, welche in den beiden, die Thür *F* abschliessenden Seitenmauern befestigt sind. Wie bei der Destillation die Dephlegmatoren, wirken hier diese beiden Deckel, indem sich die von den Naphtalindämpfen mitgerissenen Dämpfe der schwerer siedenden Theeröle an den Flächen condensiren und in die Pfanne zurückfliessen. Die gleichfalls mit Eisenblech beschlagene Holzthür *J* kann beim Ausräumen des Naphtalins aus der Kammer ausgehoben werden. An dem eisernen 8 cm starken Luftrohr *L* hängt die Schale *M*, welche zum Auffangen des sich im Luftrohre niedergeschlagenen Wassers dient. — Die Pfanne wird mit Rohnaphtalin gefüllt und etwa 3 bis 4 Proc. Kalkhydrat zugesetzt, sodann werden die Thüren mit Lehm verdichtet und in der Feuerung vorerst ein starkes, sobald aber die Sublimation begonnen hat, nur ein ganz schwaches, gleichmässiges Feuer unterhalten. In der Thür *F* bringt man ein kleines Loch so an, dass man mit einem Eisenstabe stets die Höhe und die Qualität des noch in der Pfanne befindlichen Naphtalins prüfen kann. Das Loch wird selbstverständlich durch einen Kork verschlossen gehalten. In 2,5 bis 3 Tagen wird, wenn man nur Tags über geheizt hat, die Pfanne bis auf 6 bis 8 cm leer sein. Nun prüft man öfter mit dem Eisenstabe; wenn das Naphtalin auf dem Eisen nicht mehr ganz erstarrt, so wird das Heizen unterbrochen, weil sich in der Pfanne nur noch schwere Theeröle befinden. Die Pfanne wird sodann vom Rückstande entleert, frisch gefüllt und wieder weiter sublimirt. Hat man 2 bis 3 Pfannen abgetrieben, so wird auch das sublimirte Naphtalin aus der Kammer geräumt. Das einfach sublimirte Naphtalin wird in einem offenen gusseisernen Kessel, welcher mit einem Ablaufrohre versehen ist, geschmolzen und mit 20 Proc. Lauge von 18° B. gut gemischt, die Lauge wird abgelassen und dem flüssigen Naphtalin 6 Proc. Schwefelsäure von 66° B. und etwas Braunstein zugesetzt. Nachdem, je nach der Grösse des Kessels, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde fleissig gerührt wurde, überlässt man das Naphtalin der Ruhe und zieht nach 1 Stunde die Säure ab. Darauf wird das Naphtalin noch mit heissem Wasser behufs Beseitigung der Säurereste zweimal gewaschen und schliesslich noch einmal sublimirt.

In englischen Fabriken verwendet man zum Destilliren von Rohnaphtalin eine etwa 2 m hohe Blase mit einem gegen den Ablaufstutzen *C* (Fig. 42 S. 34) schwach geneigten Boden; *B* ist der Mannlochdeckel, *F* ein Sicherheitsventil, *D* Manometer, *E* Thermometer. Das etwa 15 cm weite Destillationsrohr *G* enthält ein 12 mm weites Dampfrohr *J* und ein kleines Thermometer *H*. Von aussen wird das Rohr *G* mit Wärmeschutzmasse umkleidet. Die Kühl- und Sammelvorlagen sind durch eine Mauer von der Destillirblase getrennt und mindestens 3 m davon entfernt. Die zickzackförmig geführten Kühlrohre sind in die Wände des Kühlgefässes eingesetzt und ausserhalb desselben durch die gusseisernen Kappen *S* unter einander verbunden. Diese Anordnung erleichtert etwa nöthige Reinigungen oder Reparaturen. Die freiliegenden Kappen *S* sind durch in der Richtung der punktirten Linien vorgesetzte Eisenbleche und dazwischen geschütteten Sand vor zu starker Abkühlung geschützt. Die Sammelvorlage *N* hat 2 m Durchmesser. Die Blase wird mit Rohnaphtalin gefüllt, indem gleichzeitig durch ein kleines Feuer die Beschickung zum Schmelzen gebracht wird. Dieselbe beträgt etwa 5 t. Nun werden noch etwa 12 k Aetznatron in Form einer Lauge von 70° Tw. zugefügt und die Destillation eingeleitet. Gleichzeitig wird in *J* Dampf angelassen und vermittels derselben Leitung das Kühlwasser auf 80° erwärmt.

Bis 210° gehen Wasser und ölige Stoffe über und werden in eine besondere Vorlage ablaufen lassen, von 210 bis 235 kommt Naphtalin, welches in *N* aufgefangen wird. Das flüssige Naphtalin wird mit gemahlenen Naphtalinrückständen von einer früheren Operation vermischt, und wird in starken Pressbeuteln durch hydraulischen Druck von

Fig. 42.



etwa 20 Atm. von flüssigen Oelen befreit. Das ausgepresste Naphtalin wird darauf in einer gleichen Blase unter Zusatz von etwa 30 k Schwefel nochmals destillirt. Der sich bildende Schwefelwasserstoff wird durch das (punktirte) Rohr *V* erst noch in mit Drahtgazewänden durchzogene Kasten geleitet, um mitgerissenes Naphtalin zurückzuhalten. Im Uebrigen wird die Destillation wie beim ersten Male ausgeführt. Nun wird das erhaltene Naphtalin zum dritten Male in einer gleichen Blase unter Zusatz einer etwa 20 k 70proc. Aetznatron enthaltenden Lauge von 70° Tw. destillirt (J. 1893).

Naphtalin, $C_{10}H_8$, bildet weisse, rhombische Blättchen. Es schmilzt bei 80° und siedet bei 217°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heissem, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen und in Essigsäure.

Das Anthracenöl[1]) bildet nach dem Erkalten eine grünlichgelbe butterähnliche Masse; man lässt es erkalten, wobei das Rohanthracen auskrystallisirt, welches von den Oelen mittels einer Filterpresse getrennt wird. Dieses 25 bis 30proc. Rohanthracen bringt man mit hochsiedender Naphta zusammen und presst durch eine Filterpresse ab.

Zur Reinigung wird es in einem Kessel auf 220 bis 240° erhitzt, dann wird überhitzter Wasserdampf eingeleitet und die Dämpfe in eine Verdichtungskammer geleitet. Die hier niedergeschlagenen Krystalle enthalten 40 bis 60 Proc. Anthracen, daneben Carbazol, Phenanthren und andere Kohlenwasserstoffe, etwas Phenol und Acridin.

Zur weiteren Reinigung werden nach Angabe der Farbenfabr. Bayer (J. 1893) 600 k Rohanthracen durch ein Mannloch in einen mit Rührwerk versehenen, stehenden,

1) Nach Köhler (J. 1885) wird Anthracen während der Destillation des Theeres aus Phenolen gebildet.

geschlossenen Cylinder aus Schmiedeisen eingefüllt; nach dem Schliessen des Deckels werden 2400 k flüssige Schwefligsäure hinzugedrückt, wobei die aus dem Kessel entweichende Luft abgesaugt wird, um die in ihr enthaltene Schwefligsäure zu gewinnen. Nach kurzem Rühren hat die Schwefligsäure die Unreinigkeiten gelöst und wird nun mit dem Anthracen durch ihren eigenen Druck in einen eisernen Filterthurm übergedrückt, in welchem das gereinigte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt. — Oder (J. 1895) es werden 560 k Rohanthracen mit 750 k Aceton auf 60° erwärmt; nach dem Abkühlen wird abfiltrirt und mit Aceton nachgewaschen.

Wilton (J. 1900) will zu gleichem Zweck Rohanthracen mit flüssigem Ammoniak behandeln. Das Verfahren der Actienges. f. Theerfabr. (J. 1900) besteht darin, dass man das Rohanthracen zunächst schmilzt und theilweise krystallisiren lässt, aus den abgeschiedenen Krystallen das Carbazol durch Schmelzen mit Aetzkali bei etwa 260°, bei welcher Temperatur Schichtenbildung zwischen dem Carbazolkalium und Anthracen erfolgt, mit der unteren Schicht entfernt und das die obere Schicht bildende carbazolfreie Anthracen behufs Entfernung der letzten Reste von Phenanthren mit einem Benzolkohlenwasserstoffe, insbesondere mit gewöhnlichem Handelsbenzol, von dem etwa 90 Proc. unterhalb 100° übergehen, behandelt.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$, schmilzt bei 210 bis 213° und siedet bei 360°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Toluol.

Lunge gibt folgende

Uebersicht der Steinkohlentheerdestillation:

I. Fraction, bis 170° { Ammoniakwasser / Vorlauf. Rectificirt in Benzolblase
1. Product bis 110°, chemisch gewaschen, mit Dampf destillirt, gibt a) ——— 90proc. Benzol
b) Schwaches Benzol, geht zu I 2)
2. Product bis 140°, behandelt wie 1., gibt a) ——— 50proc. Benzol
b) ———
c) Mittelfraction, wird wieder destillirt
d) ——— Auflösungsnaphta
3. Product bis 170°, behandelt wie 1. und 2., gibt
a) ———
b) ——— Brennnaphta
c) Rückstand in der Blase, geht zu II.

II. Fraction, von 170 bis 230° = Mittelöl
Gewaschen mit Natronlauge, gibt
1. Oel, destillirt in Leichtölblase, gibt
a) Destillat bis 170°, geht zu I 3.
b) „ „ 230°, gibt ——— Naphtalin
c) Rückstand geht zu III.
2. Lauge, zersetzt mit Kohlensäure gibt
a) Wässerige Lösung von kohlensaurem Natron, wird mit Kalk kaustisch gemacht und wieder benutzt
b) Rohe Carbolsäure, wird gereinigt und gibt α) ——— Carbolsäure
β) Abfallöle, gehen zu II. zurück.

III. Fraction, von 230 bis 270° = Schweröl (so lange noch nichts Festes sich ausscheidet) kann auf Carbolsäure und Naphtalin behandelt werden;
gewöhnlich nur verwendet als ——— Kreosotöl zum Imprägniren
zuweilen geschieden in a) ———
b) ——— Schmieröl

IV. Fraction. Anthracenöl. Wird filtrirt oder kalt gepresst, gibt
1. Oele, werden destillirt und geben
a) festes Destillat, behandelt zusammen mit IV 2,
b) flüssiges Destillat, geht zu III b) oder wird von Neuem destillirt,
c) Rückstand von Pech, Koks u. dgl.

2. Rückstand, wird heiss gepresst und gibt
   a) Oele, behandelt wie IV 1.
   b) Rohanthracen, wird mit Naphta gewaschen und gibt
      α) ——— Anthracen
      β) Lösung, wird destillirt und gibt
         aa) Naphta, wird von Neuem zum Waschen benutzt,
         bb) Phenanthren u. dgl., wird verbrannt zu ——— Lampenschwarz

V. Pech. Benutzt als solches zu Briketts[1]) oder Firnissen ——— Pech
Zuweilen destillirt und gibt
1. Rohanthracen, behandelt wie IV 2.
2. Schmieröl, geht zu III, bez. III b)
3. Rückstand ——— Koks

Nach Angabe der Bad. Anilinfabrik (J. 1896) geben 1000 k Steinkohle 50 k Theer; daraus werden erhalten:

0,4 k Benzole, daraus 0,3 k Fuchsin oder 0,5 k Anilinblau,
0,3 „ Anthracen, „ 0,3 „ Alizarin,
1,0 „ Naphtalin, „ 0,35 „ Indigo.

Verarbeitung von Benzol, Toluol u. s. w.

Benzylchlorid, Chlorbenzyl, C_7H_7Cl, erhält man durch Einleiten von Chlor in belichtetes oder siedendes Toluol, bis dieses 37 Proc. an Gewicht zugenommen hat. Das Product wird mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und rectificirt. Es siedet bei 179°. Durch längeres Einleiten von Chlor in siedendes Benzylchlorid bildet sich Benzalchlorid, $C_7H_6Cl_2$, welches bei 206 bis 207° siedet.

Benzotrichlorid, $C_7H_5Cl_3$, erhält man durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunimmt. Es siedet bei 213°.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$. Zur Nitrirung von Benzol verwendet man meist gusseiserne, seltener Steingut-Cylinder mit Rührwerk. Man lässt in 100 k Benzol ein Gemisch von 115 k concentrirter Salpetersäure und 180 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam und unter Umrühren einfliessen. Anfangs wird durch Ueberrieselung der Apparate gekühlt, dann lässt man die Temperatur auf 90 bis 100° steigen. Nach dem Absetzen lässt man das Säuregemisch abfliessen und wäscht das Nitrobenzol; will man es völlig rein haben, so wird es mit überhitztem Wasserdampf rectificirt. Es siedet bei 206 bis 207°, geht aber auch mit Wasserdampf über. Es wird als Ersatz für Bittermandelöl (Mirbanöl) und zur Herstellung von Farbstoffen verwendet. Das Nitrobenzol für Fuchsin enthält viel Nitrotoluol (S. 64). Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, durch Behandeln von Nitrobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure hergestellt, dient zur Herstellung von Sprengstoffen und Azofarbstoffen. — In entsprechender Weise werden die Nitrotoluole dargestellt.

Um aus Nitrotoluol Anthranilsäure herzustellen, werden nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1900) 100 Th. Natronlauge von 40° B. in einem geschlossenen, mit Sicherheitsventil versehenen Rührcylinder auf etwa 150° erhitzt. Dann lässt man unter gutem Umrühren und unter Aufrechterhaltung der gleichen Temperatur nach und nach 100 Th. o-Nitrotoluol einfliessen und erhitzt und rührt so lange (etwa 12 Stdn.), bis eine Probe zeigt, dass der grösste Theil des Nitrotoluols verschwunden ist. Alsdann treibt man das Oel mit Wasserdampf über und scheidet aus der rückständigen wässerigen Lösung die Anthranilsäure ab (vgl. S. 48).

---

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2. (Braunschweig 1901.)

Nitrobutyltoluol, durch Nitriren des durch Erhitzen von Toluol mit Isobutylbromid und Aluminiumchlorid erhaltenen Butyltoluols, $C_6H_4 . CH_3 . C(CH_3)_3$, dargestellt, kommt als künstlicher Moschus Baur in den Handel (vgl. S. 58).

Anilin, $C_6H_5 . NH_2$, wird durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure hergestellt. Die etwa 2 m hohen gusseisernen Apparate sind mit Rührwerk versehen. Man bringt z. B. 200 k Wasser, 125 k Eisenspäne und 40 bis 50 k Salzsäure in den Apparat und lässt unter Umrühren 500 k Nitrobenzol einfliessen. Man leitet anfangs Dampf ein und setzt während 8 Stunden noch allmählich 375 k Eisenspäne zu; schliesslich werden nochmals 50 bis 100 k Eisenspäne zugesetzt. Nach beendeter Reaction wird Kalkmilch zugesetzt und das Anilin durch gespannten Dampf überdestillirt. Von den Salzen wird besonders das salzsaure Anilin, $C_6H_5 . NH_2 . HCl$, verwendet (vgl. S. 64).

Acetanilid, $C_6H_5 . NH . CO . CH_3$. Man kocht gleiche Theile Anilin und Eisessig 7 bis 8 Stunden lang am Rückflusskühler und destillirt. Es siedet bei 295°. Es dient als Antifebrin als Heilmittel, sowie zur Herstellung von p-Nitranilin. (S. 50.)

Nitranilin, $C_6H_4 . NH_2 . NO_2$. Zur Herstellung von m-Nitranilin wird Dinitrobenzol mit Eisen und Salzsäure oder Schwefelammonium reducirt.

Zur Herstellung von p-Nitranilin wird Acetanilid in Schwefelsäure gelöst und mit Salpeter-Schwefelsäure nitrirt.

Benzidin, $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$. Nitrobenzol wird mit Zinkstaub und Natronlauge zu Hydrazobenzol reducirt. Es werden in einem mit Rührwerk versehenen Apparate 100 k Nitrobenzol und 5 k Alkohol zum Sieden erhitzt, 150 bis 160 k Zinkstaub zugesetzt und beim gelinden Sieden während 3 bis 4 Stunden eine Mischung von 100 k Alkohol und 13 k Natronlauge von 36° B. einlaufen gelassen. Ist die Reaction beendigt, so wird der Alkohol abdestillirt. Nach dem Abkühlen kann man das krystallinische Hydrazobenzol leicht abscheiden. Dieses wird durch allmählichen Zusatz von Salzsäure und Erwärmen in Benzidin umgelagert, welches mit Schwefelsäure als Benzidinsulfat, $C_{12}H_{12}N_2 . H_2SO_4$, ausgefällt wird.

In entsprechender Weise wird o-Toluidin, $CH_3 . C_6H_4 . NH_2$, durch moleculare Umlagerung des aus o-Nitrotoluol erhaltenen o-Hydrazotoluol dargestellt.

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $C_6H_5 . COH$. 1 Th. Benzylchlorid wird mit 1,5 Th. Salpeter und 10 Th. Wasser einige Stunden gekocht, während Kohlensäure hindurchgeleitet wird; Benzaldehyd destillirt über. Es siedet bei 180°.

Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4 . NO_2 . COH$. Beim Nitriren von Benzaldehyd entsteht wesentlich m-Nitrobenzaldehyd neben o-Nitrobenzaldehyd; p-Nitrobenzaldehyd erhält man durch Kochen von Nitrobenzylchlorid mit Bleinitrat. Durch Reduction mit Eisenvitriol u. dgl. entstehen die entsprechenden Amidobenzaldehyde, $C_6H_4 . NH_2 . COH$.

Benzoësäure, $C_6H_5 . CO_2H$, wird technisch aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid oder Benzaldehyd hergestellt. Man erhitzt z. B. Benzotrichlorid mit Wasser auf höhere Temperatur:

$$C_6H_5 . CCl_3 + 2 H_2O = C_6H_5 . CO_2H + 3 HCl.$$

Nach Schultze (J. 1896) beschickt man eine verbleite Destillirblase, welche mit Dampfheizung versehen ist, z. B. mit 60 k technischem Benzotrichlorid von 36 bis 39° B., erwärmt auf 25 bis 30° mit indirectem Dampf, fügt z. B. 20 g Eisenpulver hinzu, lässt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde stehen und füllt 12 k Wasser ein. Mit mässig gespanntem indirectem Dampf erhitzt man allmählich auf 90 bis 95°. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird in Wasser condensirt. Nach etwa 10 Stunden fällt man mit Kalkmilch (aus 9 bis 10 k Kalk bereitet) die Benzoësäure und destillirt mit directem Dampf den Benzaldehyd ab. Die gesammte Operation dauert 20 bis 24 Stunden.

Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, m-Phenylendiamin erhält man durch Reduction von m-Dinitrobenzol mit Eisen und Salzsäure, p-Phenylendiamin durch Reduction von Amidoazobenzol mit Zinkstaub in wässeriger Lösung.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin im Druckkessel bei 220 bis 230° dargestellt. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure, dann mit viel Wasser versetzt, worauf sich das Diphenylamin als Oel abscheidet. Salpetrigsäure führt es in Diphenylnitrosamin, $(C_6H_5)_2N.NO$, über, welches in alkoholischer Kalilauge in Nitrosodiphenylamin, $C_6H_4.NO.NH.C_6H_5$, umgelagert wird. Durch Behandeln mit Salpetersäure liefert das Diphenylamin zwei isomere Dinitrodiphenylamine, welche mit Eisessig und Zinkstaub Amidodiphenylamine geben.

Dimethylanilin, $C_6H_5.N.(CH_3)_2$. Anilinsulfat wird mit Methylalkohol unter Druck auf 200 bis 210° erhitzt, oder 100 Th. salzsaures Anilin mit 50 bis 80 Th. Methylalkohol. Die gebildete Base wird mit Kalkmilch abgeschieden und mit Wasserdampf abdestillirt; sie siedet bei 192° und erstarrt bei 0,5°. Nitrosodimethylanilin, $NO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, erhält man aus einer Lösung von 17 k Dimethylanilin in 46 *l* Wasser und 46 *l* Salzsäure von 20° B., Abkühlen auf 12 bis 15° durch Einwerfen von Eis und Einfliessenlassen von 10,4 k Natriumnitrit in 40 *l* Wasser. Die durch Zusatz von Potasche abgeschiedene Base schmilzt bei 92°.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, erhält man durch Schmelzen von benzoldisulfosaurem Natrium mit Natronhydrat, Ansäuern mit Salzsäure, Ausziehen mit Amylalkohol, Abdestilliren desselben und Reinigen des erhaltenen Resorcins durch Sublimation.

In einen mit Rührwerk versehenen Doppelkessel kommen 300 k Schwefelsäure von 67° B. und 60 k thiophenfreies Benzol. Nach der Einfüllung der Stoffe bringt man den Kessel mit einem bleiernen Rückflusskühler in Verbindung. Durch andauerndes Rühren leitet man die Reaction ein und unterstützt dieselbe durch Einströmenlassen von Dampf in den Heizmantel, so dass das den Kessel und Kühler verbindende Rohr sich beim Anfühlen mit der Hand nur wenig warm erweist. Die sich im Kühler verdichtenden Benzoldämpfe fliessen zurück. Nach etwa 10stündigem fortwährendem Mischen der mässig erwärmten Stoffe vollendet sich die Reaction unter Bildung von Benzolmonosulfosäure, $C_6H_5.SO_2.OH$. Die im Ueberschusse von Schwefelsäure gelöste Benzolmonosulfosäure wird am andern Tage in den im Oelbade sitzenden, mit Rührwerk versehenen und mit absteigendem Bleikühler verbundenen Gusskessel übergegeben, um daselbst in Disulfosäure verwandelt zu werden. Zu dem Zwecke mischt man zur Masse 85 k gemahlenes und scharf getrocknetes Sulfat, setzt das Rührwerk in Gang und erhitzt das Fettbad auf 240°. Nach etwa 4stündigem Erhitzen nimmt der Kesselinhalt die Temperatur von etwa 225° an. Diese Wärme wird ungefähr 8 Stunden bei immerwährendem Gange des Rührwerkes unterhalten, wobei in der ersten Hälfte der Zeit Benzol überdestillirt und Schwefligsäure entweicht. In der Vorlage wird ersteres aufgefangen, während letzteres abzieht (vgl. J. 1887).

Folgenden Tags wird der noch mässig warme Kesselinhalt mit 15 hl Wasser in einer 30 hl haltenden Holzbütte vermischt und daselbst mit einer aus 200 k Kalk hergestellten und durch ein Sieb filtrirten Kalkmilch ausgekalkt. Die kochend gemachte, schwach alkalische Masse wird zur Bildung von Gyps mit etwa 8 hl kaltem Wasser abgeschreckt, der weisse Bütteninhalt in den vorgelegten Drucktopf abgelassen und durch die Filterpresse filtrirt. Das Filtrat leitet man in einen grossen Abdampfkasten. Die Presskuchen werden nochmals mit ungefähr 15 hl Wasser aufgekocht und nach Auffüllung der Bütte mit Wasser vom Gypse getrennt. Die vereinten Filtrate dampft man auf etwa 20 hl ein, dann lässt man die Salzlösung in den Umsetzkasten ablaufen. Ein Zusatz von 6 bis 10 k Soda genügt, um allen Kalk auszufällen. Die in einen Druckkessel abgelassene Brühe trennt man vom Calciumcarbonate mittels einer Filterpresse. Das Filtrat selbst wird in 2 Rührpfannen so lange eingedampft, bis die Kratzrührer stehen bleiben, d. h. bis die Zähigkeit der Masse das Rühren nicht mehr erlaubt. Das feuchte Salz wird in flachen Doppelpfannen unter andauerndem Umarbeiten mittels eines Eisenstabes zum pulverigen Mehle getrocknet, welches man mahlt und siebt. Die Ausbeute beträgt 200 k benzoldisulfosaures Natrium, $C_6H_4(SO_3.Na)_2$. Folgende Zusammenstellung zeigt 2 Grenzwerthe für sog. Retouröl und Ausbeute zweier Arbeitsposten:

Schwefelsäure	Benzol	Sulfat	Kalk	Soda	Retouröl	Ausbeute
300	60	85	200	6,5	14	180
300	60	85	210	9,0	8	200

In den über freiem Feuer stehenden und mit Rührwerk versehenen offenen Gusskessel kommen 250 k festes Aetznatron, welchem man, um schnellere Lösung zu erzielen, noch 10 k Wasser zusetzt. Das Feuer der Koksflamme schlägt unmittelbar an den Kessel an und verflüssigt das Natron unter Bildung einer Haut. Dieser Ueberzug zeigt an, dass das Natron noch nicht heiss genug ist, um den Zusatz der Natronsalze ertragen zu können, d. h. um es in sich aufzunehmen, ohne dass die Mischung fest würde. Man erhitzt daher so lange, bis die Haut sowohl, wie die an der Kesselwandung anhängenden Krusten vollständig sich verflüssigt haben. Löst sich ein in die Masse hineingeworfenes Stückchen Salz unter Zischen rasch auf, so hat der Kessel die zur Mischung nöthige Temperatur. Das Rührwerk wird nun in Gang gesetzt und in kurzer Zeit 125 k trockenes Salz eingetragen, doch so, dass der Kesselinhalt nicht übersteigt, was man durch Abstellung oder Inganghaltung des Rührwerkes regelt. Das Eintragen dauert etwa 30 Minuten. Die Masse beginnt zu schäumen, weil Wasser entweicht; allmählich wird der Kesselinhalt ruhiger, wird ölig und behält einen weissen Schaum. Nach einiger Zeit wird der gelblich-weisse Fluss gelb, endlich braun unter heftigem Spritzen der Masse. Arbeitet die braune Schmelze nicht mehr stark, so ist dieselbe fertig und man schöpft den heissen Brei mittels eiserner Schöpfer auf Eisenbleche, wo er erkaltet. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4(SO_3Na)_2 + 4NaOH = C_6H_4(ONa)_2 + 2Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

Die zerkleinerten Schmelzstücke wirft man in einen grossen Steintrog, der ungefähr 5 hl Wasser enthält. Zugesetzte concentrirte Salzsäure treibt daraus alle schweflige Säure aus und erzeugt eine mässig saure Resorcinlösung; man setzt so viel Säure zu, bis blaues Lackmuspapier von der Lösung schwach roth gefärbt wird. Die in den vorgelegten ausgebleiten eisernen Behälter abgelassene Brühe wird in den mit Rührwerk versehenen wagrecht liegenden Mischkessel durch Oeffnen eines Lufthahnes übergedrückt. In dem Mischkessel zieht man die Resorcin haltige Lösung 4mal mit je 1 hl gereinigtem Amylalkohol aus. Man mischt hierbei Lösung und Fuselöl etwa 30 Minuten lang und hebt dann die Flüssigkeit in den hochstehenden Spitzcylinder. Nach einstündigem Absitzen lässt man die Salzlösung in den Mischer zurücklaufen und leitet das tiefbraune mit Resorcin beladene Fuselöl in den Fuselbehälter. Nach 4maliger Wiederholung der Extraction mit je 1 hl Fuselöl ist die Salzlösung erschöpft und der vierte Auszug ist kaum mehr gefärbt. Die vereinten Auszüge werden nach nochmaligem 12stündigen Stehen und Trennung von anhängender Salzlösung in den Abtreibapparat abgelassen. Die amylalkoholische Resorcinlösung wird durch indirecten Dampf auf ungefähr 100° erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, lässt man directen Dampf einströmen, welcher den Alkohol mit sich fortreisst und das Resorcin im Kessel zurücklässt. Kommt aus dem Condensator nur noch Wasser, so unterbricht man die Destillation und lässt die Resorcinlösung auf eine emaillirte Eisenpfanne auslaufen. Dort wird das Wasser weggedampft. Das Trocknen dauert etwa 12 Stunden. — Man reinigt das Resorcin durch Destillation in der Luftleere. Zu dem Zwecke schöpft man den flüssigen Inhalt der Doppelpfanne (etwa 30 k) in einen mit Thermometer versehenen Kupferkessel und verschliesst denselben. Ein mit dem Deckel verbundener Liebig'scher Kupferkühler leitet das Destillat in eine mit Auslaufhahn versehene kupferne Vorlage, welche ihrerseits mit der Saugpumpe in Verbindung gebracht ist. Die erhitzte Masse lässt zuerst etwas Wasser und Phenol übergehen, was man durch Oeffnen des Hahnes der Vorlage auslaufen lässt. Bei etwa 190° schliesst man den Ablaufhahn und vermindert den Luftdruck auf 630 mm. Bei weiterem Erhitzen beginnt das Resorcin zu sieden und destillirt in die Vorlage über. Bei der Destillation ist Vorsicht geboten wegen möglicher Verstopfung des Kühlers, der jedoch durch mässiges Einströmenlassen von Wasser ins Kühlrohr bez. zeitiger Unterbrechung der Wasserzufuhr leicht zu begegnen ist. Das sich in der Vorlage ansammelnde flüssige Resorcin lässt man in Kupferformen aus verzinntem Kupfer in bestimmter Menge ablaufen und erhält so das Handelsproduct bei einer Ausbeute von 20 bis 23 k reinem Resorcin für 125 k Benzoldisulfat.

Nitrotoluolsulfosäure, $C_6H_3 . CH_3, SO_3H . NO_2$. 1 Th. p-Nitrotoluol wird in 3 Th. rauchende Schwefelsäure eingetragen, dann wird in 15 Th. gesättigte Kochsalzlösung eingegossen, worauf sich das Natronsalz der Säure abscheidet.

Sulfanilsäure, p-Amidobenzolsulfosäure, $C_6H_4 . NH_2 . SO_3H$. Anilin wird mit Schwefelsäure auf 180° erhitzt. Salpetrigsäure führt die Sulfanilsäure in p-Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4 \begin{cases} SO_3 \\ N = N \end{cases}$, über.

Anwendung der Elektricität. Die elektrische Reduction und Oxydation organischer Verbindungen ist schon oft versucht[1]) und wird auch in einigen Fällen mit Erfolg aus-

1) Vgl. Fischer's Jahresberichte 1884 bis 1902.

geführt. Vielfach wurde Nitrobenzol untersucht (J. 1894). Nitrobenzol ist kein Elektrolyt, betheiligt sich also nicht an der Elektrolyse und wird secundär durch die entladenen Kationen reducirt, wenn es in dem die Kathode umspülenden Elektrolyten gelöst zugegen ist. Um Nitrobenzol gleichsam zur Elektrode zu machen, wird es nach Boehringer (J. 1900) durch eine Kohlenzelle gepresst, welche als Kathode dient. Bei der gewöhnlichen Anordnung verwendet man oft als Kathode ein Nickeldrahtnetz und arbeitet mit siedender Kathodenflüssigkeit. Ferner ist es zweckmässig, die Kathodenflüssigkeit nicht gleich alkalisch zu machen, sondern ihre Leitfähigkeit durch Zusatz eines in Alkohol löslichen Salzes einer organischen Säure, beispielsweise Natriumacetat, zu bewirken; man erreicht dadurch gleichzeitig drei Vortheile: erstens wird die Löslichkeit vieler Nitrokörper weniger beeinträchtigt als durch Aetzalkalien; zweitens unterliegen empfindliche Nitrokörper und ihre Reductionsproducte weniger leicht einer Verharzung; drittens werden die Diaphragmen sehr geschont. Nach Elbs (J. 1898) darf für die Reduction von Nitro- zu Azoverbindungen die Stromdichte um das Mehrfache höher sein als für die weitere Reduction der Azo- zu Hydrazoverbindungen; sie beträgt im ersten Falle 8 bis 16 A, im zweiten 1 bis 4 A auf 1 qdm. Stellt man in einer Operation aus einer Nitroverbindung eine Hydrazoverbindung dar und arbeitet mit constantem Strom von hoher Dichte, so kann man auf Bruchtheile einer Minute genau voraussagen, wann die Wasserstoffentwicklung eintritt, welche anzeigt, dass die Reduction zur Azoverbindung vollendet ist und die weitere zur Hydrazoverbindung beginnt. Auf diesem Umstand beruht es, dass man so leicht die Azoverbindungen als Zwischenproducte in vorzüglicher Ausbeute rein erhalten kann. Dem gegenüber charakterisirt sich die Zwischenstufe der Azoxykörper kaum durch irgend welche äussere Anzeichen, und meist enthält die Kathodenflüssigkeit zu dem Zeitpunkte, wo die zur Erzeugung eines Azoxykörpers nöthige Strommenge zugeführt ist, neben noch unverändertem Nitrokörper bereits Azokörper. Es sind also unter den beschriebenen Versuchsbedingungen Azoxykörper meist nur dann leicht zu gewinnen, wenn sie durch Schwerlöslichkeit sich auszeichnen und in dem Maasse, wie sie sich bilden, auskrystallisiren (vgl. J. 1901, 31).

Folgende Beispiele mögen angeführt werden:

Zur elektrolytischen Reduction des Nitrotoluols empfiehlt Rohde (J. 1899) Zusatz von Natriumacetat. Z. B. 10 g m-Nitrotoluol, 1 g Natriumacetat und 250 cc Alkohol von 70 Proc., D_{100} 7 bis 8 A. Strommenge 7,9 A.-Stdn. Ausbeute (aus 30 g m-Nitrotoluol 21 g m-Azotoluol) = 91 Proc. der Theorie. Es wird zur Darstellung des Azokörpers zweckmässig etwas mehr als die theoretische Strommenge von 7,9 A.-Stdn. eingeführt und durch die noch warme alkoholische Lösung nach der Elektrolyse noch einige Zeit Luft geblasen; auf diese Weise ist man sicher, dass nur Azotoluol in der Lösung ist, etwa gebildetes Hydrazotoluol wird durch die Luft zu Azotoluol oxydirt.

Die elektrochemische Reduction einer Nitroverbindung durch den an einer Nickeldrahtnetzkathode nascirenden Wasserstoff ergibt nach Rohde (J. 1901) meist eine Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindung. Gewisse Nitroverbindungen werden aber unter den gleichen oder ähnlichen Bedingungen zu Amidoverbindungen reducirt. Elektrosirt man m-Nitrodimethylanilin mit der zur Reduction der Nitroverbindung zur Azoverbindung theoretisch erforderlichen Strommenge, so erhält man Tetramethyl-m-diamidoazobenzol, wurde sie etwas erhöht, so trat Tetramethyl-m-diamidohydrazobenzol auf. Ebenso ergab die Reduction des Dimethyl-m-nitro-o-toluidins bei der ersteren Stromzufuhr Tetramethyl-m-diamido-p-azotoluol, bei der letzteren Tetramethyl-m-diamido-p-hydrazotoluol, die Reduction von m-Nitromethylanilin Dimethyl-m-diamidoazobenzol und die Hydrazoverbindung; p-Nitrodimethylanilin ergab bei Zimmertemperatur in der Lösung p-Nitrodimethylanilin und p-Amidodimethylanilin, eine Azoverbindung wurde nicht erhalten, in der Hitze aber traten Dimethylamin und p-Amidophenol auf.

Nach Wülfing (J. 1899) lässt sich die elektrolytische Reduction des m-Nitranilins zu m-Diamidoazobenzol bez. m-Diamidohydrazobenzol unter verschiedenen Versuchsbedingungen erzielen. Beispielsweise löst man 1 k m-Nitranilin und $^1/_4$ k Natriumacetat in 8 k

Weingeist von etwa 50 bis 60 Proc. und behandelt diese Lösung in der Kathodenkammer zuerst mit 770 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 1000 bis 2000 Ampère auf 1 qm. Es erfolgt Umwandlung in m-Diamidoazobenzol. Behandelt man dieses hierauf mit weiteren 200 bis 220 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 200 bis 100 Amp. auf 1 qm, so erhält man m-Diamidohydrazobenzol.

Die Farbenfabr. Bayer (J. 1901) haben gefunden, dass man im Gegensatz zu der bisher allgemein verbreiteten Ansicht, der zu reducirende Körper müsse sich in Lösung befinden, auch ohne besondere Lösungsmittel, wie Alkohol, Nitrokörper, in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverbindungen überführen kann. Als Kathodenlauge dient eine alkalische Lösung eines Metalles, wie Zink, Zinn, Blei u. dgl., welcher der zu reducirende Nitrokörper zugesetzt wird. Als Kathode kann man entweder dasjenige Metall, dessen alkalische Lösung den Elektrolyten bildet, verwenden, oder auch Eisen, Nickel, Platin u. dgl. Die Anode, durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, besteht aus Kohle, Platin o. dgl., je nach der Natur der Anodenlauge, als welche man eine Lösung von Soda, Natriumsulfat oder Natriumchlorid verwenden kann. Im letzteren Falle wird dann gleichzeitig mit der Reduction an der Kathode an der Anode Chlor entwickelt, so dass sich die Stromkosten auf zwei Producte vertheilen. Die Kathodenstromdichte kann sehr verschieden sein, doch empfiehlt es sich, dieselbe nicht zu niedrig zu wählen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in beständiger starker Bewegung gehalten. Da sich, besonders bei Anwendung einer höheren Kathodenstromdichte, der Elektrolyt stark erwärmt, so ist es nöthig, durch geeignete Kühlvorrichtungen eine etwaige Verflüchtigung des betreffenden Nitrokörpers zu verhindern. Während der Elektrolyse scheidet sich ein Theil des in Lösung befindlichen Metalles schwammig bis pulverig an der Kathode ab. Nach Beendigung der Elektrolyse wird dieses abgeschiedene Metall in Säuren gelöst und wandert dann wieder in den Elektrolyten zurück. Je nachdem man Azo- oder Hydrazoverbindungen herstellen will, wird die Elektrolyse früher oder später unterbrochen. Die zur Reduction nöthige Zeit muss bei jedem einzelnen Nitrokörper empirisch festgestellt werden. Die betreffenden Azo- bez. Hydrazokörper werden auf bekannte Weise isolirt. — Man verwendet z. B. als Kathodenlauge 20 cc einer Bleinitratlösung (1 : 2), versetzt mit so viel Aetznatron, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, füllt das Ganze mit Wasser auf 200 cc auf und gibt 50 cc Nitrobenzol zu. Das Ganze befindet sich in einer Thonzelle. Die Kathode bildet ein Blei- oder Nickelrohr mit einer wirksamen Fläche von 75 qc, auf welche man einen Strom von 9 Ampère (Kathodenstromdichte 12 Ampère auf 1 qc) einwirken lässt. — Um eine Verflüchtigung des Nitrobenzols zu verhindern, ist der sonst verschlossene Kathodenraum mit einer Kühlvorrichtung versehen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in starker Bewegung gehalten. Als Anodenlauge dient eine gesättigte Kochsalz-, Soda- oder Natriumsulfatlösung unter Verwendung von Platin-, Kohlen- oder Bleielektroden. Nach 6 bis 7 Stunden ist das Nitrobenzol in Azobenzol übergeführt. Nach dem Unterbrechen der Elektrolyse unterscheidet sich beim Erkalten der Kathodenlauge das gesammte Azobenzol in fester Form ab und wird auf bekannte Weise gereinigt bez. weiter verarbeitet. Will man Hydrazobenzol darstellen, so lässt man den Strom entsprechend länger einwirken.

Zur Oxydation von Paranitrotoluol zu Paranitrobenzoësäure wird nach Boehringer (J. 1901) eine elektrolytische Zersetzungszelle durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum geschieden und in ersteren als Elektrolyt eine Lösung von 7,5 Th. Paranitrotoluol in 40 Th. Eisessig, 20 Th. conc. Schwefelsäure und 20 Th. Wasser unter Zugabe von 0,1 Th. Mangansulfat im Liter eingefüllt. Als Anode wird eine positive Accumulatorplatte benutzt. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew., die Kathode aus einer Bleiplatte. Die Stromdichte beträgt 175 Ampère auf 1 qm. Die Elektrolyse wird bei einer Temperatur von 80° vorgenommen. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit mit Wasserdampf zur Abtreibung des unveränderten Paranitrotoluols und der Essigsäure behandelt und erkalten gelassen, wobei die gebildete Paranitrobenzoësäure auskrystallisirt. Dieselbe besitzt nach einmaligem Umlösen einen Schmelzpunkt von 238°. — Zur Oxydation des Anilins zu Chinon setzt man in eine Zersetzungszelle, die als Kathodenflüssigkeit 20proc. Schwefelsäure und als Kathode eine Bleielektrode enthält, ein Thondiaphragma, welches als Anodenraum dient und in welchem sich ein Bleicylinder als Anode befindet. In das Thondiaphragma giesst man eine Suspension von 25 Th. Mangansulfat in 100 Th. Wasser und 10 Vol. conc. Schwefelsäure und bettet die ganze Zersetzungszelle in eine gute Kältemischung. Während man den Inhalt des Thondiaphragmas gut durchrührt, leitet man den Strom bei einer Stromdichte von 175 Ampère auf 1 qm so lange ein, bis etwa die Hälfte des Mangansulfates oxydirt ist, und achtet darauf, dass hierbei im Innern der Thonzelle die Temperatur nicht über 0° steigt. Dann giesst man zum Thonzelleninhalt eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 20 Th. Anilin in 300 Th. Wasser und 160 Th. conc. Schwefelsäure und leitet bei fortgesetztem guten Rühren so lange den Strom ein, bis das zuerst entstandene Anilinschwarz

weiter oxydirt ist. Aus dem Anodenelektrolyten wird das Chinon nach bekannten Methoden isolirt und gereinigt.

Elektrolytische Herstellung von Benzidinen. Nach Löb (J. 1900 u. 1901) wird Nitrobenzol in wässeriger Suspension unter Anwendung eines starken Rührers der Elektrolyse unterworfen. Die Löslichkeit des Nitrobenzols in verdünnter Natronlauge und in einer verdünnten Alkalisalzlösung genügt bei starker Rührung, um eine quantitative Stromausnutzung herbeizuführen. Beginnt Wasserstoffentwickelung, so ist alles Nitrobenzol in Azoxybenzol verwandelt, ohne dass eine Ueberführung desselben in Hydrazobenzol stattfindet. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass das Azoxybenzol (schon in alkalischer Lösung ein träger Depolarisator) bei seiner äusserst geringen Löslichkeit in wässerigen Flüssigkeiten, also in Suspension in alkalischer Lösung, praktisch nicht mehr als Depolarisator wirkt. Wohl geschieht das aber in saurer Suspension, und deshalb ist es nur nöthig, nach Erreichung der Azoxyphase entsprechend anzusäuren, um nun bei weiterer Reduction sofort das Benzidinsalz in guter Ausbeute zu erhalten. — Der Schwerpunkt des Verfahrens liegt also in der glatten Ueberführung des Nitrokörpers in den Azoxykörper und in der Wahl desselben als Ausgangspunkt der sauren Reduction, wodurch natürlich alle Umlagerungsproducte des vermiedenen Phenylhydroxylamins fortfallen. Die kathodischen Stromdichten können innerhalb weiter Grenzen schwanken; als Kathoden sind nur in Alkalien nicht chemisch angreifbare Metalle verwendbar, da gelöste Schwermetalle die Reduction stark beeinflussen. Quecksilber, Platin und Nickel bewähren sich gut. Zweckmässig construirt man die Kathoden selbst als Rührer und trennt Kathoden und Anodenlösung durch Diaphragmen. — Während bei der Reduction bis zur Azoxystufe die Temperatur ohne wesentliche Bedeutung zu sein scheint, erfordert die saure Reduction niedrige Temperatur (bis + 20°), um eine Diphenylinbildung zurückzudrängen. Die Concentration der Säure ist so zu wählen, dass Umlagerung des Azoxybenzols oder Spaltung bei der weiteren Reduction vermieden werden. — 10 Th. Nitrobenzol werden in 40 bis 60 Th. einer 2 bis 4 Proc. wässerigen Natronlauge oder in einer entsprechend concentrirten Alkalisalzlösung suspendirt und unter der Thätigkeit eines Rührers, welchen die Kathode selbst bilden kann, unter Benutzung von Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden mit Stromdichten bis etwa 10 Amp. auf 100 qc bei einer Temperatur von 80 bis 100° bis zur Azoxystufe reducirt. Sodann lässt man 20 Th. Schwefelsäure in 50 Th. Wasser zufliessen und reducirt bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles Azoxybenzol in Benzidinsulfat verwandelt ist. — o-Nitrotoluol wird in genau gleicher Weise zu o-Azoxytoluol reducirt und dieses nach dem Ansäuern wie oben in Tolidinsulfat übergeführt.

Verarbeitung von Phenol.

Phenol, $C_6H_5 . OH$, aus Steinkohlentheer (S. 32); wird in kleinen Mengen durch Schmelzen von 100 Th. benzolsulfosaurem Natrium mit 75 Th. Aetznatron bei 300°, dann bei 330° gewonnen. Es siedet bei 182° und gibt mit Chlor stark riechende Substitutionsproducte.

Nitrophenole, $C_6H_4 . NO_2 . OH$. In 1 Th. mit etwas Wasser verflüssigtes Phenol lässt man unter Abkühlen ein Gemisch von 2 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und 4 Th. Wasser einfliessen. Nach beendeter Reaction wäscht man das Oel mit Wasser und treibt das o-Nitrophenol mit Wasserdampf über; p-Nitrophenol bleibt zurück.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$. Man mischt gleiche Theile Phenol und concentrirte Schwefelsäure, erwärmt auf 100°, und lässt concentrirte Salpetersäure zufliessen. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Pikrinsäure schmilzt bei 122,5°. Sie wurde früher viel als gelber Farbstoff verwendet, jetzt hauptsächlich als Sprengstoff (Bd. 1, S. 596; J. 1893). Die gewaltige Explosion in Griesheim am 25. Aug. 1901 zeigt, wie gefährlich Pikrinsäure sein kann [1]).

---

1) 24 Todte und zahlreiche Verwundete. Die Fensterscheiben auf der Fabrik, in den Dörfern Griesheim, Schwanheim und Nied wurden durch den Luftdruck zum grossen Theil zerstört. Schwere Eisentheile, Steine und Feuerbrände wurden weithin geschleudert, so dass nicht nur in der betroffenen Fabriksabtheilung, sondern auch in den nebenan gelegenen Fabriken: Chemikalienfabrik Mainthal, Elektron, Marx & Müller, Farbwerk Griesheim a. M. Nötzel,

Amidophenole, $C_6H_4.NH_2.OH$. Das o-Amidophenol erhält man durch Eintragen von 50 Th. o-Nitrophenol in 300 Th. Ammoniak und Einleiten von Schwefelwasserstoff, m-Amidophenol durch Reduciren von m-Nitrophenol, oder durch Erhitzen von Resorcin mit Ammoniak, p-Amidophenol aus p-Nitrophenol.

Salicylsäure, $C_6H_4.OH.CO.OH$, früher aus Salicylaldehyd, Wintergreenöl und andern Pflanzenstoffen gewonnen, wird jetzt synthetisch aus Phenyl hergestellt.

Nach Kolbe's Vorschrift wird Phenol mit der zur Bildung von Phenolnatrium, C_6H_5ONa, erforderlichen Menge Natronlauge in einer eisernen Retorte zur Trockne verdampft und bis 180° erwärmt. Nun wird Kohlensäure eingeleitet bis auch beim langsamen Erwärmen auf 220 bis 250° kein Phenol mehr überdestillirt:

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5OH + C_6H_4.ONa,\ COONa.$$

Das erhaltene natriumsalicylsaure Natrium wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Salicylsäure von der Kochsalzlauge getrennt und gereinigt. — Nach Hofmann & Schötensack wird in einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel Phenol und Natronlauge in dem Verhältniss von 3 auf 4 Mol. zu staubiger Trockne verdampft, hierauf, bei 140° beginnend, Phosgen eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich bis 200° gesteigert wird. Sobald das Phenol, welches anfangs in Strömen destillirt, zu 90 Proc. der berechneten Menge abdestillirt ist, wird die Operation unterbrochen, der staubige Rückstand von basisch salicylsaurem Natron in Wasser gelöst und die rohe Salicylsäure mit Hilfe von Salzsäure ausgefällt, nachdem vorher der letzte Antheil von Phenol unter Zusatz von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Salicylsäure mit Wasserdampf abgeblasen worden ist.

Die Schering'sche Fabrik erhitzt zur Gewinnung von Salicylsäure 50 k Diphenylcarbonat und 54 k Phenolnatrium in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe etwa 6 Stunden lang auf 160 bis 170° und scheidet aus dem erhaltenen Produkte die Salicylsäure in bekannter Weise ab. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$OC_6H_5.CO.OC_6H_5 + 2C_6H_5ONa = C_6H_4.ONa.COO.Na + C_6H_5OC_6H_5 + C_6H_5OH.$$

Schröder fand, dass entsprechend der Formel $C_6H_5ONa + Na_2CO_3 + CO = C_6H_4.ONa.CO_2Na + NaCHO_2$ salicylsaures Natrium gebildet wird, wenn man über ein Gemenge von Natriumphenylat und Natriumcarbonat bei 200° Kohlenoxyd leitet.

Nach Marasse (J. 1894) mischt man Phenol innig mit Potasche und lässt auf das Gemenge in einem geschlossenen Gefäss die nöthige Menge Kohlensäure bei erhöhter Temperatur einwirken. Am vortheilhaftesten wirkt die Temperatur zwischen 130 und 160°.

$$2\,C_6H_5OH + K_2CO_3 + CO_2 = 2\,C_6H_4{<}^{OH}_{COOK} + H_2O.$$

Salicylsäure ist recht brauchbar zum Conserviren von Nahrungsmitteln; als Zusatz zu Bier, Wein u. dgl. wird sie meist beanstandet. Als Arzneimittel sind wichtig die Aether der Salicylsäure mit Phenolen, die sog. Salole. Ferner dient sie zur Herstellung von Farbstoffen.

Verarbeitung von Naphtalin und Anthracen.

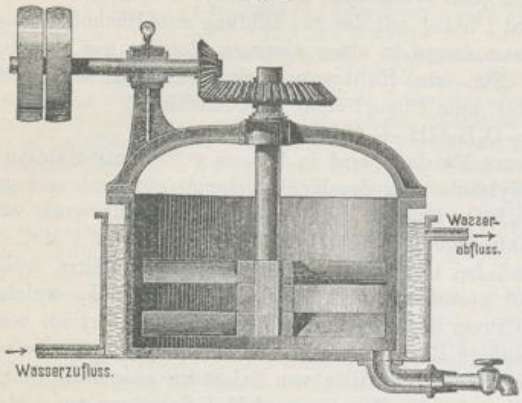
Nitronaphtalin, $C_{10}H_7.NO_2$. Nach Witt (J. 1887) besteht die für die Nitrirung verwendete Rührvorrichtung aus 4 bis 6 im Winkel von 45° schief gestellten Flügeln. Der mit Kühlmantel versehene gusseiserne Apparat ist mit einem (in Fig. 43 S. 44 weggelassenen) Deckel versehen, dessen eine Hälfte sich aufklappen lässt, während die andere ein weites zum Entweichen der entstehenden Gase bestimmtes Abzugsrohr trägt,

---

Istel & Cp., ja sogar jenseits des Mains, im Dorfe Schwanheim und in dem dahinterliegenden Walde zu gleicher Zeit Brände entstanden.

dessen untere Hälfte mit einem Dampfmantel umgeben ist, welcher gestattet, das sich durch Sublimation im Rohre festsetzende Naphtalin von Zeit zu Zeit herunterzuschmelzen. Beim Gebrauch ist das Rührwerk in verhältnissmässig langsamer Bewegung und bewirkt ein sanftes, aber vollkommenes Durchmischen des Inhaltes. Die Beschickung des Apparates besteht aus 250 k Naphtalin, 200 k 40gräd. Salpetersäure und 200 k Schwefelsäure von 66°, ferner zur Verdünnung 600 k Abfallsäure einer früheren Behandlung. Nach dem Einfüllen der Säure wird das Rührwerk in Bewegung gesetzt und mit dem Eintragen des feingemahlenen Kohlenwasserstoffes begonnen. Das Naphtalin wird sofort von der Säure angegriffen, die Temperatur steigt, wird aber durch passende Regelung des Eintragens, sowie des Wasserzuflusses in der Mantelkühlung auf 45 bis 50° erhalten.

Fig. 43.



Bei der Temperatur schreitet die Nitrirung ruhig fort und ist für die angegebene Menge im Verlauf eines Tages beendet. Nun wird der Inhalt des Apparates durch den Entleerungshahn in verbleite Holzkästen abgelassen. Beim Abkühlen setzt sich das Nitronaphtalin in Form eines Kuchens an der Oberfläche ab, so dass die unter denselben befindliche Säure klar abgelassen werden kann. Der Nitronaphtalinkuchen wird durch Auskochen mit Wasser in verbleiten Bütten von anhängender Säure befreit und schliesslich durch Zufluss von kaltem Wasser unter stetem Rühren gekörnt. — Wenn man rohes Nitronaphtalin auf dem Wasserbade schmilzt und mit 10 Proc. an Cumol oder Solvent-Naphta versetzt, so erhält man ein lange flüssig bleibendes Oel, welches man filtriren und sogar durch Erwärmen über Chlorcalcium vollkommen trocknen kann. Das klare Gemisch wird nun sich selbst überlassen, wobei es allmählich zu einem Haufwerk sehr schöner Krystalle erstarrt. Bringt man nun den so erhaltenen Krystallkuchen unter eine hydraulische Presse, so fliesst das zugesetzte Lösungsmittel mit einem Theil des Nitronaphtalins ab und kann von diesem durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt und wiedergewonnen werden. Der Presskuchen aber besteht aus schön gelben Krystallen von Nitronaphtalin, welche leicht zu einem lockeren Krystallmehl zerfallen.

α-Naphtylamin, $C_{10}H_7 . NH_2$. Die Reduction des Nitronaphtalins geschieht mit Eisen und etwas Salzsäure, wie bei der Bereitung von Anilin.

Auf 600 k Nitronaphtalin werden 800 k Eisenbohrspäne und 40 k Salzsäure verwandt. Eisen und Salzsäure werden unter Zusatz von etwas Wasser mit einander vermengt und angewärmt und bald darauf wird das Nitronaphtalin portionenweise durch den mit einem Holzklotz verschliessbaren Füllstutzen des Apparates eingetragen. Das Rührwerk des Apparates ist indessen fortwährend in Bewegung. Die Reaction ist eine ziemlich heftige; das Eintragen der Nitroverbindung muss so geregelt werden, dass der ganze Reductionsapparat aussen handwarm ist, was einer Innentemperatur von etwa 50° entsprechen wird. Wenn das Zugeben der Nitroverbindung beendet ist, so wird der Apparat noch etwa 6 bis 8 Stunden in Gang erhalten, wobei durch Zuströmen von Dampf durch die hohle Welle des Rührwerkes für Innehaltung der richtigen Temperatur gesorgt wird. Gegen Ende der Behandlung werden von Zeit zu Zeit Proben genommen und auf ihren Gehalt an Nitronaphtalin (durch Abdestilliren und Auflösen des Destillats in Salzsäure) untersucht. Sobald die Reaction beendet ist, wird zu Milch gelöschter Kalk (auf die ange-

gebenen Mengen genügen etwa 50 k) zugegeben und nach kräftigem Durchrühren die Masse aus dem Apparate entleert. — Witt nimmt an, dass das eigentlich reducirend wirkende Mittel das Eisenchlorür ist, und dass dieses während der Reduction in eines der basischen Chloride übergeht, etwa in das Chlorid Fe_2Cl_4O. In diesem Falle würde sich die Reduction durch die Gleichung

$$24Fe_2Cl_2 + 4C_{10}H_7NO_2 + 4H_2O = 12Fe_2Cl_4O + 4C_{10}H_7NH_2$$

wiedergeben lassen. Das gebildete basische Chlorid wird nun seinerseits von dem überschüssig vorhandenen Eisen angegriffen und unter Bildung von Oxyduloxyd zu Eisenchlorür reducirt, welches aufs Neue reducirend auf Nitronaphtalin wirken kann:

$$12Fe_2Cl_4O + 9Fe = 3Fe_3O_4 + 24FeCl_2.$$

Zur Destillation des Naphtylamins verwendet man sogenannte Etagenretorten (Fig. 44 und 45) und schiebt die Reductionsmassen in flachen Kästen aus Eisenblech in diese hinein. Die Retorten werden kräftig geheizt und zur raschen Abführung der Naphtylamindämpfe wird Wasserdampf von oben eingeblasen, dessen Zuführungsrohr von den abziehenden Feuergasen leicht überhitzt werden kann. Die an die Retorten sich anschliessenden gusseisernen Kühlschlangen liegen in Bottichen, in welchen das Kühlwasser auf einer Temperatur von 60° erhalten wird, damit nicht etwa erstarrendes Naphtylamin die Kühlschlangen zusetze. Das Naphtylamin destillirt mit etwas Wasser vermischt als schwärzliches Oel, welches in den Vorlagen zur Krystallmasse erstarrt. Zur Umwandlung in das Handelsproduct bedarf es nunmehr nur noch der Rectification.

Fig. 44.

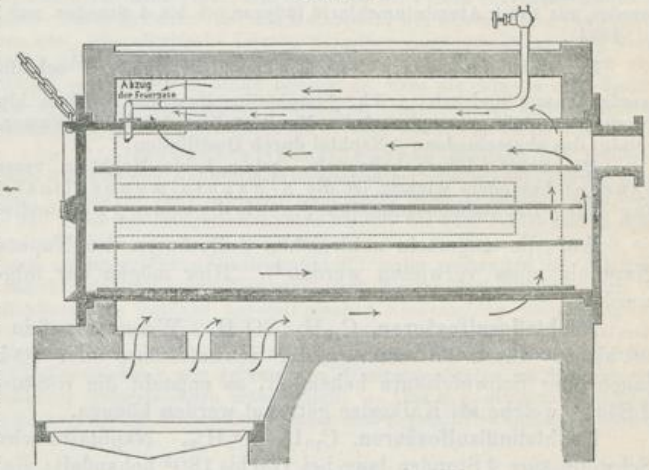
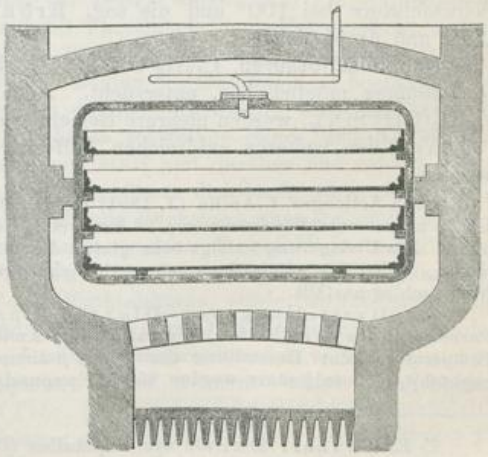


Fig. 45.



β-Naphtylamin, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH.C.NH_2\\CH.CH\end{matrix}\right.$ wird hergestellt durch Erhitzen von 10 k β-Naphtol, 4 k Aetznatron und 4 k Salmiak im Druckkessel 60 bis 70 Stunden lang auf 150 bis 160°, oder von β-Naphtolnatrium mit Salmiak. Es schmilzt bei 112° und siedet bei 294°, während das α-Naphtylamin bei 50° schmilzt und bei 300° siedet.

α-Amidoazonaphtalin, $N.C_{10}H_6.NH_2$, entsteht, wenn eine Lösung von 13 Th. α-Naphtylamin mit einer Lösung von 3 Th. Kaliumnitrit und 2 Th. Aetzkali versetzt wird; Amidoazonaphtalin scheidet sich aus.

α-Naphtylamin gibt mit concentrirter Schwefelsäure Gemenge von Amidonaphtalinsulfosäuren, welche durch Salpetrigsäure in Diazonaphtalinsulfosäuren, $C_{10}H_6 . N_2 . SO_3$, übergehen. Mit rauchender Schwefelsäure gibt α-Naphtalin α-Naphtylamin-α-Sulfosäure oder Naphtionsäure, $C_6H_4 \begin{cases} C . NH_2 . CH \\ C . SO_3H . CH \end{cases}$.

Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt gibt ein Gemenge von α- und β-Monosulfosäure, $C_{10}H_7SO_3H$. Das Kalksalz der β-Naphtalinsulfosäure ist viel schwerer löslich als das der α-Naphtalinsulfosäure, die Säuren werden daher meist als Kalksalze getrennt.

α-Naphtol, $C_6H_4 \begin{cases} C . OH . CH \\ CH . CH \end{cases}$ bildet sich aus α-Naphtylamin- und Salpetrigsäure, wird aber oft durch Schmelzen der α-Naphtalinsulfosäure mit Aetznatron dargestellt. Oder 30 k α-Naphtylamin werden mit einer Lösung von 55 k saurem Natriumsulfat in 150 k Wasser 1 bis 4 Stunden auf 210° im Autoclaven erhitzt. — 15 k α-Naphtylamin werden mit 150 k Chlorzinklösung (20proc.) 1 bis 4 Stunden auf 200° im Autoclaven erhitzt. Oder 15 k α-Naphtylamin werden mit 150 k Aluminiumchlorid (20proc.) 1 bis 4 Stunden auf 200° im Autoclaven erhitzt (J. 1894).

Zur Herstellung von β-Naphtol, $C_6H_4 \begin{cases} CH . C . OH \\ CH . CH \end{cases}$ schmilzt man 2 Th. Aetznatron mit wenig Wasser und setzt 1 Th. β-naphtalinsulfosaures Natrium hinzu, wobei die Temperatur langsam auf 300° gesteigert wird. Man löst die Schmelze in Wasser, zersetzt mit Salzsäure und reinigt das abgeschiedene β-Naphtol durch Destillation.

Mit Schwefelsäure behandelt, geben beide Naphtole verschiedene Naphtolsulfosäuren; besonders wichtig ist die β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), die Schäffer'sche β-Naphtolmonosulfosäure S, sowie die beiden β-Naphtoldisulfosäuren R und G u. a.

Auf die ungemein zahlreichen Sulfosäuren des Naphtalins, Naphtylamins und Naphtols muss verwiesen werden [1]). Hier mögen nur folgende Beispiele angeführt werden.

Naphtalinsulfosäuren, $C_{10}H_7 . SO_3H$. Wenn man fein vertheiltes Naphtalin bei 20 bis 40° mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure oder 10 bis 15 Proc. SO_3-haltiger rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht die α-Säure, bei 160 bis 180° die β-Säure, welche als Kalksalze getrennt werden können.

Naphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Naphtalin wird mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden lang bei 160 bis 180° behandelt; die zu etwa gleichen Theilen entstehende α- und β-Säure kann als Kalksalz getrennt werden.

Naphtylaminsulfosäuren, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$. Von den 7 isomeren Säuren sind besonders wichtig die Naphtionsäure, aus α-Naphtylamin und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure bei 100° und die sog. Brönner'sche Säure aus β-Naphtolsulfosäure und Ammoniak.

Naphtolsulfosäuren, $C_{10}H_6(OH)SO_3H$. Sowohl von der α-, wie der β-Säure sind je 7 isomere möglich bez. untersucht. Auch von den Naphtoldisulfosäuren, $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2$, werden mehrere isomere verwendet.

Von den weiteren zahlreichen Sulfosäuren mögen folgende Beispiele angeführt werden:

Nach Actienges. f. Anilin (J. 1894) werden 25 k $\beta_1\beta_4$-dioxynaphtalindisulfosaures Natron mit 75 k Ammoniakflüssigkeit von 23 Proc. NH_3-Gehalt 18 Stunden lang auf 180 bis 220° erhitzt. Die Umlagerung erfolgt sehr glatt. Nach dem Wegkochen des Ammoniaks wird angesäuert, wobei die entstandene schwer lösliche $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtoldisulfosäure als grauweisser Niederschlag ausfällt.

Zur Darstellung von Dioxy-β-dinaphtylaminsulfosäuren erhitzen die Farbenfabr. Bayer (J. 1901) die Salze von β-Amidonaphtolsulfosäuren mit Wasser auf höhere Temperatur. Zur Herstellung der Dioxy-β-dinaphtylamindisulfosäure aus der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure werden 250 k Natronsalz der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-monosulfosäure

1) E. Täuber: Derivate des Naphtalins (Berlin 1896); Schultz: Steinkohlentheer, Bd. 1; Fischer's Jahrber. 1880 bis 1902.

in einem Autoclaven, der mit einer Vorrichtung zum Ablassen von Gasen versehen ist, mit 150 k Wasser auf etwa 200° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird das im Verlauf der Reaction gebildete Ammoniak abgelassen. Die Operation ist beendigt, wenn in einer Probe keine unveränderte Amidonaphtolsulfosäure mehr nachweisbar ist. Die Schmelze wird nunmehr abgedrückt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Dioxydinaphtylamindisulfosäure ab. Dieselbe wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, in möglichst wenig Wasser wieder aufgelöst und durch Zugabe von Salzsäure im Ueberschuss wieder abgeschieden.

Amidodioxynaphtalinsulfosäure derselben Farbenfabriken (J. 1894). 100 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure werden im Autoclaven mit 500 k 60proc. Natronlauge zunächst auf etwa 150° erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist; dann wird die Temperatur allmählich auf 210 bis 215° gesteigert, wobei die Verschmelzung erfolgt. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe nicht mehr die äusserst charakteristische, in goldgelben feinen Nadeln krystallisirende Diazoverbindung der Amidonaphtoldisulfosäure, sondern eine braunrothe, leicht lösliche Diazoverbindung liefert und mit Benzidin, in sodaalkalischer Lösung gekuppelt, einen rothstichig violetten Farbstoff gibt. Die Schmelze wird dann in Wasser gedrückt und mit Salzsäure neutralisirt. Beim Erkalten fällt das Natronsalz der α-Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure in Nädelchen aus. Die alkalische Lösung derselben zeigt eine grünstichig blaue Fluorescenz. — Die neue α-Amidodioxynaphtalinsulfosäure enthält die Amido- und eine Hydroxylgruppe in Peristellung, und dieser Umstand bedingt es, dass sie wie die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure die werthvolle Eigenschaft besitzt, im Gegensatz zu anderen Amidonaphtolsulfosäuren mit Diazokörpern klare fuchsinrothe bis violette Farbstoffe zu liefern.

Zur Darstellung von Dinitronaphtalinsulfosäuren erhitzen die Höchster Farbwerke (J. 1901) die durch Nitriren von Naphtalin erhältlichen α-Dinitronaphtaline bei einer 50° wesentlich übersteigenden Temperatur mit schwach rauchender Schwefelsäure. 40 k rohes Dinitronaphtalin werden in 240 k Schwefelsäuremonohydrat bei 100 bis 110° gelöst und in diese Lösung bei derselben Temperatur 80 k rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt einfliessen gelassen. Wenn kein unangegriffenes Dinitronaphtalin mehr vorhanden ist, wird die Sulfirungsmasse in dünne Kochsalzlösung eingerührt und nach kurzer Zeit scheiden sich die Natronsalze der Dinitrosulfosäuren als brauner krystallinischer Niederschlag vollständig ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol können die Salze leicht rein erhalten werden. — Wendet man reines $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin zur Sulfurirung an, so können die oben angegebenen Verhältnisse beibehalten werden; bei Verwendung von reinem $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin ist dagegen eine etwas grössere Menge rauchender Schwefelsäure erforderlich. — Das $\alpha_1\alpha_4$-dinitronaphtalin-β_2-sulfosaure Natron löst sich in etwa 6,5 Th. kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Nadeln.

Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, wird hergestellt durch Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchromat und Schwefelsäure:

$$C_{10}H_8 + 9O = C_6H_4(COOH)_2 + 2CO_2 + H_2O.$$

Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1897) werden 100 Th. Naphtalin mit 1500 Th. Schwefelsäuremonohydrat und 50 Th. Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich das Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destillirgefäss weiter erhitzt. Bei etwa 200° ist der Beginn der Oxydation zu beobachten und bei 250° sind die Oxydationserscheinungen deutlich erkennbar: aus der dunkel gewordenen Naphtalinsulfosäurelösung entweichen schweflige Säure und Kohlensäure. Schliesslich steigert man die Temperatur auf 300° und darüber und erhitzt zweckmässig so lange, bis der Inhalt des Destillirgefässes dickflüssig oder ganz trocken geworden ist. Der Quecksilbersulfat enthaltende Rückstand kann an Stelle frischen Quecksilbersulfats zu neuen Operationen benutzt werden. Er enthält je nach Trockenheit mehr oder weniger Sulfophtalsäuren. Die entstandene Phtalsäure bez. deren Anhydrid und auch ein Theil der Sulfophtalsäuren, sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen über und können in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure scheidet sich aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus und lässt sich durch Filtriren oder Abschleudern davon trennen. — 100 Th. β-Naphtol werden mit 300 Th. Oleum, etwa 20 Proc. freies Schwefelsäureanhydrid enthaltend, so lange gerührt, bis das Naphtol in Lösung gegangen ist. Dann gibt man 1000 Th. Monohydrat und 40 Th. Quecksilbernitrat bei und erhitzt die Mischung in einem

Destillirgefäss bis zur Trockne. Aus dem Destillat ist die entstandene Phtalsäure wie oben zu gewinnen.

Beim Destilliren von Phtalsäure oder Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4(CO)_2O$, welches beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Phtalimid, $C_6H_4(CO)_2NH$, übergeht.

Anthranilsäure, o-Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$. Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1891) wird 1 Th. Phtalimid mit 2 Th. Natronhydrat in 7 Th. Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann unter beständigem Rühren 10 Th. einer Natriumhypochloritlösung (5,06 NaOCl-Gehalt) zugegeben und einige Minuten auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen neutralisirt man und gibt Essigsäure in Ueberschuss zu, worauf sich ein grosser Theil der gebildeten Anthranilsäure abscheidet. Nach Trennung derselben fällt man den noch in Lösung befindlichen Theil mit Kupferacetat als anthranilsaures Kupfer (vgl. S. 36). Die Säure ist wichtig für die Herstellung von Indigo (S. 93).

Dichloranthracen, $C_{14}H_8Cl_2$, erhält man durch Behandeln von Anthracen mit Chlor; es bildet sich ein dunkles Oel, aus welchem Dichloranthracen herauskrystallisirt, während gechlortes Phenanthren u. dgl. flüssig bleibt. Bequemer ist die Chlorirung des in Nitrobenzol gelösten Anthracens.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure und Schwefelsäure:

$$C_{14}H_{10} + 3\,O = H_2O + C_{14}H_8O_2.$$

Es dient besonders zur Herstellung von Alizarin (s. d.).

Arzneimittel.

Alkaloide. Als Alkaloide [1]) bezeichnet man stickstoffhaltige organische Basen, welche bis jetzt aus Pflanzen gewonnen werden. Die meisten der bis jetzt näher untersuchten Alkaloide sind als Abkömmlinge der Pyridin- und Chinolinbasen erkannt, so dass sie voraussichtlich dereinst künstlich hergestellt werden. In den Pflanzenstoffen sind die Alkaloide fast immer an organische Säuren gebunden. Die flüchtigen Alkaloide (Coniin und Nicotin) werden daher durch Destillation mit alkalischem Wasser erhalten. Die übrigen werden meist durch salzsäure- und schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen, mit Alkalien oder alkalischen Erden gefällt, in saurer oder alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt. Einige werden mit Alkohol oder Aether ausgezogen, dann in Salze übergeführt und krystallisiren gelassen. Besonders schwierig wird die Reindarstellung der Alkaloide, wenn die betreffenden Pflanzenstoffe mehrere Alkaloide enthalten, z. B. Chinarinde, Cocablätter (J. 1894 u. 1897), Opium; es müssen dann Fällungsmittel, besonders Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid u. dgl., sowie die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse u. dgl. Trennungsmittel verwendet werden [2]).

Als künstlich hergestellte Alkaloide sind beachtenswerth das Kaffeïn und Theobromin von E. Fischer (J. 1897). Darnach lassen sich die Tetraalkylderivate der Harnsäure durch die Chloride des Phosphors in alkylirte Halogenxanthine verwandeln, wobei ein Alkyl abgespalten wird. So entsteht aus der Tetramethylharnsäure durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Chlorkaffeïn. Unter der Voraussetzung,

---

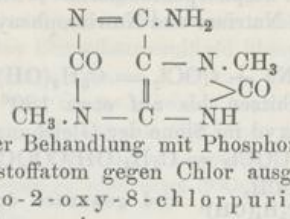
1) Morphium wurde 1805 als das erste Alkaloid von Sertürner entdeckt und 1817 genauer beschrieben; dann folgten Strychnin, Brucin und Chinin von Pelletier 1818 bis 1820.

2) A. Pictet: Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Constitution (Berlin 1891).

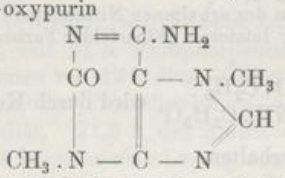
dass das Methyl zur Bildung von Phosphorsäureäther verwendet wird, lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underset{\text{Tetramethylharnsäure}}{3\,C_5N_4O_3(CH_3)_4} + POCl_3 = \underset{\text{Chlorkaffeïn}}{3\,C_5N_4O_2(CH_3)_3Cl} + PO(OCH_3)_3$$

Ferner entsteht bei der Behandlung der 3.7-Dimethylharnsäure mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid das Dimethyldioxychlorpurin. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird dieses in die entsprechende Aminoverbindung



verwandelt. Bei abermaliger Behandlung mit Phosphoroxychlorid wird dann das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom gegen Chlor ausgetauscht, und es entsteht das 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin, welches durch Reduction in das 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin



übergeht. Diese Base verliert endlich bei der Behandlung mit salpetriger Säure die Aminogruppe und es entsteht das Theobromin.

Kreosot aus Buchenholztheer besteht nach Behal (J. 1894) aus Phenol, o-, m-, p-Kresol, o-Aethylphenol, 1, 3, 4- und 1, 3, 5 m-Xylenol, Guajacol, Kreosol und Aethylguajacol; ausserdem kleine Mengen von Schwefelverbindungen, wahrscheinlich Thiophenole. Kreosot und das daraus hergestellte reine Guajacol dienen als Heilmittel (J. 1888, 638; 1889, 621).

Steinkohlentheer liefert Phenol (S. 31) und Kresole[1]) besonders für Desinfectionszwecke. Die Schering'sche Fabrik empfahl das Gemenge der isomeren Kresole als Trikresol (J. 1894). Sapocarbol, Creolin, Lysol bestehen aus Rohkresol, in Seifenlösung[2]).

Von den überaus zahlreichen neueren Heilmitteln mögen folgende erwähnt werden.

Salicylsäure (S. 43) dient zur Herstellung verschiedener Heilmittel.

Salole. Nach Nencki (J. 1886) behandelt man unmittelbar das rohe Reactionsgemisch, wie es bei der Salicylsäurebereitung nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)CO.ONa + C_6H_5OH$$

1) Insektenvertilgungsmittel der Elberfelder Farbenfabr. (J. 1893). Als Mittel zur Vertilgung der Nonnenraupe und anderer Insecten haben sich die wasserlöslichen Salze des Dinitro-o-Kreosols erwiesen. Dieselben sind für die Pflanzen unschädlich, während Raupen und sonstiges Ungeziefer schon durch eine wässerige Lösung von 1:300 innerhalb 24 Stunden getödtet werden. (Dieses sog. Antinonnin wird gelobt.)

2) Selbstverständlich macht sich auch hier der Geheimmittelschwindel breit. Javol ist nach Aufrecht (J. 1900) ein mit grosser Reclame in den Handel gebrachtes Kopf- und Haarwasser. Die Untersuchung ergab: Fettsäuren 1,04, Extractivstoffe 1,68, Alkohol 17,12, Wasser 74,98, ätherisches Oel 5,0, Mineralstoffe 0,18 Proc. Eine Mischung aus etwa 1 g Talg, 5 g Citronenöl, 15 bis 20 g Chinatinctur, 0,2 g Kaliumcarbonat und Wasser zu 100 g dürfte ungefähr dem Javol entsprechen.

erhalten wird, nach einigem Erkalten mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid, wobei der Gesammtprocess sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$4\,C_6H_5.ONa + 2\,CO_2 + POCl_3 = 2\,(C_6H_4(OH)CO.O.C_6H_5) + NaPO_3 + 3\,NaCl.$$

Das gleiche Verfahren lässt sich anwenden, wenn man vom Kohlensäurephenylester $CO(O.C_6H_5)_2$ ausgeht. Zuerst erhitzt man längere Zeit, am besten in geschlossenen Apparaten, ein Gemenge von Kohlensäurephenylester, Natronhydrat und Phenol auf 180 bis 200°, lässt etwas erkalten und behandelt die rückständige Masse mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid. — Man erhält auch Salole durch Behandlung von salicylsaurem Natrium und Natriumphenylat mit Chlorkohlenoxyd, wie folgende Gleichung erläutert:

$$C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4(OH)COOC_6H_5 + 2\,NaCl + CO_2$$

oder: durch andauerndes Erhitzen bis auf etwa 180° von Phenolnatrium in einer Atmosphäre von Chlorkohlenoxyd im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4(OH)COOC_6H_5 + 2\,NaCl.$$

Salophen, $C_6H_4{<}^{NHCOCH_3}_{OCOC_6H_4(OH)}$, wird gewonnen durch Esterificirung von p-Nitrophenol mit Salicylsäure, Reduction des erhaltenen Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure zu einer Amidogruppe und Acetylirung der letzteren (Elberfelder Farbenfabr., J. 1881). Nervösen sehr zu empfehlen.

Phenacetin, $C_6H_4{<}^{O.C_2H_5}_{NH.C_2H_3O}$, wird durch Kochen von Paraamidophenetol, $C_6H_4{<}^{O.C_2H_5}_{NH_2}$ mit Eisessig erhalten.

Aehnlich ist das Methacetin, $C_6H_4{<}^{O.CH_3}_{NH.C_2H_3O}$, bez. der Formyl-p-amidophenoläther (J. 1890). — Antifebrin oder Acetanilid, $C_6H_5.NH(CH_3.CO)$. — Exalgin oder Methylacetanilid.

Antipyrin, $<^{C(CH_3)CO}_{CH.N(CH_3)}>N(C_6H_5)$. Nach Knorr gibt Phenylhydrazin und Acetessigester das Methyloxychinizin:

$$C_6H_2N_2H_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{10}H_{10}N_2O + H_2O + C_2H_5OH;$$

dieses durch Methylirung das Dimethyloxychinizin oder Antipyrin. Die Höchster Farbwerke (J. 1893) lösen 216 Th. Phenylhydrazin in verdünnter Schwefelsäure (300 g concentrirte Schwefelsäure zu 2 *l* Wasser). Zu der Lösung lässt man unter gutem Umrühren bei etwa 40° 260 Th. Acetessigester einfliessen. Nachdem die Reaction beendet ist, wird die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, um alles Pyrazolon in Lösung zu bringen. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt. 20 Th. von dem bei etwa 200° im Vacuum übergehenden Körper werden mit 14 Th. Jodmethyl und 20 Th. Methylalkohol ungefähr 12 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Das Reactionsproduct wird dann behufs Entfernung des Methylalkohols auf dem Wasserbad erhitzt und der Rückstand mit etwas wässeriger Schwefligsäure entfärbt. Derselbe wird mit concentrirter Natronlauge behandelt und das sich dabei abscheidende Oel mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der Benzollösung krystallisirt nach theilweisem Abdampfen Antipyrin vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. — Es dient als Fiebermittel.

Saccharin. Nach Fahlberg wird Toluol mit Schwefelsäure bei einer Temperatur, welche 100° nicht übersteigen darf, sulfurirt. Die Sulfosäuren werden über das Calciumsalz in das Natriumsalz übergeführt. Das trockene Natriumsalz wird mit Phosphortrichlorid gemischt und ein Chlorstrom unter beständigem Umrühren über

das Gemisch geleitet. Nach Beendigung der Umsetzung wird das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt und das Gemisch der entstandenen Chloride stark abgekühlt. Das Paratoluolsulfochlorid krystallisirt aus, das Orthochlorid bleibt flüssig und wird durch Schleudern u. dgl. abgesondert. Durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas oder durch Mischen mit Ammoniumcarbonat oder Bicarbonat wird das Orthochlorid in das Orthotoluolsulfamid übergeführt, welches, in Wasser schwer löslich, vom Chlorammonium durch Auswaschen befreit wird. Durch Oxydation, indem man das Amid in ein stark verdünntes Kaliumpermanganat einträgt, und in dem Grade, wie freies Alkali und Alkalicarbonat entsteht, letzteres durch vorsichtigen Zusatz von Säuren abstumpft, wird das Amid in das Benzoësäuresulfinid übergeführt. Es entsteht zunächst eine Lösung des orthobenzoësulfaminsauren Kaliums, welche von Mangandioxydhydrat getrennt wird. Auf Zusatz von Säure scheiden sich aus der Lösung Krystalle ab. Das so erhaltene Rohsaccharin besteht aus 60 Proc. Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure, $C_6H_4 . CO . SO_2NH$, und 40 Proc. p-Sulfaminbenzoësäure, $C_7H_7O_4SN$. Nur der ersteren Verbindung verdankt das Gemenge eine etwa 300mal so grosse Süsse als Zucker; sie wird daher getrennt (J. 1892).

Nach Bindschedler (J. 1895) entsteht beim Zusammenreiben von 15,3 k Thiosalicylsäure, $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$, mit 21 k Phosphorpentachlorid das betreffende Säurechlorid. Bei gelindem Erwärmen von 13 k dieses Chlorids mit 20 k festem Ammoniumcarbonat erhält man das Amid der Thiosalicylsäure, welches wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt bei 239° schmilzt. 21,5 k des Amids werden in etwa 25 hl heissem Wasser suspendirt; man lässt langsam eine Lösung von 39,5 k Kaliumpermanganat in etwa 12 hl Wasser zufliessen, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab, dampft auf $^1/_5$ des Volumens ein und scheidet durch Zusatz von Salzsäure das gebildete Saccharin ab. — Sandoz (J. 1900) behandelt o-Sulfamidobenzoësäure mit Chlorsulfonsäure. — Die Elberfelder Farbenfabr. (J. 1895) erhitzen o-Sulfobenzoësäure mit Rhodanammonium.

Dulcin, Sucrol, p-Phenetocarbamid, $C_6H_4\begin{cases}O . C_2H_5\\NH . CO . NH_2\end{cases}$, erhält man durch Einwirkung von p-Phenetidin auf Harnstoff.

Unter den Namen Saccharin, Zuckerin, Sykose, Dulcin, Sucrol, Süssstoff Höchst wurden in rasch steigenden Mengen Versüssungsmittel verwendet [1]). Durch das „Süssstoffgesetz“ [2]) ist dieser Industriezweig vernichtet, das Saccharin den Apotheken überwiesen.

---

1) In Deutschland wurden nach einer Zusammenstellung in der „Zft. f. Socialwissenschaft“ an Saccharin erzeugt:

1895/96	von 3	Fabriken	33 528 k
1896/97	„ 4	„	34 682 „
1897/98	„ 5	„	78 363 „
1898/99	„ 5	„	132 287 „

2) Das Süssstoffgesetz vom 7. Juli 1902. § 1. Süssstoff im Sinne dieses Gesetzes sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe, welche als Süssmittel dienen können und eine höhere Süsskraft als raffinirter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwerth besitzen.

§ 2. Soweit nicht in den §§ 3 bis 5 Ausnahmen zugelassen sind, ist es verboten:

a. Süssstoff herzustellen oder Nahrungs- oder Genussmitteln bei deren gewerblicher Herstellung zuzusetzen;

b. Süssstoff oder süssstoffhaltige Nahrungs- oder Genussmittel aus dem Ausland einzuführen.

c. Süssstoff oder süssstoffhaltige Nahrungs- oder Genussmittel feilzuhalten oder zu verkaufen (J. 1902).

Von Erfolg ist die Verwendung von Serum bez. der wirksamen Substanz der Krankheitsbakterien, besonders des Diphteritisserums (Höchst mit etwa 90 Pferden); ferner versucht immunisirende Substanz aus Tuberkelbacillen (J. 1894, 1899 u. 1900), Maul- und Klauenseuche (J. 1901), Rothlaufserum (J. 1899 u. 1901).

Die wirksamen Bestandtheile der Thyreoïdea oder Schilddrüse (Thyreïn, Thyreoproteïd) stellen die Elberfelder Farbenfabr. (J. 1896 u. 1897) u. A. (J. 1898 u. 1899) her, der Bronchialdrüse (J. 1898), Milz, Hoden u. dgl. (J. 1898), Verdauungsdrüsen, Pankreas (Peptenzym, J. 1897), Rindermilz (J. 1901), Nucleïnsäure aus Thymusdrüse (J. 1894) u. s. w.

Eine empfehlenswerthe Zusammenstellung der organischen Arzneimittel, auf welche verwiesen werden muss, bietet Thoms[1]).

Zahlreich sind die Versuche Stoffe darzustellen, welche zugleich Heilmittel und Nahrungsmittel sind.

Die Darstellung von flüssigem Hämoglobin aus Thierblut geschieht nach Hommel (J. 1895) durch abwechselndes Behandeln im Vacuum und Versetzen mit Wasser, indem man dem Blute im ersten Stadium seiner Behandlung einen fäulnisswidrigen Stoff, wie Kreosot, Alkohol u. dgl. zusetzt, welcher derart flüchtig ist, dass er gleichzeitig mit den fäulnissbegünstigenden fremden Stoffen im Vacuum ausgetrieben wird (sog. Hämatogen).

Eisenhämol. Nach E. Merck (J. 1895) wird eine 5proc., von den Blutkörperchenhüllen befreite Lösung von Rinderblut unter beständigem Umrühren mit einer 1proc., keine freie Schwefelsäure enthaltenden Eisenoxydsulfatlösung in Mengen versetzt, dass auf 1 *l* Blut etwa 4,5 g Eisen entfallen würden. Nach gutem Umrühren neutralisirt man die stark sauer gewordene Mischung mit kohlensaurem Natron in höchstens 1proc. Lösung, welche man unter beständigem Umrühren langsam zusetzt. Es entsteht ein voluminöser, brauner Niederschlag von Eisenhämol, dem, wenn etwas Eisenlösung im Ueberschuss vorhanden war, etwas Eisenoxydhydrat beigesellt ist. Der Niederschlag wird in der Filterpresse abgepresst, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Nach anderen Angaben wird defibrinirtes Blut zunächst der Einwirkung einer etwa 20proc. Weinsäurelösung ausgesetzt und hierauf etwa 36 Stunden lang mit einer 10proc. Ammoniaklösung vorsichtig auf 40 bis 50° erhitzt. Zu der so erhaltenen klaren Lösung wird 40proc. Salzsäure zugesetzt, wodurch die Eiweissstoffe ausgefällt werden, welche man durch Pressen von der Flüssigkeit befreit. — Ferner wird defibrinirtes Blut von einem grossen Theile seines Serums befreit, mit säurefreien Eisensalzlösungen versetzt, das Gemisch durch Alkohol ausgefällt und der unlösliche Rückstand ausgepresst, getrocknet und gepulvert. — Ferner wird frisches Thierblut defibrinirt, mit etwa gleichviel Wasser verdünnt und dann der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes ausgesetzt. Der sich an der Kathode abscheidende graugrüne Niederschlag wird getrocknet und gepulvert (J. 1901).

Eiweiss mit Chlor, Brom (J. 1897), Jod (Eigon), Metallen u. dgl. — Fernere concentrirte Nahrungsmittel sollen bei diesen besprochen werden.

Aetherische Oele und Riechstoffe.

Die besonders durch die bahnbrechenden Untersuchungen Wallach's begründete Chemie der ätherischen Oele[2]), hat auch auf die Gewinnung derselben einen günstigen Einfluss ausgeübt, so dass dieselbe mit Hilfe vorzüglicher Apparate einen ungeahnten Aufschwung genommen hat[3]).

Die entsprechend zerkleinerten Rohstoffe werden in grossen Apparaten mit Wasser bez. Wasserdampf erhitzt. Obgleich der Siedepunkt der ätherischen Oele höher liegt, als der des Wassers, gehen doch alle ätherischen Oele mit Wasserdampf über. Die directe Feuerheizung ist in den Fabriken jetzt allgemein durch Dampfheizung ersetzt. Das entweichende Dampfgemisch wird in Kühlschlangen verflüssigt, dann wird das Oel vom Wasser getrennt. Der sog. „Blasengeruch" der frisch destillirten Oele wird durch

1) H. Thoms: Die Arzneimittel der organischen Chemie, 2. Aufl. (Berlin 1897).

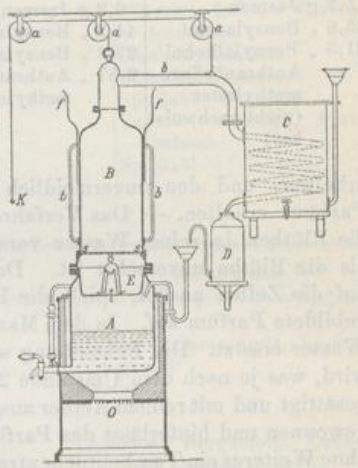
2) Vgl. F. Heusler: Die Terpene (Braunschweig 1896); Klimont: Die synthetischen und isolirten Aromatica (Leipzig 1899).

3) Vgl. das vortreffliche Werk: Gildemeister und F. Hoffmann: Die ätherischen Oele (Berlin 1899).

geringe Mengen flüchtiger Zersetzungsproducte, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Trimethylamin u. s. w. veranlasst, welche beim Stehen an der Luft verdunsten, weit besser aber durch entsprechende Reinigung entfernt werden.

Bei dem Apparate zur Herstellung ätherischer Oele für kleinere Betriebe von Mürle (J. 1887) hängt in dem runden eisernen Ofen *O* (Fig. 46) der mit Wasserstandszeiger versehene Kupferkessel *A*. Der Dampf strömt durch Rohr *E* in den Behälter *B*, auf dessen Siebboden *s* die betreffenden Pflanzentheile liegen und entweicht dann mit dem ätherischen Oele durch Rohr *b* in die Kühlschlange *C*. Das Destillat sammelt sich zunächst in der Florentiner-Flasche *D*, wo sich das ätherische Oel oben ausscheidet, während das schwerere Wasser durch die gebogene Trichterröhre in den Kessel *A* zurückfliesst, um von Neuem zu verdampfen. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das aus der Kühlschlange laufende Wasser geruchlos wird. — Nach beendigter Destillation wird der Helm gelöst und mittels des Aufzuges *K* in die Höhe gezogen, worauf der Behälter *B* an den beiden Griffen *b* abgehoben werden kann. Der Siebboden wird nach unten herausgenommen und der Rückstand ausgeleert. Das Füllen lässt sich ebenfalls sehr rasch ausführen, indem man die obere Oeffnung durch den beigegebenen Schraubendeckel schliesst und *B* umstülpt, in welcher Lage er auf seinen 3 Füssen *f* sicher steht. Sind die Pflanzentheile eingefüllt, so wird der Siebboden eingesetzt, das Ganze umgewendet und wieder auf den Kessel *A* gesetzt. Durch Beigabe eines zweiten gleichgrossen Behälters *B* kann die Leistungsfähigkeit sehr erhöht werden, indem alsdann immer der eine im Betriebe ist, während der andere entleert und wieder gefüllt wird. Das Auffanggefäss *E* verhindert, dass die aus *B* zurückfliessenden Extractivstoffe in den Kessel *A* gelangen und durch Anbrennen das ätherische Oel verderben.

Fig. 46.



Während Orangeblüthen, Rosen u. dgl. die Duftstoffe fast vollständig ausgebildet enthalten, erzeugen viele Blüthen, z. B. Jasmin, Tuberose diese Stoffe während ihrer ganzen Blüthezeit, aber immer nur in geringen Mengen gleichzeitig. Für diese Gattung sind alle Processe, welche damit beginnen, die Blüthe zu tödten, wie Destillation, das warme Pomadeverfahren, flüchtige Lösungsmittel, von vornherein ausgeschlossen. Man erhält dadurch nur den in dem Augenblick zwischen dem Absterben der Blüthe und der Berührung derselben mit den Stoffen gebildeten Duftstoff. Indess ist dies nur ein kleiner Antheil der Duftstoffe, welche die Blüthe im Verlauf ihrer Lebensdauer zu erzeugen im Stande ist. Nach Hesse (J. 1900 u. 1901) liefern z. B. Jasminblüthen bei der sog. Enfleurage etwa neunmal so viel Riechstoff, als sie beim Abpflücken enthielten. Versuche ergaben: siehe Tabelle S. 54.

Dieses ist der Grund, weshalb man diese Art Blüthen seit undenklich langer Zeit durch das Enfleurageverfahren extrahirt, bei welchem die Blüthen, zwischen zwei Fettschichten liegend, an diese ihre Duftstoffe in dem Maasse, wie sie von ihnen producirt werden, abgeben. Dieses Verfahren hat indess eine Reihe von Uebelständen: einen erheblichen Verlust an Parfüm, eine grosse Menge Handarbeit, die Nothwendigkeit einer späteren Extraction mit Alkohol, wodurch neue Verluste an Parfüm entstehen, die Unmöglichkeit, das duftende Princip aus dem Fett im Zustande wirklicher Reinheit zu

1000 k Jasminblüthen			
enthalten an ätherischem Oel nach den Resultaten der		geben bei der Enfleurage:	
Extraction: 178 g Oel.	Destillation: 194 g Oel.	vom Fett absorbirtes Oel: 1784 g	in den enfleurirten Blüthen verbleibendes Oel: 195 g
Darin sind enthalten		Darin sind enthalten	
5,7 g Jasmon 35,6 „ Benzylacetat 21,3 „ Benzylalkohol — Anthranilsäuremethylester (nicht nachweisbar)	6,2 g Jasmon 44,2 „ Benzylacetat 23,2 „ Benzylalkohol 2,87 „ Anthranilsäuremethylester	53,5 g Jasmon 1248,8 „ Benzylacetat 107,0 „ Benzylalkohol 5,3 „ Anthranilsäuremethylester 44,6 „ Indol	6,2 g Jasmon 68,2 „ Benzylacetat 34,3 „ Benzylalkohol 2,86 „ Anthranilsäuremethylester

erhalten, und den unvermeidlich anhaftenden Fettgeruch, den die so hergestellten Parfüms erhalten. — Das Verfahren von Espinasse (J. 1898) besteht darin, dass die Blüthen in reines Wasser versenkt werden und in demselben so lange verbleiben, als die Blüthe unversehrt ist. Das reine Wasser, welches keine zerstörende Wirkung auf die Zellen ausübt, spielt die Rolle einer indifferenten Atmosphäre und nimmt das gebildete Parfüm auf. In dem Maasse, wie sich das Wasser sättigt, wird es durch neues Wasser ersetzt. Die Behandlung wird so lange durchgeführt, als die Blüthe nicht welk wird, was je nach dem Umstande 24 bis 48 Stunden dauert. Das Wasser wird mit Salz gesättigt und mit reinem Aether ausgezogen. Dieser wird sodann abgedampft und wiedergewonnen und hinterlässt das Parfüm als Rückstand; letzteres, in Alkohol gelöst, liefert ohne Weiteres ein Taschentuchextrait. Selbst bei empfindlichen Blumen, bei welchen die Herstellung von Extraits sehr grosse Schwierigkeiten bereitet, z. B. bei Maiglöckchen, kann man aus 1 k Blüthen 15 k parfümirtes Wasser gewinnen, welches nach dem oben angedeuteten Verfahren 200 g eines genügend starken Extraits für Taschentuchparfüm liefert.

Bei Herstellung von Rosenöl werden die Rosen mit Palmarosenöl besprengt (J. 1890). Schimmel & Cp. (J. 1896) empfehlen hierfür Geraniol. Seit ungefähr 10 Jahren werden auf den Ländereien der Domaine Schladebach bei Merseburg Rosen im grossen Maassstabe angebaut und behufs Oelgewinnung destillirt.

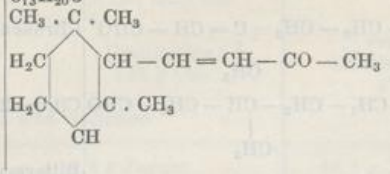
Die wichtigsten Bestandtheile der ätherischen Oele sind:

Bezeichnung	Formel	Vorkommen
Kohlenwasserstoffe:		
Pinen	$C_{10}H_{16}$	Terpentinöl
Camphen	$C_{10}H_{16}$	Ingwer-, Spiköl, Citronell-, Baldrianöl
Fenchen	$C_{10}H_{16}$	Französisches Terpentinöl (?)
Limonen	$C_{10}H_{16}$	Pommeranzenschalenöl, Citronen-, Bergamottöl
Sylvestren	$C_{10}H_{16}$	Russisches Terpentinöl
Phellandren	$C_{10}H_{16}$	Wasserfenchelöl, Elemiöl
Terpinen	$C_{10}H_{16}$	Australisches Eucalyptusöl
Caryophyllen	$C_{15}H_{24}$	Cardamomenöl Nelkenöl

Bezeichnung	Formel	Vorkommen
Aldehyde:		
Citral	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CHO$	Citronenöl, Lemongrasöl
Citronellal (Citronellon)	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CHO$	Citronellaöl, Citronenöl
Benzaldehyd	C_6H_5-CHO	Bittermandelöl, Kirschlorbeeröl
Zimmtaldehyd	$C_6H_5-CH=CH-CHO$	Cassiaöl, Zimmtöl
Cuminaldehyd	$C_6H_4.C_3H_7^{(4)}.CHO^{(1)}$	Römisch-Kümmelöl
Salicylaldehyd	$C_6H_4.OH^{(2)}.CHO^{(1)}$	Spiräaöl
Vanillin	$C_6H_3.OH^{(4)}.OCH_3^{(3)}.CHO^{(1)}$	Vanille, Benzoë, Perubalsam
Heliotropin (Piperonal)	$C_6H_3.O^{(4)}CH_2O^{(3)}.CHO^{(1)}$	Spiräaöl

Bezeichnung und Formel	Vorkommen
Alkohole und Ester:	
Rhodinol (Geraniol) $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2.OH$	Rosenöl, Geraniumöl, Lemongrasöl Neroliöl
Linalool $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)-CH=CH_2$	Linaloë-, Bergamott-, Lavendelöl, Neroli, Jasmin Bergamottöl, Neroli
Citronellol $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2.OH$	Rosenöl, Citronellöl
Menthol $C_{10}H_{19}.OH$	Pfefferminzöl
Eucalyptol (Cineol) $C_{10}H_{18}.O$	Wurmsamenöl Eucalyptusöl

Bezeichnung	Formel	Vorkommen
Ketone:		
Methylamylketon	$CH_3-CO-C_5H_{11}$	Nelkenöl
Methylnonylketon	$CH_3-CO-C_9H_{19}$	Rautenöl
Methylheptenon	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	Linaloë-, Lemongrasöl
Pseudojonon	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CH=CH-CO-CH_3$	
Carvon	$C_{10}H_{14}O$	Kümmelöl
Fenchon	$C_{10}H_{16}O$	Fenchelöl, Thujaöl
Thujon	$C_{10}H_{16}O$	Thuja-, Rainfarnöl
Pulegon	$C_{10}H_{16}O$	Poleyöl
Menthon	$C_{10}H_{18}O$	Pfefferminzöl

Bezeichnung	Formel	Vorkommen
Iron	$C_{13}H_{20}O$	Iriswurzel
Jonon		

Die meisten ätherischen Oele enthalten mehrere Stoffe, welche den Wohlgeruch bedingen und erst von wenigen bekannt sind; so enthält amerikanisches Pfeffermінzöl nach Power (J. 1895):

1. Acetaldehyd, $CH_3 . COH$.
2. Isovaleraldehyd, $(CH_3)_2CH . CH_2 . COH$.
3. Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$.
4. Isovaleriansäure, $(CH_3)_2CH . CH_2 . CO_2H$.
5. Pinen (inactiv ?), $C_{10}H_{16}$.
6. Phellandren, $C_{10}H_{16}$.
7. Linkslimonen, $C_{10}H_{16}$.
8. Cineol, $C_{10}H_{18}O$.
9. Menthon, $C_{10}H_{18}O$.
10. Menthol, $C_{10}H_1OH$.
11. Menthylacetat, $C_{10}H_{19} . C_2H_3O_2$.
12. Menthylisovalerianat, $C_{10}H_{19} . C_5H_9O_2$.
13. Menthylester von $C_8H_{12}O_2 : C_{10}H_{19} . C_8H_{11}O_2$.
14. Ein Lacton, $C_{10}H_{16}O_2$.
15. Cadinen, $C_{15}H_{24}$.

Künstliche ätherische Oele sind daher erst wenig bekannt.

Zur Herstellung von künstlichem Rosenöl werden nach Schimmel & Cp. (J. 1901) normaler Nonylaldehyd und Linalool einer Mischung von Geraniol, Citral, Citronellol und Phenyläthylalkohol zugesetzt. In dieser Mischung bilden Geraniol und Citronellol quantitativ die Hauptbestandtheile. Der Nonylaldehyd ist der normale vom Siedepunkt 80 bis 82° bei 13 mm, spec. Gew. 0,8277 bei 15°, n_{D16} 1,42452. — Die verwendeten Aldehyde werden durch Destillation des Baryumsalzes der entsprechenden Säure mit ameisensaurem Baryum im Vacuum erhalten. Nonylaldehyd wird gewonnen, indem man ein Gemenge von Baryumnonylat und Baryumformiat im Vacuum destillirt:

$$Ba(C_9H_{17}O_2)_2 + Ba(CHO_2)_2 = 2\,BaCO_3 + 2\,C_9H_{18}O.$$

Die Mischungsverhältnisse können je nach dem Charakter des Geruches, den man erhalten will, schwanken; es hat sich jedoch eine Mischung in den folgenden Mengenverhältnissen als besonders geeignet erwiesen:

Geraniol	80 Th.
Citronellol	10
Phenyläthylalkohol	1
Linalool	2
Citral	0,25
Octylaldehyd	0,5

Für die Herstellung von künstlichem Mandarinenöl wird folgendes Mischungsverhältniss angegeben:

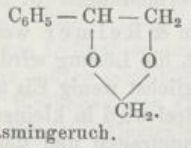
800 g d-Limonen,
250 „ Dipenten,
1 „ Decylaldehyd,
2 „ Nonylaldehyd,
4 „ Linalool,
3 „ Terpineol,
40 „ Methylanthranilsäuremethylester.

Aetherisches Jasminblüthenöl besteht nach Hesse (J. 1899) aus:

3,0 Proc. Jasmon, $C_{11}H_{16}O$,
2,5 „ Indol, C_8H_7N,
0,5 „ Anthranilsäuremethylester, $C_8H_9NO_2$,
65,0 „ Benzylacetat, $C_9H_{10}O_2$,
7,5 „ Linalylacetat, $C_{12}H_{20}O_2$,
6,0 „ Benzylalkohol, C_7H_8O,
15,5 „ Linalool, $C_{10}H_{18}O$.

Künstliches Jasminblüthenöl erhält man nach Heine & Cp. (J. 1901) aus 0,03 Th. Jasmon, 0,55 Benzylacetat, 0,15 Linalylacetat, 0,10 Linalool, 0,025 Indol, 0,005 Anthranilsäuremethylester und 0,14 Benzylalkohol.

Zur Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen werden nach Verley (J. 1900) 50 g Phenylglykol, 500 g Wasser, 125 g Schwefelsäure von 66 Proc. und 100 g Formaldehyd von 40 Proc. im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein leichtes Oel aus, welches auf der Oberfläche schwimmt. Es wird gesammelt, mit Aether extrahirt und dann im luftleeren Raume rectificirt. Das Product soll die Constitution eines Methylenphenylglykoläthers besitzen:



Es hat den charakteristischen Jasmingeruch.

Jonon erhält man nach Haarmann & Reimer (J. 1894) dadurch, dass man Citral und Aceton durch alkalische Mittel zunächst zu einem neuen Keton, dem Pseudojonon, condensirt und das Pseudojonon oder seine Condensationsproducte mit Phenylhydrazin oder anderen Ammoniakderivaten durch Säuren in ein mit dem Pseudojonon isomeres Keton, das eigentliche Jonon, $C_{13}H_{20}O$, überführt. Das Jonon besitzt einen frischen Blumengeruch, welcher an den Geruch der Veilchen und zugleich etwas an den Geruch der Weinblüthe erinnert. — Es können als Citral nicht nur die im Citronenöl, Lemongrasöl u. s. f. natürlich vorkommenden Citrale, sondern auch die künstlichen Citrale, welche durch Oxydation der in vielen ätherischen Oelen sich vorfindenden Alkohole von der Formel $C_{10}H_{18}O$, z. B. von Geraniol, Rhodinol, Linalool, Aurantiol, Lavendol, Likareol u. s. f. erhalten werden, verwendet werden.

Nach ferneren Angaben (J. 1899 u. 1900) versetzt man ein Gemisch aus 50 Th. rohem Cyclocitral und 100 Th. Aceton mit der Auflösung von 5 Th. Natrium in wenig Alkohol und überlässt die klare Flüssigkeit etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Man neutralisirt mit Weinsäure oder einer anderen Säure, treibt das gebildete Jonon im starken Dampfstrom über und unterwirft es der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume, indem man die unter 16 mm Druck zwischen 130 bis 140° siedende Fraction als Jonon auffängt. Das durch ausreichendes Fractioniren gereinigte Jonon hat bei 21° ein spec. Gewicht von 0,9435 und ist reich an β-Jonon (vgl. J. 1901, 248). — Auch Isoiron riecht Veilchen ähnlich (J. 1901, 246).

Verley (J. 1899) wandelt Cymol durch Einführung des Ketonalkoholrestes $CO.COH\begin{smallmatrix}/R\\\backslash R^1\end{smallmatrix}$ in Alkohole der Formel: $C_6H_3\begin{smallmatrix}/C_3H_7\\\backslash CH_3\end{smallmatrix}\!\!-\!\!\begin{smallmatrix}/R\\CO.COH\\\backslash R^1\end{smallmatrix}$

oder deren Ester um, wobei R und R^1 Wasserstoff oder beliebige einwerthige Alkoholradicale sein können. Diese Alkohole und Ester besitzen einen angenehmen veilchen- bez. irisähnlichen Geruch.

Als Riechstoffe werden ferner empfohlen: Anthranilsäuremethylester (J. 1900, 272), Methylanthranilsäuremethylester (J. 1901, 242), Dimethyloctdienal (J. 1901, 252), Terpenglykole und Hexahydrooxybenzylaminbasen (J. 1901, 254); Nerolin, Jara-Jara, β-Naphtolmethyläther, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf β-Naphtol in Methyläther dargestellt; riecht nach Neroliöl.

Zur Herstellung von künstlichem Moschus unterwirft Bauer (J. 1893) den durch Einwirkung von Butylchlorid, -bromid oder -jodid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium entstehenden, zwischen 170 bis 200° siedenden Kohlenwasserstoff der Behandlung mit Salpeter- und Schwefelsäure, wobei ein krystallisirtes, stark nach Moschus riechendes Nitroderivat entsteht. — Die Fabrik in Than lässt zu 1 k symmetrischem Butylxylol, in dem etwas Jod gelöst ist, unter guter Kühlung nach und nach 1 k Brom zufliessen. Nach einiger Zeit erstarrt alles zu einer festen röthlichen Masse. Diese wird in Wasser gegossen, gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Brombutylxylol, welches man in die zehnfache Menge Salpeterschwefelsäure einträgt. Dieses Bromdinitrobutylxylol zeigt sehr starken Moschusgeruch. Ferner sind

Dinitro-methyl-butyl-benzaldehyd: $C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2C.OH$,
Dinitro-dimethyl-butyl-benzaldehyd: $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2C.OH$

und Dinitro-methyl-methoxyl-butyl-benzaldehyd: $C_6(CH_3)(OCH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2C.OH$ intensiv nach Moschus riechende Verbindungen (J. 1897, 590).

Vanillin. Nach Haarmann & Reimer werden 10 Th. Isoeugenol in 250 bis 400 Th. 8proc. Natronlauge gelöst, die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Etwa 80 Th. Natriumsuperoxyd werden mit möglichst wenig Eis zu einem steifen Brei von Natriumsuperoxydhydrat gelöscht. Der Brei wird in kleinen Posten in die siedende alkalische Lösung von Isoeugenolnatrium eingetragen und das Erhitzen der alkalischen Lösung etwa $^3/_4$ Stunden fortgesetzt. Nachdem das Aufschäumen vollkommen aufgehört hat, wird die alkalische Lösung abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel das Vanillin ausgelöst (J. 1892 u. 1897). Wird nach Heyden Nachf. (J. 1893) Aldehydoguajacolcarbonsäure erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und es bleibt Aldehydoguajacol, das ist Vanillin, zurück:

$$C_6H_2 < \begin{matrix} COOH \\ OH \\ OCH_3 \\ COH \end{matrix} = CO_2 + C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ OCH_3. \\ COH \end{matrix}$$

Nach einem späteren Verfahren werden Isoeugenolalkalisalze elektrolytisch zerlegt (J. 1897).

Nach Angabe der Schering'schen Fabrik (J. 1895) werden 8 g p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd in 8 g trockenem Methylalkohol gelöst und mit 13,3 cc Natriummethylatlösung (von 10 Vol.-Proc.) 4 bis 5 Stunden auf etwa 130° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Spiritus wird der Rückstand mit Natronlauge gekocht, sodann angesäuert und das entstandene Gemisch von Protocatechualdehyd und Vanillin mit Aether ausgezogen. — Nach Sommer (J. 1901) werden 14,2 k Protocatechualdehyd mit 11,2 k Aetzalkali in 100 k Alkohol gelöst und 12,6 k Dimethylsulfat hinzugegeben. Man erwärmt mehrere Stunden am Rückflusskühler, dampft den Alkohol ab, säuert an, extrahirt mit Chloroform und krystallisirt das Vanillin um.

II. Abschnitt.

Organische Farbstoffe.

Natürliche Farbstoffe [1]).

Purpurschnecken dienten im Alterthume zur Färberei von Wolle und Leinen, später auch von Seide. Der Purpur galt bei den Völkern des Alterthums als ein Abzeichen königlicher Würde. In Phönicien wurden die Schnecken zerschnitten, mit Salz bestreut und in einen heissen Kessel geworfen. Der Saft der Thiere trat aus, die eingeschrumpften Tierreste wurden entfernt und in die heisse Brühe die wollenen Stoffe getaucht. Der Farbstoff entwickelte sich erst an der Luft, ähnlich der Indigoküpe. Thatsächlich bestand der Purpur aus Indigoblau und einem rothen Farbstoff, der aber mit der Zeit ausbleichte, so dass nur Indigo zurückblieb.

Cochenille, die getrockneten Weibchen von *Coccus cacti*, welche auf mehreren Cacteenarten vorkommen und in Mexiko, Centralamerika, Algier u. s. w. besonders gezüchtet werden. Die Thiere werden durch Hitze getödtet und getrocknet. Die feine Cochenille oder Mestica wird besonders in Mestek, einer Provinz von Honduras, an den cultivirten Nopalpflanzen gesammelt, während die Cochenille von wildwachsendem Cactus minderwerthig ist. Der weisse Ueberzug, welchen man der Cochenille sehr oft durch Talk, Kreide oder Bleiweiss gibt, ist wesentlich eine Wachsart, Coccerin, $C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$. Die Cochenille enthält Carminsäure, welche durch verdünnte Schwefelsäure in Carminroth, $C_{11}H_{12}O_7$, und Zucker gespalten wird. Durch Oxydation des Cochenillefarbstoffes entsteht Cochenillesäure (J. 1897).

Carmin erhält man, indem man Cochenille mit siedendem Wasser auszieht und die Lösung mit Alaun versetzt; der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Die Einzelheiten des Verfahrens sind nicht bekannt (J. 1892, 477). Nach Liebermann (J. 1885) ist Carmin eine Thonerde-Kalk-Proteïnverbindung des Carminfarbstoffes. Berechnet man die im Cochenillecarmin ermittelten Gehalte beider Oxyde, so ergibt sich für die besseren Carmine, dass sie in demselben Verhältnisse wie im Türkischroth ($Al_2O_3 : CaO + MgO = 1 : 2$) stehen (vgl. J. 1891, 623).

Lac-Dye oder Färbelack ist ein aus dem Stock- oder Körnerlack gewonnener rother Farbstoff, Laccainsäure genannt, hat Aehnlichkeit mit Carmin. — Ebenso verhält sich der von Kermes *(Coccus ilicis)*, von *Coccus polonicus* (Johannisblut) und von *Coccus fabae* erhaltene Farbstoff.

Indisch Gelb wird in Ostindien und China aus dem Harn von Kühen gewonnen, welche mit Mangoblättern gefüttert werden; wesentlich das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure.

---

1) Vgl. Hanausek: Lehrbuch der technischen Mikroskopie (Stuttgart 1901); H. Rupe: Chemie der natürlichen Farbstoffe (Braunschweig 1900); R. Löwenthal: Handbuch der Färberei (Berlin 1900).

Die **Farbhölzer** kommen meist in Form von Spänen in den Handel, welche bei der Verwendung zum Färben mit Wasser ausgekocht werden. Bequemer ist die Verwendung von Extracten.

Zur Gewinnung von Blauholzextract empfiehlt Soxhlet (J. 1891) eine Batterie von 5 kupfernen Extracteuren, deren 4 zur Extraction dienen, also mit Holz gefüllt nach 5maliger Extraction geleert und wieder mit Holz gefüllt werden, während der 5. Apparat stets mit siedendem Wasser gefüllt und unter Druck steht, wodurch das Uebertreten der Säfte und das Füllen mit frischem Wasser bewerkstelligt wird. Jede Extraction währt 15 Minuten bei einem Drucke von 1,5 Atm.; dem frisch mit Holz gefüllten Extracteur wird Kochsalz, Salpeter oder Bisulfit (in wässeriger Lösung) zugefügt und dann sofort schwacher ($^1/_2$° B.) kochender Farbsaft oder siedendes Wasser eintreten gelassen. Nach vollzogener Extraction gelangen die Säfte in einen Behälter, von wo sie entweder sofort nach dem Vacuumabdampfapparat aufgezogen oder behufs besonderer Klärung 24 Stunden stehen gelassen werden. Aus diesen Behältern haben die Farbsäfte direct in den Vacuumabdampfapparat zu gelangen. Hat der Extract im Vacuumabdampfapparat die entsprechende Stärke (also z. B. 25° B. heiss für einen 30gräd. Extract), so zieht man eine Lösung von rothem Blutlaugensalz auf und lässt die Luftleere fallen. Die Menge von Ferricyankalium ist je nach der Extractart und je nach dem Farbstoff zu regeln. Auch bei Rothholz-, Gelbholz- und Quercitron-Extracten werden viel stärkere und sattere Färbungen erzielt; namentlich bei Wolle und Baumwolle, welche mit Thonerdebeizen behandelt waren, kann man bedeutend bessere Resultate erhalten.

Heckmann (J. 1893) empfiehlt den Auslaugeapparat nach Einbringen der Farbhölzer zunächst möglichst luftleer zu pumpen und erst dann Dampf einzuleiten, um bessere Auslaugung zu erreichen. Fölsing (J. 1893 u. 1895) will die Farbholzextracte durch Elektrolyse klären; — Lepetit (J. 1897) dieselben mit Natriumbisulfit behandeln. — Beringer (J. 1899) empfiehlt das Auslaugen mit Ketonen, z. B. Methyläthylketon, Diäthylketon, Dipropylketon, Diisobutylketon, Butylpropylketon, Aethylbutylketon, Methylvalerylketon, Methylamylketon, Capron, Valeron. Zum Ausziehen der Farbstoffe aus Blauholz, des Hämatoxylins und Hämatins werden die Späne des Blauholzes mit irgend einem der obengenannten Ketone oder einer Mischung von diesen übergossen.

Campecheholz oder Blauholz besteht aus dem von Rinde und Splint befreiten Kern des Stammes von *Haematoxylon campechianum*, der in Centralamerika einheimisch ist und auf den Antillen angepflanzt wird. Das aus dem Campecheholzextract abgeschiedene Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, geht in ammoniakalischer Lösung an der Luft in Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, über. Campecheholz wird noch immer in sehr grossen Mengen in der Färberei (s. d.) verwendet.

Rothholz oder Brasilienholz. Die beste Sorte ist das Fernambukholz von *Caesalpinia brasiliensis* (von Fernambuco in Brasilien), geringer das Sapanholz *(C. Sapan)* in Japan, das Lima- oder Nicaraguaholz *(C. echinata)* und das Brasiletholz *(C. vesicaria)*. Diese Hölzer enthalten Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, eine in farblosen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Lösung an der Luft oder durch andere Oxydationsmittel in den eigentlichen Farbstoff, das Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, übergeht. Die Färbungen sind wenig echt, Rothholz wird daher wenig angewendet.

Santelholz (Kaliaturholz), von *Pterocarpus Santalinus*, auf Ceylon und in Ostindien, enthält Santalin, $C_{17}H_{16}O_6$. Der gleiche Farbstoff findet sich in dem Barwood- oder Camholz, welches von *Baphia nitida*, einem in Afrika wachsenden Baume stammt (vgl. J. 1887).

Minghit, ein Farbholz aus Indien, gibt Alizarin ähnliche Färbungen (J. 1891).

Gelbholz, Cubaholz, von *Morus tinctoria*, wird von Cuba, Domingo und Haiti eingeführt. Es enthält Morin, $C_{15}H_{10}O_7$, und Moringerbsäure oder Maclurin.

Fisetholz, Fustikholz, von *Rhus cotinus*, enthält einen eigenthümlichen Farbstoff, das Fustin oder Fisetin, $C_{23}H_{10}O_3(OH)_6$, und Gerbsäure (J. 1886).

Quebrachoholz soll zum Braunfärben verwendet werden (J. 1893).

Catechu, Extract aus dem Holze von *Mimosa Catechu* und *Areca Catechu*, Ostindien, enthält Catechin; es wird besonders zum Schwarzfärben in der Färberei und zum Beschweren angewendet.

Die gerbstoffhaltigen Rinden von Weiden, Eichen, Erlen, Kastanien, Walnuss können ebenfalls zum Schwarzfärben verwendet werden.

Birkenrinde enthält einen gelben Farbstoff (J. 1899).

Quercitron, die Rinde der Färbereiche *Quercus tinctoria*. Sie enthält einen gelben Farbstoff, Quercitrin, $C_{33}H_{30}O_{17}$, welcher sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Zucker und Quercetin, $C_{27}H_{18}O_{12}$, spaltet, ein gelbes Pulver, welches unter dem Namen Flavin im Handel vorkommt (J. 1891).

Der Wurzelbast von *Ventilago Madraspatana*, einer Rhamnacee, liefert im südlichen Indien einen dunkelrothen Farbstoff. Er geht unter verschiedenen Namen, wie Pitti, Raktapita, Pappili-chakka, Lokandi. Der Farbstoff ist wenig echt (J. 1895).

Mang-Koudu, oung-Koudou oder jong-Koutong, ist der Wurzelsaft von *Morinda umbellata;* er wird zumal auf Java zum Rothfärben beim Kattundruck, zur Herstellung der sog. baticks verwendet. Derselbe enthält Chlororubin, Morindon, in der Wurzel grösstentheils als Morindin, das Glykosid des Morindons (J. 1895).

Wau oder das Kraut und Stengel der *Reseda luteola;* der darin enthaltene Farbstoff ist das Luteolin, $C_{15}H_{10}O_6$. — Chicaroth liefern die Blätter von *Bignonia chica* in Venezuela.

Indigo [1]) wird aus den Indigoferapflanzen gewonnen. Die Indigoferaarten (*I. tinctoria, Anil, disperma, argentea*) sind ausser in den Heimathländern Indien, Hindostan, den Sundainseln, China durch Verpflanzung auch in Afrika und Amerika heimisch geworden. In Indien wird im März gesät, die sich entwickelnden strauchartigen Gewächse werden im Juni kurz vor der Blüthe abgeschnitten. Der zweite Schnitt erfolgt im September, der dritte im Januar. Zur Gewinnung des Farbstoffes weicht man die abgeschnittenen Pflanzen im Wasser ein und lässt unter Zusatz von Kalk gähren. Die Flüssigkeit wird abgezapft und in grossen Schlagkufen den Einwirkungen des Luftsauerstoffes ausgesetzt, wobei sich der unlösliche Indigo abscheidet. Man sammelt auf Filtern, presst ab und trocknet im Schatten.

Nach Campagne (J. 1895 u. 1899) wird beim sog. Fermentiren der Indigofera-Blätter, falls dies nicht länger als 7 bis 8 Stunden dauert (die bei Guatemala-Indigo gewöhnliche Zeit), das Indican während des Diffundirens in die ausserhalb des Blattes sich befindende Flüssigkeit durch ein in dem (abgestorbenen) Protoplasma befindliches Enzym unter Wasseraufnahme gespalten in Indigweiss, andere N-haltige Stoffe und Glykose. Mit einem Theile unzersetztes Indican wird das Indigweiss zusammen mit Kalk und den anderen N-haltigen Spaltungsproducten in der umgebenden Flüssigkeit aufgelöst. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. Beim späteren Luftdurchleiten oder dem sog. Schlagprocesse wird das Indigweiss zu Indigblau oxydirt, und beim Oxydiren der anderen Spaltungsproducte bildet sich u. a. Indigbraun, das sich mit dem Indigblau ausscheidet, während andere Spaltungsproducte nach der Oxydation gelöst bleiben. Indigroth (Indirubin und harzige Stoffe) kann z. B. ein oxydirtes Spaltungsproduct des durch Sauerstoffaufnahme oder auf andere Weise zersetzten Indicans sein. — Nach Gallenkamp (J. 1901) bleibt hierbei viel Indigo in den Pflanzen zurück und wird durch die, seiner Ansicht nach überflüssige, Gährung zerstört. Vortheilhaft wäre es, die zerkleinerten Blätter (nur in diesen findet sich Indigo) in Diffuseuren nach Art der Rübendiffuseure, unter Vermeidung einer Gährung, mit warmem Wasser auszulaugen.

---

1) Indigo wird schon seit Jahrtausenden in Indien und Aegypten zum Färben benutzt. Plinius bemerkt, eine Auflösung von Indigo zeige eine wunderbare Mischung von Purpur und Blau. In Europa wurde Indigo seit Anfang des 16. Jahrhunderts allgemeiner gebraucht, als er aus Ostindien auf dem Seewege erhalten wurde. Die besonders im 16. und 17. Jahrhundert in Deutschland (Thüringen) und Frankreich blühende Waidkultur wurde dadurch vernichtet.

Indigo von Java gilt als der beste, dann kommt Bengal-Indigo, Madras; Guatemala ist oft sehr minderwerthig, der chinesische und afrikanische sind wechselnd.

Die Waidpflanze, *Isatis tinctoria*, wird nur noch zur Herstellung von Indigoküpen verwendet (s. Färberei), *Polygonum tinctorium* dient in China zur Indigogewinnung.

Weitaus den meisten Indigo liefert Indien. Die Indigoausfuhr aus den indischen Häfen Kalkutta, Madras, Bombay und Karachi betrug

1895/1896	9430 t
1896/1897	8506
1897/1898	6757
1898/1899	6790
1899/1900	5596

geht also schon jetzt, in Folge des künstlichen Indigos (S. 93) bedeutend zurück.

Ueber die Indigoernte des Jahres 1901 theilt das India-Office mit, dass sich dieselbe auf einen Flächenraum von ungefähr 40 000 ha erstreckt, eine Fläche, welche um 39 Proc. geringer ist als die im Vorjahre mit Indigo bebaute und um fast 50 Proc. geringer als vor 5 und 10 Jahren. Man ist in Indien schon dazu übergegangen, einen Theil des früher mit Indigo angepflanzten Landes mit Zuckerrohr zu bebauen.

Krapp, die Wurzel von *Rubia tinctorium* (Süd- und Mitteleuropa) und *R. peregrina* enthält Ruberythrinsäure, welche in Alizarin und Zucker zerfällt:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Ferner enthält Krapp das Purpurin, $C_{14}H_5.O_2(OH)_3$ = Trioxyanthrachinon. In dem ostindischen Krapp *(Rubia mungista)* findet sich neben Purpurin das Munjistin, $C_{14}H_5(OH)_2O_2CO_2H$, welches sich dem Alizarin ähnlich verhält. — Azale (von *azala*, arabische Bezeichnung des Krapps), durch Ausziehen von Krapp mit Holzgeist erhalten, ist rohes Alizarin. — Pincoffin wird durch Auslaugen von Krapp oder Garancin erhalten. — Garancin. Man übergiesst fein gemahlenen, mit Wasser befeuchteten Krapp mit $^1/_2$ Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, erhitzt das Gemisch bis auf 100°, befreit die Masse durch Auswaschen von Säure, presst und trocknet. — Colorin ist der weingeistige und zur Trockne verdunstete Auszug des Garancins. — In Folge der künstlichen Herstellung von Alizarin (s. d.) hat der Krappbau[1]) fast vollständig aufgehört.

Chaywurzel von *Oldenlandia umbellata* wird in Indien zum Färben wie Krapp benutzt (J. 1893).

Curcuma, Gelbwurzel, von *Curcuma longa* und *C. rotunda*, in Ostindien, Java u. s. w. angebaut; der gelbe Farbstoff, das Curcumin, ist sehr wenig haltbar und wird durch Alkalien rothbraun gefärbt. Zu erwähnen ist noch die Alkannawurzel von *Anchusa tinctoria*, dessen rother Farbstoff Alcannin.

Safflor besteht aus den getrockneten Blumenblättern von *Carthamus tinctorius*, in Ostindien, Aegypten und Südeuropa. Zur Herstellung des Farbstoffes Carthamin zieht man Safflor mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat aus, taucht in die Lösung Streifen von Baumwolle und neutralisirt das Alkali; jetzt ohne Bedeutung.

Orlean ist ein gelblichrother Farbstoff, der früher vorzugsweise zum Färben der Seide Anwendung fand, gegenwärtig aber nur noch zum Färben von Butter und Firnisse verwendet wird. Er kommt in Form eines steifen Teiges in dem Handel vor. Nach Hartwig (J. 1891) ist der Strauch *(Bixa orientalis)* heimisch im nördlichen und mittleren Brasilien, besonders in den Provinzen am Amazonenstrom: Amazonas, Parà, ferner in den östlicher gelegenen: Piauby,

---

1) In Frankreich allein wurde früher der Jahresbodenertrag für Krappanpflanzung auf 34 Millionen Mark geschätzt, die Ausfuhr Frankreichs an natürlichem, aus Krapp gewonnenen Alizarin betrug

1868	24 675 000 Mark
1871	16 535 000
1874	9 780 000
1875	7 124 000
1876	3 685 000

und ist jetzt gleich Null.

Maranhas, Pernambuco, und in den südlicheren: Alagoas, Sergipe, Bahia, Espiritu Santu und Rio de Janeiro. Diese Pflanze liefert den Farbstoff Orlean, Urucu, Urnen, Rocou (französisch), Arnotta und Annatto (spanisch?) aus ihren Früchten. Der eigentliche Farbstoff Bixin wird durch Chloroform gelöst (J. 1897).

Gelbbeeren, Avignonkörner, Kreuzbeeren *(Grains d'Avignon)*, die Früchte von *Rhamnus infectorius, Rh. amygdalinus, Rh. saxatilis*, werden in dem südlichen Frankreich und Ungarn gewonnen. Sie enthalten einen goldgelben Farbstoff, Chrysorhamnin, und einen olivengelben Xanthorhamnin (J. 1895).

Samen von *Lomatia ilicifolia* und *Lomatia longifolia*, zweier in Neu-Süd-Wales und Victoria vorkommenden Pflanzen, enthalten nach Rennie (J. 1895) einen gelben Farbstoff, der nahe verwandt ist mit dem von Hooker beschriebenen Lapachol. — Die Queensland-bohne von *Entada scandens* wird zum Färben empfohlen (J. 1893). Die Samen von *Peganum Harmala* enthalten das Harmalaroth.

Orseille, Persio und Cudbear werden erhalten, indem man Flechten (*Roccella tinctoria, R. fuciformis, Usnea barbata, Lecanora parella, Unceolaria scruposa* u. s. w.) pulvert, dann mit Harn angerührt der Fäulniss überlässt. Das entstandene kohlensaure Ammoniak wirkt auf die in diesen Flechten enthaltenen Flechtensäuren: Lecanorsäure, α- und β-Orsellsäure, Erythrinsäure, Gyrophorsäure, Evernsäure u. s. w. ein und verwandelt diese in Orcin (Dihydroxytoluol) $C_7H_8O_2$ oder $C_6H_3CH_3.(OH)_2$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak und Luftzutritt Orceïn bildet:

$$4\,C_7H_8O_2 + 2\,NH_3 + 6\,O = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 7\,H_2O.$$

Schafwolle erhält durch Orceïn eine schöne amarantrothe Farbe, und ist dessen Färbekraft etwa 150 bis 200mal so gross, wie die des Orseilleextractes (J. 1890 u. 1891). — Persio, Cudbear oder rother Indigo wurde früher in Schottland aus Flechten dargestellt, später auch in Deutschland (Stuttgart), Frankreich und England bereitet. — Die rothen und violetten Flechtenfarbstoffe sind durch die Theerfarbstoffe fast völlig verdrängt.

Lackmus wird besonders in Holland aus Roccella- und Lecanora-Flechten, welche auf Inseln des Mittelmeeres wachsen, dadurch hergestellt, dass die Flechten mit Wasser übergossen in Gegenwart von Ammoniak der Gährung überlassen werden. Wenn die Mischung eine purpurrothe Färbung angenommen hat, setzt man faulenden Urin und Kaliumcarbonat hinzu und lässt die Gährung fortschreiten, bis blaue Färbung genügend ist. Man erhält das beste Product in ungefähr 40 Tagen. Die blaue Flüssigkeit wird dann mit Kreide, Gyps oder Sand und mit Alaun gemischt, um die Masse fest zu machen. Darauf wird sie in Stücke geformt und getrocknet (J. 1896). Lackmusfarbstoff dient besonders für analytische Zwecke.

Theerfarbstoffe.

Weitaus die meisten und wichtigsten der heute verwendeten Farbstoffe[1]) werden aus den Bestandtheilen des Steinkohlentheeres (S. 24) hergestellt.

Man hat wiederholt versucht, die aus den Bestandtheilen des Steinkohlentheeres hergestellten Farbstoffe in natürliche Gruppen zu ordnen. Nietzki z. B. unterscheidet:

1. Nitrokörper.
2. Azofarbstoffe.
3. Hydrazon- und Polyazonfarbstoffe.
4. Azomethyne und Stilbenfarbstoffe.
5. Oxychinone und Chinonoxyme.
6. Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe.

1) Vgl. R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe (Berlin 1901); G. Schultz: Chemie des Steinkohlentheeres (Braunschweig 1900); O. Mühlhäuser: Technik der Rosanilinfarbstoffe (Stuttgart 1889).

7. Chinonimidfarbstoffe.
8. Anilinschwarz.
9. Chinolin- und Acridinfarbstoffe.
10. Thiazolfarbstoffe.
11. Oxyketone, Xanthone u. dgl.
12. Indigo.

G. Schultz theilt in seiner sehr empfehlenswerthen Uebersicht[1]) die 681 besprochenen Farbstoffe in 18 Gruppen. Für die Technologie ist es besser, den Fabrikationsgang zu verfolgen, also erst von Benzol auszugehen, was auch der historischen Entwicklung entspricht.

Seit 1858 sind zunächst besonders die Anilinfarbstoffe hergestellt; dann kamen Alizarin, Fluorescin und Azofarbstoffe hinzu. Heute werden in Deutschland für etwa 120 Millionen Mark künstliche organische Farbstoffe hergestellt, während Frankreich, Schweiz und England zusammen nur für etwa 30 Millionen Mark liefern.

Anilinfarbstoffe. Das durch Reduction vom Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure erhaltene Anilin[2]), welches höchstens 1 Proc. Toluidin enthält, dient besonders zur Fabrikation von Fuchsinblau, Methylanilin, Diphenylamin und Anilinschwarz. Das in grösster Menge hergestellte Anilinöl (S. 37) ist das gewöhnliche „Anilin für Roth", ein Gemenge von Anilin mit dem o- und p-Toluidin und wenig Xylidin. Es besteht annähernd aus 20 Proc. Anilin, 40 Proc. Paratoluidin und 40 Proc. Orthotoluidin. Ausser dem „Anilin für Roth" wird noch „Anilin für Safranin" dargestellt, welches etwa 35 Proc. reines Anilin neben Toluidin enthält. Es hat meist eine ähnliche Zusammensetzung wie die sogenannten Échappés der Fuchsinfabriken und werden diese auch vielfach als „Safraninanilin" verwendet.

Die wichtigsten der aus Anilin hergestellten Farbstoffe sind folgende:

Fuchsin[3]), auch Rubin oder Anilinroth, früher auch Roseïn, Magenta, Solferino, Erytrobenzin, Harmalin, Anileïn, Fuchsiacin, Rubianit, Azaleïn genannt, gehört zu den Abkömmlingen des Triphenylmethans bez. Tolyldiphenylmethans. Wird in Triphenylmethan Wasserstoff durch NH_2, und hierin wieder Wasserstoff durch CH_3, C_6H_5 u. dgl. ersetzt, so entstehen Leukobasen, welche mit Säuren ungefärbte Salze geben, bei der Oxydation aber in Farbbasen übergehen, welche gefärbte Salze liefern; z. B.:

$$\underset{\text{Paraleukanilin}}{C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\H\end{cases}} \quad \underset{\text{Pararosanilin}}{C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\OH\end{cases}} + HCl = \underset{\text{Chlorhydrat desselben}}{C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.HCl\end{cases}} + H_2O$$

Der Farbstoff Fuchsin ist ein Gemisch von salzsaurem oder essigsaurem, selten salpetersaurem oder schwefelsaurem Pararosanilin und Rosanilin, welches letztere sich von Tolyldiphenylmethan ableitet, z. B. als Chlorhydrat $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$ und $C_{20}H_{28}N_3ClO_4$ oder

1) G. Schultz: Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlich organischen Farbstoffe, 4. Aufl. (Berlin 1902).

2) Das Anilin wurde 1826 von Unverdorben unter den Producten der Destillation des Indigs, und im J. 1833 von Runge als Bestandtheil des Steinkohlentheeres beobachtet; letzterer fand, dass es mit Chlorkalk prächtig violett wurde, nannte es daher Kyanol (oder Blauöl). Fritzsche untersuchte (1841) die von Unverdorben aus dem Indig erhaltene Verbindung und nannte sie (nach anil, dem portugiesischen Namen des Indigs) Anilin. Zinin fand (1842), dass beim Behandeln von Nitrobenzol mit Wasserstoff eine Base entstand, die er Benzidam nannte. Erdmann und A. W. Hofmann fanden, dass Kyanol, Benzidam und Anilin identisch seien; letzterer Name wurde beibehalten.

3) Nach der Fuchsiablume benannt.

$$C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.HCl\end{cases}\quad\text{und}\quad C\begin{cases}C_6H_3.CH_3.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.HCl\end{cases}$$

Nach Schultz (a. a. O. S. 145) sind die Formeln:

$$C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\end{cases}\qquad C\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2Cl\end{cases}\qquad C(OH)\begin{cases}[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_4[4]NH_2\\[1]C_6H_3\begin{cases}[4]NH_2\\[3]CH_3\end{cases}\end{cases}$$

Pararosanilin — Salzsaures Pararosanilin — Rosanilin

Nach Nietzki entstehen durch Einführen von Amidogruppen oder Hydroxyle in die Parastellung zum Methanrest in das Triphenylmethan Verbindungen, welche, an sich ungefärbt, als Leukokörper solcher Farbstoffe angesehen werden müssen.

Treten z. B. drei Amidogruppen, in Parastellung zum Methanrest, in die drei Benzolkerne ein, so entsteht Paraleukanilin:

$$\begin{matrix}H_2NC_6H_4\\H_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>C-C_6H_4NH_2.$$
$$\quad\;\;|$$
$$\quad\;\;H$$

Oxydirt man dieses, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten, und es findet eine Condensation zwischen dem Stickstoff einer Amidogruppe und dem Methankohlenstoff statt; es entsteht das Pararosanilin

$$\begin{matrix}H_2NC_6H_4\\H_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}C_6H_4\\|\\NH\end{matrix}.$$

Dieses besteht nur in Form seiner Salze, in Freiheit gesetzt, addirt es Wasser und geht in das ungefärbte Triamidotriphenylcarbinol

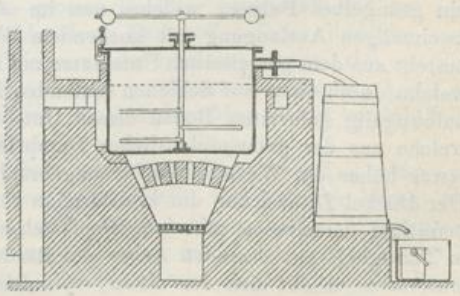
$$\begin{matrix}H_2NC_6H_4\\H_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>C-C_6H_4NH_2$$
$$\quad\;\;|$$
$$\quad\;\;OH$$

über. Ein solcher Uebergang in farblose Carbinolderivate findet bei sämmtlichen basischen Triphenylmethanfarbstoffen statt. (Vgl. J. 1889, 674.)

Arsensäureverfahren. Erhitzt man ein Gemenge der zweifach sauren Arseniate des Anilins auf 180 bis 190°, so entsteht unter Reduction der Arsensäure zu Arsentrioxyd eine cantharidengrüne Masse, welche die Fuchsinbasen: Pararosanilin, Methyl-Pararosanilin und wahrscheinlich auch Dimethyl-Pararosanilin; die Phosphinbasen: Chrysanilin und Methyl-Chrysanilin und die Indulinbasen: Violanilin und Mauvanilin in Form der Arsenite bez. Arseniate enthält. In entsprechender Weise erfolgt die Bildung des Methyl-Pararosanilins (Rosanilin) und des Dimethyl-Pararosanilins (Rosotoluidin) aus entsprechenden Alkaloidgemengen.

Der beim Arsensäureverfahren verwendete, 1 m hohe Schmelzkessel (Fig. 47) besteht nach Schoop (J. 1885) aus Gusseisen, dessen Deckel durch einen Flaschenzug gehoben werden kann. An einem Seitenstutzen ist das Abzugsrohr für das Destillat angeschraubt. Durch ein Rührwerk wird der Kesselinhalt während der ganzen Dauer der Schmelze in Bewegung erhalten. Eine kleinere Oeffnung dient zur Entnahme von Schmelzproben. Die Einmauerung des Kessels ist derart, dass die Flammengase durch ein durchbrochenes Gewölbe

Fig. 47.



gegen den Boden des Kessels strömen und von dort gleichmässig an der Kesselwand hinaufstreichen, um schliesslich durch einen ringförmigen Abzugskanal dem Kamine zugeführt zu werden. — Von Rothanilin sei die Zusammensetzung zweier bewährter Rothöle angeführt:

	A	B
Anilin	22 Proc.	16,3 Proc.
Orthotoluidin . . .	58,4	68,4
Paratoluidin . . .	19,6	23,3

In den Kessel werden gefüllt: 700 k Arsensäure (75° B.), 300 k regenerirte Arsensäure (75° B.), 300 k Rothanilin und 200 k Destillat (von früheren Einsätzen). Ist der Kessel kalt, so gesteht die Mischung zu einer dicken Gallerte. Gewöhnlich aber ist der Kessel von früherer Heizung so warm, dass die Mischung flüssig bleibt. Es wird nun gefeuert (Morgens 6 Uhr), so dass nach etwa 7 Stunden (Mittags 1 bis 2 Uhr) die Destillation beginnt. Nun wird das Feuer so geregelt, dass stündlich 10 *l* Destillat übergehen. Nach 20 Stunden (20 bis 25 Eimer Destillat) wird stärker gefeuert, bis stündlich 20 *l* Destillat kommen. Nachdem im Ganzen etwa 4 hl übergegangen sind, ist die Schmelze bereits dickflüssig geworden. Nun werden Proben genommen und die Schmelze unterbrochen, sobald dieselbe teigartig geworden ist. Der Deckel wird rasch in die Höhe gezogen und der Kesselinhalt mittels kupferner Schöpfer auf eiserne Bleche ausgeschöpft. Die Dauer der Schmelze beträgt 36 Stunden. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in faustgrosse Stücke zerschlagen; Gewicht derselben durchschnittlich 886 k. — Das Destillat wird in einem grossen Scheidetrichter aufgesammelt und etwa 100 k Salz zur Flüssigkeit gefügt. Das Oel scheidet sich nun leicht an der Oberfläche ab. Die Salzlösung wird abgezogen und nach Ermittelung des Anilingehaltes diazotirt, mit Naphtollösung gefällt und auf Naphtolorange verarbeitet. Die Oelschicht wird in einer Blase rectificirt und für folgende Schmelzen benutzt. Vortheilhafter wird das Destillat auf Safranin (s. d.) verarbeitet. Durchschnittlich liefert eine Schmelze 220 k Destillatanilin. Das Destillat von Rothöl A und B enthält:

Rothöldestillat	A	B
Anilin	29 Proc.	21 Proc.
Orthotoluidin . . .	71	79
Paratoluidin . . .	—	—

Die Schmelze wird nun auf einem Kollergange mit gusseiserner Tellerplatte nass verrieben, bis ein feiner Schlamm entstanden ist. Zweistündiges Reiben genügt gewöhnlich. Der Schlamm wird in ein Druckfass abgelassen und durch eine Filterpresse getrieben. Während das Filtrat in einer eisernen Dampfpfanne eingeengt wird, um die regenerirte Arsensäure zu erhalten, wird der Pressrückstand nochmals mit lauem Wasser aufgerührt und wieder filtrirt. Das nun erhaltene Filtrat wird zum Zerreiben des nächsten Postens Schmelze benutzt. Die so ausgewaschene Rohschmelze bildet ein grüngelbes Pulver, welches nun im Auskochkessel (Fig. 48 und 49) einer zweimaligen Auslaugung mit kochendem Wasser unterworfen wird. Der Kochkessel besteht aus dem gusseisernen Untersatze mit Einfüllöffnung für die pulverisirte Schmelze, welche durch einen auf Schienen laufenden Deckel *D* verschlossen werden kann. Am halbkugelig geformten Boden dieses Untersatzes befinden sich drei Dampfeinlässe *e*, welche aus der gemeinschaftlichen Dampfleitungsröhre *d* gespeist werden. Ferner ist etwas höher der Wassereinlauf *w* angebracht und an der tiefsten Stelle der Abfluss *a*. Der Deckel *D*, welcher die kreisförmige Füllöffnung verschliesst, wird mit Schrauben befestigt; derselbe ist mit einer Stopfbüchse versehen, welche der von Hand zeitweilig in Thätigkeit zu setzenden Achse des Rührwerkes *R* als Führung dient. Ueber dem Untersatze erhebt sich der obere, cylindrische, aus Kesselblech genietete Theil des

Apparates, welcher oben durch eine schwach gewölbte Decke abgeschlossen ist. In etwa $^3/_4$ der Höhe des ganzen Apparates befindet sich ein kleiner Ablasshahn, welcher die Stelle, bis zu welcher der Kessel mit Wasser gefüllt wird, bezeichnet. Ausserdem ist an der Decke ein Manometer angebracht, welches den im Kessel herrschenden Dampfdruck anzeigt. Der Obertheil aus Kesselblech ist mittels Schrauben an den Untersatz befestigt. Der ganze Apparat, welcher einen Durchmesser von 1 m und eine Höhe von 4,5 m besitzt, ruht mittels des untersten, halbkugeligen Theiles auf einem soliden Holzrahmen. In $^3/_4$ der Höhe ist der Apparat ebenfalls noch durch einen Rahmen geführt, um Schwankungen zu verhüten. — Zweckmässig theilt man von vornherein die Rohschmelze in 10 gleiche Theile. Jeder Theil, also 88,6 k wird für sich zerrieben und dann das ausgelaugte Pulver in den Auskochkessel gebracht. Der Deckel wird geschlossen und Wasser bis zum Ueberlaufen des oberen Hahnes zufliessen gelassen. Nun wird auch dieser Hahn geschlossen und Dampf eingeleitet. Der Flüssigkeitsinhalt beträgt etwa 36 hl. Wenn das Wasser kocht, wird der Dampfzufluss derart geregelt, dass das Manometer 1,5 bis 2 Atm. zeigt. Nach 4 Stunden (im Ganzen) wird die Brühe durch eine Filterpresse gedrückt und das Filtrat in einen grossen Behälter geleitet. Der Rückstand wird nun in den zweiten Auskochkessel gebracht und nochmals mit 36 hl Wasser auf gleiche Weise ausgezogen. Diese zweite Brühe wird nun in den ersten Apparat, der bereits mit einer frischen Ladung beschickt ist, übergedrückt, so dass also stets die frische Schmelze mit dem zweiten Auszuge des früheren Einsatzes ausgekocht wird. Der doppelt ausgezogene Rückstand bildet den einen Theil der giftigen, unverwerthbaren Fuchsinrückstände.

Fig. 48.

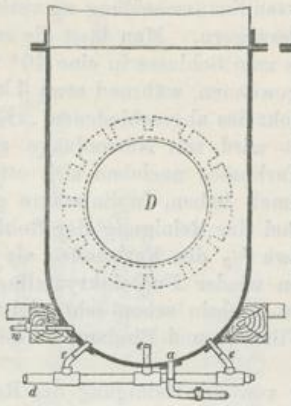
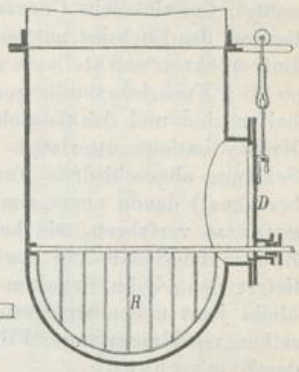


Fig. 49.



Die Farbbrühe einer Auskochung (etwa 36 hl) setzt nach $^1/_2$stündigem Stehen etwas Unreinigkeit ab; sie wird nun in ein unten stehendes Gefäss abgelassen und noch heiss mit 200 k Steinsalz verrührt. Der als arsenigsaure Verbindung in Lösung gewonnene Farbstoff verwandelt sich jetzt in das Chlorhydrat, welches durch die Anwesenheit des Salzes beim Erkalten sich ziemlich vollständig ausscheidet. Die nach 2 Tagen abgezogene Lauge wird in einem grossen Behälter gesammelt und von Zeit zu Zeit mit etwas Kalkmilch der noch vorhandene Farbstoff gefällt; derselbe wird filtrirt und später für sich verarbeitet. Die nunmehr erhaltene Lauge, viel arsenige Säure u. dgl. enthaltend, sollte vollständig mit Kalk gefällt werden, um das Arsen zu entfernen. Der auf diese Weise zu erhaltende Kalkniederschlag liefert beträchtliche Massen und bildet den zweiten grösseren Theil der giftigen Rückstände.

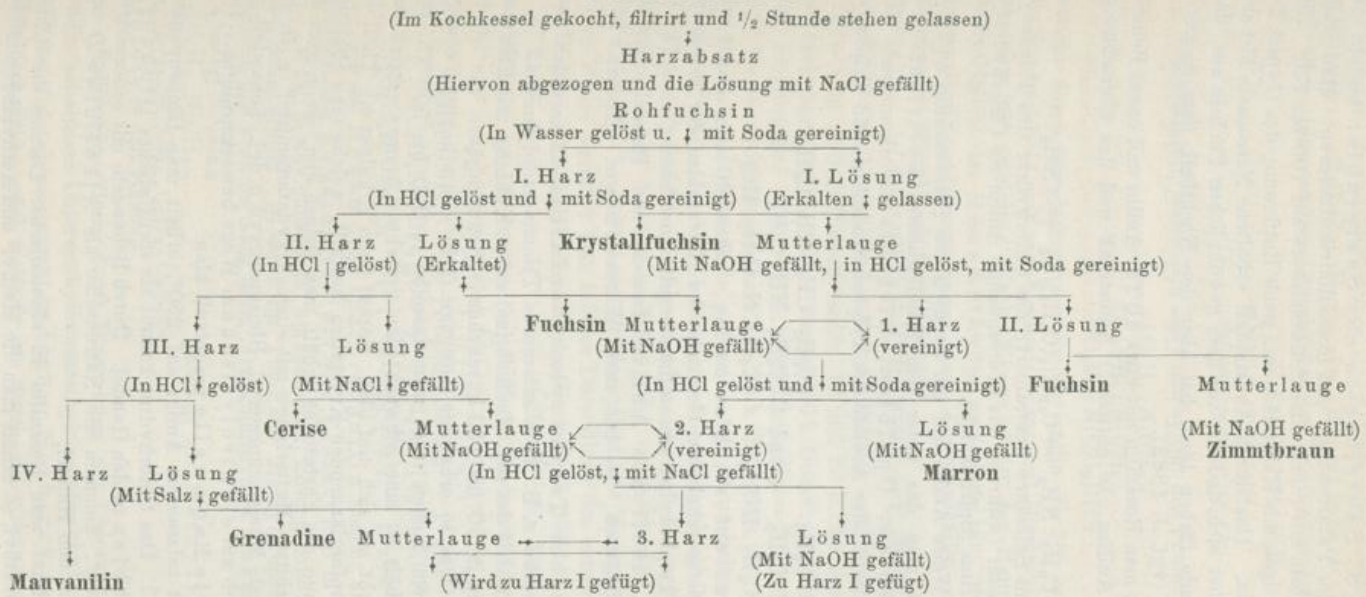
Das ausgesalzene Rohfuchsin enthält besonders Chrysanilin, Mauvanilin, Violanilin. Die Trennung der Bestandtheile von einander beruht auf einer systematisch durchgeführten fractionirten Fällung. Das aus zwei Wannen erhaltene Rohfuchsin (entsprechend $^1/_5$ Schmelze) wird nun in einer Holzbütte in 10 hl Wasser durch Aufkochen mit Dampf gelöst. Nun fügt man zu der kochenden Brühe

40 *l* Sodalösung (4proc., also hergestellt durch Lösen von 40 k calcinirter Soda in 1 hl Wasser) allmählich hinzu. Es scheidet sich hierdurch ein Theil des Farbstoffes als grün- oder goldglänzendes Harz an den Wänden der Bütte sowie an der Oberfläche der Lösung ab. Das Harz wird abgeschöpft und die Flüssigkeit rasch durch ein grobmaschiges Filter in eine Holzbütte gegossen. Dem Filtrate werden 2 *l* Salzsäure hinzugefügt, um einerseits Chrysanilinausscheidung zu verhindern, andererseits die Krystallisation des Fuchsins zu verzögern. Man lässt die erste Fuchsinkrystallisation an der Luft trocknen und stellt sie zum Schlusse in eine 40° warme Trockenstube. Es werden so 20 k Fuchsinkrystalle gewonnen, während etwa 4 k Fuchsin in der Mutterlauge enthalten sind und das Gewicht des abgeschiedenen „Harzes" 15 bis 16 k beträgt. Die Krystallisationsmutterlauge wird mit Natronlauge gefällt und die als rothbrauner Schlamm abgeschiedene Farbbase, nachdem sich etwa 40 k (auf trockene Substanz berechnet) davon angesammelt haben, in Salzsäure gelöst. Mit dieser Lösung wird genau so verfahren, wie bei der Reinigung der Rohfuchsinbrühe, d. h. es wird durch Zusatz von Sodalösung etwa $^1/_3$ des Farbstoffes als Harz ausgeschieden; das Filtrat liefert dann beim Erkalten wieder Fuchsinkrystalle. In dieser Krystallmutterlauge bleibt jetzt neben weniger Fuchsin schon sehr viel Chrysanilin. Durch Fällen derselben mit Natronlauge, Filtriren und Eindampfen der Base mit Essigsäure erhält man das Zimmtbraun.

Die Harzabscheidung von der Reinigung des Rohfuchsins (Harz I) wird in Salzsäure gelöst, wobei jedoch schon beim Kochen der sauren Brühe sich etwas Harz abscheidet, welches hauptsächlich Mauvanilin ist. Durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wird abermals ein Theil des Farbstoffes abgeschieden und die Mutterlauge liefert (nach dem Filtriren und Erkalten) noch etwas Fuchsin. Die Krystallisationslauge von dieser Fuchsinabscheidung wird mit dem Harze I (siehe oben) vereinigt. Das Harz II, von der Reinigung des Harzes I abstammend, wird abermals in Salzsäure aufgelöst und die saure Brühe gekocht, wobei sich wieder etwas Mauvanilin ausscheidet, welches entfernt wird. Die heisse Lösung wird nun mit Kochsalz versetzt, wobei Cerise ausfällt. Es wird filtrirt und die Farbbase, nach dem Auswaschen, mit Salzsäure neutralisirt und in eisernen Pfannen mit Dampfheizung eingedampft. Es wird so das Cerise des Handels gewonnen.

In dem Filtrate vom Ceriseniederschlage wird das gelöst gebliebene Fuchsin mit Natronlauge niedergeschlagen und die erhaltene Base mit dem aus Harz 1 bleibenden Harze 2 vereinigt. Die weitere Behandlung der Rückstände ist aus dem folgenden Schema ersichtlich. Die mehr oder weniger vollständige Trennung der Nebenproducte ist von den Marktbedürfnissen abhängig. Die gewünschten Töne von Fuchsin, Cerise, Zimmtbraun, Marron u. s. w. werden durch Mischen der geeigneten Producte hergestellt. Das Mauvanilin (neben Violanilin) ist ein fast werthloses Product, welches selten mit rauchender Schwefelsäure löslich gemacht, häufig aber vernachlässigt wird. Diese Fuchsinbereitung lässt sich durch folgende Uebersicht (S. 69) schematisch darstellen.

Das Verfahren der Darstellung von Fuchsin nach Coupier gründet sich auf die oxydirende Wirkung von nitrotoluolhaltigem Nitrobenzol auf Anilinöl bei Gegenwart von Eisen und Salzsäure. Man bringt z. B. in mit Rührwerk und Abflussrohr versehene eiserne emaillirte Kessel 38 k Anilinöl, 17 bis 20 k Nitrobenzol, 18 bis 22 k Salzsäure und 2 bis 2,5 k Eisendrehspäne. Man erhitzt unter Umrühren 4 bis 5 Stunden lang bis auf 180°. Die Rohschmelze enthält noch gegen 25 Proc. Anilin. Man löst dieselbe in Wasser, scheidet das Rosanilin durch Kochsalz aus und destillirt aus der Lauge das Anilin nach Zusatz von Kalk ab. Lange (J. 1885) hat gefunden, dass beim Nitrobenzolfuchsinprocesse die Nitroverbindungen bloss oxydirend wirken



oder, falls dieselben Methylgruppen enthalten, sich nur in so weit an der Rosanilinbildung betheiligen, als sie das zur Entstehung des Carbinols nöthige Kohlenstoffatom liefern.

Zur Herstellung von Parafuchsin werden nach Casella (J. 1893) 150 k o-Toluidin, 300 k Arsensäure (spec. Gewicht 2,0) z. B. unter Zusatz von 25 k methylschwefelsaurem Natron unter Rühren nach und nach auf 150° erhitzt. Die Schmelze vollendet sich bei dieser Temperatur in etwa 24 Stunden. Rascher verläuft die Bildung, wenn man die Temperatur allmählich auf 180° steigert. Wasser und etwas o-Toluidin destilliren über und die Schmelze wird grünglänzend und nahezu fest. Die erkaltete Schmelze wird zerkleinert in 10 hl Wasser gebracht, das noch vorhandene Toluidin mit Dampf abgetrieben, die Lösung heiss filtrirt und ausgesalzen. Zum Zwecke der Reinigung wird der Farbstoff in 15 hl kochendem Wasser gelöst und mit wenig Soda oder Lauge eine kleine Menge eines gelbbraunen Farbstoffes ausgefällt. Aus dem Filtrat wird der reine Farbstoff durch Aussalzen gewonnen. Man erhält ihn in Form grüner stark glänzender Schüppchen.

Fuchsin S, Rubin S, Säurefuchsin oder Säurerubin, besteht aus Gemischen der Natronsalze der Pararosanilin- und Rosanilintrisulfosäuren. Man erhält es durch Erwärmen von Fuchsin mit rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 170°, Eingiessen in Wasser, Uebersättigen mit Kalkmilch und nach Entfernung des Gypses Behandeln der Lösung mit Soda. Das durch Abdampfen erhaltene Natronsalz löst sich leicht in Wasser. Es zeichnet sich dadurch vor dem gewöhnlichen Fuchsin aus, dass es sich aus stark saurem Bade färben lässt, hat aber den Nachtheil, dass es gegen Alkalien sehr empfindlich ist (vgl. J. 1889).

Anilinblau. Erhitzt man Rosanilin mit etwa 10 Th. Anilin und etwas Benzoësäure bis zum Sieden des Anilins, so entweicht Ammoniak und das überschüssige Anilin destillirt über:

$$C_{20}H_{19}N_3 + 3\,C_6H_5 . NH_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + 3\,NH_3.$$

Der Rückstand wird mit Salzsäure neutralisirt; das Chlorhydrat des Triphenylrosanilins ist unlöslich in Wasser (während das überschüssige Anilin als Chlorhydrat in Lösung geht), leichter in Spiritus (Spiritusblau).

Lässt man in gleicher Weise Anilin auf ein Gemisch von Pararosanilin und Rosanilin einwirken, so erhält man das unter den Handelsnamen spritlösliches Anilinblau, Gentianablau, Opalblau, Lichtblau vorkommende Gemenge der Chlorhydrate, Sulfate oder Acetate des Triphenylrosanilins und Triphenylpararosanilins:

$$C\begin{cases} C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . N . C_6H_5 . HCl \end{cases} \quad \text{und} \quad C\begin{cases} C_6H_3 . CH_3 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_6H_5 \\ C_6H_4 . N . C_6H_5 . HCl \end{cases}$$

Um das Anilinblau wasserlöslich zu machen, behandelt man es mit concentrirter Schwefelsäure. Die so erhaltenen Gemische der Natronsalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure und Triphenylpararosanilinmonosulfosäure kommt als Alkaliblau, Nicholsonblau, lösliches Anilinblau in den Handel. Enthält dasselbe auch etwas Disulfosäuren, so hat man Wasserblau, Chinablau, Marineblau.

Zur Herstellung basischer Triphenylmethanfarbstoffe werden nach Angabe der Höchster Farbwerke z. B. 10 k salzsaures Triamidotritolylmethan (d. h. das Trichlorhydrat der Leukobasis des sog. Neufuchsins) unter Kühlung mit Eiswasser und unter Rührung langsam in 50 bis 150 k rauchende Schwefelsäure von 30 bis 70 Proc. SO_3 eingetragen. Das so erhaltene Gemenge färbt sich allmählich orangeroth; nach etwa 12stündigem Stehen trägt man dasselbe in 200 bis 500 Th. zerkleinertes Eis ein. Man erhält so eine schwach blau gefärbte Lösung; erhitzt man dieselbe zum Kochen, so färbt sie sich tief blau, worauf beim Erkalten ein Theil des Farbstoffes in prächtigen kupferglänzenden Krystallen ausfällt, welche man abfiltrirt. Die bei weitem grösste Menge des Farbstoffes erhält man jedoch erst, wenn man die abermals fast zum Sieden erhitzte Mutterlauge mit einem Oxydationsmittel, z. B. mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd o. dgl., behandelt. — Man kann die Oxydation auch auf elektrolytischem Wege bewerkstelligen. Der neue Farbstoff färbt tannirte Baumwolle prachtvoll blau.

Erhitzt man Anilin mit salzsaurem Anilin auf 250°, erhält man Diphenylaminchlorhydrat, $(C_6H_5)_2NH . NCl$. Das Chlorhydrat kommt als spritlösliches Diphenylaminblau oder Bayrischblau in den Handel. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure löslich gemacht, kommen die Natronsalze als Alkaliblau *D* und Bayrischblau *D. S. F.* in den Handel.

Anilinviolett. Erhitzt man Rosanilin in alkoholischer Lösung mit Chlormethyl, Jodmethyl oder Bromäthyl, so erhält man die Methyl- und Aethylabkömmlinge

des Rosanilins, deren Chlorhydrate, Jodhydrate oder Acetate als Hofmann's Violett, Jodviolett, Dahlia, Primula, Rothviolett, Violett *R* u. dgl. bekannt sind. Dem blauvioletten Chlorhydrat des Triäthylrosanilins entspricht die Formel:

$$C\begin{cases} C_6H_3 . CH_3 . NH . C_2H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_2H_5 \\ C_6H_4 . NH . C_2H_5 . Cl \end{cases}$$

Methylviolett, wesentlich das Chlorhydrat des Pentamethylpararosanilins:

$$C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)HCl \end{cases}$$

entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin (S. 38) mit Kupferchlorid, indem man das Kupferchlorid mit viel Kochsalz, dann mit Dimethylanilin und Essigsäure mischt, bei etwa 50° trocknet. Nach Nietzki ist der Hauptbestandtheil des käuflichen Methylvioletts das Hexamethylpararosanilin, welches durch Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon, auf Dimethylanilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel nach der Gleichung

$$C_{17}H_{20}N_2O + C_8H_{11}NHCl = C_{25}H_{30}N_3Cl + H_2O$$

entsteht. — Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. werden zur Herstellung von Methylviolett in 100 k Dimethylanilin 18 und 20 k Chlorkohlenoxyd bei 20° eingeleitet und nach 24stündigem Stehen fernere 50 k Dimethylanilin und 30 k gepulvertes Chlorzink eingetragen. Dann wird unter beständigem Rühren bei 40 bis 50° Chlorkohlenoxyd bis zur Gewichtszunahme von 20 k eingeleitet und die Reaction durch 6stündiges Erwärmen auf 50° zu Ende geführt. Aus der erhaltenen Farbstoffschmelze wird in bekannter Weise durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf die Farbstoffbase abgeschieden und solche zweckmässig in ihr Sulfat umgewandelt. Aus der heissen Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Kochsalz das schön krystallisirende Chlorhydrat des Methylviolett abscheiden. — In derselben Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Diäthylanilin und Methyläthylanilin (vgl. J. 1884 u. 1885).

A. W. Hofmann (J. 1885) stellte für die Bildung dieses durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin gebildeten Farbstoffs folgende Gleichungen auf:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_4N(CH_3)_2COCl + HCl.$$
$$C_6H_4N(CH_3)_2COCl + C_6H_5N(CH_3)_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO + HCl.$$
$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CO + COCl_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl_2 + CO_2.$$
$$[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2CCl + HCl.$$

Dieses Hexamethylpararosanilin kommt als Chlorhydrat auch unter der Bezeichnung Krystallviolett oder Violett 6 *B* in den Handel.

Wird Methylchlorid in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid, $C_6H_5 . CH_2Cl$, und Soda erhitzt, so wird ein Theil der Methylgruppen durch Benzyl ersetzt und dadurch der Farbton mehr blau. Das Chlorhydrat des Pentamethylbenzylpararosanilins

$$C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N . CH_3 . C_6H_5 . C_6H_2Cl \end{cases}$$

kommt als Methylviolett 6 *B* oder Benzylviolett in den Handel.

Anilingrün. Dem durch Einwirkung von Chlormethyl oder Jodmethyl auf Rosanilin erhaltenen Chlormethylhexamethylrosanilinchlorhydrat, dessen Chlorzinkdoppelsalz unter der Bezeichnung Jodgrün, Nachtgrün, Metternichsgrün in den Handel kommt, wird vielfach das durch Einwirkung von Chlormethyl auf Methyl-

violett in amylalkoholischer Lösung erhaltene Chlormethylhexamethylpararosanilinchlorhydrat vorgezogen, dessen Chlorzinkdoppelsalz als Methylgrün, Parisergrün, Lichtgrün, bekannt ist. Die Zusammensetzung beider entsprechen den Formeln:

$$C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 . CH_3Cl \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2Cl + ZnCl_2 \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6H_3 . CH_3 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 . CH_3Cl \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2Cl + ZnCl_2 \end{cases}$$

Methylgrün — Jodgrün

Das Zinkchloriddoppelsalz des Bromäthylhexamethylpararosanilin, welches als Aethylgrün in den Handel kommt, wird durch Einwirkung von Bromäthyl auf Methylviolett erhalten. Das blaugrüne Natronsalz der Tetramethyldibenzylpseudorosanilindisulfosäure (J. 1886) wird als Echtgrün bezeichnet. Beide entsprechen folgender Zusammensetzung:

$$C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 . C_2H_5Br \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2Cl + ZnCl_2 \end{cases} \qquad HO . C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_2 . C_6H_4 . SO_3Na)_2 \end{cases}$$

Aethylgrün — Echtgrün

Anilinschwarz entsteht durch langsame Oxydation von Anilin. Es wird fast ausschliesslich auf der Faser selbst hervorgebracht (s. Färberei). Als Oxydationsmittel verwendet man Kaliumchlorat und Kupferchlorid, Ferricyanammonium, Kaliumchromat, hauptsächlich aber Ammonvanadat. 1 Th. Vanadinpräparat vermag 1000 Th. salzsaures Anilin bei Vorhandensein der erforderlichen Menge von Kaliumchromat in Schwarz überzuführen. Seit einigen Jahren wendet man Anilinschwarz als Zeichentinte auf Wäsche unter dem Namen Jetolin an.

Malachitgrün oder **Bittermandelölgrün**, $C_6H_5 . C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2Cl \end{cases}$. Dasselbe wurde anfangs nach dem Verfahren von Döbner durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin und Chlorzink hergestellt, jetzt allgemein nach dem Verfahren von O. Fischer durch Oxydation des aus Benzaldehyd (Bittermandelöl) mit Dimethylanilin erhaltenen Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

Nach Mühlhäuser (J. 1887) kommen zur Herstellung von Dimethylanilin in einen gusseisernen Druckkessel mit emaillirtem Einsatz 60 k Anilin (sog. Blauöl), dann 45 k Holzgeist und zuletzt 18 k Salzsäure von 21° B. Nach der Beschickung der Apparate schliesst man die Einfüllung dicht zu und erhitzt über freiem Koksfeuer. Bei Einleitung der Reaction durch mässiges Feuer steigt der Druck im Innern der Druckkessel rasch auf 25 bis 28 Atm., welchen Druck man während 4 bis 5 Stunden unterhält. Die Methylirung des Anilins hat sich nach Verlauf dieser Zeit vollzogen und man kann alsdann den Kessel erkalten lassen. — Nach etwa 12stündiger Ruhe ist der Kesselinhalt nur noch mässig warm, der Druck gering. Beim allmählichen Lüften des Fülldeckels entweicht ein Strom von Chlormethyl, dann wird die flüssige Masse in einen mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten gedrückt. Zur Zersetzung der salzsauren Base und Abscheidung des Oeles gibt man eine den Tag vorher bereitete Kalkmilch, aus 20 k Kalk, unter Umrühren zu. Der Inhalt zweier Druckkessel wird auf diese Weise alkalisch gemacht, dann in den Destillator ablaufen gelassen und die Bütte mit Wasser nachgewaschen. Man schliesst den Apparat und treibt das Oel durch Erhitzen über freiem Feuer und Einleiten von heissem Dampfe ab. Nach etwa einstündigem Erhitzen durch freies Feuer kommt das Wasser im Kessel zum Sieden; es entweicht und verdichtet sich mit dem übergerissenen Oele im Kühler. Sobald die Destillation des Wassers beginnt, lässt man einen Dampfstrahl eintreten und bringt so

die Destillation mit Wasserdampf in lebhaften Gang. Nach ungefähr 5stündiger Dauer ist die Destillation beendet, alles Oel überdestillirt, es verdichtet sich nur noch klares Wasser im Kühler, worauf die Destillation durch Abstellen des Dampfes unterbrochen wird. Das dem Kühler entlaufende Destillat geht in die Vorlage und scheidet sich dort in eine obere Oelschicht und eine untere Wasserschicht. Das Oel bringt man in einem eisernen Cylinder mit trockenem Salze zusammen, das demselben die letzten Antheile von Wasser entzieht.

Zur Herstellung der Leukobase des Malachitgrüns kommen in den mit Rührwerk versehenen Doppelkessel 100 k Dimethylanilin und 40 k Bittermandelöl. Zu der durch Umrühren in Bewegung gehaltenen Masse gibt man dann innerhalb 2 Stunden 40 k wasserfreies pulveriges Chlorzink, welches man mit einer Schaufel durch das Mannloch einstreut. Man verschliesst den Kessel und erhitzt den 1. Tag auf 60°, den 2. Tag auf 80°, den 3. Tag endlich auf 100°, indem man das Wasser des Aussenkessels zum Sieden bringt. Nach 3tägigem Gange ist die Condensation beendet und die Leukobase kann nun von dem nicht in Reaction getretenen und im Ueberschusse zugesetzten Dimethylanilin getrennt werden. Man setzt ein Abdrückrohr in den Kessel ein und befördert den noch warmen Inhalt in den Destillirapparat. — Die im Destillator befindliche Masse wird der Wirkung von directem Dampfe ausgesetzt, welcher das Oel mitreisst; Dampf und Oel werden im Kühlrohre verflüssigt und in einer Vorlage aufgefangen. Man destillirt so lange, bis reines Wasser überdestillirt. Durch Oeffnen des sich am gewölbten Boden befindlichen Ablasshahnes wird der Inhalt vollständig in die untergestellte Kupferwanne entleert und dort erkalten gelassen. Die flüssige Chlorzinklösung trennt man von der oben schwimmenden festen Base durch Abhebern und wäscht zum Schlusse mit kaltem Wasser nach. Die feste, in der Kupferpfanne verbliebene Base wird durch Einleiten von Dampf in den Aussenkessel zunächst geschmolzen und dann unter Umrühren getrocknet, was ungefähr 12 Stunden in Anspruch nimmt. Die trockene flüssige Base bringt man auf Zinkbleche. Die Ausbeute beträgt 123 Th. aus 100 Th. Dimethylanilin, 40 Th. Bittermandelöl und 40 Th. festem Chlorzink. — Um die Base vom Zinkbleche zu entfernen, bringt man ein Blech von etwa 33 k Inhalt in eine kleine, etwa 4 hl haltende Holzbütte. Man legt darin das Blech umgekehrt auf eine in der Bütte befindliche, mit vielen Oeffnungen versehene Dampfschlange, lässt Dampf ausströmen und schmilzt so vollkommen die anhängende Base vom Bleche ab. Ist letzteres geschehen, so entfernt man das Blech, lässt ungefähr 2 hl Wasser in die Bütte einlaufen und erhitzt zum Kochen, so dass die Base schmilzt. Zur kochenden Mischung gibt man 25 k Salzsäure von 21° B. zu, eine Menge, welche zur vollständigen Lösung ausreicht. Die klare Lösung führt man in eine untergestellte, etwa 10 hl Wasser enthaltende und mit 31 k Essigsäure von 40 Proc. Gehalt versetzte Bütte unter Umrühren ein. So richtet man 3 Bütten vor. Zur Erzeugung des Grün bringt man in jede der 3 Bütten den dafür bestimmten Bleisuperoxydbrei innerhalb 5 bis 10 Minuten unter Inganghaltung des Rührwerkes. Die farblose Lösung wird dann tiefgrün. Um das Blei zu fällen, hat man inzwischen in der kleinen, oberhalb der Oxydationsbütten stehenden Basenlösungsbütte 72 k Natriumsulfat in 2 hl Wasser gelöst und auf ein Volumen von 3 hl gebracht. Sofort nach der Oxydation lässt man in jede der 3 Oxydationsbütten 1 hl Sulfatlösung unter Umrühren einlaufen. Das Natriumsulfat fällt alles Blei als Bleisulfat aus. Man lässt den Büttenninhalt etwa 12 Stunden lang absetzen und filtrirt den folgenden Tag in die untergestellten Fällbütten durch einen mit Filz ausgeschlagenen Kasten vom Bleisulfate ab.

Zur Ausfällung des Farbstoffes aus der Lösung wird das Grün zunächst in das im Wasser schwerlösliche Zinkdoppelsalz übergeführt. Da nun das Chlorzink-

doppelsalz selbst schon in verdünnter Chlorzinklösung schwer löslich ist, so versetzt man mit einem Ueberschusse von Chlorzink und salzt hierauf erst mit Kochsalz vollkommen aus. In jede Bütte rührt man zunächst 20 k Chlorzink unter Einstreuen ein und salzt das Chlorzinkdoppelsalz vollständig durch Auflösen von etwa 175 k Kochsalz, das man ebenfalls einrührt, aus. Die Fällung ist vollkommen, sobald ein mit einem Glasstabe auf einen Streifen Filtrirpapier gebrachter Tropfen einen nur noch wenig gefärbten Auslauf zeigt. Alle 3 Bütten werden in gleicher Weise behandelt, dann einer 12stündigen Ruhe überlassen und schliesslich durch ein vorgelegtes Kastenfilter filtrirt. Die Lösung läuft weg, der Rückstand wird abtropfen gelassen und besteht aus einem feuchten Gemenge von Chlorzinkdoppelsalz, Harz und Salzrückstand. — Zur Trennung des Chlorzinkdoppelsalzes von seinen Begleitern wird die Masse in einem grossen, liegenden Kochkessel mit heissem Wasser unter Umrühren ausgezogen. Man trägt zu dem Zwecke die bronzefarbige Masse in ungefähr 24 hl heisses Wasser unter immerwährendem Gange des Rührwerkes ein, kocht etwa 10 Minuten lang und lässt noch ungefähr 5 hl kaltes Wasser zur Abscheidung von wenig Harz (welches mit dem Grün bei der hohen Temperatur in Lösung geht) zulaufen. Der Kessel wird geschlossen und 10 Minuten der Ruhe überlassen. Das Harz hat sich inzwischen zum grössten Theile abgesetzt; man presst die Flüssigkeit durch ein Druckfilter. Das Filtrat läuft in eine grosse Holzbütte, wo man es auf etwa 40° erkalten lässt und dann unter Umrühren mit 100 k Ammoniak ausfällt. — Man erreicht so die Fällung der Base in geschmolzenem Zustande ohne Einschluss von Zinkoxydhydrat und eine vollständige Lösung des Zinkoxydhydrates. Die erkaltete Brühe wird durch ein vorgelegtes Kastenfilter in einen eisernen Behälter filtrirt und nach der Ammoniakdestillation befördert. Die aufs Filter gebrachte grauweise Base kommt in Säcke und wird in der Schleuder von Wasser getrennt. Die Ausbeute an feuchter Base beträgt 82,5 k. Neben der Grünbase erhält man noch den unlöslichen Chlorzinkdoppelsalzrückstand.

Zur Krystallisation löst man in einem ungefähr 20 hl fassenden Holzbottich 120 k Oxalsäure in 12 hl Wasser auf, indem man die Lösung durch Erhitzen zum Kochen unterstützt, und fügt dann 100 k Base hinzu, welche sich in der Oxalsäure auflöst. Man bringt das Volumen der Flüssigkeit auf 18 hl und filtrirt dieselbe in eine hohe, schwach conische Bütte von 20 hl Inhalt. Zur ungefähr 80° warmen filtrirten Lösung rührt man 30 k Ammoniak von 20 Proc. Gehalt in dünnem Strahle ein und bedeckt nun die Oberfläche mit zurecht geschnittenen Brettern so, dass fast vollkommene Bedeckung der Flüssigkeit durch die darauf schwimmenden, der kreisrunden Form der Bütten angepassten Bretter stattfindet. Die Abscheidung der Krystalle erfolgt in Folge der grossen dargebotenen Ansatzfläche zum grössten Theile nicht am Boden, sondern an den Wänden und am Deckel. Man unterbricht die Krystallisation, sobald die Temperatur im Inneren der Bütte 18° erreicht hat. Wollte man noch weiter abkühlen lassen, so würde sich oxalsaures Ammoniak mit ausscheiden und dadurch das Grün verunreinigt werden. Nach dem Abtropfen auf den Filtern packt man die Krystalle in wollene Beutel und trennt von anhängender Mutterlauge durch Ausschwingen in der Schleuder. Die Dicke des Holzes wählt man zweckmässig nicht zu stark. Nimmt man zur Herstellung der Fässer zu dicke Dauben, so werden die Krystalle unschön gross und haben auch alle Fehler grosser Krystalle. Das starke Wachsen der Krystalle wird eben durch die zu langsam stattfindende Abkühlung, wie solche in zu starkwandigen Bütten stattfindet, bedingt. Die geschleuderten Krystalle werden schliesslich auf mit Baumwolltuch überspannten Rahmen gleichmässig vertheilt, um ein Zusammenbacken zu grösseren Knollen zu verhindern, und endlich bei 50 bis 60° in der Trockenstube getrocknet. Ausbeute beträgt 75 k.

Die Aufarbeitung der Grün-Rückstände auf brauchbaren Farbstoff geschieht ihrer Herkunft gemäss, ebenso die Verarbeitung der bei der Fabrikation des Grüns abfallenden Nebenproducte. Als Nebenproduct erhält man bei der Condensation: das Abtreiböl und eine Chlorzink haltige Lauge; bei der Oxydation: den Bleirückstand, ein Gemenge von Bleisulfat und wenig Farbstoff; beim Umlösen des rohen Farbstoffes: den Zinkdoppelsalz-Rückstand, welcher aus Harz und etwas beigemengtem Farbstoffe besteht; beim Ausfällen der Base aus der Chlorzinkdoppelsalzlösung: eine Ammoniak haltige Brühe; endlich bei der Krystallisation: eine Mutterlauge, aus welcher einerseits die Oxalsäure, andererseits die noch darin enthaltene gute Base wiederzugewinnen ist.

Etwa 70 k sog. Abtreiböl, also das Ergebniss von 10 Posten, werden im Abtreibapparate mit directem Dampfe nochmals destillirt, in einem cylindrischen Kessel vom Wasser getrennt und mit wasserfreiem Kochsalze getrocknet. Das so erhaltene Dimethylanilin wird zu einer neuen Condensation verwendet.

Die von der Leukobase durch Abhebern getrennte Chlorzinklösung wird filtrirt und dient, nachdem man sie durch Auflösen von festem Chlorzink auf einen Gehalt von 50 Proc. $ZnCl_2$ gebracht hat, zum Aussalzen des Grün.

Die Bleirückstände von ungefähr 10 Posten werden in einer Holzbütte mit 20 hl Wasser aufgekocht, absitzen gelassen und nach dem Erkalten filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet man das in Lösung gehende Grün mit Kochsalz und Chlorzink aus. Man trennt durch Filtration von der salzigen Mutterlauge. Das auf dem Filter verbleibende Doppelsalz wird mit einem folgenden Posten auf Grünkrystalle verarbeitet. Das Bleisulfat wird nach nochmaligem Aufkochen mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, filtrirt und getrocknet. Es wird als solches verwendet.

200 k feuchter Chlorzinkdoppelsalz-Rückstand werden in 20 hl kochendes Wasser unter Umrühren eingetragen und mit 20 k Salzsäure versetzt. Nach ungefähr 30 Minuten langem Kochen lässt man absitzen und filtrirt in eine unterstehende Bütte. Aus dem Filtrate scheidet man die Base mit Natron aus. Den in der Kochbütte verbleibenden Rückstand, welcher aus Harz und Kochsalzrückständen besteht, gibt man verloren. Die mit Natron abgeschiedene Base wird auf flüssiges Grün oder auf sog. Marineblau verarbeitet.

Die Ammoniak haltige Lauge verarbeitet man auf Ammoniak.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird in einer Bütte auf 80° erwärmt und mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die Grünbase scheidet sich dann als dichtes Harz ab, welches nur wenig Einschlüsse von oxalsaurem Salze hat. Man lässt erkalten und filtrirt. Das aus oxalsaurem Natron bestehende Filtrat wird mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt und auf oxalsauren Kalk verarbeitet, den man filtrirt und nach nochmaligem Aufkochen in Wasser und nachfolgender Filtration mittels Filterpresse in den Betrieb für Oxalsäure-Wiedergewinnung abliefert. Die harzige Mutterlaugenbase wird mit heissem Wasser aufgekocht und nach der Trennung vom Waschwasser auf Grün oder auf Marineblau, einer Mischung von Violett, verarbeitet.

Die Mutterlaugenbasis oder die von der Verarbeitung des Zinkdoppelsalz-Rückstandes herrührende Base wird zunächst mit dem gleichen Gewichtstheile concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade im emaillirten Kessel erwärmt. Die so zu erhaltende Schmelze schöpft man in auf 50° erwärmtes Wasser unter Umrühren ein. Es scheiden sich harzige Producte ab, das Grün bleibt in Lösung. Man lässt erkalten und filtrirt nach etwa eintägigem Stehen in eine Bütte ab, aus welcher man die Base mit Ammoniak in der Hitze ausfällt. Für flüssiges Grün werden 50 k der so gereinigten Base in 40 k Salzsäure und 50 *l* Wasser gelöst, erkalten gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird schwach angesäuert und nun mit destillirtem Wasser auf den Ton einer Grünlösung eingestellt, welche man durch Auflösung von 20 g Krystallgrün in 80 g Wasser erhält. Diese Farbstofflösung kommt unter dem Namen „flüssiges Grün" in den Handel.

Zur Herstellung des sog. Marineblau werden 50 k der Base in 40 k Salzsäure und 150 *l* Wasser gelöst und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird wieder erhitzt und mit 22,5 k Violett 3 B versetzt, welches man unter Umrühren einstreut und auflöst. Die blaue Lösung wird mit destillirtem Wasser auf 250 *l* gebracht und nach dem Erkalten filtrirt. Diese Lösung kommt unter den Namen: Flüssiges Indigblau, Marineblau, Baumwollblau u. s. w. in den Handel.

Das Malachitgrün kommt als Oxalat, $2\,C_{23}H_{24}N_2 . 3\,C_2H_2O_4$, oder als Chlorzinkdoppelsalz, $3\,C_{23}H_{24}N_2 . HCl + 2\,ZnCl_2 + 2\,H_2O$, auch unter den Namen Bittermandelölgrün, Victoriagrün, Echtgrün, Solidgrün in den Handel. Es löst sich im Wasser mit blaugrüner Farbe. Das durch Sulfuriren von Bittermandelölgrün hergestellte Helvetiagrün kommt nicht mehr im Handel vor.

Brillantgrün, Smaragdgrün, Neuvictoriagrün. Es werden in derselben Weise, wie beim Malachitgrün, 60 k Diäthylanilin mit 22 k Benzaldehyd und 32 k trockner Oxalsäure erhitzt. Man löst die Leukobase in Salzsäure, fügt Essigsäure zu und oxydirt mit Bleisuperoxydschlamm. Nach Ausfällung des Bleies als Bleisulfat filtrirt man und gewinnt das Grün aus dem Filtrate in Form seines Zinkdoppelsalzes, welches mit Wasser im grossen Kochkessel ausgezogen und aus dessen Auszug die Base mit Ammoniak gefällt wird. In den im Wasserbade sitzenden emaillirten Kessel bringt man 120 k Schwefelsäure sowie 280 l Wasser und rührt zur warmen Mischung 100 k Base ein. Nach vollständiger Lösung der Base kühlt man den Kesselinhalt auf etwa 20° ab und lässt nun 130 k Ammoniak von 16 Proc. Gehalt in nicht zu starkem Strahle unter Umrühren einlaufen. Die warme Lösung wird nun auf 55 bis 60° erhitzt, d. h. so hoch, bis sich eben eine geringe Abscheidung von Grün zeigt, was durch Abtropfenlassen einer Probe auf Filtrirpapier mittels eines Glasstabes leicht zu sehen ist. Ist eine geringe Abscheidung da, so lässt man etwas absitzen und filtrirt durch ein Filzfilter in den 2. Kessel ab, in welchem dann das Filtrat rasch auf 85 bis 90° erhitzt wird. Der Farbstoff scheidet sich so in metallisch glänzenden Krystallen aus. Man bringt die Krystalle auf das Filter und befreit sie, nach dem Abtropfen, durch Ausschleudern in der Trommel von der Mutterlauge. Die Ausbeute beträgt 94 k. Der Farbstoff besteht aus dem Sulfat (selten Oxalat) des Tetraäthyldi-p-amidotriphenylcarbinols:

$$C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4 . N(C_2H_5) . SO_4H \end{cases}$$

Als Victoriagrün 3 B kommt das Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodichlortriphenylcarbinols:

$$C\begin{cases} C_6H_3Cl_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2Cl \end{cases}$$

in den Handel.

Alle drei Farbstoffe färben Seide, Wolle und mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grün, jedoch hat das Brillantgrün einen gelblicheren, das Victoriagrün einen bläulicheren Ton als Malachitgrün. Für Wollfärberei wird namentlich das Säuregrün verwendet.

Säuregrün oder Lichtgrün SF ist das Natronsalz der Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinoltrisulfosäure:

$$HO . O\begin{cases} C_6H_4 . SO_3Na \\ C_6H_4 . N . C_2H_5 . CH_2 . C_6H_4 . SO_3Na \\ C_6H_4 . N . C_2H_5 . CH_2 . C_6H_4 . SO_3Na \end{cases}$$

Nach Mühlhäuser (J. 1889) geschieht die Bildung der Leukobase des Säuregrün durch Condensation von 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Aethylbenzylanilin durch wasserfreie Oxalsäure, gemäss folgender Gleichung:

$$C\begin{cases} C_6H_5 \\ O \\ H \end{cases} + \begin{matrix} H . C_6H_4 . N . C_2H_5 . CH_2 . C_6H_5 \\ H . C_6H_4 . N . C_2H_5 . CH_2 . C_6H_5 \end{matrix} = H_2O + C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 . N . C_2H_5 . CH_2 . C_6H_5 \\ C_6H_4 . N . C_2H_5 . CH_2 . C_6H_5 \\ H \end{cases}$$

Durch Sulfurirung der so entstehenden Leukobase mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemenge von Di- und Trisulfosäuren des Diäthyldibenzyltriphenylmethan:

$$C_{37}H_{38}N_2 + 2\,SO_4H_2 = C_{37}H_{36}(SO_3H)_2N_2 + 2\,H_2O$$
$$C_{37}H_{38}N_2 + 3\,SO_4H_2 = C_{37}H_{35}(SO_3H)_3N_2 + 3\,H_2O.$$

Die mit Bleisuperoxyd ausgeführte Oxydation der Säure führt zum grünen Säurefarbstoffe, gemäss der Gleichung:

$$C_{37}H_{36}(SO_3H)_2N_2 + PbO_2 = C_{37}H_{34}(SO_3)_2PbN_2 + H_2O,$$

den man in das Natronsalz überführt. — Zur Herstellung der Leukobase bringt man in einen mit Rührwerk versehenen emaillirten Doppelkessel, welcher mit Dampf- und Wasserleitung zum jeweiligen Kühlen oder Erhitzen in Verbindung steht, 21 k Benzaldehyd und 80 k Benzyläthylanilin. Zu der durch Rühren in Bewegung gehaltenen Mischung gibt man 34 k scharf getrocknete und fein gesiebte wasserfreie Oxalsäure langsam und innerhalb einer Stunde zu. Nach vollbrachter Mischung schliesst man den Kessel, bringt das Wasser im Aussenkessel auf 60° und erhält diese Temperatur einen Tag lang. Die folgenden 2 Tage hält man die Temperatur auf 80°, den 4. Tag endlich unterhält man Kochhitze des Wassers. Man erhält so durch 4tägiges Erhitzen die Leukobase in Form eines weichen, grünlichen Teiges, dem noch Benzoësäure und Bittermandelöl beigemengt ist. Der Mannlochdeckel wird entfernt und der warme Teig mit Natronlauge unter Umrühren neutralisirt. Ungefähr 100 k Lauge von 36° B. sind dazu nöthig. Den auf etwa 80° erwärmten Kesselinhalt drückt man nach Schluss des Mannloches und Einsatz des Abdrückrohres in den Abtreibapparat vollständig hinüber, wo durch Destillation mit Wasserdampf das im Ueberschusse vorhandene Bittermandelöl von der Leukobase getrennt wird. Ist der Ansatz herüber gedrückt, so schliesst man den Destillator und erhitzt erst mit indirectem Dampfe zum Kochen. In die kochende Masse selbst lässt man nun directen Dampf einströmen, welcher das unangegriffene Bittermandelöl mitreisst. Man destillirt so lange, bis nur noch klares Wasser überdestillirt, also eine vollkommene Trennung von Bittermandelöl und Base erreicht ist. Der am Boden des Kessels befindliche weite Hahn gestattet eine vollständige Entleerung des Kessels in eine unterstellte Doppelpfanne. Nach dem Erkalten wird die schwach alkalische Lauge von der fest gewordenen Leukobase abgehebert und die Leukobase nochmals mit Wasser gewaschen. Abzug und Waschwasser werden auf oxalsaures Natron verarbeitet. Die auf der Kupferpfanne zurückbleibende Base wird geschmolzen und ungefähr 1 Tag lang unter Umrühren bis zur vollkommenen Trockene erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Base aus der Doppelpfanne herausgebrochen und durch Zerschlagen mit dem Holzhammer möglichst fein zertheilt. Die Ausbeute beträgt 93 k. Bedingung zur Erzeugung einer guten Base sind reines Bittermandelöl und reines Benzyläthylanilin nebst vollkommen entwässerter Oxalsäure.

Zur Sulfurirung bringt man in einen gerade so wie bei der Darstellung der Leukobase ausgerüsteten Kessel 200 k 20proc. rauchende Schwefelsäure. Dazu trägt man unter Umrühren 50 k gepulverte Leukobase ein so zwar, dass vorerst die Temperatur von 45° nicht überschritten wird, was durch schnellen Durchgang von kaltem Wasser durch den Aussenkessel leicht zu bewerkstelligen ist. Die Base löst sich in kurzer Zeit vollkommen in der Schwefelsäure auf unter Entwickelung von Schwefligsäure und Kohlensäure, welche erstere gelöst in der Schwefelsäure vorhanden ist und durch die letztere verdrängt wird. Die Kohlensäure rührt von der der Base noch anhängenden Oxalsäure her. Nach dem Eintragen der Leukobase erhitzt man den Kessel auf 80 bis 85°, sowohl höhere wie niedere Temperatur vermeidend. Aus dem Kessel gezogene Proben, welche man nach etwa 2stündiger Sulfurirung dem Kessel entnimmt, in einem Probecylinder mit Wasser übergiesst und mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, zeigen den Fortgang und das Ende der Sulfurirung an. Zeigt eine dem Kessel entnommene Probe nach dem Ammoniakzusatze keine Trübung mehr, so kann man in der Färberei diese Probe gegen die Type prüfen und dann, je nachdem Farbton erreicht oder nicht erreicht ist, den Process unterbrechen oder noch einige Zeit andauern lassen.

Die vollkommen sulfurirte Masse wird erkalten gelassen und am folgenden Tage in einer Holzbütte mit 10 hl Wasser gemischt, was durch Herüberdrücken mit Luft geschieht. Zur Trennung von Schwefelsäure versetzt man mit Kalkmilch (die man sich aus 150 k Kalk hergestellt hat) bis zur schwach alkalischen Reaction. Man erhitzt die Masse mit directem Dampfe zum Kochen. Zur krystallinischen Abscheidung des Gypses setzt man nun ungefähr 5 hl kaltes Wasser unter Umrühren zu, d. h. bringt die Temperatur auf 60 bis 65°, lässt den ganzen Inhalt in den Drucktopf (Montejus) ab und filtrirt durch eine Filterpresse mittels Luftdruck. Das Filtrat lässt man in einen grossen eisernen Kasten laufen, der eine kupferne Dampfschlange enthält. Die in der Presse zurückbleibenden Kuchen werden nach jeder Entleerung in die Kalkbütte geworfen und nach Vereinigung sämmtlicher Rückstände mit 10 hl Wasser aufgekocht und,

wie besprochen, weiter verarbeitet. Den nunmehr verbleibenden Rückstand gibt man verloren, die vereinigten Filtrate dampft man auf ein Volumen von 12 hl ein und filtrirt dann durch ein offenes Filter in die unterstellte Oxydationsbütte ab, wo die Flüssigkeit auf 19 bis 20° erkalten gelassen wird.

Zur Herstellung des Säuregrün oxydirt man unterhalb 20°, setzt das Schnellrührwerk der Bütte in Gang und säuert die Masse mit 10 k Schwefelsäure von 67° B. an. Zur stark bewegten Flüssigkeit gibt man, so schnell es eben das Einschöpfen erlaubt, den Bleisuperoxydschlamm[1]) zu. Die farblose Lösung wird dann tief grün, es entsteht Säuregrün. Nach 10 Minuten langem Umrühren scheidet man aus der Lösung allen Kalk und alles Blei durch Einstreuen von etwa 25 k Soda aus. Man hört mit dem Sodazusatze auf, sobald eine entnommene Probe nach dem Filtriren und Verdünnen mit Wasser mit Sodalösung keinen Niederschlag mehr gibt. Nach dem Sodazusatze erhitzt man auf ungefähr 70°, lässt die Masse in den Drucktopf ab und filtrirt durch eine mit doppelten Filtertüchern versehene Filterpresse. Das Filtrat leitet man in einen mit Dampfschlange versehenen Eisenkasten. Man dampft hier die Grünlösung auf etwa 6 hl ein und lässt sie dann in die unten stehenden, mit Kratzrührwerk versehenen kupfernen Rührpfannen ablaufen, wo man zur Trockne abdampft und den Rückstand noch 2 bis 3 Tage in der Trockenkammer auf Zinkblechen fertig trocknet. Das getrocknete Grün wird in der Kugelmühle gemahlen und kommt als dunkelgrünes Pulver zum Versand. Ausser in trockener Form kommt das Säuregrün auch in 10- oder 20proc. Lösung in den Handel und heisst dann flüssiges Säuregrün. Die Ausbeute ist 85,5 k. (Vgl. J. 1889, 679.)

Fluoresceïnfarbstoffe. Die Halogen- und Nitrohalogenabkömmlinge des Fluoresceïns (Caro, 1874) sind als Eosine (von Ἠώς, die Morgenröthe) sehr geschätzte Farbstoffe, welche die anderen Farbstoffe an Glanz und Feuer übertreffen. Die wichtigsten sind:

1) Das Tetrabromfluoresceïn, dessen Natron- oder Ammonsalze als Eosin, Eosin B, Eosin wasserlöslich u. dgl. als braunrothe oder rothe Pulver in den Handel kommen. Man erhält dasselbe durch Bromirung von Fluoresceïn in Alkohol bez. durch Bromirung von Fluoresceïn in Wasser. Die granatrothen Krystalle des Tetrabromfluoresceïnnatriums finden als Eosin A extra Verwendung in der Seidenfärberei, während die erstgenannten Eosinmarken hauptsächlich auch zum Färben des Papieres und in der Fabrikation der Lacke benutzt werden.

2) Dibromfluoresceïn kommt in Form seines Natronsalzes, mehr oder weniger mit Tetrabromfluoresceïnnatrium vermischt, als Eosin Orange in den Handel.

3) Aethyltetrabromfluoresceïn ist in Form seines Kalisalzes in rothen Krystallen mit grünem Flächenschimmer Handelswaare und zwar unter den Namen: Primrose, Spriteosin, Aethyleosin, Eosin S. Es wird durch Bromirung von Fluoresceïn in heissem Alkohol gewonnen, wobei Alkalirung und Bromirung gleichzeitig stattfindet. Das Spriteosin hat bedeutende Verwendung in der Seidenfärberei erlangt.

4) Dibromdinitrofluoresceïn wird im Grossen gewonnen durch Bromirung von Dinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung, oder durch Nitrirung von Tetrabromfluoresceïn in Eisessig, oder durch Nitrirung von Bibromeosin in wässeriger Lösung. Im Handel findet man es unter den Namen: Eosinscharlach, Eosin B. N., Safrosin, Lutécienne, Daphnin in Form seiner Alkalisalze, von denen das Natron- und Kalisalz ein schwarzbraunes, das Ammonsalz ein rothes Pulver darstellt.

---

1) Zur Herstellung des zur Oxydation erforderlichen Bleisuperoxydes werden 22 k Bleiglätte in 40 k Essigsäure von 40 Proc. Gehalt und 1 hl Wasser vollkommen in einem Holzbottiche unter Umrühren und Einleiten von Dampf gelöst und die erhaltene Bleizuckerlösung mit einem fein gesiebten Chlorkalkbreie, den man sich aus 27 k Chlorkalk und 54 l Wasser bereitet hat, so lange versetzt, bis alles essigsaure Blei in Bleiperoxyd umgewandelt ist. Man lässt das Bleiperoxyd sich absetzen und giesst die schwach essigsaure Lösung durch ein Filter. Nach noch 2maligem Aufkochen mit Wasser und Absitzenlassen bringt man den schwarzbraunen Schlamm aufs Filter, lässt abtropfen, bringt die feuchte, gut ausgewaschene Paste in ein gewogenes Fässchen und stellt das Ganze mit Wasser auf 56 k Nettogewicht.

Diese Salze finden nur noch geringe Anwendung in der Wollfärberei; dagegen sind die gefärbten und schön aussehenden Salze, wie das rothe Ammonsalz oder das mit einem geeigneten Verdünnungsmittel versehene und in dünner Schicht abgedampfte neutrale grünglänzende Natronsalz, bedeutende Ausfuhrartikel nach China geworden.

5) Tetrajodfluoresceïn wird durch Jodirung von Fluoresceïn in wässeriger Lösung erhalten; seine Alkalisalze kommen unter den folgenden Handelsnamen vor: Erythrosin, Eosin J, Pyrosin B, Jodeosin B, Dianthine B. Die Natronsalze sind braunroth, das Ammonsalz hellziegelroth. Diese Salze werden in der Seiden- und Baumwoll-, ferner in der Papierfärberei verwendet.

6) Dijodfluoresceïn kommt mit Tetrajodfluoresceïn gemischt in Form von Alkalisalz als Erythrosin G, Dianthine G, Jodeosin G u. s. w. in den Handel.

$$C\begin{cases} C_6H_3 . OH \\ O \\ C_6H_3 . OH \\ C_6H_4 . CO . O \end{cases}$$
Fluoresceïn

$$C\begin{cases} C_6HBr_2 . ONa \\ O \\ C_6HBr_2 . ONa \\ C_6H_4 . CO . O \end{cases}$$
Eosin

$$C\begin{cases} C_6HBr_2 . OC_2H_5 \\ O \\ C_6HBr_2 . OK \\ C_6H_4 . CO . O \end{cases}$$
Primerose

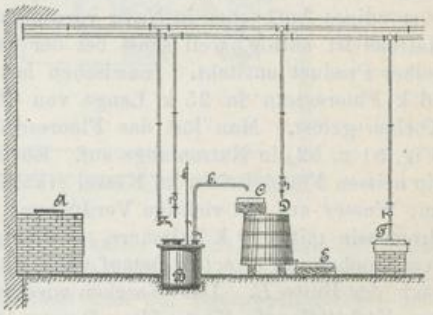
$$C\begin{cases} C_6HBr(NO_2) . OK \\ O \\ C_6HBr(NO_2) . OK \\ C_6H_4 . CO . O \end{cases}$$
Eosinscharlach

$$C\begin{cases} C_6HJ_2 . ONa \\ O \\ C_6HJ_2 . ONa \\ C_6H_4 . CO . O \end{cases}$$
Erythrosin

$$C\begin{cases} C_6H_2J . OK \\ O \\ C_6H_2J . OK \\ C_6H_4 . CO . O \end{cases}$$
Erythrosin G

Zur Herstellung des Fluoresceïns schmilzt man nach Mühlhäuser in einem, im Fettbade stehenden Kessel *A* (Fig. 50) 25 k Resorcin (S. 38) bei etwa 160° und rührt 17,5 k Phtalsäureanhydrid (S. 48) hinein. Die Reaction tritt ein, sobald die Flüssigkeit $1^1/_2$ Stunden lang auf 180° erhitzt worden ist. Während der Einwirkung, welche ungefähr 40 Minuten dauert, unterlässt man jedes Rühren, weil sonst der Kessel leicht überschäumen könnte. Die sich verdickende Masse wird breiig und von nun ab rührt man dieselbe von Zeit zu Zeit mittels eines Eisenstabes um, bis eben der Teig vollkommen trocken geworden ist, was nach 24- bis 30stündigem Erhitzen auf 200 bis 205° eintreten wird. Man erkennt das Ende der Reaction am spröden Bruche eines mit dem Hammer zerschlagenen Knollens Fluoresceïn. Sollte die Masse während der Reaction steigen und ist ein Ueberwallen zu befürchten, so lindert man die Temperatur der Reactionsmasse durch Einblasen von Luft. Die Ausbeute an Rohfluoresceïn beträgt etwa 37 k. — Das rohe Fluoresceïn wird in 5 hl Wasser und 50 k Natronlauge von 36° B. unter Kochen aufgelöst, die Flüssigkeit auf 10 hl gebracht. Das Lösen geschieht im Kessel *B*, dessen aufgeschraubter Deckel eine grosse Arbeitsöffnung, ein Rohr *b*, welches mit der Luftpumpe in Verbindung steht, und ein Rohr b_1 zum Ausdrücken des Kesselinhaltes nach *C* hat. Ueber dem Mannloche des Kessels befindet sich ein Wasserhahn zur Speisung des Kessels mit Wasser und ein mit Bayonnetverschluss versehenes Dampfventil zum Ansetzen eines Kochrohrs, welches in den Kessel führt, um den Inhalt desselben kochen zu können. Aus dem Kastenfilter *C* fliesst die Lösung in die Holzbütte *D*, wo sie mit 90 k Salzsäure ausgefällt wird. Das

Fig. 50.



Fluoresceïn fällt nieder, die fluorescirende Farbbrühe wird abgegossen. Durch nochmaliges Aufkochen des Bodensatzes mit 5 hl Wasser erhält man eine rothgelbe trübe Flüssigkeit, aus welcher sich das Fluoresceïn meistens erst bei Zusatz von etwas Salzsäure vollständig niederschlägt. Man lässt absitzen, giesst wieder ab, bringt alles Fluoresceïn aufs Filter *E*, lässt vollkommen abtropfen und trocknet (vgl. J. 1892). Das Trocknen geschieht auf flachen emaillirten Schalen *f*; 4 solcher Schalen sitzen auf einem mit Dampfschlange versehenen Wasserbade *F* auf, werden also nur einer Temperatur von etwa 98° ausgesetzt. Bei dieser Temperatur trocknet das in ganz dünner, ungefähr 5 mm hoher Schicht aufgestrichene feuchte Fluoresceïn rasch und zerfällt dabei zu einem äusserst feinen Pulver, welches man nach dem Trocknen siebt. Die Ausbeute beträgt 36 k.

Etwas schneller ist das Verfahren der Kuppelung von Phtalsäureanhydrid und Resorcin unter Anwendung von gepulvertem wasserfreiem Chlorzink. Hierbei bringt man in einen im Oelbade sitzenden gusseisernen Kessel 25 k Resorcin zum Schmelzen, welchem man 17 k Phtalsäureanhydrid zugerührt hat. Sobald letzteres gelöst und die Temperatur 185° erreicht ist, gibt man rasch 8 k gepulvertes Chlorzink zu und schliesst den Kessel mit einem Deckel, durch dessen in der Mitte angebrachtes Loch ein Eisenstab eingeführt wird. Man rührt sogleich nach Schluss des Kessels etwa 5 Minuten um, worauf die Reaction eintritt; sie ist in wenigen Minuten beendet und macht ein weiteres Umrühren unmöglich, da die Masse ganz dick wird. Man erhitzt auf 190 bis 200° ungefähr 10 Stunden lang und lässt dann erkalten. Der erkaltete, spröde, an der Oberfläche schwarz aussehende, im Innern aber schön braune Kuchen wird herausgeschlagen. Man erhält 45,8 k Rohschmelze. Die Reinigung geschieht durch Auflösen der Schmelze in verdünnter Lauge, Filtriren, Fällen mit Salzsäure und Entfernen der Mineralsäure durch mehrmaliges Aufkochen und Decantiren mit Wasser. Die Ausbeute beträgt 36,5 k Fluoresceïn.

Zur Herstellung von Tetrabromfluoresceïn durch Bromirung in wässeriger Lösung werden in einem gusseisernen Doppelkessel 60 k Natronlauge von 36° B. mit 150 *l* Wasser gemischt. Dazu lässt man unter Umrühren der Lauge 32 k Brom mittels eines Hebers unmittelbar aus den Flaschen einlaufen. Es bildet sich dann ein Gemenge von NaBr, $NaBrO_3$ und NaBrO; letztere Verbindung wird durch $^1/_2$stündiges Aufkochen in NaBr verwandelt. Diese Zersetzung des unterbromigsauren Natrons ist nöthig, weil sonst bei der nachfolgenden Zersetzung mit Salzsäure ein zu gelbes Product entsteht. Inzwischen hat man in einem nebenstehenden Dampfkessel 16 k Fluoresceïn in 25 k Lauge von 36° B. und 150 *l* Wasser durch $^1/_2$stündiges Kochen gelöst. Man löst das Fluoresceïn im mit Dampf heizbaren Dampfkessel A_1 (Fig. 51 u. 52) in Natronlauge auf. Ebenso das Brom im Kessel A_2. Dann lässt man die heissen Flüssigkeiten im Kessel erkalten, siphonirt nach der Holzbütte *B* ab, bringt mit Wasser auf die richtige Verdünnung, mischt mit einem Holzrührer und fällt das Bromeosin mit 140 k Salzsäure, welche man aus dem Fass *C* zulaufen lässt. Nach dem Kochen mit directem Dampf verdünnt man mit Wasser, lässt absitzen und decantirt nach der Bütte *E*. Das Waschen wiederholt man mehrere Mal und bringt schliesslich den Farbstoff aufs Kastenfilter D_1 zum Abtropfen. Die in *E* angesammelten, Eosin suspendirt haltenden Waschwasser lässt man etwa 12 Stunden absitzen und filtrirt dann durch D_2. Den Rückstand auf D_2 vereinigt man mit der nächstfolgenden Operation. Das auf dem Filter D_1 befindliche Eosin trocknet man auf den Trockenplatten F_{1-4}. Man erhält eine Ausbeute von 30 k Tetrabromeosin.

Zwei solcher Posten, also 60 k Eosinsäure, werden zur Herstellung von Eosin B mit alkoholischem Natron löslich gemacht und aus der Lösung auskrystallisiren gelassen. Man kann das freie Eosin auf verschiedene Weise löslich machen. Entweder durch Ueberleiten von gasförmigem Ammoniak oder durch Lösen in wässerigem Natron und Eindampfen des Filtrats oder aber durch Lösen der Eosinsäure in alkoholischem Natron und Auskrystallisirenlassen des Natronsalzes. Auf letztere Weise erhält man ein entsprechend reineres Product. Zur Gewinnung desselben löst man die Eosinsäure

in dem Kupferkessel G auf dem Wasserbade in alkoholischem Natron auf und lässt die Lösung in die Holzbottiche H_{1-3} bez. H_{4-6} fliessen und erkalten. Eosinnatrium krystallisirt aus. Die alkoholische Mutterlauge zieht man mit einem Siphon in die

Fig. 51.

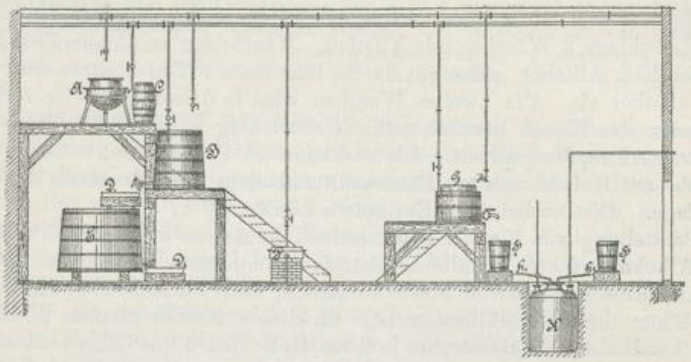
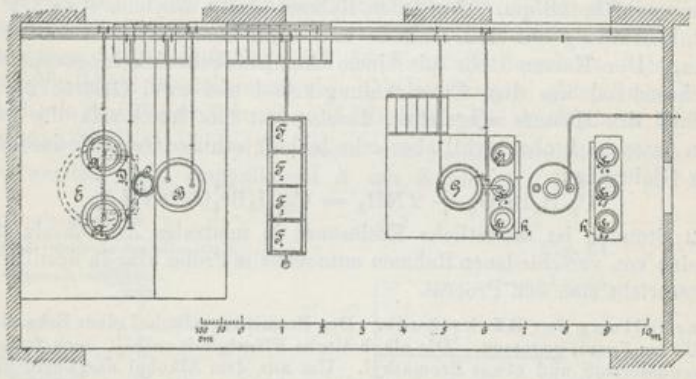


Fig. 52.



Rinnen h ab, aus denen der Spiritus nach dem Druckkessel K läuft, um mit Luft nach dem Colonnenapparate (behufs Wiedergewinnung des Alkohols) transportirt zu werden. Die in den Büttchen verbleibenden Krystalle lässt man auf Baumwollfilterchen abtropfen. Dann trocknet man die Stücke in der Trockenkammer und bringt sie als Brocken oder aber gemahlen als Pulver als Eosin B auf den Markt. (Dingl. 284.) Die bei der Krystallisation des Eosin B erhaltene Mutterlauge kommt in die Destillation, wo sie ohne Berücksichtigung des in Lösung gehaltenen unbrauchbaren Farbstoffes auf 96gräd. Alkohol verarbeitet wird.

Die Bromirung des Fluoresceïns in alkoholischer Lösung wird in 3 emaillirten Kesseln vorgenommen. Man beschickt jeden Kessel mit 10 k Fluoresceïn und 80 k Alkohol von 96°. Die Bromirung geschieht, indem man 24 k Brom in langsamem Strahle und unter fortwährendem Umrühren aus einer Hahnflasche, deren Leitungsrohr wenig in den Alkohol eintaucht, zufliessen lässt. Die Bromirung dauert etwa 15 Minuten; ist sie vollendet, so rührt man noch einige Zeit um und deckt den Kessel zu. Dieselben bleiben 4 Tage stehen, werden aber täglich 3mal durchgerührt,

wodurch vollkommene Ausscheidung der Eosinsäure erreicht wird. Bei der Bromirung bemerkt man, dass, sobald die Hälfte des Bromes zugesetzt ist, die zuerst rothbraune Flüssigkeit eine schwarzbraune Farbe angenommen hat; es bildet sich nämlich zunächst das Dibromid des Fluoresceïns, welches in Alkohol leicht löslich ist. Bei weiterem Zusatze von Brom fällt dann das Tetrabromid als ziegelrothe krystallinische Masse aus. Nach 4tägigem Stehen zieht man mittels eines Hebers den Alkohol ab und gibt dem rothen Niederschlage 2 Wäschen mit Alkohol. Man bringt zu diesem Zwecke in jeden der 3 Kessel 40 k Alkohol, rührt gut durch, lässt etwa 1 Tag absitzen und hebert nun den Waschalkohol ab. Ein zweites Waschen wird in derselben Weise vorgenommen. Der am Boden der Kessel sitzende rothe Niederschlag wird auf Filzfiltern gesammelt und nach dem Abtropfen gepresst. Die zerkleinerten Presskuchen trocknet man in der Trockenstube auf Holzrahmen mit Baumwolltuchboden. Das Trocknen der Eosinsäure dauert 2 Tage. Die Ausbeute an Eosinsäure beträgt 50 k.

Zur Darstellung von Eosin B mit rothem Aeusseren werden 30 k fein gesiebtes, nach dem Alkoholverfahren erhaltenes Tetrabromfluoresceïn verarbeitet. Das Löslichmachen des Eosins geschieht in einen hölzernen, aufrecht stehenden Kasten, welcher mit einer Thür dicht verschliessbar ist. In diesen Kasten können 30 Schiebladen ähnlich zu handhabende Rahmen von je 3 cm Höhe und 6 qm Leinwandbodenfläche in Zwischenräumen von 3 cm eingeschoben werden so zwar, dass ein Rahmen immer über den anderen zu stehen kommt. Die im Kasten ausgespannte nutzbare Leinwandfläche beträgt also ungefähr 18 qm. Auf jeden Rahmen streut man nun etwa 1 k Eosinsäure möglichst gleichmässig auf und schliesst nach dem Einschieben sämmtlicher Rahmen den Kasten. Der Kasten steht mit einem Ammoniakentwickelungsapparate in Verbindung, bestehend aus dem Entwickelungskessel und zwei Gastrocknern. In den unteren Theil des Kastens eingeleitet, durchströmt das Ammoniak die ganze Eosinschicht von unten nach oben, wird aber sehr lebhaft von der freien Eosinsäure absorbirt, gemäss der Gleichung:

$$C_{20}H_8Br_4O_5 + 2\,NH_3 = C_{20}H_6Br_4O_5 \cdot (NH_4)_2.$$

In etwa 2 Stunden ist sämmtliche Eosinsäure in neutrales Ammonsalz übergeführt. Löst sich eine von verschiedenen Rahmen entnommene Probe klar in destillirtem Wasser auf, so unterbricht man den Process.

Aufarbeitung der Rückstände. Der Bromirungsalkohol einer Behandlung wird in einen emaillirten Kessel gegossen. Die alkoholische Flüssigkeit enthält noch freie Eosinsäure, Harz, Bromwasserstoff und etwas Bromäthyl. Um aus dem Alkohol das Eosin abzuscheiden, lässt man in dünnem Strahle unter stetem Umrühren Wasser zufliessen, etwa $^1/_3$ vom Volumen der alkoholischen Lösung. Gibt man mehr Wasser zu, so scheidet sich ausser Eosin auch Harz ab, was man zu vermeiden sucht. Das freie Eosin scheidet sich durch den Wasserzusatz aus und fällt zu Boden. Nach vollkommenem Absatze zieht man den wässerigen Alkohol ab. Der aufs Filter gebrachte Rückstand wird in einem Fasse 2mal mit Wasser gewaschen. Wenn bei der zweiten Wäsche das Eosin längere Zeit vertheilt bleibt, so ist dies ein Zeichen, dass alle Säure weggewaschen ist, denn in saurem Wasser findet der Absatz rascher und ohne Trübung statt. Ist der so entsäuerte und filtrirte Rückstand sandig, so wird er nach dem Abtropfen auf dem Filter gepresst und getrocknet; ist er aber harzig, so folgt eine Alkoholwäsche, wodurch das Harz ausgelöst wird. Das so zu erhaltende Rückstandseosin sammelt man an, bis davon etwa 60 k vorhanden sind. Bei weiterer Aufarbeitung dieser aufbewahrten Rückstände wird noch, je nach der Reinheit des Productes, 1- oder 2mal mit Alkohol gewaschen. Auf 1 k Rückstandseosin nimmt man 2 k Alkohol. Beim Waschen des Eosins muss letzteres in den Alkohol eingerührt werden. Versäumt man ein allmähliches Einrühren und gibt die ganze Masse auf einmal zu, so klumpt sie sich und kann dann nicht mehr körnig gewaschen werden.

Das so mit Alkohol gewaschene und nun ziemlich reine Eosin wird filtrirt, gepresst und getrocknet. Durch Krystallisation kann man daraus einen schönen, rein färbenden Farbstoff gewinnen. Man bestimmt die nöthige Menge Natron zum Lösen und krystallisirt aus Alkohol, wie oben beschrieben. Dadurch gehen viele Unreinigkeiten in den Alkohol über. Durch Auflösen der so erhaltenen schlecht aussehenden Krystalle in Wasser, Ausfällen mit Salzsäure,

Filtriren, Trocknen und nochmaliger Krystallisation erhält man gewöhnlich ein Product, das in seinen Eigenschaften dem Eosin B gleichkommt.

Bei Aufarbeitung der alkoholischen Bromlauge erhält man also Eosin B, verdünnten Bromirungsalkohol, Waschalkohol und Mutterlauge von der ersten und zweiten Krystallisation. Sämmtliche alkoholischen Flüssigkeiten werden wieder destillirt.

Die bei der Krystallisation von „Eosin A extra" erhaltenen Mutterlaugen werden für sich im Destillationsapparate von Alkohol getrennt und der Rückstand getrocknet. Auch hier lässt man immer etwa 60 k Rückstand zusammenkommen, löst denselben dann in Wasser auf und fällt das Eosin mit Salzsäure aus. Die weitere Behandlung der getrockneten Eosinsäure geschieht durch Waschen und Umkrystallisiren mit alkoholischem Natron in der oben beschriebenen Weise.

Die folgende Tabelle (S. 84) fasst die Verarbeitung des Fluoresceïns zu Eosin und die Aufarbeitung der dabei erhaltenen alkoholischen Rückstände zusammen.

Zur Herstellung von Dibromfluoresceïn werden 10 k Fluoresceïn in 80 k Weingeist von 96° vertheilt und mit 12 k Brom, wie oben beschrieben, behandelt. Das Fluoresceïn geht unter Bildung von Dibromid in Lösung. Nach dem Erkalten wird das Dibromfluoresceïn mit etwa 1 hl Wasser ausgefällt und der verdünnte Bromirungsalkohol abgehebert. Das als Harz ausgeschiedene Dibromfluoresceïn wird nach dem Waschen mit Wasser im Holzfasse in 2 hl Wasser und 20 k Lauge von 36° B. gelöst und nach dem Erkalten mit 40 k Salzsäure ausgefällt. Man erhält es dann als pulverigen Niederschlag, der entsäuert, filtrirt und getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 15,4 k.

Eosinorange. Eine im Laboratorium ausgeführte Vorprobe ergibt die zum Löslichmachen nöthige Menge Lauge. Man setzt zu dem in 150 *l* heissem destillirtem Wasser vertheilten Dibromeosin die nach der Vorprobe berechnete Menge Lauge zu und dampft zur teigigen Beschaffenheit ab. Die noch teigige grüne Schmelze trocknet man vollständig in der Trockenkammer auf Blechen. Die Ausbeute ist 17 k.

Aethyleosin (Tetrabromäthylfluoresceïn oder alkohollösliches Eosin). Mühlhäuser verwendet einen Doppelkessel *A* mit Kühler *B* (Fig. 53 und 54). Der

Fig. 53.

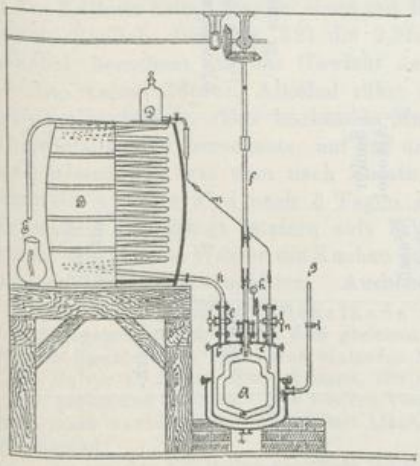
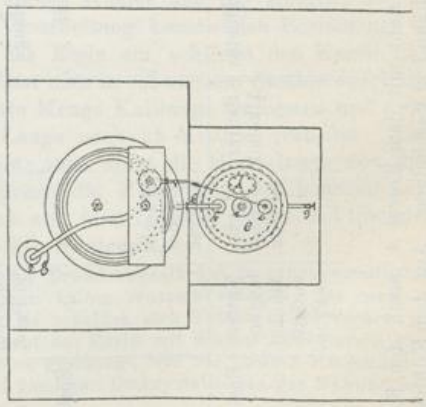


Fig. 54.



emaillirte Kessel *A* besitzt ein emaillirtes Rührwerk *a* mit abnehmbarer und zerlegbarer Welle *f*, ferner einen Deckel *C* mit Stutzen *b* und *c*, Mannloch *d*, einen Stutzen *e*, der der Rührwelle Eintritt gestattet, und einen Manometer *h*. Der Aussenkessel A_1 ist mit

Eosinsäure	*Eosin A extra*						Alkohol 90 Proc.			Eosin A extra
	Mutterlauge (destillirt)	Alkohol (90 Proc. neutral)								
		Roheosinnatrium Mit HCl gefällt	Waschalkohol (90 Proc.)					Waschalkohol 90 Proc.		
			Roheosin Mit alkoholischem NaOH krystallisirt	Mutterlauge					Mutterl.-Alkohol 85 Proc.	
				Roheosinnatrium Mit HCl gefällt u. mit alkoholischem NaOH krystallisirt	Mutterlauge (85 Proc.)				desgl.	
					Eosin B					Eosin B
Bromirungsalkohol	Saurer Alkohol						Saurer Alkohol			
	Roheosin Mit Alkohol gewaschen	Waschalkohol						Waschalkohol 90 Proc.		
		Roheosin Mit alkoholischem NaOH krystallisirt	Mutterlauge		Mutterlauge				85 Proc. 85 Proc.	
				Roheosinnatrium Mit HCl gefällt und mit alkoholischem NaOH krystallisirt	*Eosin B*					Eosin B
Waschalkohol								Waschalkohol 90 Proc.		
						Producte:	Saurer Alkohol	Waschalkohol 90 Proc.	Mutterlaugen-Alkohol enthält 85 Proc.	Eosin B	Eosin A extra

der Dampf- und Wasserleitung durch g verbunden. Der Abdampf aus A_1 entweicht durch i. Die Bleischlange des Kühlers B steht mit dem Kessel A durch den Kupferbogen k mit Messinghahn l in Verbindung. Auf dem Kühlfass B befindet

sich eine gläserne Hahnflasche *D*, aus welcher man das Brom durch die Glasröhre *m* durch Messinghahn *n* dem Kessel *A* zuführt. Unter der Mündung der Schlange steht der Steinzeugkrug *E*. Man beschickt den Kessel *A* mit 80 k Spiritus von 96⁰, setzt das Rührwerk des Kessels in Gang, streut 20 k Fluoresceïn mit einer Schaufel allmählich ein, schliesst das Mannloch und bringt den Kesselinhalt ins Sieden, was man daran merkt, dass der Kupferbogen *k* sich heiss anfühlt. Kocht der Alkohol, so lässt man 13 k Brom aus *D* durch *m* in den in steter Bewegung gehaltenen Kesselinhalt einfliessen. Es findet dann eine heftige Einwirkung statt, wobei es vorkommen kann, dass ein Theil der sich in der Kühlschlange verdichtenden Flüssigkeit ausgeschleudert wird. Man begegnet einem Verluste durch Unterstellen des Kruges *E*. Ist alles Brom eingelaufen, so entfernt man das Glasrohr *m*, schliesst die Hähne *l* und *n* und erhitzt einige Zeit die Reactionsmasse auf 1,5 Atm. Druck. Jetzt lässt man vollständig erkalten, entfernt das Mittelstück der Welle *f* u. s. w., hebt den Deckel mit einem Flaschenzug und entleert den Kessel, indem man zunächst den sauren Alkohol abhebert und die Eosinsäure auf ein Asbestfilter bringt. — Das so erhaltene Eosin zeigt in diesem Zustande eine schwarze, grünschwarze oder braune Farbe. Bei der heissen Bromirung erhält man ein zum grössten Theile aus Aethyltetrabromfluoresceïn und wenig Tetrabromfluoresceïn bestehendes Gemenge. Nebenproduct ist der Aethyl- und Vinylbromid enthaltende Bromirungsalkohol, welcher auf Eosin und 96gräd. Alkohol verarbeitet wird. Die Eosinsäure wird nach dem Abtropfen auf dem Asbestfilter gepresst und in einem emaillirten Kessel mit 100 k Spiritus gewaschen, d. h. mit einem Holzrührer im Alkohol vertheilt, absitzen gelassen, filtrirt und gepresst. Der Filterrückstand wird nochmals mit etwa 100 *l* Wasser gewaschen. Das nunmehr braun aussehende feuchte Eosinpulver wird filtrirt, gepresst und auf Rahmen in der Trockenstube getrocknet. Die Ausbeute beträgt 27 k Eosinsäure.

Spriteosin. Um die Eosinsäure einerseits von ihrem Begleiter zu trennen, anderseits alkohollöslich zu machen, wird sie aus alkoholischer Kalilösung krystallisirt. Das wasserlösliche Eosin bleibt dann in der Mutterlauge gelöst, das Spriteosin dagegen krystallisirt aus dem 36proc. Alkohol aus. — Zur Ueberführung der Aethyleosinsäure in das Kalisalz bringt man in einen mit Rückflusskühler versehenen emaillirten Doppelkessel (ähnlich dem Fig. 53) die 2,5fache Menge Wasser und die 1,5fache Menge Alkohol, berechnet auf das Gewicht der in Verarbeitung kommenden Eosinmenge [1]). Zu dem kalten 36proc. Alkohol rührt man das Eosin ein, schliesst den Kessel und erhitzt zum Sieden. Zur kochenden Masse lässt man in schwachem Strahle durch die Kühlschlange die berechnete, auf 80⁰ erwärmte Menge Kalilauge einfliessen und zwar unter Umrühren, was man nach Zusatz der Lauge noch 15 Minuten fortsetzt. Der erkaltete Apparat wird nach 3 Tagen geöffnet; man zieht die Mutterlauge von den Krystallen ab, bringt letztere aufs Filter, presst die Mutterlauge vollkommen aus, wäscht mit heissem Wasser die Kuchen nochmals aus, filtrirt, presst wieder und trocknet auf emaillirten Trockenplatten. Ausbeute 25,3 k Spriteosin.

Zur Aufarbeitung der Rückstände wird der Bromirungsalkohol in einen emaillirten Kessel gegeben und dort mit dem gleichen Volumen kalten Wassers versetzt, das man in dünnem Strahle unter Umrühren einlaufen lässt. Es scheidet sich Tetrabromfluoresceïn als rothes Pulver ab. Man lässt absitzen, filtrirt, wäscht das Eosin mit Wasser vollkommen aus, filtrirt, presst und trocknet. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie bei Eosin-A-Rückständen beschrieben wurde, durch Waschen mit Alkohol und 2maligem Umkrystallisiren des Natronsalzes aus Alkohol.

Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge lässt man etwa 8 Tage stehen; es scheiden sich dann noch ungefähr 2 k Krystalle ab, welche immer mit dem folgenden Posten verarbeitet werden. Die nun zum zweiten Male abgezogene Mutterlauge wird im Destillationsapparate vom

1) Im gegebenen Falle also: $27 \times 2{,}5 = 67{,}5$ k Wasser und $27 \times 1{,}5 = 40{,}5$ k Alkohol.

Alkohol getrennt. Aus den im Apparate zurückbleibenden und in Wasser aufgelösten Rückständen fällt man mit Salzsäure ziemlich reine freie Eosinsäure aus. Man filtrirt, wäscht, presst und trocknet die Kuchen, welche dann ebenso verarbeitet werden wie die Eosin-A-Rückstände. Die Tabelle gibt einen Ueberblick über die Verarbeitung des Fluoresceïns zu Spriteosin und über die Aufarbeitung der dabei erhaltenen Rückstände.

Die Aufarbeitung der alkalisirten und sauren Alkohole durch Destillation richtet sich danach, ob die Alkohole sauer oder neutral reagiren. Die ersteren (Bromirungs- und Waschalkohol)

Heisse Bromirung	Eosinsäure	*Spriteosin*						Spriteosin	Alkohol		
		Mutterlauge (destillirt)	Alkohol							Waschalkohol 90proc.	
			Roheosinkalium Mit HCl gefällt	Waschalkohol							
				Roheosin Mit alkoholischem NaOH krystallisirt	Mutterlauge						Mutterlauge desgl. 85proc.
					Roheosinnatrium Mit HCl gefällt u. mit alkoholischem NaOH krystallisirt	Mutterlauge					
						Eosin B					Eosin B
	Bromirungsalkohol	Saurer Alkohol							Saurer Alkohol		
		Roheosin Mit Alkohol gewaschen	Waschalkohol							Waschalkohol 90proc.	
			Roheosin Mit alkoholischem NaOH krystallisirt	Mutterlauge							85proc.
				Roheosinnatrium Mit HCl gefällt und mit alkoholischem NaOH krystallisirt	Mutterlauge						85proc.
					Eosin B						Eosin B
	Waschalkohol									Waschalkohol 90proc.	
						Producte:	Spriteosin	Saurer Alkohol	Waschalkohol 90proc.	Mutterlaugenalkohol 85proc.	Eosin B

werden im ausgebleiten Druckkessel mit Kalkmilch neutralisirt, hierauf in den sog. Colonnenapparat gedrückt und rectificirt. Die alkalisch oder neutral reagirenden Alkohole, also die Mutterlaugen- und die nur durch Wasser verdünnten Alkohole, werden für sich rectificirt und in beiden Fällen auf 96- bis 97gräd. Sprit verarbeitet. Der in der Blase zurückbleibende Rückstand, den man beim Aufarbeiten der sauren Alkohole erhält, wird in einen Druckkessel abgelassen und nach genügender Verdünnung mit Wasser durch eine Filterpresse gedrückt. Das Filtrat wird auf Brom verarbeitet. Den Inhalt der Filterpresse, sowie die bei Aufarbeitung der alkalischen Alkohole erhaltenen unreinen Farbbrühen gibt man verloren.

Dinitrodibromfluoresceïn. Zur Bromirung von Dinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung (Nitrobromirung von Fluoresceïn in Alkohol) bringt man in jeden der 5 emaillirten Kessel 60 k Alkohol von 96° zu 7 k feinem Fluoresceïn unter Umrühren. Zu dem durch Rühren vertheilt gehaltenen Fluoresceïn gibt man allmählich 7 k Salpetersäure von 40° B. und gleich darauf 7,25 k Brom, das man mittels eines Hebers unmittelbar aus den Flaschen abzieht. Es scheidet sich das im Alkohol schwer lösliche Dibromdinitrofluoresceïn ab. Die Kessel werden bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Man hebert dann die schwarze Brühe ab und wäscht den Niederschlag einmal mit 30 k Alkohol. Die aufs Filter gebrachten Niederschläge werden nach dem Abtropfen in einer Holzbütte mit Wasser aufgekocht, absitzen gelassen, decantirt und diese Behandlung so oft wiederholt, bis das Kochwasser anfängt, sich schwach zu färben. Ist letzteres der Fall, so ist alle Säure weggewaschen. Der feine Teig wird in dünner Schicht auf dem Wasserbade in emaillirten Schalen getrocknet. Ausbeute an gesiebter Waare 63 k. — Die Nitrirung in Eisessig geschieht nach Mühlhäuser (J. 1892) durch Einwirkung von Kali- oder Natronsalpeter und Essigsäure auf Eosin. Man erwärmt die Mischung von 30 k Bromeosin und 25 k Eisessig in dem in einem Wasserbade sitzenden Gusskesselchen *A* (Fig. 55 u. 56) bis zur Entwickelung der Farbe und entsäuert den Farbstoff in der Holzbütte *B* durch mehrmaliges Waschen mit Wasser. Den Niederschlag sammelt man schliesslich auf dem Kastenfilter *C*. Die Waschwasser giesst man nach der Bütte *D* ab, lässt darin über Nacht absitzen und gewinnt den darin vertheilt gewesenen Farbstoff durch Filtration des Bodensatzes

Fig. 55.

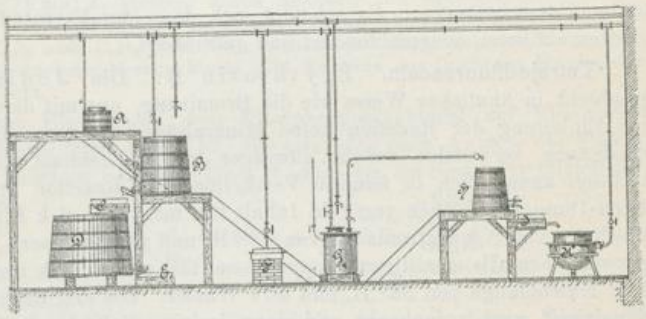
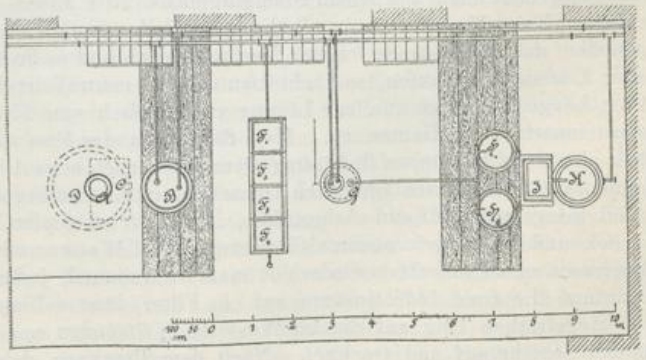


Fig. 56.



von *D* durch *E*. Den Inhalt von *E* bringt man zur nächstfolgenden Operation, die Hauptmasse des Farbstoffes, der auf dem Filter *C* angesammelt wird, trocknet man nach dem Abtropfen durch Aufstreichen auf die Trockenplatten F_{1-4}.

Zur Nitrirung in wässeriger Lösung werden 10 k Fluoresceïn in 2 hl Wasser und 13 k Lauge von 36° B. im Doppelkessel gelöst. In einem nebenstehenden Doppelkessel löst man 12 k Brom auf durch Einlaufenlassen in eine Mischung von 20 k Lauge von 36° B. und 50 k Wasser. Diese Salzlauge wird zur Zersetzung von unterbromigsaurem Natron gekocht. Nach vollständigem Erkalten lässt man die Fluoresceïnlösung und die Bromlösung in einen emaillirten, in einem Wasserbade sitzenden Kessel ab und versetzt unter Umrühren mit 60 k Schwefelsäure von 40° B. Es scheidet sich gelbes Bromeosin aus. Man lässt nun unter Umrühren aus einer Hahnflasche 30 k Salpetersäure von 40° B. langsam einlaufen. Die Eingabe der Säuren geschieht unter Kühlen; sobald aber alles beisammen, erhitzt man das Wasserbad zum Kochen. Das Erhitzen der Masse dauert 5 bis 6 Stunden, indem man zeitweilig umrührt. Das rothgelbe Eosin geht dann in das fleischfarbige Nitrobromeosin über. Das in einer Holzbütte aufgewässerte und durch mehrmaliges Decantiren von Säure befreite Product wird schliesslich filtrirt und in dünner Schicht auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute beträgt 19,5 k.

Um das Nitroeosin löslich zu machen, behandelt man dasselbe mit trockenem Ammoniakgas. Hat man ein weniger reines Bromfluoresceïn nitrirt, so behandelt man den Farbstoff in dem Gusskessel *G* mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge wässerigem Natron, drückt mit Luft nach der Holzbütte *H*, lässt darin längere Zeit abruhen, so dass sich der nicht neutralisirte, ungelöst gebliebene Antheil des Farbstoffes absetzen kann, filtrirt die klare Lösung durch das Kastenfilter *J* nach dem Doppelkessel *K* und dampft darin die reine Farblösung unter mässiger Dampfzufuhr zur Trockne ein. Um das Kaliumsalz des Farbstoffes zu erhalten, versetzt man die in *K* befindliche, genügend concentrirte, heisse Natriumsalzlösung mit einer concentrirten Potaschelösung. Es scheidet sich dann der Farbstoff in Krystallen aus; diese werden abfiltrirt, ausgeschleudert und getrocknet.

Tetrajodfluoresceïn. Erythrosin B: Die Jodirung des Fluoresceïns geschieht in ähnlicher Weise wie die Bromirung, nur mit dem Unterschiede, dass man zur Einleitung der Reaction keine Mineralsäure, sondern eine organische Säure, die Essigsäure, verwendet, welche günstiger Jod abscheidend wirkt und, da sie dasselbe auflösen kann, auch in feinerer Vertheilung zur Reaction bringt. — In einem emaillirten Doppelkesselchen von 1 hl Inhalt löst man auf: 6 k Fluoresceïn in einer heissen Mischung von 8 k Natronlauge von 36° B. und 60 *l* Wasser. In einem zweiten gleich grossen, ebenfalls emaillirten Doppelkessel löst man: 24 k unsublimirtes Jod in 27 bis 28 k Natronlauge von 36° B. und 60 *l* Wasser. Die erst braun, dann farblos werdende Flüssigkeit wird aufgekocht und dann in eine tiefstehende Holzbütte von etwa 6 hl Inhalt abgelassen, ebenso die Fluoresceïnlösung. Nach tüchtigem Durchrühren der Mischung lässt man aus einem Steingutgefässe 25 k Eisessig in fingerdickem Strahle unter starkem Umrühren zur alkalischen Mischung einlaufen. Fluoresceïn und Jod scheiden sich im Zustande feinster Vertheilung ab und es findet Substitution statt. Ist aller Eisessig eingelaufen, so kocht man auf und neutralisirt die braune Flüssigkeit mit 17 k Lauge und fügt nun zur Lösung ein Gemisch von 25 *l* Wasser und 25 k Salzsäure innerhalb 3 Minuten zu. Man füllt dann das Fass mit Wasser auf, kocht und lässt absitzen. Die heisse Jodlösung trennt man nach etwa 1 Stunde vom rothen Tetrajodfluoresceïn-Niederschlage durch Decantiren in eine untergestellte Bütte. Den Rückstand bringt man auf ein Asbestfilter, lässt dort abtropfen, gibt denselben ins Fass zurück und kocht darin nochmals mit etwa 300 *l* Wasser und 10 k Salzsäure. Dieses Abgiessen und Umkochen wiederholt man noch einmal, jedoch ohne Salzsäure. Man setzt nun die freie Jodeosinsäure auf ein Filter, lässt vollkommen abtropfen, streicht den ziegelrothen Teig auf die im Wasserbade sitzenden emaillirten Trockenschalen in dünner Schicht auf und trocknet. Nach dem Trocknen siebt man das rothe Pulver.

Man erzielt eine Ausbeute von 15 k. — Zur Herstellung des Ammonsalzes wird das gesiebte Jodeosin auf Hürden vertheilt und im Ammoniakkasten der Einwirkung des trockenen Ammoniaks ausgesetzt. Wenn eine herausgenommene Probe vollständige Löslichkeit zeigt, unterbricht man die Zuführung von Ammoniak. Man erhält als Ausbeute 15,3 k Erythrosin B.

Bijodfluoresceïn. Erythrosin G: Das weniger jodirte, hauptsächlich aus Bijodfluoresceïn bestehende Product erhält man, wenn man statt 24 k Jod nur 16 k in Reaction bringt, sonst aber wie oben beschrieben verfährt.

Durch Methylirung des Eosins erhält man das Kalisalz des Tetrabromfluoresceïnmethyläthers, welcher als Erythrin, spritlösliches Eosin in den Handel kommt.

Phloxin P ist das Kalisalz des Tetrabromdichlorfluoresceïns, welches durch Einwirkung von Brom auf Dichlorfluoresceïn erhalten wird. Durch Methylirung des Phloxins erhält man Cyanosin, Cyanosin B durch Aethylirung des Tetrabromtetrachlorfluoresceïns, während das Phloxin T durch Bromirung von Tetrachlorfluoresceïn in alkoholischer Lösung entsteht. — Rose bengale entsteht durch Einwirkung von Jod auf Dichlorfluoresceïn, Rose Bengal B durch Jodirung von Tetrachlorfluoresceïn; z. B.:

$$C\begin{cases} C_6HBr_2 . O . CH_3 \\ O \\ C_6HBr_2 . OK \\ C_6H_2Cl_2 . CO . O \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6HJ_2 . OK \\ O \\ C_6HJ_2 . OK \\ C_6H_2Cl_2 . CO . O \end{cases} \qquad C\begin{cases} C_6HBr_2 . OK \\ O \\ C_6HBr_2 . OK \\ C_6Cl_4 . CO . O \end{cases}$$

Cyanosin — Rose bengale — Rose Bengal B.

Resorcinblau, Lackmoid, entsteht durch Erhitzen von Resorcin mit Natriumnitrit. — Durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Resorcin erhält man das Dinitroresorcin oder Solidgrün, $C_6H_4(NO_2)_2$ oder $C_6H_2(O . NOH)_2$, welches mit Eisen gebeizte Zeuge grün färbt. — Mit Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid gibt Resorcin das (nicht im Handel vorkommende) Resorcinviolett.

Rhodamin. Das bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fluoresceïn entstehende Fluoresceïnchlorid (vgl. Ann. 183, 18) setzt sich nach Angabe der Farbwerke in Höchst beim Erhitzen mit secundären Aminen um im Sinne der Gleichung:

$$C\begin{cases} C_6H_3 < \begin{matrix} Cl \\ O \\ Cl \end{matrix} \\ C_6H_3 < \\ C_6H_4 - CO - O \end{cases} + 2N\begin{cases} R \\ R^1 \\ H \end{cases} = 2HCl + C\begin{cases} C_6H_3 < \begin{matrix} NRR^1 \\ O \\ NRR^1 \end{matrix} \\ C_6H_3 < \\ C_6H_4 - CO - O \end{cases}$$

Aus Fluoresceïnchlorid und Diäthylamin erhält man in dieser Weise das „Rhodamin". Zur Darstellung desselben erhitzt man in einem Druckkessel (Autoclaven) 5 Th. Fluoresceïnchlorid, 4 Th. Diäthylaminchlorhydrat, 5 Th. Natriumacetat (krystallisirt), 8 Th. Alkohol 12 Stunden lang auf 200 bis 220°. Neben Rhodamin bildet sich dabei noch eine andere Verbindung, welche in wässerigen Säuren unlöslich ist, jedoch beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol in Rhodamin übergeht. Man löst daher das Reactionsproduct, in dem bei genügendem Erhitzen kein unverändertes Fluoresceïnchlorid mehr vorhanden ist, in Alkohol, dem man etwa 10 Proc. concentrirte Salzsäure zusetzt, kocht etwa 5 Stunden am Rückflusskühler, destillirt darauf den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zufügt, aus. Durch Zusatz von Kochsalz zu der Farbstofflösung wird das Rhodamin ausgefällt. Die Rhodamine gehören zu den schönsten rothen Farbstoffen (vgl. J. 1889, 692).

Nach Angabe derselben Farbwerke (J. 1895) werden 15 k des spritlöslichen Condensationsproductes aus Fluoresceïnchlorid und o-Toluidin mit 8 k Bromäthyl und 9,5 k Natronlauge von 35° B. in 40 *l* Sprit (95proc.) in einem mit Rührwerk versehenen Autoclaven 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt. Nach Abdestilliren

des Sprits wird der Bombeninhalt zerkleinert, mit schwacher Salzsäure ausgekocht, ausgewaschen und getrocknet. Zur Ueberführung in eine alkalilösliche Sulfosäure werden beispielsweise 10 k des äthylirten Productes mit 80 k Schwefelsäure von 66° B. oder schwach rauchender Säure bei 40 bis 50° so lange gerührt, bis eine Probe sich in Sodalösung glatt löst. Das Sulfurirungsgemisch wird alsdann in Wasser gegossen, die Sulfosäure abgegossen, ausgewaschen und mit Soda gelöst. Aus der Lösung wird das Natronsalz durch Kochsalz gefällt, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein in Wasser mit kornblumenblauer Farbe leicht lösliches dunkelblaues, bei starkem Reiben kupferglänzendes Pulver. In Sprit ist er schwer löslich. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung die Sulfosäure in blauen Flocken ab. Er färbt Wolle blau. — Oder 10 Th. Sulfofluoresceïnchlorid werden mit 6 Th. salzsaurem Diäthylamin, 1,3 Th. Kalk und 4 Th. Chlorzink auf 180 bis 190° erhitzt. Die Masse färbt sich dunkelkirschroth und nimmt Metallglanz an. Nach beendeter Umsetzung laugt man die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aus, löst die zurückbleibende Rhodaminsulfosäure in Soda und fällt aus der Lösung den Farbstoff mit Salz aus. Er bildet ein dunkelrothes Pulver, das sich leicht in Wasser auflöst. Säuren fällen die freie Sulfosäure aus. In heissem Wasser, namentlich bei Zusatz von viel Salzsäure, ist dieselbe schwer löslich. Dies Sulforhodamin färbt blaustichiger wie das gewöhnliche Tetraäthylphtalsäurerhodamin und mit starker Fluorescenz. — 10 Th. Sulfofluoresceïnchlorid werden mit 10 Th. salzsaurem Anilin auf 190 bis 200° erhitzt. Die Schmelze färbt sich rasch tiefviolett und zeigt starken Bronzeglas. Sie wird mit Salzsäure ausgelaugt, die abfiltrirte Sulfosäure des Phenylrhodamins in Soda gelöst und das Natronsalz durch Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt blauviolett (J. 1896). — Auch die Halogensubstitutionsproducte des Fluoresceïnchlorids, z. B. Dibrom-, Dichlor-, Tetrachlor-, Tetrabromfluoresceïnchlorid, geben derartige Farbstoffe im Sinne folgender Gleichung:

$$C\left\{\begin{array}{l} C_6H_2Br \quad O \\ \qquad\quad > O \\ C_6H_2Br \quad Cl \\ C_6H_4 . CO . O \end{array}\right. + 2N\left\{\begin{array}{l} R \\ R^1 \\ H \end{array}\right. = 2HCl + C\left\{\begin{array}{l} C_6H_2Br < \begin{array}{l} NRR^1 \\ O \end{array} \\ C_6H_2Br - NRR^1. \\ C_6H_4 . CO . O \end{array}\right.$$

Rhodaminol entsteht nach Casella (J. 1891) beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Dimethylanilin. 33 k Fluoresceïn werden in 150 *l* Alkohol und 30 *l* einer 40proc. wässerigen Lösung von Dimethylanilin etwa 12 Stunden auf 175 bis 180° im Druckkessel erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit 1 hl Wasser verdünnt, und 8 k Natronhydrat hinzugegeben. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Dimethylamins wird die Lösung bei 70 bis 80° mit 50 k 50proc. Essigsäure versetzt. Es fällt ein rother Niederschlag von freiem Rhodaminol. Dasselbe wird durch wiederholtes Lösen in Potasche und Ausfällen mit Kochsalz in Form seines leicht löslichen Salzes rein erhalten. Das essigsaure Filtrat wird heiss mit Salzsäure und Kochsalz versetzt, wobei sich Krystalle von salzsaurem Tetramethyl-Rhodamin abscheiden.

Rosamine. Benzotrichlorid (1 Mol.) wirkt auf Dimethyl-m-Amidophenol (2 Mol.) bei 50 bis 60° ein; die Reaction ist aber von so starker Wärmeentwickelung begleitet, dass es, um Harzbildung zu vermeiden, vortheilhaft scheint, Sand oder Benzol als Verdünnungsmittel hinzuzufügen. Man hält die Temperatur bei etwa 60° und vollendet die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Aus der dunkelrothen Masse werden durch Einleiten von Wasserdampf etwaige Rückstände an Benzotrichlorid und seinen Verunreinigungen abgetrieben, worauf man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser den Farbstoff in Lösung bringt. Durch Kochsalz wird er ausgesalzen und

scheidet sich in Form dunkelrother Flocken ab. Zur Reinigung des Farbstoffes ist Lösen in Wasser und theilweises Fällen mit Soda vortheilhaft, weil hierbei zunächst harzige Producte niedergeschlagen werden. Aus dem Filtrat fällt man die Farbstoffbase mit Soda oder Ammoniak und erhält sie als dunkelrothen flockigen Niederschlag. Die Bildung entspricht der Gleichung:

$$C\begin{cases}C_6H_5\\Cl_3\end{cases} + 2\,C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\OH\end{cases} = C\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3N(CH_3)_2\\\quad\diagdown\!\!\diagup O\\C_6H_3N(CH_3)_2\,.\,Cl\end{cases} + 2\,HCl + H_2O.$$

Die Salze des Tetramethylrosamins lösen sich in Wasser und Alkohol sehr leicht mit prachtvoller blaurother Farbe und sehr lebhafter gelbrother Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum ist dem des Rhodamins zum Verwechseln ähnlich. Seide und Wolle werden von Tetramethylrosamin im schwach angesäuerten Bad rosa bis dunkelblauroth gefärbt. Jute färbt sich ebenfalls direct aus neutralem Bad. Die Färbungen auf Seide und Jute zeigen gelbrothe Fluorescenz, welche durch Aviviren mit Schwefelsäure noch feuriger wird. Tannirte Baumwolle färbt sich bläulicher als obige Fasern. Die Farbbäder werden vollständig ausgezogen. — Die Salze des Tetraäthylrosamins färben bedeutend blaustichiger als die des Tetramethylrosamins. m-Oxydiphenylamin erzeugt mit Benzotrichlorid einen schön violetten Farbstoff. (J. 1889.)

Auramine. Die einfachsten Glieder dieser Reihe sind rein gelbe Farbstoffe, welche aus den tetraalkylirten Diamidobenzophenonen bez. deren Halogenabkömmlingen durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methanrest entstehen. Aus diesen Farbstoffen lassen sich Phenyl-, Tolyl-, Naphtyl-Auramine u. a. von rötherem oder braunerem Ton durch Erhitzen mit Anilin, dessen Homologen und im Benzolkern substituirten Derivaten, Naphtylamin u. s. w. unter Ammoniakaustritt darstellen. Dieselben substituirten Auramine erhält man ferner ganz allgemein durch unmittelbare Einwirkung der betreffenden Amine auf die genannten Ketonbasen bez. deren Halogenabkömmlingen. Bei Anwendung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon wurden praktisch verwerthbare Erfolge bis jetzt erhalten mit Ammoniak, Anilin, Para- und Orthotoluidin, Methaxylidin und -Phenylendiamin, Cumidin, α- und β-Naphtylamin. — Freies Ammoniak wirkt nicht auf die Ketonbasen, leicht aber auf deren Halogenabkömmlinge ein. Wird z. B. das durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon [1]) mit Phosphorchlorür in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels erzeugte Product unter guter Abkühlung mit concentrirtem Ammoniak vermischt, so tritt sofort Gelbfärbung ein und nach einiger Zeit scheidet sich das Auramin in krystallinischer Form ab. Vortheilhafter ist die unmittelbare Einwirkung der Ketonbasen, welche sich durch Erhitzen mit Salmiak, essigsaurem, weinsaurem, benzoësaurem Ammonium oder Rhodanammonium, namentlich unter Mithilfe von Chlorzink oder ähnlichen Wasser entziehenden Mitteln leicht in Auramine überführen lassen. — In einen mit Oel- oder Luftbad versehenen, auf ungefähr 200° vorgeheizten emaillirten Kessel wird z. B. eine innige Mischung von 25 k Tetramethyldiamidobenzophenon, 25 k Salmiak und 25 k Chlorzink eingetragen. Allmählich

1) Tetramethyldiamidobenzophenon, $\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CO$, bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, oder von gechlortem Chlorameisensäureäther auf Dimethylanilin.

schmilzt die Mischung zusammen und färbt sich tief gelb. Bei einer Temperatur im Innern der Schmelze von etwa 150 bis 160° beendigt sich die Farbstoffbildung in 3 bis 5 Stunden.

$$C_{17}H_{20}N_2O + NH_3 = C_{17}H_{21}N_3 + H_2O.$$

Die nach dem Erkalten feste Masse wird dann zerkleinert und zunächst mit kaltem, schwach Salzsäure haltigem Wasser bis zur Entfernung der Hauptmenge des überschüssigen Salmiaks und Chlorzinkes behandelt. Man erschöpft den Rückstand sodann mit heissem Wasser und fällt die von etwa unangegriffener Ketonbase filtrirten Auszüge mit Chlornatrium. Der krystallinische Niederschlag kann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig gereinigt werden. Der Farbstoff ist das Chlorhydrat des Imidotetramethyldiamidodiphenylmethans, $C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ NH \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2HCl \end{cases} + H_2O.$

Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser sind: das Chlorhydrat, Sulfat und Acetat; schwerer löslich die Chlorzinkdoppelverbindung und schwer oder kaum löslich in der Kälte das jodwasserstoffsaure und rhodanwasserstoffsaure Salz. Die Lösungen in Wasser und Alkohol besitzen keine Fluorescenz.

Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1893) unterwirft man symmetrisches Diäthyldiamidodi-o-tolylmethan oder Dimethyldiamidodiphenylmethan der Einwirkung von Schwefel bei Gegenwart von Ammoniak. Das symmetrische Dimethyldiamidodiphenylmethan wird aus reinem Monomethylanilin dargestellt, indem eine Mischung von 10,7 Th. Monomethylanilin, 14,5 Th. salzsaurem Monomethylanilin und 7 Th. einer 40proc. Formaldehydlösung während 10 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit macht man alkalisch und treibt das unangegriffene Methylanilin mit Wasserdampf ab. Die Masse erstarrt nach längerer Zeit krystallinisch. Durch Abpressen der Masse und Umlösen des Rückstandes in Ligroin wird die Base in weissen, bei 56 bis 57° schmelzenden Tafeln erhalten. Zur Darstellung des Auramins werden 12 k Dimethyldiamidodiphenylmethan mit 3,2 k Schwefel, 120 k Kochsalz und 7 k Salmiak in einem trockenen Ammoniakstrom erhitzt. Der hierbei erhaltene Farbstoff bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver und färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle grünstichig gelb. Im Uebrigen zeigt er die charakteristischen Reactionen des Auramins.

Indigo, $\begin{matrix} C_6H_4 — CO — C = C — CO — C_6H_4. \\ \quad\quad NH \quad\quad\quad NH \end{matrix}$ Von den vielen Versuchen, Indigblau künstlich herzustellen [1]), mögen folgende besprochen werden. Man behandelt Orthonitrobittermandelöl mit Essigsäureanhydrid:

$$C_6H_4 . NO_2 . COH + CH_3COOH = C_6H_4 . NO_2 . CH . CHCOOH + H_2O.$$

Das durch Behandeln der so gewonnenen Orthonitrozimmtsäure erhaltene Dibromid gibt mit alkoholischer Kalilauge:

$$C_6H_4 . NO_2(CHBr)_2COOH + 3\,KOH = C_6H_4 . NO_2 . C_2 . COOK + 2\,KBr + H_2O$$

orthophenylpropiolsaures Kalium, aus welchem Salzsäure die Orthophenylpropiolsäure ausfällt. Oder es wird Benzolchlorid mit essigsaurem Natrium erhitzt:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2\,CH_3 . COONa = C_6H_5 . CH . CH . COOH + 2\,NaCl . CH_3 . COOH.$$

Die so erhaltene Zimmtsäure wird nitrirt und wie oben in Orthonitrophenylpropiolsäure, kurz Propiolsäure genannt, übergeführt, welche durch Reductionsmittel in Indigblau übergeht:

$$2\,C_9H_5 . NO_2 . O_2 + 2\,H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

1) J. 1880, 770; 1881, 434; 1882, 565; 1883, 560; 1884, 566; 1885, 528; 1886, 497; 1887, 715; 1889, 666; 1890, 662; 1891, 627.

Die Propiolsäure diente eine Zeit lang zur Entwickelung von Indigo auf der Faser.

Kalle & Cp. (J. 1894) bringen die Bisulfitverbindung des o-Nitro-β-phenylmilchsäureketons

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH(OH).CH_2C\end{cases}\begin{cases}CH_3\\(OH)\\SO_2Na\end{cases}+3\,H_2O$$

als Indigosalz in den Handel, welches aufgedruckt auf der Faser durch Behandeln mit Natronlauge in Indigo übergeführt wird.

Nach Brunk beträgt die Production an den hauptsächlich von der Industrie der Theerfarbstoffe und ihrer Zwischenproducte consumirten Kohlenwasserstoffen, Benzol und Toluol, 1900 25 bis 30 000 t im Jahr. Das durchschnittliche Mengenverhältniss dieser Kohlenwasserstoffe ist derart, dass auf 4 Th. Benzol etwa 1 Th. Toluol kommt. Es sind also im Jahr 5 bis 6000 t Toluol zur Verfügung, welche nur annähernd hinreichen, den gegenwärtigen Bedarf zu decken. Die Bewerthung des Toluols auf dem Markte ist im Gegensatz zu früheren Jahren eine beträchtlich höhere, als die des Benzols, und sie muss mit steigendem Bedarf an Toluol ebenfalls steigen, so lange das durch den Benzolbedarf bestimmte Quantum Toluol nicht grösser wird. Da das heute auf den Markt kommende Toluol nicht für die Indigofabrikation disponibel ist, so wäre letztere auf die Beschaffung von neuem Toluol angewiesen, wobei für die gleichzeitig zu gewinnende vierfache Menge Benzol Consum geschaffen werden müsste. Nach einer bekannt gewordenen Angabe über die Indigoausbeute aus Toluol nach den neuesten technischen Fortschritten bedürfte 1 k Indigo etwa 4 k Toluol zu seiner Darstellung. Es würde daher das gesammte, jetzt producirte Toluol höchstens zur Herstellung von einem Viertel des Weltconsums an Indigo, der auf etwa 5 Millionen k 100proc. geschätzt werden kann, ausreichen, oder es müsste noch das Vierfache der jetzigen Production mehr an Theerkohlenwasserstoffen erzeugt werden, um die Ersetzung des Pflanzenindigo zu ermöglichen.

Mit der Phtalsäure als Ausgangsmaterial für die Anthranilsäure war als Rohstoff der Indigosynthese nunmehr das Naphtalin und damit erst die sichere Grundlage für die grosse Indigofabrikation gewonnen. Der jährlich auf Kohlenwasserstoffe verarbeitete Steinkohlentheer, welchen Brunk mit $^2/_3$ der Gesammt-Theerproduction annimmt, enthält nach seiner, auf zuverlässiger Information beruhenden Schätzung 40 bis 50 000 t Naphtalin, wovon aber nur etwa 15 000 t, dem bisherigen Bedarf entsprechend, isolirt werden. Für die Zwecke der Indigo-Fabrikation bleiben demnach mindestens 25 000 t Naphtalin übrig, die bisher mangels geeigneter Verwendung zu Russ verbrannt wurden oder in den Schwerölen gelöst blieben, aber in gleicher Weise und mit denselben Kosten, wie die genannten 15 000 t, isolirt werden können. (Chem. Ind. 1901.)

Nach dem Verfahren von Heumann (bez. Bad. Anilin- u. Sodafabr. [J. 1891]) lässt sich durch Einwirkung von Monohalogenessigsäure auf o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure, S. 48) eine Phenylglycin-o-carbonsäure von der Zusammensetzung

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\,\overline{\ }\,CH_2\,\overline{\ }\,COOH\\COOH\end{matrix}$$

darstellen, welche beim Erhitzen ihrer Salze mit Alkalien oder alkalischen Erden in eine Verbindung übergeht, die bei der Oxydation Indigo liefert. Die Bildung der Phenylglycin-o-carbonsäure

$$C_6H_4(NH_2)(COOH)+CH_2Cl(COOH)=C_6H_4(COOH)(NH\,\overline{\ }\,CH_2\,\overline{\ }\,COOH)+HCl$$

erfolgt beim Erhitzen von Monohalogenessigsäure und Anthranilsäure mit oder ohne Gegenwart von Wasser während 1 bis 2 Stunden auf 100° oder darüber. Bei niedrigerer Temperatur erfordert die Reaction längere Zeit. Zweckmässig werden 6,8 Th. Anthranilsäure und 4,7 Th. Monochloressigsäure mit 50 Th. Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene Säure scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der erkalteten Lösung körnigkrystallinisch aus. Sie wird von der Mutterlauge getrennt, abgeschleudert und getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man die in Lösung gebliebene Säure. Die Phenylglycin-o-carbonsäure stellt, aus Wasser umkrystallisirt, ein gelbliches, krystallinisches, bei ungefähr 198° unter Zer-

setzung schmelzendes Pulver dar. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt stark blau. In kaltem Wasser ist sie nur schwer löslich. — Erhitzt man die neue Säure oder ein Salz derselben mit überschüssigem Kalkhydrat oder Barythydrat oder Aetzalkali auf Temperaturen über 200°, so bildet sich eine Leukoverbindung [1]), deren alkalische Lösung an der Luft Indigo abscheidet; in saurer Lösung liefert sie durch Zusatz von Eisenchlorid oder einem anderen der gebräuchlichen Oxydationsmittel ebenfalls Indigo. 1 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure wird mit 3 Th. Aetzkali und 1 Th. Wasser in einem Kessel unter Rühren geschmolzen. Bei etwa 200° beginnt die Masse sich gelb zu färben. Man erhitzt nun weiter, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt und die Masse leichtflüssig geworden ist. Hierauf trägt man die Schmelze in etwa 200 Th. Wasser ein und leitet in die entstandene Lösung so lange einen Luftstrom, als sich noch Indigo abscheidet. Letzterer wird dann auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und getrocknet. Das Verfahren wird in grossem Maassstabe von der Bad. Fabrik ausgeführt.

Vorgeschlagen wurden auch Farbstoffe der Indigoreihe mit Phenylglycocoll und Xylilglycocoll, ferner carboxylirte Indigofarbstoffe aus Phenylglycin-o-dicarbonsäure (J. 1893, 1894 u. 1896).

Dieselbe Bad. Fabrik verschmilzt Carbonylphenylglycinester mit Alkalien oder Gemengen von Alkalien und alkalischen Erden, löst die Schmelze in Wasser und lässt auf diese Lösung Luftsauerstoff oder andere geeignete Oxydationsmittel einwirken. 1 Th. Carbonylphenylglycinäthylester

$$CO\left(N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}\right)_2$$

wird in 2 Th. geschmolzenes Aetzkali eingetragen und unter gutem Rühren bei einer Temperatur von 290° so lange verschmolzen, bis die Intensität der Färbung nicht mehr zunimmt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und durch Einleiten von Luft der Indigo abgeschieden (J. 1901).

Es wurde ferner (J. 1899 u. 1900) gefunden, dass mehrwerthige Alkohole der Fettreihe, denselben nahestehende Polyhydroxylverbindungen, sowie ihre Ester im Stande sind, durch einfaches Zusammenschmelzen mit Anthranilsäure, deren Salzen oder Estern bei Gegenwart von Aetzalkalien Leukoverbindungen des Indigos zu bilden. Es wird z. B. 1 k Anthranilsäure mit 2,5 k gepulvertem festem Aetzkali gemischt und auf etwa 150° in einem Rührkessel erhitzt. Zu dieser heissen Mischung lässt man nun 2 k Glycerin langsam zufliessen und erhitzt noch etwa eine Stunde auf etwa 220°. Während dieses Erhitzens findet eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt. Die erkaltete Masse wird in etwa 15 *l* Wasser gelöst und durch genaues Neutralisiren die entstandene Amidosäure ausgefällt. Diese erweist sich nach dem Umkrystallisiren und Reinigen durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als identisch mit der nach dem üblichen Verfahren erhaltenen Phenylglycin-o-carbonsäure. — Oder man erhitzt ein inniges Gemisch von 1 k Anthranilsäure, 1,3 k Mannit und 1,7 k festem gepulvertem Aetzkali etwa 2 Stunden auf etwa 200°, bis die Wasserstoffentwickelung nachgelassen hat. Die erkaltete Schmelze wird in 10 *l* Wasser gelöst und die entstandene Phenylglycin-o-carbonsäure durch genaues Neutralisiren mit Mineralsäure ausgefällt.

Engler erhielt Indigo mit Nitroacetophenon (J. 1895).

Zur Herstellung von künstlichem Indigocarmin wird nach Angabe der Farbenfabr. Bayer (J. 1892) 1 Th. Phenylglycocoll mit der 20fachen Menge Sand fein verrieben und bei gewöhnlicher Temperatur in die 20fache Menge rauchende Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, so dass die Temperatur des

1) Zur Entwickelung von Indigo auf der Faser wird diese Leukoverbindung direct verwendet (J. 1896, 573, „Indophor").

Reactionsgemisches während des Processes 30° nicht wesentlich überschreitet. Wenn alles eingetragen ist, wird die gelbe Masse zur Entfernung des Anhydrids mit Schwefelsäure von 66° B. verdünnt und die blaue Lösung auf Eis gegossen, der Sand abfiltrirt und aus der nunmehr grünblau gefärbten Lösung das Indigocarmin durch Zusatz von Kochsalz ausgefällt. Der Farbstoff scheidet sich sofort in reinem Zustande aus (hat sich nach Brunk nicht bewährt). Ferner eignet sich Monoacetindoxyl für Erzeugung von Indigo auf der Faser. Es wird ferner 1 Th. des trockenen und fein gepulverten Dinatriumsalzes der Phenylglycin-o-carbonsäure in 5 Th. siedenden Essigsäureanhydrids unter Rühren schnell eingetragen. Sobald die sofort beginnende Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird das überschüssige Anhydrid, am besten im Vacuum, abdestillirt. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten schnell zu einer schwach gelb gefärbten krystallinischen Masse, die aus einem Gemenge von Natriumacetat und Diacetylindoxyl besteht und sich direct auf Indigo weiter verarbeiten lässt (J. 1900).

Die Höchster Farbwerke (J. 1899) erhalten Indigo mit Indoxylcarbonsäurester oder Dioxypyridin, ferner aus Indoxylmethylketon (J. 1900), oder Phenylglycin-o-carbonsäure bez. Chlorbenzoësäure (J. 1901). — Die Actiengesellsch. f. Anilinfabr. erhält Indigo mittels methylirter Anthranilsäure (J. 1895); Geigy (J. 1900) mittels Isonitrosoäthenyldiphenylamidin, Isatin u. dgl., ferner Isatinanilid (J. 1901); Heyden (J. 1901) mittels der sauren Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure.

Am erfolgreichsten ist bis jetzt die Bad. Anilinfabr. gewesen; ihr Verdienst ist es, dass der natürliche Indigo zurückgedrängt wurde (S. 62).

Indamin, $\begin{matrix} H_2N-C_6H_4 \\ HN=C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!\!N$, erhält man durch Oxydation von p-Diamidodiphenylamin oder eines Gemenges gleicher Molecüle p-Phenylendiamin und Anilin. — Durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin mit 2 Mol. Anilin entsteht Phenosafranin, $C_{18}H_{14}N_4$. Durch gemeinsame Oxydation gleicher Molecüle Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylanilin entsteht Tetramethylindamin oder Bindschedler'sches Grün.

Indophenol, $N\begin{cases} C_6H_4 . N . (CH_3)_2 \\ C_{10}H_6O \end{cases}$, bildet sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4 . NO . N(CH_3)_2$, auf α-Naphtol oder durch Oxydation von Amidodimethylanilin und α-Naphtol, besonders aber von Dimethylparaphenylendiamin mit α-Naphtol; letztere Farbstoffe sind indigblau.

Oxazime und Oxazone entstehen durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenolen oder den entsprechenden Chinonchlorimiden auf (namentlich mehrwerthige) Phenole, oder des hydroxylirten Nitrosodimethylanilins (Nitrosodimethylmetaamidophenols auf Amine. Bei der Einwirkung solcher Nitrosokörper auf Amine oder Phenole reicht der Sauerstoff der Nitrosogruppe nicht aus, um die für die Bildung des Farbstoffes erforderliche Wasserstoffabspaltung zu bewirken. Die Bildung des Naphtolblaus aus β-Naphtol und Nitrosodimethylanilin erfolgt z. B. nach Nietzki:

$$\underset{\text{Nitroso-dimethylanilin}}{C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Naphtol}}{C_{10}H_8O} = \underset{\text{Naphtolblau.}}{C_{18}H_{14}N_2O} + H_2O + H_2$$

Die austretenden 2 Wasserstoffatome reduciren ein weiteres halbes Molecül Nitrosodimethylanilin zu Dimethylparaphenylendiamin, welches sich in den Mutterlaugen vorfindet.

Capriblau entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylmetaamidokresol; färbt Seide und tannirte Baumwolle grünstichig blau.

Neublau, Naphtylenblau R, Baumwollblau R, Echtblau für Baumwolle, das Chlorid des Dimethylphenylammonium-β-naphtoxazins,

$$ClN(CH_3)_2C_6H_3\left\{\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\}C_{10}H_6$$

bildet sich aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol. Im Wasser leicht löslich mit blauvioletter Farbe. (Vgl. J. 1890, 689; 1891, 641.)

Muscarin, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dioxynaphtalin erhalten, färbt tannirte Baumwolle lebhaft blau.

Nilblau, durch Einwirkung von Nitrosodimethylmetaamidophenol auf α-Naphtylamin erhalten, färbt Seide und tannirte Baumwolle grünstichig blau.

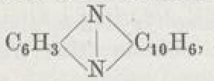
$$C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown \underset{C_6H_5}{N} \diagup\end{matrix}C_6H_5N(CH_3)_2$$

Indazin, $C_6H_5N = C_6H_3 \langle N_2 (C_6H_5) \rangle C_6H_5N(CH_3)_2$, entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin. Färbt blauviolett.

Gallocyanin bildet sich beim Einwirken von Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung auf Gallussäure. Der Farbstoff krystallisirt aus, in Lösung bleibt Dimethylparaphenylendiamin:

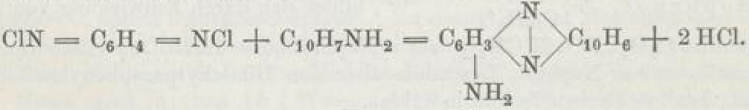
$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{3\,C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Gallussäure}}{2\,C_7H_6N_5} = \underset{\text{Gallocyanin}}{2\,C_{15}H_{12}N_2O_5} + \underset{\text{Dimethyl-paraphenylendiamin.}}{C_8H_{12}N_2} + 3\,H_2O$$

Mit Eisen, Thonerde, namentlich aber mit Chromoxyd bildet es schön violett gefärbte, sehr beständige Lacke. In der Kattundruckerei druckt man es meist mit Natriumbisulfit und Chromacetat auf und dämpft, wobei der unlösliche Chromlack auf der Faser niedergeschlagen wird. Auch zum Färben chromirter Wolle wird es viel benutzt. Das Gallocyanin kommt in Form einer Paste zur Verwendung.



$$H_2N - C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6$$

Eurhodin, $H_2N - C_6H_3\langle N_2 \rangle C_{10}H_6$, entsteht durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf β-Naphtylamin:



$$ClN = C_6H_4 = NCl + C_{10}H_7NH_2 = \underset{NH_2}{C_6H_3}\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6 + 2\,HCl.$$

$$(CH_3)_2NC_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6$$

Dimethylderivat, $(CH_3)_2NC_6H_3\langle N_2 \rangle C_{10}H_6$, entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtylamin.

Nach Schultz sind Eurhodine Amidoderivate des Phenacins; in den Handel kommen:

Neutralviolett, $C_{14}H_{15}N_4Cl$, entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Phenylendiamin.

Neutralroth, Toluylenroth, $C_{15}H_{17}N_4Cl$, entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf m-Toluylendiamin.

Induline erhält man durch Erhitzen von Anilin, salzsaurem Anilin und Azoverbindungen. Man erhitzt Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5 . NH_2} + \underset{\text{Amidoazobenzol}}{C_6H_5 . N . NC_6H_4 . NH_2} = NH_3 + \underset{\text{Indulin}}{C_{18}H_{15}N_3}$$

Das Indulin geht in einen werthvolleren Farbstoff über, wenn man es in Gegenwart von Anilin nochmals mit Anilinsalzen behandelt. Zu diesem Zweck erhitzt man in einem emaillirten gusseisernen Kessel 100 k salzsaures Indulin (Azodiphenylblau) mit 45 k salzsaurem Anilin und 200 k Anilin 24 Stunden lang auf 160 bis 170°. Die abgekühlte dickflüssige Schmelze wird mit 5 hl Alkohol vermischt. Es scheiden sich feine messingfarbene Krystalle des neuen Farbstoffes ab, welche durch Filtration gesammelt, durch Waschen mit Alkohol gereinigt und getrocknet werden. Um die Bildung des Indulins und seine Umwandlung in einer und derselben Operation zu bewerkstelligen, mischt man in einem emaillirten Kessel 100 k Diazoamidobenzol mit 130 k salzsaurem Anilin und 300 k reinem Anilin, bewirkt die moleculare Umlagerung der Diazoamidoverbindung durch 24stündiges Stehen oder in kürzerer Zeit durch Erwärmen von 40 bis 50° und erhitzt alsdann während 4 bis 5 Stunden auf 110°. Die Schmelze ist nun tiefviolett und enthält nur noch Spuren von Amidoazobenzol. Es ist vortheilhaft, nun noch 65 k salzsaures Anilin zuzusetzen und dann 24 Stunden lang auf 160 bis 170° zu erhitzen. Das so erhaltene Blau wird dann durch Erhitzen mit 3 Th. Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. auf 110° während 6 Stunden in Sulfosäure übergeführt und diese in bekannter Weise in das Natriumsalz verwandelt; letzteres bildet das Handelsproduct. Dieser neue Farbstoff, $C_{36}H_{27}N_5HCl$, Indulin 6 B genannt, welcher aus dem Indulin unter Ammoniakspaltung entstanden ist, ist ausgezeichnet durch seinen rein grünblauen, auch bei künstlichem Licht beständigen Ton. Die Induline zeichnen sich durch Echtheit aus.

Zur Herstellung eines spritlöslichen Indulins werden nach Dahl (J. 1893) 30 k salzsaures Amidoazobenzol mit 12 k Anilinöl in einem eisernen Kessel erwärmt, bis eine homogene Schmelze entstanden ist, was bei etwa 80 bis 90° stattfindet. Nun wird die Schmelze 4 bis 6 Stunden lang vorsichtig unter häufigem Rühren auf 95 bis 100° gehalten, bis alles Amidoazobenzol verschwunden ist. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Extraction des rückständigen Kuchens mit Alkohol erhält man den Farbstoff rein. — Zur Darstellung eines wasserlöslichen Indulins werden 40 k freies Amidoazobenzol, 9,3 k Anilin, 13 k salzsaures Anilin in einem im Oelbade stehenden Kessel auf etwa 130° erhitzt, worauf bald eine lebhafte Reaction erfolgt. Nach beendigter Reaction wird die Schmelze in Wasser gegossen und mit 50 k Salzsäure gekocht. Das wasserlösliche Indulin geht in Lösung und wird von dem ungelöst gebliebenen, wesentlich aus dem nach Beispiel I. entstehenden spritlöslichen Indulin bestehend, durch Filtration getrennt. Durch Ausfällen mit Lauge erhält man die Base des wasserlöslichen Indulins.

Safranine entstehen durch Erhitzen von Indaminen mit primären Monaminen, unter theilweiser Reduction der Letzteren, durch gemeinsame Oxydation von p-Diamidodiphenylamin und seinen Analogen mit primären Basen, sowie von p-Diaminen mit 2 Mol. der Letzteren, ferner durch gemeinsame Oxydation von m-Amidodiphenylamin oder seinen Analogen mit Paradiaminen. — Man stellt durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure ein Gemisch von Amidoazotoluol und Orthotoluidin oder Anilin her, reducirt darauf mit Zinkstaub oder Eisen und Salzsäure und erhält so ein Gemisch von 1 Mol. p-Toluylendiamin und 2 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin. Dieses Gemisch wird in verdünnter, mit Kreide neutralisirter Lösung mit Kaliumbichromat versetzt und längere Zeit gekocht. Statt des Bichromats wird häufig auch Weldonschlamm bei Gegenwart von etwas Oxalsäure angewandt. Es entstehen in beiden Fällen zunächst Indamine, welche beim Kochen mit überschüssigem Monamin bei Gegenwart des Oxydationsmittels in Safranin übergeführt werden. Gleichzeitig bilden sich dabei violette Farbstoffe (Mauveïn?), welche einen schwächer

basischen Charakter besitzen und sich deshalb durch Zusatz von Soda oder Kreide fällen lassen, während das Safranin in Lösung bleibt und daraus durch Kochsalz abgeschieden wird.

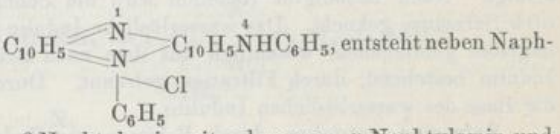
Als Farbstoff kommt das durch Oxydation von 1 Mol. p-Toluylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin dargestellte Safranin zur Verwendung. Für Baumwollfärberei benutzt man diese Farbstoffe meistens unter Zusatz von gelben Farbstoffen (Chrysoïdin, Auramin, Curcuma) zur Erzeugung scharlachrother Töne, welche dem mit Alizarin hervorgebrachten Türkischroth ähnlich sind, diesem jedoch an Echtheit bedeutend nachstehen. Auch in der Seidenfärberei findet das Safranin zur Erzeugung schöner Rosatöne Verwendung.

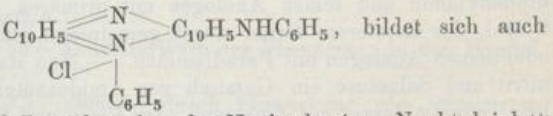
Neuerdings wird aus diazotirtem Safranin und β-Naphtol ein basischer blauer Azofarbstoff erzeugt, welcher unter dem Namen Indoïn in der Baumwollfärberei auf Tanninbeize Verwendung findet.

Phenosafranin wird durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin und 2 Mol. Anilin dargestellt; es entsteht ferner durch Oxydation gleicher Molecüle von Anilin und p-Diamidodiphenylamin. Das Dimethylphenosafranin findet in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes unter dem Namen Fuchsia in Druckerei und Baumwollfärberei Verwendung. — Ein ähnlicher Farbstoff wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf käufliches Xylidin dargestellt und kommt unter dem Namen Girofflé in den Handel.

Safranol, $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$, entsteht durch Kochen von Phenosafranin mit alkoholischer Kalilauge.

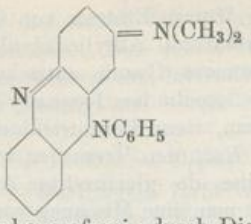
Zu den Safraninen der Naphtalinreihe gehört das Naphtalinroth, Magdalaroth, Sudanroth, Naphtalinscharlach, Diamidonaphtylnaphtazoniumchlorid, $C_{30}H_{21}N_4Cl$; entsteht durch Erhitzen von α-Amidoazonaphtalin mit α-Naphtylamin. Nach Witt (J. 1887) werden 23,1 k salzsaures Naphtylendiamin, 28,6 k α-Naphtylamin, 59,4 k Amidoazonaphtalin zusammengeschmolzen und so lange auf etwa 130 bis 140° erhitzt, bis die anfangs blauviolette Farbe des Gemisches rein roth geworden ist und an Färbung nicht mehr zunimmt. — Es wird nur noch wenig verwendet.

Naphtylviolett,  , entsteht neben Naphtylblau durch Erhitzen von Nitroso-β-Naphtylamin mit salzsaurem α-Naphtylamin und Anilin.

Naphtylblau,  , bildet sich auch durch Einwirkung von Phenol auf Benzolazophenyl-α-Naphtylamin. Naphtylviolett und Naphtylblau lassen sich in Sulfosäuren überführen, welche werthvolle Farbstoffe sind.

Aposafranine unterscheiden sich von den Safraninen durch den Mindergehalt einer Amidogruppe.

Zur Darstellung von Aposafraninsulfosäuren behandelt die Berl. Actiengesellsch. (J. 1899) Aposafranine mit Sulfiten oder Bisulfiten. 1 Th. des Aposafranins folgender Formel:



welches man aus dem Dimethylphenosafranin durch Diazotiren und Verkochen in alkoholischer Lösung erhalten kann, wird in 10 Th. Wasser gelöst und mit 1 Th. Natriumbisulfit versetzt. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Entfärbung scheidet sich die entstehende Aposafraninsulfosäure bez. die Leukoverbindung zum Theil direct aus. Vollständige Abscheidung derselben aus der schwach gelbbraunen Lösung erfolgt auf Zusatz von Salzsäure in der Wärme, wobei zugleich durch den Luftsauerstoff Oxydation zur Farbstoffsulfosäure erfolgt.

Rosindulin, $HN = C_{10}H_5 . N_2 . C_6H_5 . C_6H_4$, entsteht beim Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit Anilin und Alkohol auf 170°, sowie durch Umsetzung von Oxynaphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin; wird als Disulfosäure angewendet. — Aethylrosindulin entsteht durch Verschmelzen von Benzolazo-α-Aethylnaphtylamin in analoger Weise.

Phenylrosindulin, $C_6H_5N . C_{10}H_5 . N_2 . C_6H_5 . C_6H_4$, wird durch Erhitzen von Nitroso-Phenyl-α-Naphtylamin oder Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin mit freiem und salzsaurem Anilin erhalten; es entsteht ferner beim Verschmelzen von Benzolazo-α-Naphtylamin mit Anilin bei Gegenwart von Salzsäure. — Eine Disulfosäure des Phenylrosindulins findet unter dem Namen Azocarmin als Farbstoff Verwendung. Das Azocarmin ist ähnlich der Rosindulinsulfosäure ein Säurefarbstoff, welcher sich durch grosses Egalisationsvermögen auszeichnet. Sein Ton ist dem des Säurefuchsins ähnlich, vor diesem aber zeichnet es sich vortheilhaft durch seine Beständigkeit gegen Alkalien, sowie durch grössere Lichtechtheit aus. — Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das Phenylrosindulin unter Abspaltung von Anilin in Rosindon über.

Eine Sulfosäure des Rosindons, ein schön ponceaurother Säurefarbstoff, findet unter dem Namen Rosindulin G Verwendung.

Acridinfarbstoffe. Die unsymmetrisch alkylirten Metadiamine, z. B. Dimethyl-m-Phenylendiamin, $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4\overset{3}{N}H_2$, condensiren sich mit Formaldehyd zu Tetramethyltetraamidodiphenylmethan, welches durch Ammoniakspaltung in Tetramethyldiamidohydroacridin übergeht. Dieses wird durch Oxydation in Diamidoacridin übergeführt. Aus m-Phenylendiamin kann auf ähnlichem Wege das Diamidoacridin erhalten werden, doch scheint die Reaction weniger glatt zu verlaufen, während m-Toluylendiamin bessere Resultate liefert. Die Derivate des Diamidoacridins kommen als Acridingelb und Acridinorange in den Handel. Dieselben erzeugen namentlich auf Seide schön fluorescirende, aber wenig echte Färbungen.

Benzoflavin, durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Metaphenylendiamin, färbt tannirte Baumwolle gelb. Auch das Chrysanilin (S. 67) wird zu den Acridinen gezählt.

Flaveosin. Durch Verschmelzen des Acetyldiäthyl-m-Phenylendiamins, $(C_2H_5)_2NC_6H_4NHC_2H_3O$, mit Phtalsäureanhydrid entsteht das Phtaleïn desselben, welches beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Essigsäure und Ammoniak in einen gelben Farbstoff von schöner Fluorescenz übergeht.

Chinolinfarbstoffe. Durch Erhitzen von Chinolin und Paramethylchinolin (Lepidin) bei Gegenwart von Alkali mit Alkyljodid bildet sich Cyanin, ein blauer, wenig echter Farbstoff. Ein isomeres Cyanin entsteht, wenn statt Lepidin Chinaldin verwendet wird, während reines Lepidin das Isoamylcyanin liefert.

Chinolinroth erhält man, wenn Benzotrichlorid mit Chinaldin und Isochinolin nebst Chlorzink erwärmt wird. Nach den Versuchen von A. W. Hofmann (J. 1887) ist zur Bildung des Chinolinrothes die gleichzeitige Anwesenheit von Isochinolin und Chinaldin erforderlich. Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. Isochinolin und 1 Mol. Chinaldin in Gegenwart von Chlorzink und Benzotrichlorid, so erfolgt die Farbstoffbildung schon bei 120°, bei welcher eine Mischung von gewöhnlichem Chinolin mit Chinaldin kaum eine Färbung zeigt, zudem ist die Ausbeute erheblich grösser:

$$\underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + \underset{\text{Chinaldin}}{C_{10}H_9N} + C_7H_5Cl_3 = \underset{\text{Chinolinroth}}{C_{26}H_{19}N_2Cl} + 2\,HCl.$$

Chinolingelb, $C\begin{cases} CH.C_9H_6N \\ C_6H_4.CO.O \end{cases}$, entsteht durch Erhitzen von Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink. Um das Chinolingelb wasserlöslich zu machen, wird es durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in die Sulfosäure und diese in das Natronsalz übergeführt.

Aurin, $C\begin{cases} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \\ C_6H_4O \end{cases}$, wird durch Erhitzen von 1 Th. Phenol mit 0,5 Th. Schwefelsäure von 66° B. und 0,6 bis 0,7 Th. Oxalsäure auf 120 bis 130° dargestellt. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. Auch durch Erhitzen einer Mischung von 1 Mol. Phenol, 2 Mol. Kresol, 3 Mol. Schwefelsäure und gepulverter Arsensäure bis auf 120° lässt sich Aurin darstellen. Beim Auslaugen mit Wasser bleibt das Aurin als metallgrüne harzähnliche Masse zurück, die ein gelbrothes Pulver gibt.

Corallin, Päonin, Aurin R wird durch Behandeln von Aurin mit Ammoniak erhalten; es ist anscheinend rosolsaures Rosanilin. Azulin, Azurin, Rosolblau wird durch Erhitzen von Rosolsäure mit Anilin erhalten.

Rosolsäure, $\begin{matrix} OHC_6H_4 \\ OH \\ CH_3 \end{matrix} C_6H_3 - C = C_6H_4 = O$, entsteht durch Kochen der Diazoverbindung des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, mit Wasser, ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Schwefelsäure.

Nitroverbindungen. Ausser Trinitrophenol (S. 42) werden verwendet:

Flavaurin, Neugelb, das Ammoniaksalz der Dinitrophenol-p-sulfosäure, $C_6H_2(NO_2)_2ONH_4.SO_3NH_4$, erhält man durch Behandeln von Mononitrophenol-p-sulfosäure mit Salpetersäure.

Victoriagelb, Safransurrogat, Victoriaorange, Anilinorange ist ein Gemenge der Kalium- oder Ammoniumsalze des Dinitro-o- und p-Kresols, $C_6H_2.CH_3(NO_2)_2OK$, welches durch Behandeln von o- und p-Kresolsulfosäure oder Diazotoluol mit Salpetersäure gewonnen wird. Der Farbstoff ist giftig und darf somit nicht zum Färben von Nahrungsmitteln, statt Safran, benutzt werden. (J. 1887, 699.)

Aurantia, Kaisergelb, das Ammoniaksalz des Hexanitrodiphenylamins $N[C_6H_2(NO_2)_3]_2.NH_4$, erhält man durch Behandeln von Diphenylamin mit Salpetersäure.

Martiusgelb, Naphtolgelb, Ganahlgelb, Manchestergelb ist das Ammoniak-, Natron- oder Kalksalz des Dinitro-α-Naphtols, $C_6H_4\begin{cases} C.OH.C.NO_2 \\ C.NO_2.CH \end{cases}$.

Dasselbe wird hergestellt durch Behandeln von α-Naphtylamin, α-Naphtolsulfosäure oder Naphtionsäure mit Salpetersäure. Man erhält das Dinitronaphtol, indem man Naphtalin sulfurirt, die neben der α-Säure sich bildende (als Calciumverbindung schwer lösliche) β-Säure als Calciumsalz beseitigt und erstere durch Schmelzen mit Aelzkali in α-Naphtol überführt:

$$C_{10}H_7 . SO_2OK + K . OH = C_{10}H_7 . OH + K_2SO_3$$

und dann das Naphtol nitrirt. — Martiusgelb färbt Wolle und Seide in allen Tönen vom hellen Citronengelb bis tief Goldgelb ohne Beize.

Naphtolgelb S, Säuregelb S, das Natronsalz der Dinitro-α-naphtolsulfosäure erhält man durch Behandeln der α-Naphtoltrisulfosäure mit Salpetersäure (J. 1880).

Brillantgelb ist das Natronsalz der Dinitro-α-naphtolmonosulfosäure, welches durch Behandeln der α-Naphtoldisulfosäure mit Salpetersäure entsteht (J. 1887).

Alizarin, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, welches bis dahin aus der Krappwurzel gewonnen war (S. 62), wurde 1868 zuerst von Gräbe und Liebermann synthetisch hergestellt durch Schmelzen von Bibromanthrachinon mit Aetzkali und Fällen mit Salzsäure. Jetzt wird für den Grossbetrieb meist zunächst Antrachinon durch Oxydation von Anthracen (S. 34) mit Kaliumdichromat hergestellt:

$$C_{14}H_{10} + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = C_{14}H_8O_2 + K_2Cr_2(SO_4)_4 + 5\,H_2O.$$

Man bringt dann in einem mit Blei ausgeschlagenen und mit Rührwerk versehenen, etwa 3 cbm fassenden Holzbottich die erforderliche Menge Kaliumdichromat mit etwa 15 hl Wasser durch Einleiten von Dampf zum Kochen, sperrt den Dampf ab, trägt 100 k gepulvertes Anthracen allmählich ein und lässt unter fortwährendem Rühren langsam (etwa 9 Stunden) die nöthige Menge verdünnte (30° B.) Schwefelsäure einfliessen. Nach beendeter Reaction zieht man die Chromalaunlösung ab, um das mit Kalk gefällte Chromoxyd wieder in Chromat zu verwandeln. Das Anthrachinon scheidet sich als graues Pulver ab, welches gewaschen und nach dem Trocknen in concentrirter Schwefelsäure gelöst, dann durch Wasser gefällt, schliesslich mit überhitztem Wasserdampf sublimirt wird. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (30 bis 40 Proc. Anhydrit) bei niedriger Temperatur erhält man die Monosulfosäure, welche von der Disulfosäure durch Krystallisation der Natronsalze getrennt werden kann. Man bringt nun in einen mit Rührer versehenen horizontalen cylindrischen Eisenkessel 1 Th. anthrachinonmonosulfosaures Natron mit 3 Th. Natronhydrat, fügt eine gewisse Menge Wasser und chlorsaures Kali hinzu und erhitzt mehrere Tage lang auf 180 bis 200°. Die Schmelze wird darauf in Wasser gelöst und das Alizarin durch Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure gefällt. Man wäscht dasselbe gut aus und bringt es in Form einer 10- bis 20proc. Paste in den Handel.

Man unterscheidet blaustichiges und gelbstichiges Alizarin. Während ersteres ziemlich reines Alizarin ist, enthält letzteres die beiden Trioxyanthrachinone: Isopurpurin und Flavopurpurin. Das Alizarin fixirt sich zwar direct auf Wolle, diese Färbung besitzt jedoch einen schwachen gelbrothen Ton, wie er den Lösungen des freien Alizarins eigen ist. Für die Färberei ist dieselbe ohne Werth, und das Alizarin kommt hier nur in Form seiner lebhaft gefärbten Lacke, namentlich des Thonerde- und Eisenlacks zur Verwendung. Je nach der Natur der Metalle, welche als Beizen dienen, erzeugt das Alizarin ganz verschiedene Töne. In der Baumwollfärberei und Druckerei benutzt man fast ausschliesslich den schön rothen Thonerdelack und den schwärzlich violetten Eisenlack, welch letzterer bei genügender Intensität fast schwarz erscheint. Auf Wolle findet ebenfalls der Thonerdelack, aber auch der violettbraune Chromlack Verwendung.

Alizarin G1, Alizarin FA, Flavopurpurin, Oxyanthraflavinsäure:

$$C_{14}H_8O_5 \text{ oder } OH.C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

welches durch Schmelzen von α-anthrachinondisulfosaurem Natron mit Aetznatron und chlorsaurem Kali hergestellt wird, sowie das Alizarin GD oder Alizarin RF, Isopurpurin, Anthrapurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure,

$$C_{14}H_8O_5 \text{ oder } OH.C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6H_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

in gleicher Weise aus β-anthrachinondisulfosaurem Natron erhalten, bilden braungelbe Pasten, welche mit Thonerde gebeizte Baumwolle roth färben.

Purpurin, Trioxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_5$ oder $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$, erhält man durch Erhitzen von Alizarin mit Schwefelsäure und Braunstein. Purpurin erzeugt auf Thonerdebeize ein schönes Scharlachroth, welches viel gelbstichiger ist als das mit Alizarin erhaltene.

Alizarinorange, Alizarin N, β-Mononitroalizarin:

$$C_{14}H_7NO_6 \text{ oder } C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\\\CO\end{matrix}\right\}C_6H\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\NO_2\end{matrix}\right.$$

wird erhalten, indem man auf das in geschlossenen Kammern zu dünnen Schichten ausgebreitete Alizarin nitrose Dämpfe einwirken lässt, oder indem man Salpetrigsäure in die Lösung von Alizarin in Nitrobenzol einwirken lässt.

Alizarincarmin, Alizarin WS, das Natronsalz der Alizarinmonosulfosäure, $C_{14}H_7O_4.SO_3Na$, erhält man durch Behandeln von Alizarin mit concentrirter Schwefelsäure.

Alizarinbordeaux, Tetraoxyanthrachinon, Chinalizarin entsteht durch Erhitzen von Alizarin mit starker rauchender Schwefelsäure. Durch Oxydation von Bordeaux mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung erhält man Alizarincyanin.

Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C_6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\N.CH\\CH.CH\end{matrix}\right.$, bildet sich beim Erhitzen von Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure:

$$C_{14}H_7O_4(NO_2) + C_3H_8O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2.$$

Das Alizarinblau kommt in Form eines dünnen, bräunlich violetten, 10 Proc. Farbstoff enthaltenden Teiges in den Handel. Der Farbstoff ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol und Alkohol löst er sich ziemlich schwer mit rother Farbe. Wichtig ist die Löslichkeit des Alizarinblaus in einer Natriumbisulfitlösung. Das so erhaltene Alizarinblau S enthält auf 1 Mol. Blau 2 Mol. Natriumbisulfit: $C_{17}H_9NO_4.2NaHSO_3$. — Oder man leitet in eine 10proc. Alizarinblaupaste Schwefligsäure bis zur Sättigung. — Durch Behandeln von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure wird Alizarinblauschwefelsäure erhalten.

Nitro- und Amidoalizarinblau werden als sehr ausgiebig gelobt (J. 1891, 682).

Alizarinblaugrün entsteht durch Einwirkung sehr starker rauchender Schwefelsäure (70 Proc. Anhydridgehalt) auf Alizarinblau; es ist Trioxyanthrachinolinchinonsulfosäure, also die Monosulfosäure des hydroxylirten Alizarinblaus. — Durch Erhitzen mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 120° geht das Blaugrün in das Alizaringrün über, welches eine isomere Sulfosäure neben Tetraoxyanthrachinolinchinon enthält. — Steigert man die Temperatur auf 200°, so entsteht das Alizarinindigblau, ein Gemenge von Tetra- und Pentaoxyanthrachinolinchinon mit der Sulfosäure des Ersteren. Alle drei bilden lösliche Bisulfitverbindungen, auf Chrombeize erzeugen sie sehr echte, indigblaue bis grüne Färbungen.

Anthracenblau entsteht durch Erhitzen von Di-o-Nitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure.

Chinizaringrün. Nach Angabe der Elberf. Farbenfabr. (J. 1901) werden 10 k 1.4-Dichloranthrachinon mit 100 k p-Toluidin so lange auf 190° erhitzt, bis die Schmelze eine reingrüne Farbe angenommen hat, welche sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändert. Der gebildete Farbstoff wird durch Eingiessen der Schmelze in verdünnte Salzsäure oder durch Verdünnen der Schmelze mit Alkohol gewonnen.

Zur Herstellung von Dihalogenabkömmlingen der Diamidoanthrachinondisulfosäure werden nach Angabe derselben Farbenfabr. (J. 1901) 20 k 1.5-diamidoanthrachinondisulfosaures Natron in 10 hl lauem Wasser gelöst und 50 k Salzsäure von 15° B. zugesetzt. Unter kräftigem Rühren trägt man sodann eine aus 3,2 k Natriumchlorat und 20 *l* Wasser bereitete Lösung in feinem Strahl ein. Die Reaction verläuft sehr rasch unter Umschlag der Farbe von Gelbroth nach Violettroth. Sobald kein freies Chlor in der Lösung mehr nachzuweisen ist, schlägt man die Chlorverbindung durch Kochsalz oder Natronlauge nieder. Das so erhaltene dichlor-1.5-diamidoanthrachinondisulfosaure Natron löst sich in heissem Wasser mit rother Farbe und krystallisirt daraus in kurzen gelbrothen Nadeln. Die Ausfärbungen auf ungebeizter Wolle zeigen prächtig scharlachrothe Töne, auf chromgebeizter Wolle erhält man blauere, sehr echte Töne.

Azofarbstoffe [1]). Die Azofarbstoffe enthalten als Chromophor die Azogruppe — N = N —, welche mit zwei Benzolkernen oder anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen verbunden ist. Durch Eintreten der Azogruppe in Kohlenwasserstoffe oder ähnlichen Verbindungen (z. B. Anisol, Phenetol) entstehen zunächst gefärbte Körper ohne eigentlichen Farbstoffcharakter. Erst durch Eintritt von Gruppen, welche den Azoverbindungen saure oder basische Eigenschaften verleihen, wird die Verwandtschaft zur Faser vermittelt. Z. B. ist Azobenzol kein Farbstoff, obwohl stark gefärbt, dagegen hat die Azobenzolsulfosäure schwache färbende Eigenschaften. Andererseits wird aber durch Einführung auxochromer Gruppen, wie der Hydroxyl- und Amidogruppe, die Färbekraft bedeutend erhöht und die Farbe geändert.

Die einfachsten Azofarbstoffe sind gelb gefärbt. Durch Vermehrung der auxochromen Gruppen, andererseits durch Anhäufung von Kohlenstoff im Molecül, nimmt die Färbung meist an Tiefe zu. In vielen Fällen geht dieselbe dabei durch Roth in Violett, in anderen Fällen in Braun über. Blaue Azofarbstoffe sind bis jetzt nur durch Anhäufung mehrerer Azogruppen im Molecül (Dis- oder Tetrazofarbstoffe) erhalten worden.

Bei Farbstoffen, welche ausser der Benzolgruppe keinen höheren Kohlenwasserstoff enthalten, ist nach Nietzki meist nur die gelbe, orangegelbe oder braune Farbe vertreten. Erst durch Einführung des Naphtalinrestes entstehen rothe, durch mehrmalige Einführung desselben violette und blaue Farbstoffe. Die Einführung an sich ganz indifferenter Gruppen (wie z. B. des Methoxyls: OCH_3) kann ebenfalls eine auffallende Veränderung der Färbung veranlassen. Grüne Azofarbstoffe enthalten eine Nitrogruppe. Ebenso spielt die relative Stellung der Chromophorengruppen eine bedeutende Rolle. Die Verbindung

$$\begin{matrix}(HSO_3)_2\\ \beta\\ HO\end{matrix}\!\!\Big\rangle C_{10}H_4 - N_2 - C_6H_4 - N_2 - C_{10}H_4 \Big\langle\!\!\begin{matrix}(SO_3H)_2\\ \beta\\ OH\end{matrix}$$

ist z. B. blau gefärbt, wenn die beiden Azogruppen im bindenden Benzolrest die Parastellen, roth dagegen, wenn diese die Metastellen besetzen.

---

1) Geschichte. Der erste technisch verwerthbare Azofarbstoff war das Phenylenbraun (Triamidoazobenzol) von Caro und Gries (1867), dann folgte 1876 das Chrysoïdin von Witt, ferner die sauren Azofarbstoffe und die Einführung der Naphtole (Roussin). Mitte der achtziger Jahre wurden die directen Baumwollfarbstoffe und dann die beizenziehenden Azofarbstoffe, sowie die directe Erzeugung der Azofarben auf der Faser bekannt.

Die technischen Azofarbstoffe sind zum grössten Theil Sulfosäuren, während die Zahl der basischen Azofarbstoffe eine beschränkte ist. Die schwach basischen Amidoazokörper fixiren sich nur schwierig auf der Faser, sie werden jedoch zu brauchbaren basischen Farbstoffen, wenn eine zweite Amidogruppe und zwar in denselben Kern in Orthostellung zur Azogruppe tritt. Das Chrysoïdin, $C_6H_5 - N_2 - C_6H_3(NH_2)_2$, entspricht diesen Bedingungen. — Die zweite, benachbarte Amidogruppe befähigt die Verbindung, beständige Salze zu bilden. Diese (einsäurigen) Salze besitzen, ähnlich der Base, eine gelbe Färbung, und mit dieser fixirt sich das Chrysoïdin auf der Faser. Die zweisäurigen Salze sind roth gefärbt und werden durch Wasser zerlegt, verhalten sich also wie die des Amidoazobenzols.

Die Sulfosäuren der Amidoazoverbindungen scheinen im freien Zustande nicht zu existiren, wenigstens lässt ihre Färbung die Annahme zu, dass zwischen der Sulfogruppe und der basischen Gruppe stets eine Salzbildung stattfindet. Während das freie Amidoazobenzol z. B. eine gelbe Farbe besitzt, zeigen die Sulfosäuren desselben die rothe Färbung der Amidoazobenzolsalze. Sättigt man dagegen die Sulfogruppe durch ein Alkali ab, so kommt dem entstehenden Salz die Färbung des freien Amidoazobenzols zu.

Diese Amidosulfosäuren verhalten sich wie Säurefarbstoffe, färben die Faser jedoch stets mit der Farbe ihrer Alkalisalze oder mit derjenigen der freien Amidoazobase an. Darnach scheint die Sulfogruppe die Vereinigung mit der Faser zu vermitteln.

Die Tetra- oder Disazofarbstoffe enthalten die Azogruppe $-N=N-$ mehr als einmal im Molecül.

Zur Erläuterung der Herstellungsverfahren mögen zunächst einige neue Verfahren angegeben werden.

Nach Casella & Cp. (J. 1900) wird 1 Th. Amidonaphtolmonosulfosäure in 5 Th. Schwefelsäure eingerührt; nach einiger Zeit scheidet sich die entstandene Disulfosäure krystallinisch ab. Die Masse wird auf Eis gegossen, durch Zusatz von heissem Wasser alles gelöst und die Disulfosäure aus der heissen Lösung durch Zusatz von Kochsalz in Kryställchen abgeschieden. Die so dargestellte Amidonaphtoldisulfosäure B (bez. ihr saures Natronsalz) vereinigt sich auch mit mehreren Molecülen von Diazoverbindungen in alkalischer Lösung. Es werden z. B. 14,3 k α-Naphtylamin in der üblichen Weise diazotirt. Die Diazolösung fliesst langsam unter Rühren zu einer soda-alkalisch gehaltenen, mit Eis gekühlten Lösung von 34 k B-Säure (saures Natronsalz). Die Bildung des Monoazofarbstoffes erfolgt momentan; er scheidet sich bei einer Flüssigkeitsmenge von etwa 20 hl zum Theil aus, geht aber auf Zusatz von 40 k Natronlauge von 30 Proc. mit roth-violetter Farbe in Lösung. Man lässt nun ebenfalls unter Rühren und Kühlen mit Eis die Diazoverbindung aus 9,3 k Anilin langsam einfliessen. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach Blau um; nach kurzer Zeit ist kein Anilin mehr nachweisbar. Man kocht auf, stumpft zweckmässig die angewendete Natronlauge durch Salzsäure ab und salzt aus.

Zur Herstellung substantiver Trisazofarbstoffe werden nach Angabe derselben 34,1 k Amidonaphtoldisulfosäure H (100proc. saures Natronsalz) mit 4 hl Wasser unter Zusatz von 5 k Soda gelöst, mit 30 k Salzsäure von 21° B. als fein vertheilte Paste ausgefällt und alsdann unter gutem Rühren gekuppelt mit der Diazodichlorbenzollösung, welche durch Diazotirung einer eiskalten Lösung von 16,23 Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl$ 1 : 2 : 3) in 300 k Salzsäure von 7,3 Proc. mit 6,9 k Nitrat erhalten wurde. Der nach einigen Stunden vollständig als brauner Niederschlag ausgeschiedene Monoazofarbstoff wird mit der 18,4 k Benzidin entsprechenden Tetrazodiphenyllösung gut gemischt und die so erhaltene Paste in eine eiskalte Lösung von 40 k Soda in 4 hl Wasser eingerührt, wobei sich das sofort entstehende Zwischenproduct als schwarzer Niederschlag ausscheidet. Zur Combination an zweiter Stelle setzt man alsdann die Lösung von 20 k Phenol in 10 k Ammoniak von 16 Proc. und 50 *l* Wasser zu und rührt zur Vollendung der Reaction etwa 20 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Der als dunkelgrüner Niederschlag ausgeschiedene Farbstoff wird hierauf direct abfiltrirt und getrocknet, wobei man ein braunschwarzes, schwach bronzeglänzendes Pulver erhält. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser dagegen leicht löslich mit grüner Farbe, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelviolett. Die verdünnten alkalischen Lösungen zeigen Dichroismus, indem sie bei durchgehendem Lichte rothbraun, bei reflectirtem dagegen blaugrün erscheinen. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle aus neutralem oder sodaalkalischem, ebenso Wolle oder Seide aus schwach saurem oder neutralem, salzhaltigem Bade in etwas reineren, jedoch dem Diamingrün nahe stehenden Nüancen. — Aehnliche grüne Farbstoffe werden bei Ersatz des Phenols durch Salicylsäure erhalten, jedoch ist es hierbei vortheilhaft, den Monoazofarbstoff Dichloranilin-H-Säure mit dem schon gebildeten Zwischenproduct aus Tetrazoverbindung und einem Molecül Salicylsäure zu combiniren und zur Vollendung der Reaction einige Tage zu rühren.

Zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe kuppeln die Elberf. Farbenfabriken (J. 1901) die durch Einwirkung von Aethylenhaloiden auf die 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure entstehende Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure mit 2 Mol. einer Diazoverbindung bez. den äquivalenten Mengen von Tetrazoverbindungen. In eine sodaalkalische Lösung von 50,4 k Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure lässt man unter gutem Rühren eine in üblicher Weise aus 21,4 k p-Toluidin hergestellte Diazolösung zufliessen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird nun angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade scharlachroth. Oder 30 k p-Amidoacetanilid werden in üblicher Weise diazotirt und in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 50,4 k Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Es wird angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, blaustichig-rothen Tönen an. Oder eine in üblicher Weise aus 18,4 k Benzidin hergestellte Tetrazodiphenylchloridlösung wird zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 50,4 k Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure allmählich zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren wird angewärmt, der gebildete Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er liefert auf ungebeizter Baumwolle ein klares Violett. — In analoger Weise verfährt man bei Benutzung anderer Diazoverbindungen bez. Tetrazoverbindungen; an Stelle von 2 Mol. Monodiazoverbindung kann man auch 2 Mol. einer Diazoazoverbindung oder eines Zwischenproductes aus einer Tetrazoverbindung und einem Amin, Phenol o. dgl. verwenden. — In folgender Tabelle sind die Färbungen einer Anzahl typischer Vertreter des vorliegenden Verfahrens angegeben.

Farbstoff aus:		färbt Baumwolle:
2 Mol. p-Toluidin	+ 1 Mol. Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure	scharlachroth
2 Mol. p-Amidoacetanilid		blaustichig roth
2 Mol. α-Naphtylamin		violettroth
2 Mol. β-Naphtylamin		blaustichig roth
1 Mol. Benzidin		violett
2 Mol. des Zwischenproducts aus Benzidin und Salicylsäure		bordeaux
2 Mol. des Zwischenproducts aus Benzin und 1, 4-Naphtionsäure		bordeaux
2 Mol. Amidoazobenzol		blauroth.

Zur Darstellung substantiver Monoazofarbstoffe kuppeln dieselben Farbenfabr. (J. 1901) Diazoverbindungen mit der in der Amidogruppe durch den Benzoylrest substituirten 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure. 12,1 Th. p-Xylidin werden in salzsaurer Lösung mittels 6,9 Th. Natriumnitrit wie üblich diazotirt und die so erhaltene Diazolösung in eine Lösung von 34,5 Th. Benzoylamidonaphtolsulfosäure 2, 5, 7 gegeben, während man durch Zusatz von Soda die Reaction stets alkalisch hält. Der sich schnell bildende Farbstoff wird nach vorherigem Anwärmen auf etwa 60° durch Kochsalzzusatz in üblicher Weise gefällt und isolirt. Er färbt Baumwolle direct in klaren, scharlachrothen Tönen von hoher Säureechtheit an.

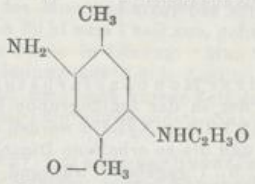
Zur Darstellung von Disazofarbstoffen kuppeln dieselben Farbenfabriken (J. 1901) die Tetrazoverbindungen des Benzidins und seiner Homologen und Analogen mit α-Naphtoldisulfosäuren, Perichlornaphtolsulfosäuren oder Perialkyloxynaphtolsulfosäuren, und dann die so erhaltenen Zwischenproducte mit $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol. 24,4 k Dianisidin werden in der üblichen Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt. Nachdem die überschüssige Mineralsäure durch essigsaures Natron oder Soda beseitigt ist, lässt man unter gutem Rühren eine conc. wässerige Lösung von 35 k des Dinatriumsalzes der α_1-Naphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einfliessen; die Bildung des Zwischenproductes beginnt sofort und wird durch Zugabe von etwas Soda in einigen Stunden zu Ende geführt. Hierauf lässt man eine natronalkalische Lösung von 16,5 k $\beta_1\beta_4$-Amidonaphtol hinzulaufen, rührt 12 Stunden, wärmt an, salzt aus, presst und trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in röthlichblauen Tönen von bedeutender Klarheit.

Nach denselben Farbenfabriken (J. 1901) hat sich ergeben, dass werthvolle blaue secundäre Disazofarbstoffe von indigoähnlicher Nüance entstehen, wenn $\alpha_1\alpha_4$-Penylnaphtylaminsulfosäure, welche durch Erhitzen von $\alpha_1\alpha_4$-Naphtylaminsulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt werden kann, mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoproducte gekuppelt wird, die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die sog. Clève'schen $\alpha_1\beta_3$- und $\alpha_1\beta_4$-Naphtylaminsulfosäuren erhalten werden. Der in üblicher Weise aus 9,3 k Anilin und 24,5 k $\alpha_1\beta_4$-naphtylaminsulfosaurem Natrium hergestellte Amidoazokörper wird in 3 hl Wasser suspendirt und mit 7 k Nitrit und 35 k Salzsäure (20° B.) unter Kühlung versetzt. Nach etwa 12stündigem Rühren ist die Diazotirung beendigt. Der abgeschiedene Diazokörper wird filtrirt,

mit Wasser gewaschen und darauf mit 2 hl Wasser angeschlämmt in eine Lösung von 29,9 k $\alpha_1\alpha_4$-Phenylnaphtylaminsulfosäure und 35 k essigsaurem Natrium in 5 hl Wasser eingetragen. Nach 12stündigem Rühren wird auf etwa 60° angewärmt und mit Soda alkalisch gemacht. Der Farbstoff fällt dann krystallinisch aus. Er färbt Wolle in essigsaurem Bade in schönen, klaren, blauen Nüancen an, welche alkaliecht und lichtecht sind und sich durch eine hervorragende Walkechtheit auszeichnen.

Zur Herstellung von Trisazofarbstoffen diazotiren dieselben Farbenfabriken (J. 1901) die durch Vereinigung der Diazoverbindung des Acidyl-p-phenylendiamins mit α_1-Naphtylamin-β_3- oder β_4-sulfosäure erhaltenen Amidoazofarbstoffe weiter, vereinigen mit einem zweiten Molecül einer dieser Säuren, diazotiren nochmals weiter, kuppeln mit β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und spalten zum Schluss die Acidylgruppe ab. 15 k Acetyl-p-phenylendiamin werden mit 7 k Nitrit und der nöthigen Menge Salzsäure in üblicher Weise diazotirt und zu einer mit überschüssigem essigsauren Natron versetzten Lösung von 25 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-β_3 sulfosäure zufliessen gelassen. Nach beendeter Kuppelung wird der gebildete Monoazofarbstoff durch Zugabe von verdünnter Natronlauge oder Soda in das Natronsalz übergeführt und zu der Lösung desselben eine Lösung von 7,5 k Natriumnitrit und alsdann Salzsäure im Ueberschuss zugegeben. Nach mehrstündigem Rühren ist die Diazotirung beendet. Die Diazoverbindung wird in üblicher Weise mit 25 k Natriumsalz der α_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure zum Farbstoff vereinigt. Derselbe wird ausgesalzen und abfiltrirt. Zwecks Weiterdiazotirung wird er von Neuem mit Wasser angerührt, abgekühlt, mit einer Lösung von 7,25 k Nitrit versetzt, Salzsäure in geringem Ueberschuss zugegeben und mehrere Stunden lang gerührt. Nach vollendeter Diazotirung wird die Diazoverbindung zu einer überschüssige Soda enthaltenden Lösung von 24 k β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure zugegeben. Nachdem die Farbstoffbildung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen und abfiltrirt. Behufs Abspaltung der Acetylgruppe wird er mit heissem Wasser angerührt, mit einer Lösung von 60 bis 70 k Aetznatron versetzt und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Das überschüssige Alkali wird alsdann mit Mineralsäure abgestumpft und die Abscheidung des Farbstoffes durch Zugabe von Kochsalz vervollständigt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, blauen Tönen an. Diese Färbungen zeichnen sich durch eine ganz hervorragende Lichtechtheit aus.

Verfahren zur Darstellung eines substantiven dunkelblauen secundären Disazofarbstoffes der Berliner Actienges. (J. 1901) besteht darin, dass man Acetdiamidokresolmethyläther



diazotirt, mit 1-Naphtylamin-6- bez. 7-monosulfosäure (oder einem Gemisch dieser Säuren) combinirt, die entstandene Amidoazoverbindung weiterdiazotirt, mit 2-Naphtol-6-monosulfosäure combinirt und in dem so erhaltenen Product schliesslich die Acetylgruppe abspaltet. — Es werden z. B. 19,5 k Acetdiamidokresolmethyläther in 30 k conc. Salzsäure und Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 7 k Nitrit diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung lässt man unter Rühren in eine gekühlte Lösung von 24 k 1-Naphtylamin-6-Sulfosäure einlaufen. Nach beendigter Bildung des Amidoazokörpers wird die gelbbraune Lösung desselben mit 48 k conc. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein fein vertheilter dunkler Niederschlag abscheidet. Nachdem man alsdann durch Einwerfen von Eis wieder abgekühlt hat, diazotirt man durch Zusatz einer Lösung von 7,5 k Nitrit und lässt die Diazoverbindung darauf in eine Lösung von 27 k 2-Naphtol-6-sulfosaurem Natrium und 22 k Soda einlaufen. Man lässt etwa 12 Stunden lang rühren, wärmt sodann langsam auf etwa 50° an und salzt den Farbstoff aus; um aus dem so erhaltenen Farbstoff die Acetylgruppe abzuspalten, werden die Presskuchen in Wasser angerührt und mit verdünnter Natronlauge erwärmt. — Der Farbstoff ergibt auf ungebeizter Baumwolle im seifen- und salzhaltigen Bade direct dunkelblaue Töne; durch Diazotiren auf der Faser und Entwickeln mit β-Naphtol werden indigoblaue, vollkommen echte Färbungen erhalten.

Nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1899) zeigen die Farbstoffe, welche durch Kuppeln von Acetessiganilid (-o- und -p-toluid, -xylid) mit diazotirten Amidoammoniumazofarbstoffen erhalten werden, in vorzüglicher Weise die Eigenschaft, Baumwolle neben Wolle in saurem Bade gleichmässig kräftig anzufärben. Die Färbungen sind gelb bis orangeroth. Namentlich zeichnet sich der Farbstoff Amidoammoniumbase (diaz.) + m-Toluidin (diaz.) + Acetessiganilid durch eine schöne grüne Uebersicht aus. Alkylgruppen im Phenylrest des Ani-

lids beeinflussen die Nüance nur sehr wenig. Zur Darstellung der Farbstoffe werden z. B. 3,77 k salzsaures m-Trimethylammoniumphenylazo-α-naphtylamin, dargestellt durch Einwirkung von diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium auf α-Naphtylamin, in etwa 150 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 2,4 k Salzsäure und 0,69 k Nitrit diazotirt. Die Diazolösung lässt man in eine mit 3 k Natriumacetat versetzte wässerige Suspension von 1,9 k fein zerriebenem Acetessiganilid einlaufen. Das Acetessiganilid geht dabei langsam in Lösung. Nach einiger Zeit wird angewärmt und mit Kochsalz ausgesalzen. Ebenso geht die Farbstoffbildung vor sich, wenn das Acetessiganilid mittels der äquivalenten Menge (1 Mol.) verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und mit der zur völligen Abstumpfung der Salzsäure nöthigen Menge Natriumacetat versetzt unter Rühren in die Diazolösung eingegossen wird.

Das entsprechende Janusroth derselben Farbwerke wird aus der Ammoniumbase mit m-Toluidin und β-Naphtol gewonnen, hat daher die Constitution:

$$(CH_3)_3 \equiv N - C_6H_5 - N = N - C_6H_3(Cl)(CH_3) - N = NC_{10}H_6OH.$$

Janusblau und Janusgrün enthalten einen Diazosafraninrest.

Zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser werden direct ziehende Baumwollfarbstoffe, welche freie Amidogruppen enthalten, aufgefärbt, durch ein salpetrige Säure enthaltendes saures Bad auf der Faser diazotirt und alsdann durch Einbringen in die Lösung eines Phenols oder Amins (α- und β-Naphtol, Naphtylamin o. dgl.) ein neuer Farbstoff erzeugt. Oder es wird der Faserstoff mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol getränkt, dann getrocknet. Dabei scheint das Naphtol mit der Baumwollfaser, ähnlich dem Tannin, eine lose Verbindung einzugehen. Durch Einbringen in die mit Natriumacetat oder Kreide neutralisirte Lösung eines Diazokörpers wird der Farbstoff entwickelt. Besonders wichtig ist hierfür das Paranitranilin, ferner Dianisidin und Metanitranilin.

Man kann z. B. nach Angabe der Bad. Anilinfabr. blaue, blaugrüne bis schwarze Farben auf Baumwolle und Seide in der Weise erzeugen, dass man primäre Monoazofarbstoffe der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α-monosulfosäuren aufklotzt oder auffärbt und die so präparirte Waare nach dem Trocknen durch eine saure Di- oder Tetrazolösung passirt. Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf die obengenannten Monoazofarbstoffe führt zu Farbstoffen, die nach dem Schema:

$$X - N = N - C_{10}H_3(OH)(NH_2)(SO_3H) - N = N - X$$

zusammengesetzt sind. Es wurde nun gefunden, dass die mit Tetrazolösungen (Tetrazodiphenyl, -ditolyl u. s. w.) in obengenannter Weise auf der Faser entwickelten, bereits tiefschwarzen Farbstoffe noch eine freie Diazogruppe enthalten, welche, wenn sie nicht durch Seifen zerstört wird, einer weiteren Combination fähig ist unter Erzeugung hervorragender Färbwirkungen. 25 bez. 100 oder 200 g des aus 1 Mol. der Diazoverbindung des p-Dichloranilins und 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-sulfosäure in saurer Lösung dargestellten Farbstoffes werden unter Zusatz von 5 bez. 20 oder 40 g Aetznatron in 10 l Wasser gelöst, mit dieser Lösung wird der zu färbende Stoff geklotzt, nach dem Trocknen zieht man denselben durch eine etwa 1proc. Lösung von Tetrazodiphenylacetat, und wenn die Farbstoffbildung beendet ist, was man daran erkennt, dass eine Probe des Stoffes in 2,5proc. Sodalösung von 60 bis 70° nicht mehr violett ausläuft, bringt man die Waare nach dem Spülen in eine β-Naphtollösung, die im Liter 15 g β-Naphtol, 50 g Türkischrothöl und 2,5 g Natronhydrat gelöst enthält. Die Combination verläuft sehr rasch und ist nach 1 bis 2 Minuten beendet. Die Beendigung ist leicht erkennbar an dem Farbenumschlag von Grünlichschwarz nach Violettschwarz.

Von der ausserordentlich grossen Anzahl der schon jetzt bekannten Azofarbstoffe [1]) mögen noch folgende angeführt werden.

Amidoazobenzol, $C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2$. Anilin wird mit so viel Salzsäure und Natriumnitrit versetzt, dass nur $^1/_3$ desselben Diazoamidobenzol übergeführt wird, welches mit etwas salzsaurem Anilin in dem überschüssigen Anilin gelöst bleibt. Ist die durch gelindes Erwärmen beschleunigte Umlagerung in Amidoazobenzol erfolgt, so sättigt man das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure, so dass sich

1) Vgl. die letzten 20 Jahrgänge von Fischer's Jahresber. d. chem. Technol.

das schwerlösliche salzsaure Amidoazobenzol abscheidet. Wurde früher als gelber Farbstoff verwendet. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bilden sich die gelben Farbstoffe:

Amidoazobenzolmonosulfosäure, $HSO_3 . C_6H_4 — N = N — C_6H_4NH_2$ und Amidoazobenzoldisulfosäure, $HSO_3 . C_6H_4 — N = N — C_6H_3NH_2SO_3H$. Das Natronsalz der Disulfosäure kommt als Echtgelb oder Säuregelb in den Handel.

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, $HSO_3 — C_6H_4 — N = N — C_6H_4 — N(CH_3)_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Diazobenzolsulfosäure. Das Natronsalz: Tropäolin D, Orange III oder Helianthin färbt Wolle und Seide schön orange, die Färbung ist aber sehr empfindlich gegen Säure.

Tropäolin O, die durch Behandeln von Dioxyazobenzol (aus Diazobenzol und Resorcin) mit Schwefelsäure erhaltene Sulfosäure, $HSO_3 — C_6H_4 — N = N — C_6H_3(OH)_2$, färbt Seide und Wolle in saurem Bade schön goldgelb.

Phenylamidoazobenzolsulfosäure, $HSO_3 — C_6H_4 — N = N — C_6H_4NHC_6H_5$, erhält man durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf eine saure alkoholische Diphenylaminlösung. Das Natriumsalz: Tropäolin OO, Orange IV färbt Seide und Wolle schön orange.

Chrysoïdin, $C_6H_5 — N = N — C_6H_3(NH_2)_2$, wird erhalten durch Mischen äquivalenter Mengen von salzsaurem Diazobenzol und m-Phenylendiamin in Lösung. Der auskrystallisirende Farbstoff färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle gelb.

Bismarckbraun, Phenylenbraun, Vesuvin, Lederbraun entsteht beim Behandeln von Metaphenylendiamin mit Salpetrigsäure. Ein Bestandtheil des Farbstoffes ist das Chlorhydrat des Triamidoazobenzols:

$$H_2N — C_6H_4 — N = N — C_6H_3(NH_2)_2.$$

Nach Nietzki besteht das käufliche Bismarckbraun wesentlich aus:

$$C_6H_4 = \begin{matrix} N = N — C_6H_3(NH_2)_2 \\ N = N — C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}.$$

Nach Oehler (J. 1890) werden als Bismarckbraunsulfosäuren die Azofarbstoffe von der allgemeinen Formel:

$$SO_3H\ C_nH_{2n-9}[N = N\ C_nH_{2n-9}(NH_2)_2]_2$$

bezeichnet, welche bei der Einwirkung von diazotirten Sulfosäuren aromatischer Metadiamine auf zwei Molecüle eines Diamins entstehen. Dieselben zeichnen sich dadurch aus, dass sie ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade braun färben. — Auch Tetrazofarbstoffe werden mit Bismarckbraun erhalten (J. 1889, 724). Zu der 10 k Nitritgehalt entsprechenden Tetrazoverbindung von Benzidindisulfosäure werden z. B. 10 k einer salzsauren Lösung von α-Naphtylamin gegeben, das Gemisch durch essigsaures Natron essigsauer gemacht und das gebildete Zwischenproduct in eine Lösung von 40 k 50proc. Bismarckbraunpaste in 1 hl Wasser eingetragen. Es wird, nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden ist, aufgekocht und der in Lösung gegangene Farbstoff nach Filtration durch Aussalzen erhalten.

Von den wichtigen Naphtolazofarbstoffen mögen folgende erwähnt werden:

Orange I, Tropäolin 000 Nr. 2, das Natronsalz der Benzolazo- und α-Naphtolsulfosäure, $HSO_3C_6H_4 — N = N — C_{10}H_6OH$, erhält man durch Einwirkung von p-Diazobenzolsulfosäure auf α-Naphtol. Färbt Wolle und Seide in saurem Bade orange, ist aber alkaliempfindlich.

Orange II, Tropäolin 000 Nr. 1, $HSO_3C_6H_4 — N = N — C_{10}H_6OH$, aus p-Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtol, färbt Wolle und Seide schön orange und alkaliecht.

Ponceau. Die β-Naphtoldisulfosäure G gibt mit Diazoverbindungen der Benzolreihe orangegelbe, mit denen des Naphtalins scharlachrothe Farbstoffe, ferner entstehen aus der Sulfosäure R schon mit der Diazoverbindung der Benzolreihe rothe Farbstoffe,

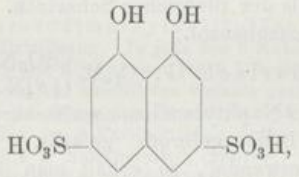
deren Tiefe im Allgemeinen mit der Moleculargrösse wächst. Letztere Säure erzeugt mit den Diazoverbindungen der Xylole sowie der höheren Homologen des Benzols scharlachrothe Farbstoffe, welche unter dem Namen Ponceau R, RR, RRR und G in der Wollfärberei eine grossartige Verwendung finden. α-Diazonaphtalin erzeugt mit der R-Säure, $C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_4 < \begin{matrix} OH \\ (HSO_3)_2 \end{matrix}$, ein tiefes Bordeauxroth: Bordeaux B.

Alizaringelb (Höchst), Beizenfarbstoffe aus den isomeren Nitrodiazobenzolen mit Salicylsäure. Die Paraverbindung (R) färbt orangegelb, die Metaverbindung (GG) reingelb; besonders für Kattundruck.

Anthracengelb (Casella), gelber Beizenfarbstoff, durch Kuppeln von tetrazotirtem Thioanilin und seinen Analogen mit 2 Mol. Salicylsäure.

Azofuchsin (Elberfeld; J. 1890), Azofarbstoff der Dioxynaphtalinsulfosäure; Ersatz für Säurefuchsin.

Chromotrope (J. 1893), Azofarbstoffe der Chromotropsäure genannten Dioxynaphtalindisulfosäure:



welche entsteht durch Verschmelzen einer α-Naphtoltrisulfosäure, welche man durch Nitriren der Naphtalintrisulfosäure, Reduction und Ersetzen der Amidogruppe durch Hydroxyl erhält. Auch durch Diazotiren und Verkochen der Amidonaphtoldisulfosäure H wird die Chromotropsäure erhalten. Die mit dieser Säure erhaltenen Azofarbstoffe zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, dass ihre Färbung durch metallische Beizen in auffallender Weise verändert wird. Der aus Diazobenzol hergestellte Farbstoff erzeugt z. B. im sauren Bade auf Wolle gefärbt ein schönes Eosinroth; Thonerdesalze wandeln die Färbung in violett, chromsaure Salze in ein tiefes Schwarzblau um.

1 Mol. Diamidostilbendisulfosäure gibt mit 2 Mol. Phenol das Brillantgelb, mit 2 Mol. β-Naphtylamin den Hessisch Purpur N, mit 2 Mol. Naphtionsäure Hessisch Purpur P, mit 2 Mol. β-Naphtylaminmonosulfosäure den Hessisch Purpur D, mit 2 Mol. Salicylsäure Hessisch Gelb, mit 1 Mol. α-Naphtylamin und 1 Mol. β-Naphtol Hessisch Violett. Durch Aethylirung des Brillantgelb erhält man Chrysophenin:

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} SO_3Na \\ N.N.C_6H_4.OH \end{matrix}\right. \\ CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} N.N.C_6H_4.OH \\ SO_3Na \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Brillantgelb

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} SO_3Na \\ N.N.C_{10}H_6[\beta]NH_2 \end{matrix}\right. \\ CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} N.N.C_{10}H_6[\beta]NH_2 \\ SO_3Na \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Hessisch Purpur N

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} SO_3Na \\ N.N.C_6H_4.OC_2H_5 \end{matrix}\right. \\ CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} N.N.C_6H_4.OC_2H_5 \\ SO_3Na \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Chrysophenin

$$\left\{\begin{matrix} CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} SO_3Na \\ N.N.C_6H_3 \left\{\begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. \\ CHC_6H_3 \left\{\begin{matrix} N.N.C_6H_3 \left\{\begin{matrix} COONa \\ OH \end{matrix}\right. \\ SO_3Na \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Hessisch Gelb

Zur Herstellung des Croceïnscharlachs werden 50 k Amidoazobenzolmonosulfosäure mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Die Diazobenzolsulfosäure bringt man in eine Lösung von 75 k β-Naphtol-α-Sulfosäure in 5 hl Wasser und 140 k 10proc. Ammoniak:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N_2 . C_6H_4 . N_2 . Cl\end{cases} + C_{10}H_6\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + 2NH_3$$
$$= C_6H_4\begin{cases}SO_3 . NH_4\\N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_6\end{cases}\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + NH_4Cl.$$

Wendet man statt der Sulfosäure freies Amidoazobenzol an, so zeigt der Farbstoff einen etwas gelberen Ton. Die Homologen des Amidoazobenzols liefern blaurothe, Diazobenzol und Homologe rothgelbe Farbstoffe, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen ziegelrothen Farbstoff.

Biebricher Scharlach. Durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf β-Naphtol erhält man Tetrazobenzol-β-Naphtol, dessen Disulfosäure,

$$HSO_3C_6H_4 - N = N - C_6H_3HSO_3 - N = \overset{1}{N} - C_{10}H_6\overset{2}{O}H,$$

auch aus Diazobenzoldisulfosäure und β-Naphtol erhalten wird. Der Farbstoff, welcher häufig auch Monosulfosäure enthält, färbt Wolle und Seide cochenilleroth.

Croceïn 3 B aus Diazoazobenzolsulfosäure und der α-Monosulfosäure des β-Naphtol ist noch schöner als der Biebricher Scharlach. Brillantcroceïn (Casella) aus G-Disulfosäure und Diazoazobenzol.

Doppelbrillantscharlach G, $C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\[\beta]N . N[\alpha]C_{10}H_6[\beta]OH\end{cases}$ wird aus der Diazoverbindung von β-Naphtylaminmonosulfosäure und β-Naphtol gewonnen; Wolle wird in saurem Bade gelbroth gefärbt. Wird statt β-Naphtol die α-Naphtolmonosulfosäure verwendet, so erhält man den Doppelscharlach S, $C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\[\beta]N . N . C_{10}H_5\end{cases}\begin{cases}[\alpha]OH\\[\alpha]SO_3Na_2\end{cases}$, welcher Wolle in saurem Bade scharlachroth färbt.

Wollschwarz, $C_6H_4\begin{cases}SO_3Na\\N . N . C_6H_3\end{cases}\begin{cases}SO_3Na\\N . N . C_{10}H_6 . NH_4\end{cases}\begin{cases}CH_3\\C_6H_4\end{cases}$, ein blauschwarzer Azofarbstoff, erhält die Berl. Actiengesellsch. durch Vereinigung des p-Tolyl-β-naphtylamin mit der Diazoverbindung der Azobenzoldisulfosäure. Das p-Tolyl-β-naphtylamin wird in der 20fachen Menge Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Salzsäure von 20° B. versetzt. Sodann trägt man die äquivalente Menge Diazoazobenzoldisulfosäure ein, wobei sich die freie Säure des Farbstoffes bildet. Letztere wird mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf mit Sodalösung aufgenommen, die erhaltene Lösung filtrirt und der Farbstoff ausgesalzen, wobei er sich in feinen Krystallblättchen abscheidet. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er färbt Wolle in saurem Bade blauschwarz.

Congoroth, $\left[C_6H_4 . N . N . C_{10}H_5\begin{cases}NH_2\\SO_3Na\end{cases}\right]_2$, ist einer der zahlreichen Benzidinazofarbstoffe. Er wird aus Benzidin und Naphtionsäure hergestellt, färbt Baumwolle scharlachroth, wird aber schon durch schwache Säuren blau.

Benzopurpurin 4 B, aus Tetrazo-o-Ditolyl mit Naphtionsäure, färbt Baumwolle schön roth. Wichtig sind auch die Farbstoffe aus Benzidin und den Sulfosäuren des β-Naphtylamins u. s. w. Besonders liefern Casella, die Elberfelder Farbenfabriken eine sehr grosse Anzahl schöner Benzidinfarbstoffe.

Schwefelfarbstoffe. Von den Schwefel haltigen Farbstoffen ist am besten bekannt das Methylenblau, $N\begin{cases}C_6H_3 - N = (CH_3)_2\\S\\C_6H_3 = N = (CH_3)_2Cl\end{cases}$, das Chlorhydrat oder Zink-

chloriddoppelsalz des Tetramethylthionins. Nach H. Caro verwandelt man Dimethylanilin durch Natriumnitrit in Nitrosodimethylanilin, reducirt dasselbe durch Schwefelwasserstoff zu Amidodimethylanilin, welches durch Eisenchlorid oxydirt wird. Man kann auch erst oxydiren und dann mit Schwefelwasserstoff behandeln. Aus der prachtvoll blauen Lösung fällt man den Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink. Oder Nitrosodimethylanilin wird in Schwefelsäure von 1,4 spec. Gew. gelöst und durch Schwefelzink in die Leukobase des Methylenblaus übergeführt und diese oxydirt (Aethylenblau). Das Methylenblau zeichnet sich durch seinen schön blauen, etwas ins Grünliche nüancirenden Ton und seine Echtheit gegen Seife und Licht aus. Es löst sich leicht in Wasser, färbt Baumwolle direct ohne Beize und unterscheidet sich von dem Anilinblau dadurch, dass es beim Kochen mit Aetzalkali das an seinem Geruch zu erkennende Dimethylanilin entwickelt (J. 1888).

Die Herstellung des Methylenblaus umfasst nach Mühlhäuser (J. 1886): 1) Die Darstellung der Nitrosodimethylanilinlösung, 2) die Schwefelung, 3) die Oxydation, 4) die Fällung und 5) die Filtration.

Zur Herstellung der Nitrosodimethylanilinlösung bereitet man die salzsaure Dimethylanilinlösung und die Nitritlösung. In jede der 3 Rohfarbbütten gibt man 12 hl Wasser. Dazu giesst man eine vorher bereitete Lösung von 10 k Dimethylanilin und 1 Ballon Salzsäure (20° B.), deren Mischung am besten im emaillirten Gefässe geschieht, indem man in die vorher mit etwa 50 *l* Wasser verdünnte Salzsäure das Dimethylanilin einrührt. Zur Herstellung der Nitritlösung kommen in jedes den 3 Farbbottichen entsprechende Nitritgefäss, welche mit Auslaufhähnen versehen sind, 6,6 k Natriumnitrit (98proc.) und etwa 150 k Wasser. Nach etwa 12 Stunden öffnet man den Hahn der Nitritgefässe und lässt die Lösung durch eine bleierne Trichterröhre, welche am Boden der Rohfarbbütte mündet, während 2 Stunden einlaufen. Die Temperatur der Lösung soll vor der Nitrosirung ungefähr 8 bis 9° haben, nach derselben ist sie 10 bis 12°. Im Sommer oder Winter regelt man die Temperatur mit Eis oder Dampf. Das Nitrosiren geschieht unter fortwährendem Umrühren; nach demselben werden noch 2 Ballons Salzsäure auf jede Bütte zugegeben.

Die Schwefelung hat den Zweck, die überschüssige Salpetrigsäure auszutreiben, die Nitrosoverbindung zu Amin zu reduciren und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Die Entwickelung des Schwefelwasserstoffes geschieht mit ganz frischem, feuchtem Sodaschlamme. Der stark mit Sodaschlamm angefüllte Eimer hat dann ein Nettogewicht von ungefähr 35 k. Die Füllung zweier solcher Eimer ist zum Abtreiben der Salpetrigsäure aller 3 Bütten nöthig. Man gibt in jede Bütte $^1/_3$ Eimer Sodaschlamm mit einer Handschaufel zu. Es entwickelt sich nun ein gelbgrüner Schaum und bei Zugabe eines weiteren Drittels entweichen die rothgelben Dämpfe der salpetrigen Säure, verdrängt durch den sich im Wasser lösenden Schwefelwasserstoff. Die genannten Arbeiten werden bei fortwährendem Umrühren ausgeführt und dauern etwa 5 Minuten. Die Flüssigkeit riecht dann nach Schwefelwasserstoff.

Vor der Reduction gibt man noch in jede Bütte 2 weitere Ballons Salzsäure und beginnt hierauf mit dem Eintragen des Sodaschlammes. Jede Bütte erhält in Pausen von $1^1/_2$ bis 2 Stunden 4 bis 5 Eimer Sulfid. Bei Zugabe jedes Eimers Schlamm (was ungefähr 2 Minuten dauert) wird stets das Rührwerk im Gange erhalten, um den Schlamm gleichmässig auf der Bodenfläche zu vertheilen. Vorsicht ist hierbei geboten, da die Masse leicht überschäumt, was bei zeitigem Abstellen des Rührwerkes indessen zu verhindern ist. Nach dem Eintragen lässt man das Rührwerk still stehen, so dass die Entwickelung des Schwefelwasserstoffes ruhig und langsam vor sich gehen kann und viel Gelegenheit zum Lösen, wenig zum Entweichen geboten ist. Die Reduction ist gewöhnlich nach dem Eintragen des 4. Eimers fertig. Ein in die Flüssigkeit getauchter Filtrirpapierstreifen darf dann den charakteristischen gelben Nitroso-Rand nicht mehr erscheinen lassen. Da die Brühe über Nacht stehen bleibt, so gibt man noch, je nachdem die Reduction und Sättigung durch Schwefelwasserstoff vorgeschritten ist, $^1/_2$ oder 1 Eimer Schlamm zur Nachentwickelung zu. — Nach Zugabe des Sodaschlammes ist die Lösung milchig weiss; sie enthält im Wesentlichen: salzsaures Amidodimethylanilin und geringe Mengen einer geschwefelten Base, welche beide den blauen Farbstoff ergeben, ferner Schwefelmilch und den Rückstand vom Sodaschlamme, nebst etwas unangegriffenem Sulfid, wodurch später unten zu besprechende Störungen bei der Gewinnung des Farbstoffes verursacht werden. Während des Abschwefelns macht die Brühe eine Reihe von Farbverwandlungen durch, welche schliessen lassen, dass bei der Schwefelung nicht nur Diamin, sondern auch Farbstoff entsteht, der theils zu Methylenweiss reducirt, theils durch höhere Schwefelung in Methylenroth übergeführt ist.

Die Oxydation geschieht durch Zusatz einer Lösung von Eisenchlorid von 1,16 bis 1,17 spec. Gew., was einem Gehalte von 20 bis 21 Proc. Fe_2Cl_6 entspricht, zur geschwefelten Flüssigkeit. Man fügt soviel Eisenchloridlösung zu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz verschwunden und ein geringer Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist. Zur Oxydation genügen fast immer 4 Ballons zu 70 k Eisenchlorid von genanntem specifischem Gewichte. Die oxydirte Brühe muss tiefblau erscheinen; ist sie blauroth, so muss noch nachoxydirt werden. Manchmal ereignet es sich, dass die mit Eisenchlorid versetzte Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder Schwefelwasserstoff entwickelt; auch in diesem Falle setzt man noch etwas Eisenchlorid zu. Diese Zufälligkeiten, welche dann und wann vorkommen können, rühren theils von ungleichmässigem Eintragen des Schlammes, theils von ungenügendem Umrühren her.

Sind die Lösungen vollkommen oxydirt, so wird der Farbstoff ausgesalzen. Zur Fällung werden in jeder Bütte 180 k Steinsalz unter Umrühren eingetragen. Der Farbstoff fällt dann nur theilweise aus; zum vollständigen Niederschlagen gibt man noch in jede Bütte etwa 25 k Chlorzinklösung von 1,5 spec. Gew. zu.

Die Filtration geschieht unter fortwährendem Umrühren und dauert etwa 2 bis 3 Stunden. Die Rohfarbe befindet sich dann auf dem Filter und die rothe Brühe wird in der unten stehenden Bütte aufgefangen. In der oberen Farbbütte bleibt noch ein Rückstand. Man schöpft denselben zweckmässig in eine Holzwanne und schlämmt denselben dort so lange mit Wasser auf, bis er keine Farbe mehr abgibt. Den wässerigen Auszug bringt man später mit der Rohfarbe in die Auszugsbütte, den Rückstand wirft man weg. Die Rohfarbe wird zur Beförderung des Abtropfens mit einem Holzspatel umgestochen und ist dann zur Extraction fertig. Diese Rohfarbe besteht aus Methylenblau, Schlammrückstand, mit Methylenblau angefärbtem Schwefel und Steinsalzrückstand.

Das rothe Filtrat wird auf Zinkfarbe verarbeitet. Zur Aufarbeitung der rothen Brühe werden 36 k Zinkstaub mit wenig Wasser zum Brei angerührt; auf eine Bütte kommen also 12 k Zink. Das Eintragen des Metallteiges geschieht mit einem eisernen Löffel und zwar gibt man von 10 zu 10 Minuten in jede Bütte einen Löffel voll unter heftigem Umrühren zu. Die Flüssigkeit arbeitet und schäumt, Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Man trägt so lange Zink ein, bis die Brühe farblos geworden ist. Unter tüchtigem Umrühren wird nun noch in jede Bütte ein Ballon = 70 k Eisenchlorid zugesetzt, wobei eine tiefblaue Lösung entsteht, aus welcher sich das Blau in Folge des Gehaltes an Salz und Chlorzink unmittelbar und ohne weiteres Zuthun ausscheidet.

Zur Aufarbeitung der Rohfarbe wird die Lösebütte mit Wasser angefüllt und mit Dampf auf 24° gebracht. In das mit etwa 18 k Eisenchlorid versetzte Wasser bringt man die Rohfarbe von 6 Bütten, rührt durch bis zur vollständigen Sättigung des Wassers mit Farbstoff und anhängenden Salzen, lässt absitzen und streut zur besseren Klärung der Flüssigkeit noch einige Hände voll Kochsalz über die Oberfläche der Farblösung. Nach etwa 12stündiger Ruhe decantirt man die Farbbrühe mittels eines Hebers auf ein Filter. Nach weiteren 2 Stunden befindet sich das ganze Filtrat in der unten stehenden Bütte. Beim Anfiltriren der Lösung lässt man zweckmässig die ersten trüben Antheile auf ein zweites, ebenfalls über der Bütte liegendes Filter laufen; sobald die Lösung klar ist, filtrirt man durch ein anderes Filter. Das Filtrat wird nun mit 200 k reinem Kochsalz und 30 k Chlorzink vollständig ausgesalzen. Hat man sich davon durch die Papierprobe überzeugt, so filtrirt man durch ein untergestelltes Filter sogleich ab. Ehe die Farbe aufs Filter läuft, lässt man sie durch ein feines Sieb gehen, um die gröberen Bestandtheile des Kochsalzes zurückzuhalten. Der Farbstoff wird schliesslich vollkommen abtropfen gelassen. Die Auszugsbütte wird dann zu weiterer Extraction von Farbstoff wieder mit Wasser aufgefüllt, auf 24° angewärmt und mit 18 k Eisenchlorid versetzt. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wird ebenfalls eingerührt und der Inhalt genau wie beim 1. Auszug weiter behandelt. Bei der dritten Extraction gibt man nur ungefähr 9 k Eisenchlorid zu, im Uebrigen wird wie zuerst verfahren. Dieser Auszug liefert nun, da alle Salze ausgezogen sind, die schönste, stärkste und reinste Farbe. Vor Allem findet sich in diesem Auszuge kein Methylenroth mehr vor. War die Farbe sehr ergiebig, so muss man unter Umständen noch einen 4. Auszug machen; gewöhnlich genügen jedoch drei. Der beim letzten Auszuge auf dem Filter und in der Bütte verbleibende Rückstand kommt in die Kochbütte, wo er mit Salzsäure aufgeschlossen wird.

Die Kochbütte wird zur Hälfte mit Wasser angefüllt, der gut durchgerührte Inhalt mit 15 k Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Die anfangs stark blaue Flüssigkeit wird blassblau und unter Umständen auch farblos; salpetrige Säure entweicht. Sobald die Masse kocht, gibt man 30 k Eisenchlorid zu und filtrirt sofort in eine unten stehende Bütte ab. Der Zweck des Aufkochens ist die Reduction des auf fein vertheiltem Schwefel niedergeschlagenen bez. anhaftenden Methylenblau. Das Filtrat wird in der unteren Bütte noch mit 8 k Eisenchlorid nachoxydirt und dann mit ungefähr 150 k Steinsalz und 30 k Chlorzinklösung ausgesalzen. Sollte

der in der Kochbütte verbleibende Rückstand noch nicht ganz aufgeschlossen sein, was selten der Fall ist, so macht man noch einen zweiten Auszug, füllt hierbei die Bütte aber nur zu $^1/_4$ mit Wasser und behandelt weiter, wie oben beschrieben.

Die Zinkfarbe von 6 Ansatzbütten kommt in die Kochbütte und wird dort mit kaltem Wasser aufgerührt. Die Flüssigkeit wird dann 12 Stunden absitzen gelassen und in die unten stehende Bütte filtrirt. Das Filtrat wird mit 10 k Eisenchlorid, 150 k Steinsalz und 30 k Chlorzinklösung ausgesalzen und filtrirt. Der Filterrückstand kommt wieder in die Bütte zurück. Die Bütte wird zu $^1/_4$ mit Wasser gefüllt und wie oben weiter verfahren, aber nur mit 40 k Salz und 6 k Chlorzinklösung ausgefällt. Den zweiten Zinkfarbenauszug lässt man jedoch in der Regel weg und arbeitet so, dass man, wenn die Kochfarbe aus der Rohfarbenbütte in die Kochbütte kommt, eben mit dem ersten Auszuge der Zinkfarbe fertig ist. Es wird auf diese Weise zweckmässig der Rückstand der Zinkfarbe mit der Kochfarbe aufgearbeitet.

Der Aufarbeitung der Rohfarbstoffe gemäss erhält man 3 Sorten von Reincarmin: Reinfarbe, Zinkfarbe und Kochfarbe auf dem Filter. Nach jeder Filtration wird der Farbstoff auf dem Filter zusammengekratzt und in einem wollenen Spitzfilter abtropfen gelassen; dort läuft die letzte Salzbrühe ab. Die gut abgetropften Farbstoffe werden dann in einem Fasse gemischt und zur Mischung soviel Wasser zugesetzt, bis sich eben anfängt, auch Farbstoff und nicht bloss Salz zu lösen, d. h. bis ein Streifen Filtrirpapier, mit der Lösung befeuchtet, sich schwach blau färbt. Der einige Stunden sich selbst überlassene Teig wird hierauf durch Filterbeutel filtrirt, in starke Baumwolltücher eingeschlagen und unter der Spindelpresse ausgepresst. Die Pressfarbe, d. h. die so erhaltenen Presskuchen werden auf Zinkblechen vertheilt mittels Holzspatel zerschnitten und in der mit Dampfröhren geheizten Trockenstube bei etwa 60° getrocknet. Statt die 3 Farbsorten in der angegebenen Weise zu mischen, kann man auch jede für sich aufarbeiten. Dann ist die Reinfarbe die farbkräftigste und reinste, die Kochfarbe die schwächste. Werden diese Farbstoffe für sich angewässert, so ist die Reinfarbe blau, die Zinkfarbe und die Kochfarbe grau. Ebenso verhalten sich die gepressten und getrockneten Farbstoffe. Die Ausbeute beträgt für jede Bütte 5 bis 6 k Farbstoff. Der in der Kugelmühle gemahlene Farbstoff bildet ein bronzefarbenes Pulver.

Nach einem anderen Verfahren oxydirt man Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Thiosulfaten, oder man lässt letztere auf das Oxydationsproduct dieser Base einwirken; es entsteht die Thiosulfosäure des Dimethylparaphenylendiamins. Diese lässt sich durch Oxydation mit parafreien Monaminen zu den Indamin-Thiosulfosäuren combiniren, welche sich in oben angedeuteter Weise in die Leukoverbindungen der Methylenblaufarbstoffe umwandeln lassen. Durch Reduction mit Zinkstaub geht die Thiosulfosäure unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins: $(CH_3)_2N - C_6H_3 . NH_2 . SH$, über. Aus letzterem kann durch Oxydation das Disulfid

$$(CH_3)_2N\overset{NH_2}{C_6H_3}S - S\overset{H_2N}{C_6H_3}N(CH_3)_2$$

erhalten werden. Dasselbe entsteht auch aus den Thiosulfosäuren unter Abspaltung von Schwefeldioxyd, wenn diese mit Alkalien oder Säuren behandelt werden. Die Mercaptane der Paradiamine condensiren sich bei Gegenwart von Oxydationsmitteln leicht mit parafreien Monaminen und bilden die Mercaptane der entsprechenden Indamine. Diese sind den entsprechenden Leukothiazimen isomer und gehen in diese über. Aus den Leukokörpern lassen sich die Farbstoffe leicht durch Oxydation mit Eisenchlorid gewinnen.

Lauth's Violett, Thionin, $N\left\{\begin{matrix} C_6H_3 . NH_2 \\ S \\ C_6H_3 . NH . HCl \end{matrix}\right.$, wird hergestellt durch Oxydation von p-Phenylendiamin in saurer schwefelwasserstoffhaltiger Lösung (J. 1883 u. 1884). Bernthsen erhitzt 10 Th. Diphenylamin mit 4 Th. Schwefel am Rückflusskühler auf 250 bis 300° während 2 Stunden oder so lange, bis die Beendigung der Reaction sich durch das Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwickelung anzeigt. Zur Reinigung des so erhaltenen rohen Thiodiphenylamins wird dasselbe destillirt und das

hellgelbe, krystallinisch erstarrende Destillat mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Nitrirung trägt man dasselbe unter gutem Kühlen und Umrühren nach und nach in 5 Th. Salpetersäure von 40° B. Die erhaltene breiartige Mischung wird dann in viel kaltes Wasser eingetragen und die sich als hellgelbes Pulver ausscheidende Nitroverbindung filtrirt und gewaschen. Dieselbe ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig. Statt freier Salpetersäure lassen sich auch die bekannten Nitrirungsgemische anwenden. Zur Reduction dieses nitrirten Thiodiphenylamins eignen sich die üblichen Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, Eisen, Zinn oder Zink und Salzsäure o. dgl. Unter Anwendung von Zinn und Salzsäure verläuft die Reduction in der Wärme sehr schnell, die Nitroverbindung löst sich auf und es entsteht eine farblose Lösung, aus welcher nach der Entfernung des Zinnes durch Schwefelwasserstoff bez. Zink durch Eindampfen das salzsaure Salz der Leukobase bez. eine Chlorzinkdoppelverbindung desselben erhalten wird. Die Leukoverbindung ist dadurch charakterisirt, dass sie beim Uebersättigen mit Ammoniak sowie in Berührung mit irgend einem Oxydationsmittel sich sofort in einen violetten Farbstoff umwandelt.

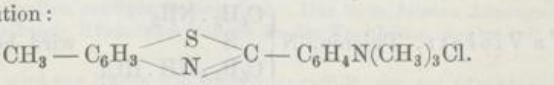
Zur Oxydation des Reductionsproductes kann man die mittels Zink entzinnte farblose Lösung anwenden. Auf Zusatz von Eisenchlorid bis zum schwachen Vorwalten desselben entsteht sofort eine intensiv violette Fällung des Schwefel haltigen Farbstoffes, welche, wenn nöthig, durch Zusatz von Kochsalz vervollständigt werden kann. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages kann derselbe durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser weiter gereinigt werden; auch erhält man den Farbstoff völlig rein und in Gestalt feiner Krystallnadeln, wenn man seine concentrirte wässerige Lösung durch Zusatz von Salzsäure fällt. Im trockenen Zustande ist der Farbstoff ein metallisch glänzendes, grünes Krystallpulver, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche bei steigendem Wasserzusatze zuerst in ein reines Blau und dann in Violett übergeht. Die durch Alkalien in Freiheit gesetzte Farbstoffbase ist roth und in Aether mit gelbrother Farbe löslich. Der Farbstoff fixirt sich direct auf thierischer Faser und eignet sich besonders zum Färben von animalisirter oder tannirter Baumwolle. — Durch den Eintritt von Alkoholradicalen in das Farbstoffmolecül entstehen Farbstoffe von violettblauem bis blaugrünem Tone (vgl. J. 1886, 460).

Primulin ist jetzt im Handel unter den Namen Polychromin, Thiochromogen, Chamäleongelb, Sulphin, Aureolin u. s. w. Beim Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel im Verhältniss von 4 At. des letzteren zu 2 Mol. des ersteren findet ein Verlust von Schwefelwasserstoff statt:

$$2\,C_7H_9N + S_4 = C_{14}H_{12}N_2S + 3\,H_2S.$$

Das Reactionsproduct besteht zu etwa 50 Proc. aus Dehydrothiotoluidin, 40 Proc. Primulinbase und 10 Proc. von unverändertem Paratoluidin. Beim Erhitzen von Dehydrothiotoluidin mit Schwefel entsteht Primulinbase (J. 1889). Die so erhaltenen gelben Farbstoffe lassen sich leicht in Sulfosäuren überführen, welche ungebeizte Baumwolle gelb färben. Vermöge ihrer Amidogruppen können sie leicht diazotirt und mit Naphtol u. dgl. zu Azofarbstoffen gekuppelt werden. Man benutzt diese Eigenschaft hauptsächlich zur Erzeugung neuer Farbstoffe auf der Faser.

Thioflavine erhält man durch Behandlung von Dehydrothiotoluidin mit alkylirenden Mitteln (J. 1890). Nach Nietzki scheint das gebräuchlichste Handelsproduct „Thioflavin T" das Trimethylchlorid des Dehydrothiotoluidins zu sein, besässe demnach die Constitution:



$$CH_3 - C_6H_3 \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} C - C_6H_4N(CH_3)_3Cl.$$

Das nur schwach basische Dehydrothioparatoluidin gewinnt durch die höhere Alkylirung einen stärkeren Basencharakter und wird dadurch zu einem basischen Farbstoff, welcher sich leicht auf tannirter Baumwolle fixirt. Es erzeugt schön gelbe, dem Auramin ähnliche Töne. — Durch Methyliren der Dehydrothiotoluidinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff von sauren Eigenschaften (Thioflavin S).

Kanarin, Persulfocyan, $C_6N_4O_2H_4S_5$, entsteht durch Oxydation von Rhodankalium. In einem Gefässe werden 3 k Rhodankalium in 6 *l* heissem Wasser gelöst, 300 g chlorsaures Kalium hinzugefügt und nach Umrühren mit 2,4 k Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird, wenn nöthig, schwach erwärmt, bis die nach einigen Minuten entstehende Reaction (ein leichtes Aufwallen an einzelnen Stellen) sich fast ganz gelegt hat. Dann stellt man das Gefäss in kaltes Wasser und fügt die übrigen 1,2 k chlorsaures Kalium und 3,6 k Salzsäure nach und nach in kleinen Posten hinzu. Die Temperatur des Gemisches muss während der Arbeit auf etwa 80° gehalten werden. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, dann auf einem Leinwandseiher gesammelt und bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. Die wässerigen Lösungen der Kanarinalkalisalze färben Baumwolle ohne vorheriges Beizen von maisgelb, gelb bis orange; die Farbe ist sowohl seifen-, wie lichtecht (vgl. J. 1899, 660).

Goppelsröder erhielt das Persulfocyan durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Rhodankalium am positiven Pole als orangegelben Niederschlag. Er hat das Kanarin aber auch mit Hülfe der Elektrolyse auf den pflanzlichen und thierischen Fasern selbst gebildet und gleichzeitig befestigt (J. 1884).

Croissant und Bretonnière in Lavalle[1]) stellten zuerst durch Schmelzen von Sägespänen, Kleie, Papierabfällen u. dgl. mit Schwefel und Alkali in Wasser lösliche Farbstoffe her, welche Faserstoffe ohne Beize graubraun bis schwarz färbten. Obgleich die Färbungen billig und echt waren, fanden sie des hässlichen Geruchs wegen wenig Beifall. Erst in den letzten Jahren sind die Schwefelfarben von grosser Bedeutung geworden, nachdem — zuerst durch Vidal — von bestimmten chemischen Verbindungen ausgegangen wurde.

Nach Vidal erhitzt man im geschlossenen Gefäss 10 k Benzochinon, 5 k Schwefel, 4 k Chlorammonium und 6 k Aetznatron 6 Stunden lang auf eine Temperatur zwischen 160 und 210°; dann lässt man erkalten und zerkleinert das Product, welches man in diesem Zustande zum Färben benutzen kann. Der so erhaltene Farbstoff ist in Carbonaten oder Schwefelalkalien löslich mit einer charakteristischen flaschengrünen Färbung; verdünnte Säuren geben einen braunrothen, an der Luft schwarz werdenden Niederschlag. — Der Farbstoff hat die Eigenschaft, ungebeizte Pflanzenfaser in schwarzgrünen Tönen zu färben, welche, mittels Eisenchlorid oder Kaliumbichromat fixirt, in schwarzblau übergehen (J. 1896 u. 1899).

Einen Fortschritt bedeutete das Immedial-Schwarz von Casella & Cp. (J. 1899). Es wurde gefunden, dass ein ausgezeichneter Farbstoff erhalten wird, wenn man p-Oxy-o¹-p¹-dinitrodiphenylamin mit Schwefelalkalien und Schwefel erhitzt. Der Farbstoff färbt Baumwolle direct in tief blauschwarzen Tönen. Die Färbungen sind reibecht, lichtecht und vollkommen wasch- und walkecht. Das Ausgangsmaterial wird erhalten, indem man 1-3-Dinitro-4-chlorbenzol auf p-Amidophenol derart einwirken lässt, dass nur die Amidogruppe substituirt wird. Die Bildung des p-Oxy-o¹-p¹-dinitrodiphenylamins vollzieht sich z. B. glatt, wenn man die Componenten in alkoholischer Lösung im Molecularverhältniss bei Gegenwart von Acetaten auf einander wirken lässt. — 15 k p-Oxy-o¹-p¹-dinitrodiphenylamin werden mit 75 k krystallisirtem Schwefelnatrium und 30 k Schwefel bei Gegenwart von wenig Wasser allmählich bis etwa 140° erhitzt. Man hält einige Stunden bei dieser Temperatur, bis die Masse

1) J. 1874, 888; die Farbstoffe wurden „Patentfarben" oder Cachou de Lavalle genannt. Eine Fabrik in Göttingen, welche schauderhafte Mercaptan-Gerüche verbreitete, wurde bald geschlossen.

nahezu völlig trocken ist. Dann erhitzt man, um den letzten Rest Wasser zu entfernen, kurze Zeit auf etwa 160°. Man erhält so den Farbstoff direct in löslicher Form in einem für den Gebrauch in der Färberei geeigneten Zustande. — Durch Säuren wird er aus seinen Lösungen gefällt und kann auf diese Weise isolirt und rein erhalten werden.

Casella fand, dass das Immedial-Schwarz sich mit Wasserstoffsuperoxyd auf der Faser oxydiren lässt und hierbei eine indigoblaue Farbe liefert. Jetzt wird diese Oxydation billigst durch Dämpfen unter Luftzutritt vorgenommen. Die Töne, welche so erzielt werden, sind den mit Indigo erhältlichen an Echtheit in mehrfacher Hinsicht überlegen. Insbesondere ist deren Wasch- und Reibechtheit eine bessere.

Nach Dahl (J. 1899) hat sich gezeigt, dass die Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure (leicht darstellbar aus m-Amidobenzolsulfosäure und 1:2:4-Chlordinitrobenzol) beim Schmelzen mit Schwefelalkali und Schwefel einen Farbstoff liefert, der bei Gegenwart von Schwefelalkali in Wasser leicht löslich ist und Baumwolle ohne Beize intensiv schwarz anfärbt. 60 k Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\,aq$) werden mit etwa 5 k Wasser in einem eisernen Kessel geschmolzen und hierzu bei etwa 100° eine Mischung von 8 k Schwefelblumen mit 12 k Dinitrodiphenylamin-m-sulfosaurem Natron gegeben. Nach der ersten heftigen Reaction erhitzt man langsam weiter, bis die Temperatur in der Schmelze 200 bis 220° erreicht hat. Man hält bei dieser Temperatur so lange, bis die Masse trocken geworden. Die so erhaltene trockene schwarze Schmelze wird direct als Farbstoff benutzt.

Zur Darstellung brauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe erhitzt die Bad. Fabrik (J. 1901) Dinitroacetanilid, ($NO_2:NO_2:NHCOCH_3 = 4:2:1$), mit Schwefel und Schwefelalkalien. In einem eisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel, der im Oelbade erwärmt wird, schmilzt man 250 g krystallisirtes Schwefelnatrium und 100 g Schwefel. Nachdem der Schwefel sich gelöst hat, trägt man bei etwa 130° 65 g Dinitroacetanilid ein und steigert die Temperatur langsam auf 220°. Sobald die Schmelze so zähflüssig geworden ist, dass sie nicht mehr umgeschaufelt werden kann, wird sie auf Eisenbleche in flacher Schicht aufgetragen und im Luftbad bei etwa 200° mehrere Stunden gebacken. Die so erhaltene Schmelze ist in schwefelnatriumhaltigem Wasser leicht mit rothbrauner Farbe löslich und kann direct zum Färben Verwendung finden. — Verwendet man statt der vierfachen Menge Schwefelnatrium die fünffache Menge und verfährt im Uebrigen in der gleichen Weise, so erhält man einen Farbstoff von reinem Braun.

Zur Darstellung eines grünen schwefelhaltigen Farbstoffes wird nach Geigy (J. 1901) p-Nitrophenol ohne vorherige Reduction mit gesättigten Lösungen von Schwefel in Schwefelnatrium bei etwa 200 bis 240° verschmolzen. 100 k krystallisirtes Schwefelnatrium werden geschmolzen, mit 40 k Schwefel versetzt und so lange gekocht, bis dieser gelöst ist; hierauf gibt man 17 k p-Nitrophenol hinzu (welches vorher in das Natriumsalz übergeführt werden kann). Die Schmelze wird alsdann so lange bei 200 bis 240° gehalten, bis sie trocken geworden ist. Sie kann direct zum Färben verwendet werden.

Die Elberf. Farbenfabriken (J. 1901) haben gefunden, dass man aus den mono- und dimethylirten Derivaten des Amidodinitrodiphenylamins durch Erhitzen mit Schwefelalkalien und Schwefel, mit Alkalipolysulfiden, Gemengen von Schwefel und Alkali oder analog wirkenden Substanzen werthvolle olivgrüne, direct färbende Baumwollfarbstoffe erhalten kann, die sich neben ihrer schönen Nüance im Besonderen durch ihre hervorragende Wasch- und Lichtechtheit auszeichnen. Die methylirten Producte kann man leicht in der Weise gewinnen, dass man Dinitrochlorbenzol auf die einseitig mono- und dimethylirten Diamine der Benzolreihe einwirken lässt. — 80 k trockenes Schwefelnatrium, 60 k Schwefel und 30 *l* Wasser werden in einem eisernen Kessel, an dem sich ein Rührwerk befindet, auf 90 bis 100° erhitzt und in dieses Gemisch 40 k Dimethyl-p-amidodinitrodiphenylamin eingetragen. Darauf erhöht man unter Umrühren die Temperatur auf 150 bis 160°, und wenn die Schmelze fest geworden ist, so steigert man ganz allmählich die Temperatur bis auf 280 bis 290° und fährt mit dem Erhitzen fort, bis eine Zunahme der Farbstoffbildung nicht mehr zu bemerken ist. Nach dem Erkalten bildet das entstandene Product ein schwarzes Pulver, das sich mit gelboliver Farbe in Wasser löst und Baumwolle in mit Kochsalz und Schwefelnatrium versetzten heissen Bädern in intensiven olivgrünen Tönen färbt, die beim Nachbehandeln mit Oxydationsmitteln grünstichiger werden. (Vgl. J. 1898, 616.)

Verfahren zur Darstellung neuer blauer Baumwollfarbstoffe derselben Farbenfabriken (J. 1900) besteht darin, dass man $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol, $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin, deren Sulfosäuren oder die $\alpha_1\alpha_4$-Chlornaphtolsulfosäuren bez. die aus Diazoverbindungen und $\alpha_1\alpha_4$-Amido-

naphtolsulfosäuren erhältlichen Azofarbstoffe mit Schwefel und Schwefelalkali, oder mit Alkalisulfiden, oder Gemengen von Schwefel und Alkali bez. mit analog wirkenden Substanzen in Gegenwart von Zink oder Zinkverbindungen auf höhere Temperaturen erhitzt. Es werden z. B. 20 k gepulvertes Chlorzink (wasserfrei) in eine Auflösung von 132 k einer 38proc. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäurepaste in 46 *l* Natronlauge (1:3) eingerührt und dann 87 k trockenes Schwefelnatrium und 82 k Schwefelblumen hinzugesetzt. Die Mischung wird in einem eisernen Kessel unter fortwährendem Rühren mittels Metallbad langsam auf 200° (Temperatur im Metall) und so lange bei dieser Temperatur erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Schmelze fest wird und sich leicht zu einem trockenen Pulver zerstossen lässt. Nachdem der Kessel verschlossen ist, wird die Temperatur auf 240° gesteigert und die Schmelze weitere 4 Stunden bei 240° gehalten. Die so erhaltene blauschwarze pulverige Masse färbt, am besten in kochenden Bädern unter Zusatz von Kochsalz oder von Kochsalz und Soda, Baumwolle direct in blauen indigoähnlichen alkali- und lichtechten Tönen an. — In analoger Weise werden ähnliche blaue Farbstoffe erhalten, wenn man in obigem Beispiele statt der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\alpha_2\beta_1$-disulfosäure andere $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäuren, das $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol oder die $\alpha_1\alpha_4$-Chlornaphtolsulfosäuren verwendet.

Zur Darstellung eines blauen Baumwollfarbstoffes reducirt man nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1901) $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin mit 2 Mol. Natriumdisulfid, versetzt die erhaltene rothe Lösung mit Natriumbisulfit und scheidet den Farbstoff nach eingetretener Umwandlung mit Salzsäure ab. — Die aus 500 k Schwefelnatrium, 5 hl Wasser und 65 k Schwefel erhaltene Natriumdisulfidlösung wird mit 20 hl Wasser verdünnt und unter Umrühren mit 200 k $\alpha_1\alpha_4$-Dinitronaphtalin langsam versetzt. Durch gelindes Erwärmen wird die Temperatur auf 30° gebracht; sie steigt dann durch die eintretende Reaction allmählich auf 50°. Nach 1- bis 2stündigem Rühren und Belassen auf dieser Temperatur ist kein unverändertes Dinitronaphtalin mehr vorhanden. — Die rothe Lösung wird filtrirt und kalt mit 500 k einer etwa 38proc. Natriumbisulfitlösung versetzt. Die intensiv rothe Lösung geht rasch in gelbbraun über. Nach etwa 12stündigem Stehen ist sie blau geworden, wird mit 120 k Salzsäure versetzt und auf 60 bis 80° erhitzt. Der Farbstoff scheidet sich als blauer Niederschlag ab, der abfiltrirt und gewaschen wird. In Lösung bleibt in geringer Menge ein blauvioletter Farbstoff, der ausserordentlich leicht löslich und durch Kochsalz nicht fällbar ist. Die mit diesem Farbstoff erzielten Färbungen sind sehr beständig.

Heute liefern besonders die Elberfelder Farbenfabriken in ihren bez. Katigen-Farbstoffen, Casella mit ihren Immedial-Farben, die Basler Fabrik mit ihren Pyrogen-Farbstoffen — mit Ausnahme von Roth und Scharlach — fast alle Färbungen, welche sich durch Echtheit auszeichnen und schon jetzt von grosser Wichtigkeit sind (vgl. Färberei). Die chemische Constitution dieser Farbstoffe ist noch unbekannt.

Sonstige organische Farbstoffe.

Die Gallussäure wird zur Herstellung von verschiedenen Farbstoffen verwendet (vgl. J. 1891, 725), so von Gallocyanin (S. 96), Galleïn, Cörulеïn und Galloflavin (vgl. J. 1890, 723).

Zur Darstellung gelber und gelbbrauner Farbstoffe werden nach Bad. Anilinfabr. (J. 1897) 100 k Gallussäure in 1600 k Schwefelsäure von 66° B. aufgelöst und diese Lösung auf 0° bis + 5° abgekühlt. Man trägt nun langsam unter Rühren 126 k Benzoïn ein und rührt noch 24 Stunden lang. Alsdann wird die Masse in 80 hl Wasser gegossen und der als Niederschlag sich ausscheidende Farbstoff abfiltrirt und ausgewaschen.

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$ oder $C\begin{cases} C_6H_2.OH.O \\ O \\ C_6H_2.OH.O \\ C_6H_4.CO.O \end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung des Phtalsäureanhydrides auf Pyrogallol in derselben Weise, wie Phtalsäureanhydrid mit Resorcin sich zu Fluoresceïn verbindet (vgl. S. 79). Zu seiner Darstellung erhitzt man nach Baeyer's Vorschrift 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Pyrogallol während

einiger Stunden auf 190 bis 200°, bis die Schmelze dick wird. Die erkaltete Schmelze wird in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und das ausgeschiedene Galleïn durch wiederholtes Umlösen und Ausfällen gereinigt. In der Technik geht man nicht vom Pyrogallol aus, sondern man erhitzt ein Gemisch von Gallussäure und Phtalsäureanhydrid auf 190 bis 200°. Bei dieser Temperatur zerfällt die Gallussäure in Pyrogallol und Kohlensäure; letztere entweicht, während das erstere sich mit dem Phtalsäureanhydrid zu Galleïn verbindet. Der Farbstoff wird auch Alizarinviolett oder Anthracenviolett genannt.

Cöruleïn, $C_{20}H_8O_6$, bildet sich, wenn man Galleïn in concentrirter Schwefelsäure löst und auf 190 bis 200° erhitzt; Galleïn verliert 1 Mol. Wasser und gibt den auch Alizaringrün und Anthracengrün genannten Farbstoff.

Die bräunlich-rothen Tinten des Galleïns lassen sich ebenso leicht, aber schöner und echter mit Alizarin erzeugen, dagegen sind die prächtigen Olivetöne des Cöruleïns durch ihre grosse Licht- und Seifenechtheit, sowie durch die Leichtigkeit und Sicherheit ihrer Anwendung dem Kattundrucker geradezu unentbehrlich geworden. Galleïn und Cöruleïn werden ähnlich dem Gallocyanin am besten mit Chromsalzen befestigt. Die wasserlösliche Bisulfitverbindung des Cöruleïns wird weniger häufig angewandt, als das pastenförmige Cöruleïn des Handels, dem man Bisulfit zusetzt, um in der Druckfarbe selbst die wasserlösliche Doppelverbindung zu erzeugen.

Galloflavin, $C_{13}H_6O_9$, entsteht durch Oxydation von Gallussäure in alkalischer Lösung durch atmosphärische Luft. Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1887) werden 5 Th. Gallussäure in 80 Th. Alkohol von 96° Tr. und 100 Th. Wasser gelöst. Die auf 5 bis 10° abgekühlte Lösung wird dann mit 17 Th. Kalilauge von 30° B. langsam und unter gutem Umrühren vermischt und bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Zu diesem Zweck leitet man entweder einen kräftigen Luftstrom durch die alkalische Lösung oder man setzt dieselbe in dünnen Schichten der Luft aus, indem man durch Anwendung passend construirter Apparate oder Rührvorrichtungen für stetige Erneuerung der Oberfläche sorgt. Das Fortschreiten der Oxydation gibt sich durch die zunehmende olive- bis grünbraune Färbung der Lösung und durch die allmählich erfolgende Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, des Kaliumsalzes der neuen Farbstoffsäure zu erkennen. Zur Controle der Operation nimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe, filtrirt dieselbe, schüttelt das Filtrat mit Luft und beobachtet, ob sich nach einiger Zeit noch ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag des Kaliumsalzes ausscheidet. Findet keine fernere Krystallabscheidung mehr statt, so unterbricht man die Behandlung, um eine weitergehende Oxydation und Zerstörung des entstandenen Farbstoffes zu vermeiden. Der Krystallbrei wird dann schnell filtrirt, abgepresst und zum Zweck fernerer Reinigung in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wird bei etwa 50° mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach übersättigt und aufgekocht, bis die ausgeschiedene Farbstoffsäure sich in ein Haufwerk flimmernder, hellgrüngelber Krystallblättchen umgesetzt hat, welche von der rothbraunen Lösung durch Filtriren getrennt werden. Nach Auswaschen mit lauwarmem Wasser ist der Farbstoff zum Färben und Drucken direct verwendbar.

Styrogallol. Zimmtsäure und Gallussäure vereinigen sich bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : CH . COOH + C_6H_2(OH)_3COOH = C_{16}H_{10}O_5 + 2\,H_2O.$$

Unter denselben Umständen gibt auch Tannin (Digallussäure) das gleiche Condensationsproduct. 10 Th. (1 Mol.) Zimmtsäure und 17 Th. (1 Mol.) Gallussäure werden mit 150 Th. concentrirter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden im Wasserbade auf 45 bis 55° erhitzt. Die Schmelze wird hierauf in viel kaltes Wasser eingegossen, wobei sich das Styrogallol als blassgrün gefärbtes, aus mikroskopischen Nädelchen

bestehendes Pulver abscheidet, das man anhaltend mit kochendem, etwas essigsäurehaltigem Wasser wäscht. Das Styrogallol ist ein Farbstoff, welcher ähnlich dem Nitroalizarin gelb- bis schwarzbraune Töne mit Beizen erzeugt. Die Färbungen sind seifenecht. Das Styrogallol lässt sich durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure u. s. w. in eine gelb gefärbte, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht lösliche Sulfosäure überführen, die Wolle hellgelb färbt (J. 1887).

Purpurogallin durch Behandeln von Pyrogallol mit Kaliumferrocyanid (J. 1888).

Beizenfärbende Oxyketonfarbstoffe erhält man durch Schmelzen von Pyrogallol und Benzoësäure mit Chlorzink (J. 1889 u. 1890). — Beizenfärbende basische Farbstoffe erhält man aus Pyrogallol und Amidobenzophenon (J. 1891).

Coerulignon (aus Holztheer) liefert mit aromatischen Aminen blaue Farbstoffe (J. 1897, 689).

Tartrazin. Das Natronsalz der Disulfo-diphenylizin-dioxyweinsäure erhält man durch Einwirkung von Phenylhydrazinmonosulfosäure (aus Diazoamidobenzol) auf Dioxyweinsäure (J. 1887 u. 1891). Es werden z. B. 10 Th. dioxyweinsaures Natron in 30 Th. Wasser vertheilt und mit 35 Th. Salzsäure von 20° B. versetzt. Zu der so entstandenen klaren Lösung setzt man dann eine Lösung von 12,8 Th. Phenylhydrazinchlorhydrat in 100 Th. Wasser und erwärmt gelinde. Es scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag aus; nach 12stündigem Stehen wird dieser auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Der so erhaltene lichtgelbe Farbstoff ist in Alkalien und Alkohol leicht und vollständig, in Wasser schwer und unvollständig löslich. — Nach einer zweiten Vorschrift werden 10 Th. dioxyweinsaures Natron mit 16 Th. Wasser angerührt und auf etwa 40° erwärmt; bei dieser Temperatur werden die zur Lösung des Salzes erforderlichen 13 Th. Salzsäure zugegeben. Die Lösung wird filtrirt und mit einer klaren Lösung von 20 Th. Phenylhydrazinsulfosäure (aus Sulfanilsäure) in 60 Th. Wasser und 10 Th. 30proc. Natronlauge gemischt. Man erwärmt eine Zeit lang auf etwa 80°. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene gelbe Farbstoff filtrirt, gepresst und getrocknet; derselbe ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und gibt reines lichtbeständiges Gelb auf thierischer Faser.

In entsprechender Weise wird aus Phenylhydrazin-p-sulfosäure mit Isatin das Isatingelb erhalten (J. 1887, 733); Isatin mit Piperidin gibt Isatinblau (J. 1891, 730); fernere Piperidinfarbstoffe (J. 1889, 757).

Bernsteinsäure-Rhodamin. 5 k Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid werden mit 12 k m-Oxydimethylanilin und 2 k Chlorzink während 3 Stunden auf 170° im Oelbade erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten fein gepulvert und in heisser Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bernsteinsäurerhodamins in schönen braunen Nadeln aus (J. 1890 u. 1891). — Nach fernerer Angabe (J. 1893) wurden 18 k Tetramethylbernsteinsäurerhodamin (salzsaures Salz) mit einer Lösung von 1 k Chlormethyl in 4 k Holzgeist unter Zusatz von 25 *l* Natronlauge von 32° B. in einem emaillirten Autoclaven im kochenden Salzbad 12 Stunden lang erhitzt. Man destillirt den Holzgeist ab, löst in heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure, filtrirt, salzt mit Kochsalz und eventuell etwas Chlorzink aus, löst den abgeschiedenen und abfiltrirten Farbstoff abermals in heissem Wasser, fällt wieder in gleicher Weise, filtrirt, presst und trocknet.

Russ wird hergestellt durch unvollständige Verbrennung von Harz, Gastheer u. dgl. Die Russöfen bestehen aus einem oder aus zwei schwach aufsteigenden Verbrennungsschächten *A* (Fig. 57 u. 58 S. 120), in welchen der zu verbrennende feste Rohstoff von vorn eingeworfen, der Theer oder die Oele aber aus den darüber stehenden Gefässen *a* mittels eiserner Röhren eingeleitet werden. Die Russgase treten von da in

das erste massive Kühlgewölbe *B* durch *b* in das darüber hinweglaufende lange Gewölbe *C*, dann in den durch Zwischenwand in zwei senkrechte Hälften getheilten

Fig. 57.

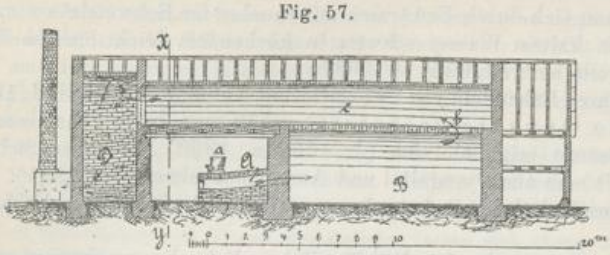


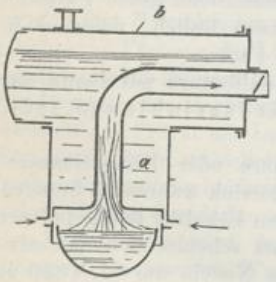
Fig. 58.

Thurm *D* und von hier durch einen Regulirschornstein in die Luft. Ein quer durch die Hälfte des Thurmes gespanntes grobmaschiges Tuch bezweckt die Zurückhaltung der letzten Russreste.

Jeden Dienstag früh wird mit dem Verbrennen der Materialien begonnen und solches bis Samstag Abend mit jedesmaliger Unterbrechung von abends 9 oder 10 Uhr bis morgens 4 oder 5 Uhr fortgesetzt. Sonntags kühlen die Oefen aus und Montags werden sie entleert. Aus 100 Th. Theer erhält man 25 Th., aus 100 Th. Harzrückständen 20 Th. Russ (J. 1886, 528).

Feinere Russsorten erhält man durch Verbrennen von Paraffinölen u. dgl. in Lampen; die Flamme schlägt gegen kalte Flächen, an denen sich der ausgeschiedene Kohlenstoff als Lampenruss niederschlägt. Nach Wegelin wird durch Abkühlen der Flamme eine Veränderung des specifischen Gewichtes des erhaltenen Russproductes erreicht. Soll die Verminderung der spec. Dichte des Russes sehr gross sein, so muss auch die Flamme entsprechend stark abgekühlt werden, und es empfiehlt sich dann, als die Hitze aufnehmenden Wärmeleiter, Wasser zu verwenden. Nach Fig. 59 tritt die Wärme direct von der Flamme durch den Ofenmantel *a* hindurch an die im Kessel *b* befindlichen Wassermengen. Soll das specifische Gewicht jedoch geringere Abweichungen erfahren, so darf die Abkühlung der Verbrennungsflamme auch keine so intensive sein, man schaltet daher vortheilhaft zwischen der Russflamme und dem als Wärmeleiter dienenden Wasser eine Schicht aus feuerfestem, die Wärme schlecht leitendem Material ein (J. 1899 u. 1900).

Fig. 59.



Vielfach wird auch Oelgas entsprechend verbrannt. Ferner soll Acetylen zersetzt werden (J. 1901).

Untersuchung der Farbstoffe. Bei der Untersuchung der Farbstoffe [1]) ist zu berücksichtigen, dass die in den Handel kommenden Farbstoffe oft Gemische sind.

Man bringt eine Spur von dem zu untersuchenden Farbstoffpulver auf ein Stückchen Filtrirpapier, dann hält man ein zweites Stückchen angefeuchtetes Filtrirpapier senkrecht im rechten Winkel gegen dasselbe und bläst auf den Farbstoff. Es werden dann die einzelnen Farbstoffkörner gegen das angefeuchtete Filtrirpapier geschleudert und lösen sich dort in Form strahliger

1) R. Gnehm und Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Berlin 1900), Bd. 3, S. 737. — Vgl. Joffre (J. 1883, 610), O. N. Witt (J. 1886, 521), Goppelsröder (J. 1887, 779), Weingärtner (J. 1887, 781), Zetter (Zeitschrift f. chem. Ind. 1887, 2. 225).

und welliger Zeichnungen auf. War das Product ein einheitlicher Farbstoff, so sind alle von gleicher Farbe, lag aber ein Gemisch vor, so unterscheidet man deutlich jeden einzelnen Farbstoff und kann sogar einen Schluss ziehen auf die quantitative Zusammensetzung des Productes. Bei Azofarbstoffen hilft man sich mit der Eigenschaft dieser Farbstoffklasse, sich je nach ihrer Zusammensetzung mit verschiedener Farbe in Schwefelsäure zu lösen. Man gibt in ein rein weisses Porzellanschälchen concentrirte wasserhelle Schwefelsäure, streut vorsichtig einige Farbstoffkörner darauf und beobachtet die gebildeten Farbentöne. Auf diese Weise lässt sich ein Gemisch von Azofarbstoffen leicht erkennen, um so mehr, als dieses Verfahren sehr empfindlich ist. Ausser mechanischen Mischungen kommen auch innige Mischungen vor, wie z. B. durch gemeinsames Ausfällen zweier Farbstoffe erzeugt werden. In diesem Falle färbt man nach einander kleine Woll- oder Seidenstücke bis zur Erschöpfung des Bades aus, und vergleicht die erste Probe mit der letzten; sind diese stark verschieden, so lag jedenfalls kein einheitlicher Farbstoff vor. Ausser diesen Mischungen finden sich in den Farbstoffen gewöhnlich auch mineralische und organische Beimengungen. Es sind dies kohlensaures Kali und Natron, Kochsalz, Glaubersalz, Magnesiumsulfat und Dextrin. Kochsalz findet sich in fast jedem wasserlöslichen unkrystallisirten Farbstoff, meistentheils vom Fabrikationsprocess herrührend. Man verbrennt einen kleinen Theil des Farbstoffes und prüft auf Chlor. — Schwefelsaures Natron findet sich meistens in den Azofarbstoffen. Man löst den Farbstoff in Wasser, fällt denselben mit chemisch reiner Kochsalzlösung und prüft im nahezu farblosen Filtrat mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure. — Schwefelsaure Magnesia wird nur in sehr seltenen Fällen anstatt schwefelsauren Natrons angewandt. — Kohlensaures Natrium bez. Kalium findet sich in den Phtaleïnen. Dextrin wird an seinem wanzenartigen Geruche beim Lösen des Farbstoffes in Wasser leicht erkannt. Man kann auch den Farbstoff mit concentrirtem Alkohol ausziehen, Dextrin bleibt ungelöst.

Auf den Nachweis der einzelnen Farbstoffe muss verwiesen werden; selbstverständlich beziehen sich die betr. Anweisungen nur auf die häufigeren älteren Farbstoffe.

Für den praktischen Gebrauch sind maassgebend die Probefärbungen:

Ein Streifen Baumwollstoff wird 10 bis 15 Minuten in einer mit wenig Seife, Soda oder Natriumphosphat versetzten Lösung des Farbstoffes gekocht, dann gespült; die Baumwolle ist gefärbt, das Bad mehr oder weniger erschöpft; directziehender Farbstoff.

In der Farbstofflösung entsteht durch Tannin und Natriumacetat ein Niederschlag; thierische Fasern werden in neutralem Bade gefärbt, Baumwolle nur schwach angefärbt; tannirte Baumwolle wird gefärbt; basische Farbstoffe.

In neutralem Bade wird Baumwolle nicht oder nur ganz leicht angefärbt, auch Wolle nicht; nach dem Ansäuern Wolle in der warmen Lösung leicht gefärbt; Säurefarbstoffe.

Werden Baumwolle und Wolle in saurem, basischem oder neutralem Bade nicht gefärbt, so liegt voraussichtlich ein Beizenfarbstoff vor. Man behandelt dann gebeizte Wolle oder Baumwolle 15 bis 30 Minuten in der warmen Farbstofflösung und wäscht.

Man verwendet auf eine bestimmte Menge Farbstoff — 0,1 bis 1 g — eine bestimmte Menge Faserstoff (5 g) und vergleicht die erhaltenen Färbungen. (Ein- und Ausfuhr am Schluss des Bandes.)

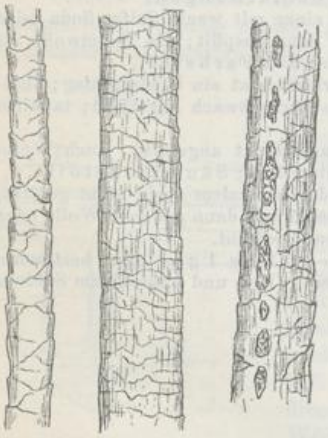
III. Abschnitt.

Faserstoffe, Färberei.

Wolle.

Schafwolle[1]) besteht wesentlich aus Keratin (Hornstoff); die Epithelsubstanz der Wolle bildet dünne, sich dachziegelähnlich deckende Plättchen, die Cuticularplättchen, wodurch die Oberfläche ein schuppiges Aussehen erhält. Gewöhnlich ist die Wolle 0,014 bis 0,06 mm dick; gröbere Wolle besitzt Längsfurchen, wie die mikroskopische Abbildung (Fig. 60) zeigt. (Vergr. 1 : 200.) Diese Schuppen auf der Oberfläche der Wolle begründen ihre Fähigkeit, sich zu filzen[2]).

Fig. 60.



Schafwolle ist meist weiss, nur die von den Haidschnucken und gewissen Landschafen ist schwarz, braun oder grau. Der Wassergehalt der käuflichen Wolle beträgt im Durchschnitt 14 bis 16 Proc.; selbst in trockener Luft längere Zeit aufbewahrte Wolle enthält immer noch 7 bis 10 Proc. Wasser.

Von 154 deutschen Kammwollproben hatten 135 eine durchschnittliche Haardicke von mehr als 20 Mikra (Tausendstel Millimeter), also 87,66 Proc., während von 37 australischen Wollen nur 9 = $33^1/_3$ Proc., von 12 La Plata-Wollen 8 = $66^2/_3$ Proc. und von 3 Cap-Wollen 2 = $66^2/_3$ Proc. diesen Durchmesser erreichten. Von den deutschen Tuchwollen zeigten bei 84 Proben 26 = 30,95 Proc. eine grössere Stärke als 20 Mikra. Die deutschen Wollen sind den Colonialwollen an Haltbarkeit bedeutend überlegen (J. 1890, 1102). Unter Rendement, welches für den Käufer die Grundlage des Preises bildet, versteht man den Procentgehalt der Waare an reiner Wollfaser, nach Abzug aller Verunreinigungen und Abfälle.

Die Wolle, welche von gewaschenen Schafen (Rückenwäsche) gewonnen wird, kommt nach dem Sortiren direct in die Wollwäscherei (Leviathan), die Schweisswolle wird zunächst mit Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung zur Gewinnung von Potasche u. dgl. eingedampft (Bd. 1, S. 459). Das Waschen und Entfetten geschieht unter Zusatz von Seife, Sodalösung oder Potasche; Raschig (J. 1896) empfiehlt Natron-

1) Vgl. O. N. Witt: Chemische Technologie der Gespinnstfasern (Braunschweig 1888).

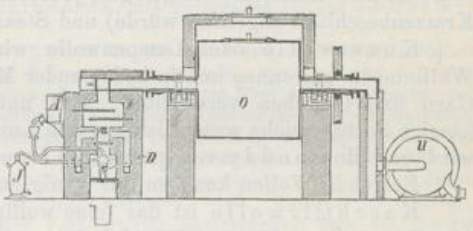
2) Die jährliche Wollproduction der Erde wird jetzt auf 750 000 t veranschlagt; Deutschland liefert jährlich nur etwa 25 000 t, erhält aber aus Australien etwa 220 000, La Plata 60 000 und Capland 50 000 t Wolle (J. 1890, 1100). — Vgl. Einfuhr am Schluss des Bandes.

seife mit Kresol. Zur Entfettung der Wolle verwendet man zuweilen auch Benzin, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff (J. 1901). Ein kleiner Theil des Wollfettes wird zu Lanolin verarbeitet, das meiste beim Eindampfen der Laugen verbrannt oder auch für Seifenfabrikation u. dgl. verwendet (vgl. Fette).

Die Wolle enthält meist Kletten, Stroh u. dgl.; sie wird daher auf etwa 120° erwärmt und der Einwirkung von Salzsäuredämpfen ausgesetzt; durch dieses sog. Carbonisiren werden die Pflanzenstoffe mürbe, so dass sie beim Klopfen der Wolle nun leicht ausfallen. Die Wolle befindet sich dabei in drehbaren Trommeln oder auf Horden.

Die Wolle wird z. B. in der rotirenden Trommel *O* (Fig. 61) durch ein Gemisch von Heizgasen, Salzsäuredämpfen und Luft carbonisirt. Das Gasgemisch wird in dem Erhitzungsraum und Zickzackkanal *M* erzeugt, indem flüssige Salzsäure aus Gefäss *A* durch ein Wassersackrohr in das auf einem Rost über der Feuerung stehende Gefäss *D* tropft, dort verdampft und sich mit den Heizgasen mischt, während gleichzeitig aus Gefäss *J* gasförmige Salzsäure und durch seitliche Kanäle Luft zugeleitet wird. Das Durchsaugen der Gase durch die Carbonisirtrommel wird mittels des Gebläses *U* bewirkt (J. 1894). Nach Schüll besteht der Mantel der mit dem zu carbonisirenden Material gefüllten Trommel aus Drahtgeflecht oder aus Blech mit so vielen und grossen Lochungen, dass der während des Carbonisirprocesses sich bildende Staub beim Drehen der Trommel leicht durchfallen kann. Da letztere überall ziemlich dicht an den Wandungen des Trommelraumes vorbeistreift, so sind die Säuregase gezwungen, ihren Weg durch den Trommelmantel hindurch zu dem zu verarbeitenden Material zu nehmen und dieses zu durchdringen, um den unterhalb der Trommel befindlichen Abzug zu erreichen (J. 1895).

Fig. 61.



Zuweilen tränkt man die Wolle mit Chlormagnesiumlösung und erwärmt auf 130 bis 140°. Nach Breinl (J. 1892) beruht die Verwendbarkeit des Chlormagnesiums zum Carbonisiren darauf, dass sich das von den pflanzlichen Beimengungen aufgenommene Salz mit noch vorhandenem Wasser in Magnesia und Chlorwasserstoff zerlegt, welch letzterem die zerstörende Wirkung auf die Pflanzenstoffe zuzuschreiben ist. Das von der Schafwolle aufgenommene Chlormagnesium erleidet unter normalen Verhältnissen keine Zersetzung, so dass bei Anwendung dieses Carbonisirmittels selbst empfindlichere Farben nicht oder doch nur wenig leiden. Eine Chlormagnesiumlösung von 9° B. ist für alle Fälle ausreichend, da selbst die von allen Pflanzenfasern am schwersten zu zerstörende Baumwolle dadurch vollständig entfernt werden kann. Die mit Chlormagnesiumlösung genetzten Stoffe sind bei niederer Temperatur gut vorzutrocknen und ist für guten Luftwechsel zu sorgen, da sonst leicht Tropfflecke entstehen, und in Folge der leichteren Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums bei Gegenwart von Wasserdampf die Farbe des Stoffes im Ganzen eine wesentliche Veränderung durch die in der Wolle sich ausscheidende Magnesia erleiden kann. Eine Temperatur des Trocken- oder Brennraumes von 140 bis 150° genügt zur vollständigen Zerstörung aller pflanzlichen Beimengungen der Wolle. Ueber diese Temperaturen hinauszugehen, ist nicht rathsam, da hierbei nicht nur die Farben, sondern auch die Wollfaser selbst Schaden leidet. — Ferner ist bei Verwendung von Chloraluminiumlösung eine Concentration von 7° B. ausreichend, die pflanzlichen Beimengungen der Schafwolle vollständig zu ent-

fernen. Die zur Carbonisation gefärbter Stoffe verwendete Lösung soll vollständig neutral sein, keine freie Säure enthalten. Die Zerstörung der pflanzlichen Stoffe beginnt schon bei einer Temperatur von 100°, geht aber hierbei nur langsam von statten, doch wird weisse Wolle weniger gelb als bei Anwendung höherer Temperaturen.

Nach Spennrath (J. 1899) genügt zum Carbonisiren mit Schwefelsäure eine Säurestärke von 3 Proc. Bei Anwendung von saurem schwefelsaurem Natron ist eine 5proc. Lösung (5 k krystallisirtes Salz auf 1 hl Wasser) ausreichend. Chlormagnesium wirkt selbst bei 10 Proc. Lösung (10 k krystallisirtes Salz auf 1 hl Wasser) und bei 130° in der Trockenkammer nicht vollkommen zufriedenstellend. Flüssige Salzsäure ist, weil gefährlich, als Carbonisirmittel zu verwerfen; Chloraluminium ist nicht zu empfehlen.

Damit bei der Weiterverarbeitung die Wollfasern nicht reissen, mischt man feine Wolle mit Baumöl und Arachisöl, rohe und grobe Wolle mit Rüböl und Thran. Oelsäure ist zum Einfetten weniger gut, jedenfalls muss sie frei von Schwefelsäure (welche Kratzenbeschläge angreifen würde) und Stearin- und Palmitinsäure sein.

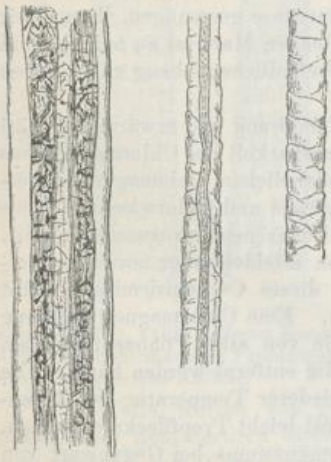
Kunstwolle oder Lumpenwolle wird durch Zerreissen und Zerkratzen von Wolllumpen gewonnen und in bedeutender Menge statt und neben neuer Schafwolle zu Garn und Geweben verarbeitet. Man unterscheidet die sog. Mungo, eine kurzhaarige Sorte, welche wesentlich aus den Lumpen von gewalkten Wollstoffen gewonnen wird, und die Shoddy von gestrickten Lumpen (Strumpfzeugen).

Folgende Wollen kommen nur wenig im Handel vor:

Kaschmirwolle ist das feine wollige Flaumenhaar der Ziegen von Kashmera oder Kaschmir, welche am Himalaja leben.

Vigognewolle (Vicunawolle), das sehr wenig gekräuselte Haar von *Auchenia Vicuna* in Peru, Chili und Mexiko (Fig. 62). Das grobe Oberhaar zeigt nur schwache Schuppenbildung, so dass der äussere Umriss des Haares nicht gezackt erscheint; dagegen besitzt dasselbe sehr stark entwickelte dunkel gefärbte Marksubstanz. Das äusserst feine weiche Unterhaar besitzt sehr regelmässige, becherförmige Schuppen und erscheint in Folge dessen am äussern Rande schwach ausgezackt. (Vergr. 1 : 200.)

Fig. 62.



Alpakawolle, Pakoshaar, das lange flaumartige Haar der Alpagua oder Alpako (Pako), einer in Peru lebenden Ziege aus der Gattung Lama.

Mohair oder die Kämelwolle, das lange, seidenglänzende, wenig gekräuselte Haar der Kämel- oder Angoraziege *(Capra angorensis)* in Kleinasien.

Das Oberhaar vom Lama *(Auchen. Lama L.)* besitzt äusserst stark entwickelte Marksubstanz, welche häufig getheilt ist; Schuppenbildung ist nicht zu erkennen.

Seide.

Die Seide liefert der auf dem Maulbeerbaume *(Morus alba)* lebende Seidenspinner *(Bombyx mori)*.

Die nach 10 bis 12 Tagen aus den Eiern ausgekrochenen Raupen bringt man in passende Räume, um hier während 30 bis 33 Tagen mit Blättern von *Morus alba* gefüttert zu werden.

Sie erreichen eine Länge von 8 bis 10 cm und ein Gewicht von etwa 5 g und häuten sich in dieser Zeit 4- bis 6mal. Wenn die Raupen keine Nahrung mehr zu sich nehmen, bringt man sie auf Birkenzweige oder Maulbeerreisig, wo das Einspinnen beginnt. Die Masse, aus welcher der Seidenfaden gebildet wird, findet sich in der Raupe vor dem Einspinnen als klare, farblose, klebrige Masse vor, die von einer zweiten Substanz umgeben ist, welche bei weisser Seide farblos, bei gelber Seide gefärbt ist, etwa 20 Proc. des Volumens ausmacht und wahrscheinlich aus Seidenleim besteht. Die Seidensubstanz wird durch 2 Spinndrüsen, welche in haarfeinen Oeffnungen am Kopfe der Raupe endigen, abgeschieden. Die flüssige Seide erhärtet sofort und bildet eine gleichmässige doppelte Faser, die stellenweise in 2 Fasern getrennt erscheint. Die Raupe bereitet sich zunächst aus einigen wirren Fäden eine Unterlage und spinnt sich darauf in dem Cocon ein, indem sie den Faden regelmässig um sich herumlegt. Wenn die Metamorphose der Raupe in die Puppe vollendet ist, was nach 3 Tagen der Fall, werden die Cocons gesammelt und sortirt. Die stärksten dienen zur Aufzucht, indem man sie in einem auf 18 bis 20° erwärmten Raum sich selber überlässt. Die nach etwa 3 Wochen auskriechenden Schmetterlinge lässt man paaren und sammelt die nach etwa 10 Stunden vom Weibchen gelegten Eier.

Da die auskriechenden Raupen den Coconfaden theilweise zerstören, so werden die Puppen in den zur Seidengewinnung bestimmten Cocons durch erwärmte Luft oder Wasserdampf getödtet. Die besten Cocons liefern die Organzinseide, die geringeren Cocons die Trameseide.

Beim Abhaspeln bringt man 6 bis 16 Cocons in ein mit warmem Wasser gefülltes Becken. 2 Fäden, von denen jeder aus 3 bis 8 Coconfasern besteht, werden durch 2 Achataugen gezogen, nachdem sie sich gekreuzt haben, durch ein zweites Paar Augen gezogen und gelangen dann auf den Haspel. Sobald der brauchbare Theil eines Cocons (400 bis 600 m, selten 900 m) abgelaufen ist, muss ein unterdessen bereit gehaltener Coconanfang angefügt werden, um den Gesammtfaden von gleichmässiger Dicke zu erhalten. Das Abhaspeln der Cocons liefert die Roh- oder Grège-Seide, welche für unmittelbare Verwendung meist zu zart ist und durch Vereinigen mehrerer Fäden unter Drehung (Mouliniren) verstärkt wird. Je nach der Qualität, Zahl der filirten Grègefäden und der Art ihrer Verzwirnung unterscheidet man im Handel Trame, Organzin, Trama vaga, Cuci r u. s. w. Ein Cocon liefert etwa 0,2 g Seide [1]).

Andere Seidenraupen sind: *Bombyx Cynthia*, in Bengalen und Japan von den Hindus Arrindy arria und von den Japanesen Yama-mai genannt. Die Raupe (Fagararaupe) desselben lebt auf *Ricinus communis*. Die Ricinusraupe ist weniger empfindlich als die Maulbeerraupe und lässt sich auch mit *Dipsacus fullonum*, *Cichorium Intybus* und den Blättern des *Aylanthus glandulosa* ernähren. — *Bombyx Pernyi* ist in China und der Mongolei, nährt sich von Eichenblättern. — *Bombyx mylitta*, die Tussahraupe, in Bengalen bis in die Berge des Himalaja, nährt sich von der Eiche und den Blättern anderer Bäume. Die Raupen häuten sich fünfmal und liefern sehr grosse Cocons, der Faden ist 6- bis 7mal stärker als der des gewöhnlichen Seidenwurmes. Leider kann die Tussahraupe nicht in der Gefangenschaft aufgezogen werden. Ausserdem sind noch die nordamerikanischen Arten *Bombyx polyphemus* (auf Eichen und Pappeln), *B. cecropia* (auf Ulmen, Weissdorn und wilden Maulbeerbäumen), *B. platensis* (auf *Mimosa platensis*), *B. leuca*, *B. Selene* und *B. Faidherbii* erwähnenswerth; diese Seidensorten nennt man wilde Seide. Die wilde Seide ist wesentlich dicker im Faden; während bei französischen Cocons die Dicke im Mittel $4^1/_2$ bis $5^1/_2$ Mikra (= Tausendstel Millimeter) erreicht, finden sich hier Fäden von 8 bis 21 Mikra Dicke. Ferner ist es ausserdentlich schwer, weisse Gewebe aus wilder Seide herzustellen, da die natürliche Farbe der Cocons häufig nicht zum Verschwinden gebracht werden kann (J. 1893, 980). Die grösste Schwierigkeit lag bisher im Abwickeln der Cocons; Hauterive behauptet, diese überwunden zu haben (J. 1890). Bis jetzt wird aber nur wenig wilde Seide gewonnen.

Die Weltproduction an Seide wird für 1900 zu 17 211 t angegeben; davon lieferte Italien 3250 t, Frankreich 736 t, Oesterreich 313 t, Spanien 84 t, Schweiz 30 t, China, Japan und Indien 11 037 t, Levante und Centralasien 1766 t; in Deutschland werden nur etwa 500 k Seide gewonnen.

Die eigentliche Seidenfaser besteht aus etwa 55 Proc. Fibroïn. Die Zusammensetzung des Fibroïns der Seide ist nach E. Fischer (J. 1901) nicht einfach. Ausser Tyrosin, Amino-

---

1) Nach Société Lyonaise de Teinture (J. 1900) wird rohe Seide auf Apparaten, welche ein Zusammenziehen der Fäden verhindern, in Salzsäure von 18° Bé. eingetaucht und darin 3 bis 4 Minuten gelassen. Die Cocons werden ohne weitere Vorbereitung in die Säure getaucht, bei ihnen verhindert die Wickelung das Zusammenziehen. Nach dem Herausnehmen aus der Säure wird unter Spannung mit kaltem Wasser gewaschen, gekocht und gefärbt. Die so behandelte Seide zeigt angeblich einen höheren Glanz als die in der gebräuchlichen Weise vorbehandelte. (Vgl. S. 152.)

propionsäure und Glycocoll finden sich in den Spaltungsproducten des Fibroïns mit Salzsäure noch *l*-Leucin, *l*-Phenylalanin und einige noch nicht näher charakterisirte Aminosäuren vor. Der gummiartige Ueberzug, Seidenleim oder Sericin, ist reich an Diaminosäuren; er löst sich zum Theil in Wasser, leicht in Seifenwasser oder anderen alkalischen Flüssigkeiten. Nach Bolley enthalten die Spinndrüsen der Seidenraupe nur weiches Fibroïn, welches an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff zu Sericin oxydirt wird. Der gelbe Farbstoff der Rohseide ist nach Pfeiffer verändertes, seines Blaues beraubtes Chlorophyll; nach Dubois (J. 1890) enthält sie 5 Farbstoffe. Die Färbung der Seide durch Fütterung der Seidenwürmer mit gefärbter Nahrung wird nach Blanc nur durch eine äussere Schicht gefärbten Staubes veranlasst, da nur wenige sehr leicht lösliche Farbstoffe die seideabsondernden Organe, keine aber die Seide selbst zu färben vermag (J. 1890).

Der gewöhnliche Wassergehalt der käuflichen Seide beträgt 10 bis 18 Proc. Die Seide wird daher beim Verkauf conditionirt, d. h. es wird jeder zu verkaufenden Seide der Wassergehalt durch Untersuchung einer Probe dieser Seide bestimmt. Die Anstalten, in denen das Conditioniren vorgenommen wird, heissen Seidenconditionir- oder Trocknungsanstalten.

Das Entschälen der Seide geschieht zur Entfernung des Seidenleimes mit möglichster Schonung des Fibroïns. Je nachdem man dies mehr oder weniger vollständig thut, erhält man nach Nölting (J. 1883) verschiedene Qualitäten entschälter Seide, und zwar unterscheidet man: 1) Cuits oder vollständig entschälte Seiden; die Menge des durch das Entschälen abgezogenen Seidenleimes erreicht bis 30 Proc. des Gewichtes der Rohseide. 2) Souples; der Gewichtsverlust wird nicht weiter als bis auf 8 bis 12 Proc. getrieben. 3) Crûs; das eigentliche Entschälen wird durch blosses Waschen ersetzt; der Gewichtsverlust übersteigt nicht 3 bis 4 Proc. Eine vollständige Entschälung ohne nachtheilige Einwirkung auf das Fibroïn wird nur durch kochende Seife erzielt, wobei die Faser sogar an Weichheit und an Glanz gewinnt. Das Entschälen in den Färbereien von Crefeld, Lyon, Zürich und Basel zerfällt in das Degummiren und das Abkochen. Das Degummiren geschieht in rechteckigen Gefässen, welche (4 bis 5 m lang, 1 m breit, und etwa 1 m hoch) von Holz, inwendig meist mit Kupfer ausgekleidet und am Boden mit einer Dampfschlange zum Erwärmen der Seifenlösung versehen sind. Die Stränge werden auf Holzstücke aufgezogen und in der auf 90 bis 95° erwärmten Flüssigkeit herumgezogen. Dieselbe enthält für 1 k Seide 300 bis 350 g Seife, je nach der Härte des Wassers. Gewöhnlich kommt die Seide nach etwa $^1/_2$ Stunde in eine zweite Barke, welche auf dieselbe Temperatur erwärmt ist, aber weniger Seife enthält, und endlich in eine dritte. Im Ganzen dauert die Operation 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Ist eine Partie Seide aus der ersten Barke herausgenommen, so wird eine zweite hineingebracht, und dies so lange, bis die Seife zu sehr mit Leim beladen ist, was nach 3 bis 4 Posten der Fall ist. Die Seife wird alsdann bei Seite gestellt und bei der Buntfärberei benutzt; hat man für dieselbe keine Verwendung, so kann man auch die Fettsäure mit Kalk herausfällen, die Kalkseife mit Salzsäure zersetzen und die freien Fettsäuren wieder auf Seife verarbeiten.

Nach dem Degummiren werden die Stränge in etwa 60° warmen Wasser, in welchem etwas Seife mit Soda gelöst wird, abgespült, dann in Säcke gelegt und in einem halbkugelförmigen kupfernen Kessel mit etwa 10 Proc. von ihrem Gewichte Seife während $^1/_2$ Stunde abgekocht. In Lyon ist das Abkochen besonders für Weiss und hellere Farbtöne stark im Gebrauch; in der Schweiz wird es häufig unterlassen. Nach dem Kochen werden die Stränge gewaschen, ausgestreckt und kommen alsdann, wenn sie für helle Farben bestimmt sind, noch feucht zum völligen Bleichen in verschlossene Kammern, wo sie der Einwirkung von Schwefeldioxyd ausgesetzt werden. Letzteres wird durch Verbrennen von Schwefel erzeugt, der sich in steinernen Töpfen auf dem Boden der Kammer befindet. Das Schwefeln dauert etwa 6 Stunden; je nach der Beschaffenheit wird die Seide 2, 4, 6, oft sogar 8mal geschwefelt; im Ganzen verbraucht man etwa 5 Proc. Schwefel vom Gewichte der Seide. Nach dem Schwefeln

wird die Seide tüchtig gespült, um jede Spur Schwefligsäure zu entfernen, und ist dann zum Färben bereit.

Das Soupliren der Seide besteht aus vier getrennten Behandlungen: 1) Das Entfetten, 2) das Bleichen, 3) das Schwefeln, 4) Soupliren im engeren Sinne des Wortes. Für dunklere Töne werden häufig nur die erste, dritte und vierte ausgeführt. Durch das Soupliren allein wird die Farbe der Seide nur wenig geändert; wenn man also dieselbe zum Färben heller Töne vorbereiten will, so muss sie gebleicht werden. In Lyon und Saint-Etienne wird die Seide zunächst in ein lauwarmes Bad gebracht, welches 10 Proc. Seife enthält und dessen Temperatur 25 bis 35° beträgt. Sie bleibt in demselben 1 bis 2 Stunden und wird von Zeit zu Zeit umgezogen. Man presst sie nach dem Umziehen zwischen zwei Stöcken aus, um sie durch und durch zu benetzen. Nach diesem ersten Seifenbade wird häufig noch ein zweites in gleicher Weise gegeben; alsdann schreitet man zum Bleichen. Hierzu verwendet man ein Gemisch von 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure. Vor dem Gebrauche lässt man das Gemisch bei einer Temperatur von etwa 28° 4 bis 5 Tage stehen. Vor dem Gebrauche verdünnt man es mit so viel Wasser, dass es 2,5 bis 3° B. anzeigt, wozu man etwa 3 hl Wasser auf 20 *l* des obigen Gemisches braucht. Dies geschieht in rechtwinkligen Trögen von säurefestem Stein oder von Tannenholz. Man erwärmt auf 20 bis 35° und zieht die Seide ungefähr $^1/_4$ Stunde in der Flüssigkeit um. Ein zu langer Aufenthalt in derselben nach dem Bleichen ist schädlich, indem die Seide durch Einwirkung der Salpetersäure eine gelbliche Farbe annimmt, welche sich auf keine Weise wieder entfernen lässt. In vielen Färbereien wird statt des Königswassers, Nitrose (Bd. 1, S. 405) angewendet. Sobald die Seide aus dem Bade gezogen ist, wird sie in reinem Wasser mehrmals gewaschen, um jede Spur Säure zu entfernen. Alsdann schreitet man zum Schwefeln. Dieses wird in gleicher Weise wie bei der abgekochten Seide ausgeführt. Die Länge des Aufenthaltes in den Schwefelkammern richtet sich nach dem Grade der Weisse, welche man bei der Seide erreichen will. Wenn sie aus den Schwefelkammern kommt, fühlt sich die Seide hart und rauh an und ist zerbrechlich; deshalb wird sie dann dem Soupliren unterworfen. Dasselbe besteht in einer längeren Behandlung mit kochendem Wasser, dem eine gewisse Menge Weinstein zugesetzt ist; man nimmt ungefähr 3 k Weinstein auf 8 hl und zieht die Seide während etwa $1^1/_2$ Stunden um. Nach und nach wird die Seide weicher, quillt auf, nimmt leichter Wasser auf und eignet sich nachher bedeutend besser zum Färben. Die Dauer des Souplirens richtet sich nach der Natur der Seide und auch nach der Art der Stoffe, welche nachher fabricirt werden sollen. Nach dem Soupliren wird in lauwarmem Wasser gewaschen.

Die rohe Seide kann nur in seltensten Fällen, z. B. für das Untertuch des Sammet, Verwendung finden, selbst wenn die Faser von Natur weiss ist. Ist sie gelb, so muss sie nach Art der Souples gebleicht werden. Die Behandlung ist folgende: Benetzen in heissem Wasser, Waschen, zweimal Schwefeln, Waschen und drei bis viermal Schwefeln. Ist die Seide für Weiss bestimmt, so verfährt man folgendermaassen: Seifenbad (ohne Soda) in der Kälte 100 g Seife auf 1 k Seide, Waschen, zweimal Schwefeln, Bleichen (mit Königswasser oder nitroser Schwefelsäure), Waschen, Seifenbad, zweimal Schwefeln, Waschen, schwaches Sodabad (16 g auf 1 k Seide), schwaches Seifenbad kalt (30 g auf 1 k Seide), Waschen, zweimal Schwefeln und Waschen in reinem oder leicht mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser.

Das Entschälen der Tussahseide geschieht durch Behandeln mit Schmierseife, das Bleichen mit Natriumsuperoxyd (J. 1899, 942).

Beachtenswerth ist noch die Behandlung der Strazzen oder Seidenabfälle; aus den chinesischen werden besonders Grandblanc-Garne, d. h. blendend weisse und

glänzende Garne hergestellt, die im Handel bestbezahlten Erzeugnisse der Chappe-Industrie.

Die zum Degummiren derselben bestimmte Einrichtung besteht in dem hölzernen Abkochbehälter *A* (Fig. 63 und 64) und dem Laugenbehälter *B*, welche beide aus 5 cm dicken Bohlen hergestellt sind. Ein eingelegter hölzerner, durchlöcherter Boden trennt die zu verarbeitende Waare von der zur Erwärmung des Wassers dienenden Dampfleitung *d*. Die Strazzen

Fig. 63.

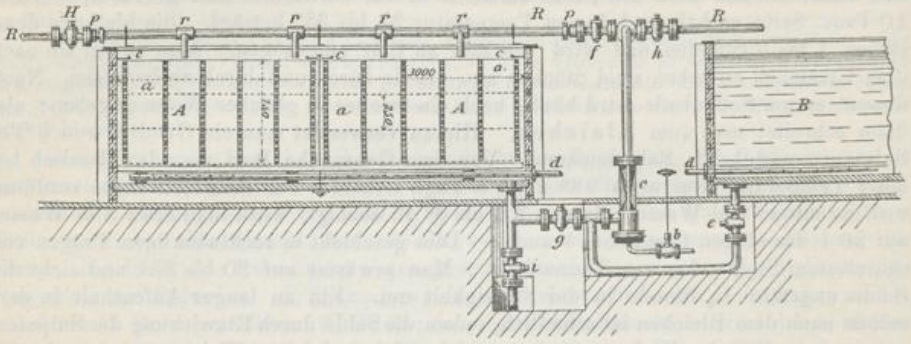
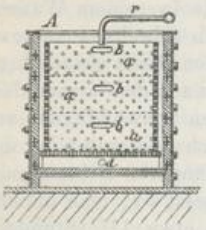


Fig. 64.



werden in trockenem Zustande in kleine Posten getheilt, welche dann jeweilen in die hölzerne Einlage *a* gelegt werden. Diese sind aus durchlöcherten Brettern hergestellt; den Boden bildet ein aus starkgedrehten Hanfschnüren hergestelltes Netz. Seitlich besitzen diese Einlagen jeweilen zwei Handgriffe *b*, welche ermöglichen, sie entweder mit der Hand oder mittels Seil und Rolle aus dem Behälter zu ziehen. Sind die Einlagen mit Rohstoff gefüllt, so werden sie in den Abkochbehälter gelegt und durch Einlegen der eisernen Halter *c* festgehalten. Inzwischen wird in dem Laugenbehälter *B* das Abkochungsbad bereitet. Hiebei rechnet man auf 100 k Waare 20 k Seife und 10 k Soda. Der Laugenbehälter wird zu $^4/_5$ mit Wasser gefüllt. Das Wasser wird durch Dampf erhitzt und die Hälfte des Gewichtes der Seife und Soda hineingegeben. Mit der fortschreitenden Auflösung der Soda und der Erhitzung des Wassers bildet sich auf der Oberfläche des Wassers bald ein flockiger Schaum, welcher, bevor die Seife in das Bad gegeben wird, sorgfältig abgeschöpft werden muss. Nach vollständiger Auflösung der Soda wird dem Bade die Seife zugesetzt, entweder in geschabtem oder noch besser in flüssigem Zustande. Sobald die Seife vollständig aufgelöst und das Bad eine Temperatur von 70 bis 80° angenommen hat, wird es durch den Circulationselevator *C* in das Abkochgefäss *A* befördert. Dieses geschieht durch Oeffnen der Hähne *e f* und Schliessen von *g h*. Ist der Abkochbehälter vollständig mit dem Bade gefüllt, so lässt man die nicht weiter zu erhitzende Flüssigkeit einige Male kreisen, was möglich wird durch Schliessen des Hahnes *e* und Oeffnen von *g*. Der Circulationsheber, der durch Oeffnen des Dampfhahnes *b* in Thätigkeit versetzt wird, saugt nun die Flüssigkeit von unten ab und ergiesst sie von oben durch die Ausgussröhren *p* wieder über die zu verarbeitende Waare. — Die Strazza bleibt eine Stunde in diesem Bade, während welcher Zeit man dasselbe etwa 3- bis 4mal kreisen lässt, aber nicht zum Sieden bringt. Dann wird das Bad durch Schliessen des Hahnes *g* und Oeffnen von *i* abgelassen, die Einlagen *a* mit der Waare herausgenommen und letztere in einer Centrifuge gut ausgewunden. Hierbei legt man die Strazzenbüschel stets kreuzweise in die Centrifuge, damit sie sich nach dem Ausschwingen besser voneinander trennen lassen. Um das Herausnehmen der Einlage *a* zu erleichtern, lässt sich die Rohrleitung *R* mit den Ausgussröhren *p* vermöge der Stopfbüchsen *p p* nach hinten drehen. — Inzwischen ist wieder ein zweites ganz gleiches Seifenbad wie das erste im Behälter *B* bereitet worden. Die Strazza wird zum zweiten Male in den Abkochbehälter gebracht, das siedende Bad hineingelassen und hier durch Oeffnen der Dampfleitung *d* etwa 15 Minuten in siedendem Zustande erhalten. Sind die Fäden der Strazzen von grober Beschaffenheit, so kann man auch 20 Minuten kochen. Nach Beendigung der Siedezeit wird das Bad durch Schliessen des Hahnes *f* und Oeffnen von *h* zurück in den Laugenbehälter

befördert. Die Strazza lässt man im Apparat selbst einige Zeit abtropfen und abkühlen, leitet dann durch Wasserhahn *H*, indem man Hahn *f* schliesst, kaltes Wasser zu, lässt dieses mittels des Hebers einige Male circuliren, worauf man Ablauf und Zulauf einige Zeit geöffnet hält. Ist die Strazza auf diese Weise gehörig abgespült, so wird der weitere Zulauf von frischem Wasser abgestellt und das Bad abgelassen. Die Strazza wird dann, wie das erste Mal, in einer Centrifuge ausgeschwungen, um später in gewöhnlicher Weise getrocknet zu werden. — Das zweite Bad, das wieder in den Laugenbehälter zurückgeleitet worden, kann zum zweiten Male, d. h. als erstes Bad benutzt werden, nur muss etwa noch 1 bis 2 Proc. Seife zugesetzt werden. Nachdem dieses letzte Bad einige Zeit im Behälter gelagert hat, bildet sich auf dessen Oberfläche eine Fettschicht, die sorgfältig abgeschöpft werden muss, ehe das Bad wieder zur Verwendung gelangt. Die fertig geputzten und gezwirnten Garne werden in einer warmen Seifenlösung (20 bis 25 Proc. weisse Seife) abgeschwenkt, ausgedrückt und ausgewunden. Hierauf werden die Stränge neuerdings in einem warmen Wasserbade ohne Seife ausgeschwenkt und zum zweiten Male in der Centrifuge ausgewunden. Nach diesem werden die Garnstränge an Stangen getrocknet (J. 1893).

Seeseide wird an den Küsten Calabriens und Siciliens aus den Faserbärten von Steckmuscheln, besonders *Pinna nobilis*, gewonnen und, wenn auch nur in kleinen Mengen, zu schönen Gespinnsten verarbeitet (J. 1895). — Spinnenseide (J. 1901).

Flachs.

Flachs ist die Faser der Leinpflanze (*Linum usitatissimum*). Die Flachsfasern liegen unter der Rinde der Pflanze und sind durch eine gummiartige Masse (Pectose) zusammengeleimt, welche daraus entfernt werden muss, damit durch die nachfolgende mechanische Behandlung die spinnbaren Fasern getrennt werden können. Dies geschieht durch das Rösten oder Rotten, wobei durch Gährung das Pectin in Pectinsäure übergeht. Man bringt die Flachsstengel in Wasser [1]), bis die Pectinstoffe, welche die Faser zusammenhalten, nicht aber die Faser selbst zerstört sind (die Wasserröste). Zuweilen legt man die Stengel in dünnen Lagen auf Felder (Thauröste). Ferner wurde wiederholt versucht, diese klebenden Stoffe durch Einlegen in heisses Wasser, Behandeln mit Wasserdampf (J. 1895), Bauchspeicheldrüse (J. 1895) o. dgl. zu lösen, bis jetzt mit geringen Erfolgen.

Durch das folgende Brechen werden die holzigen Theile (Schebe) zerklopft (gebrochen), der Bast bleibt wegen seiner grösseren Zähigkeit fast unversehrt. Dieses alte Verfahren wird mehr und mehr durch Maschinenarbeit ersetzt. — Nach dem Schwingen soll das Hecheln die Schebeüberreste vollständig entfernen, den Bast in die einzelnen Flachsfasern spalten, die kurzen Fasern absondern und die langen Fasern glatt und parallel legen. Die von den Zähnen der Hechel zurückgehaltenen kürzeren Fasern nennt man das Gewirre (Werg) oder die Hede.

Nach Herzog (J. 1899) ist der Eiweissgehalt der oberen Flachsenden erheblich grösser als der der Wurzelenden. Der Ligningehalt des Bastes beträgt an den Spitzen 1,5 Proc., am Wurzelende 2,8 Proc.

Nach Cross und Bevan besteht Flachs aus Holz, Bast und Rinde. Der gewöhnliche Flachs ist jedoch noch keine reine Bastfaser. Die reine Faser ist eine Verbindung von Cellulose mit einem Pectinstoffe. Durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. auf die Faser wurden etwa 1 bis 2 Proc. vom Gewichte derselben Schleimsäure erhalten, wobei zu bemerken ist, dass die Nichtcellulose, woraus diese Säure gebildet wird, in Mengen von 5 bis 10 Proc. vorhanden ist. Die gleichzeitigen Zersetzungsproducte sind: a) Oxal- und Kohlensäure. Zuckersäure wurde nicht nachgewiesen; b) Fettsäuren, welche mit Alkohol ausgezogen werden. Es bleibt dann Oxycellulose zurück. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flussverunreinigung. 3. Aufl. (Berlin 1902.)

überschüssigem Aetznatron entstehen folgende Producte: Eine Oxycellulose ähnlich der eben genannten (45 Proc.); Oxalsäure (18 Proc.); ein lösliches Kohlenhydrat des Aldehyd-Alkohol-Typus (15 Proc.), welches bei Behandlung mit Säuren Furfurol liefert. Aus der geklopften Faser löst heisser Alkohol 2 bis 3 Proc. einer Mischung, bestehend aus: a) einem Wachs, welches sich beim Abkühlen der Lösung ausscheidet und ein Gemisch eines freien Wachsalkohols ($C_{23}H_{47}OH$) mit einer Verbindung desselben Alkohols mit einem Harzketone zu sein scheint, und b) einem Gemisch von folgenden, in der vom Wachs getrennten alkoholischen Lösung enthaltenen Stoffen: 1. ein Kohlenhydrat der Holzcellulosegruppe, jedoch löslich in Wasser, welches bei Behandlung mit Salpetersäure Zersetzungsproducte ähnlich denjenigen der Holzcellulose liefert; 2. einen grünen halb geschmolzenen Rückstand (J. 1889 u. 1890).

Die Zellen des Flachses sind, mikroskopisch untersucht, walzenförmig, unterbrochen durch Knoten (Fig. 65; Vergr. 1:200). Die Zellwand ist gleichmässig und sehr stark verdickt, so dass die Innenhöhle nur einen sehr engen Kanal bildet und daher meist nur als dunkle Linie erscheint. Die versponnene Faser ist meist längsgestreift. Breite der Faser 0,012 bis 0,026 mm.

Hanf *(Cannabis sativa)*. Der aus dem Baste seiner Stengel gewonnene Faden ist zwar grob, aber sehr fest und lässt sich daher kaum durch andere Stoffe zu Tauwerk und Segeltuch ersetzen. Der Hanf wird wie Flachs in Wasser geröstet, getrocknet und

Fig. 65.

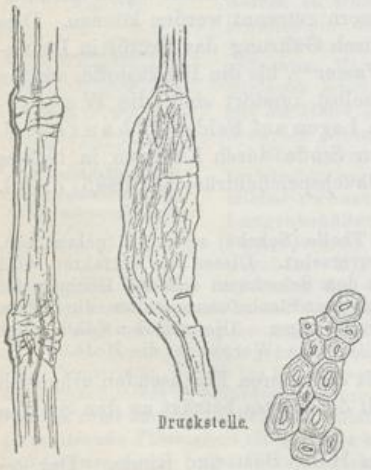
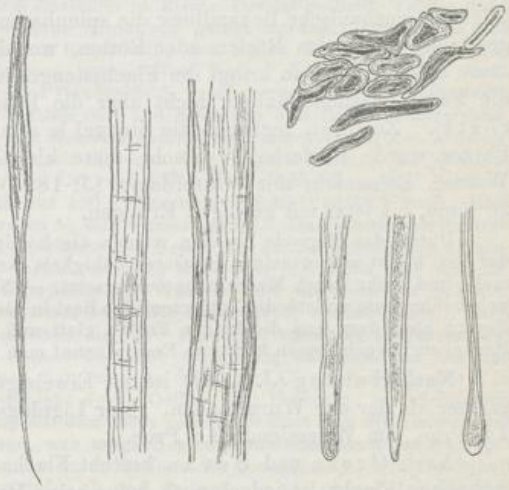


Fig. 66.



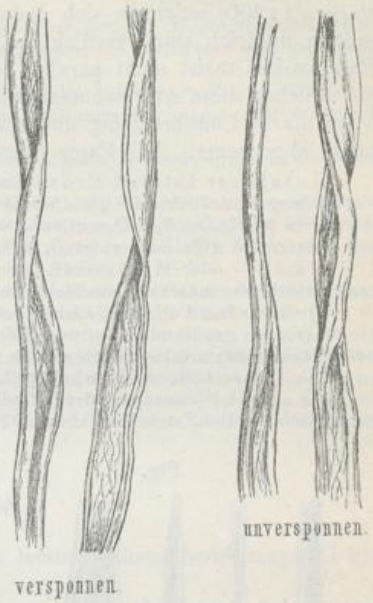
gebrochen. Die Form der Hanfzellen (Fig. 66; Vergr. 1:200) ist nach Focke (J. 1886), wie ein Querschnitt zeigt, sehr ungleichmässig, theils bandartig, theils cylindrisch. Die vorsichtig isolirte Zelle lässt kaum Parallelstreifung erkennen, während die der versponnenen Faser eine solche mehr oder weniger deutlich zeigt; dieselbe tritt nach Färbung, z. B. mit Methylviolett, noch mehr hervor.

Baumwolle.

Die Baumwolle ist die Samenwolle der Früchte mehrerer Staudengewächse aus der Gattung *Gossypium*, welche besonders in den nordamerikanischen Südstaaten,

Mexiko, Brasilien, Westindien, Ostindien, Algerien, Aegypten, Australien, der Türkei, Neapel, Sicilien, Malta, Spanien (in Andalusien), in der Krim, in Griechenland u. s. w. angebaut werden. Die Frucht besteht aus einer drei- bis fünffächerigen Kapsel von der Grösse einer Walnuss, in welcher sich die Samen von Wollflaum umgeben befinden. Bei *Gossypium religiosum* ist die Baumwolle gelb gefärbt; sie wird von den Chinesen zur Herstellung des Nanking angewendet.

Fig. 67.



Die Baumwolle (Fig. 67; Vergr. 1:200) bildet, mikroskopisch betrachtet, schwach verdickte, bandartige, flache, häufig um sich selbst gewundene Zellen, welche bisweilen gitterartig gestreift erscheinen. In Folge der Verdickung erscheint die Innenhöhle (das Lumen) sehr gross; dieselbe nimmt meist $^2/_3$ der ganzen Breite ein und findet sich nur selten auf einen engen Kanal beschränkt. Eigentliche Porenkanäle sind nicht vorhanden. Die Windungen sind bei der versponnenen Faser gestreckter als bei der unversponnenen. Breite 0,010 bis 0,035 mm. (J. 1886.)

Der Wassergehalt der Baumwolle ist von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft abhängig. Rohbaumwolle enthält 7 bis 13,6 Proc. Wasser. In Frankreich gilt als Normalfeuchtigkeit für Baumwolle 8,5 Proc. bei 105 bis 110°, für Wolle 18,25 Proc. bei 105 bis 110°, für Seide 11 Proc. bei 120° (J. 1889).

Sonstige Pflanzenfasern.

Nessel, die Bastfasern des Stengels von *Urtica dioica L.*, sind wiederholt in derselben Weise wie Flachs gewonnen, immer aber nur in geringer Menge.

Was zur Zeit als Nesseltuch in den Handel kommt, ist ein feines Leinengewebe oder Leinen-Baumwollgewebe, da die Verarbeitung der Nesselfaser Schwierigkeit macht (J. 1891 u. 1898).

Rhea, Chinagras, Ramie, die Faser von *Boehmeria utilis, nivea* und *heterophylla*, welche in China und Ostindien, in Mexiko und dem Mississippithale, auf Cuba, in der Wolgaebene Russlands, im südlichen Frankreich und in Algier angebaut werden. Es dient zur Herstellung des sog. Grasleinen. Der Rohstoff, von Hause aus grünlich oder braun, lässt sich bleichen und nimmt dann alle Farben an. Der Böhmeriabast lässt sich nur von den ganz frischen Stengeln abstreifen. Um die mehr oder weniger trockenen Stengel zu verarbeiten, sind zahlreiche Maschinen und Verfahren, mit Bakterien (J. 1900 u. 1901), mit Natron (J. 1899), Chlornatrium (J. 1900) u. dgl. vorgeschlagen, bis jetzt mit wenig Erfolg.

Jute, von den in Ostindien und China einheimischen *Corchorus capsularus, C. textilis, C. olitorius, C. siliquosus, C. decemangulatus, C. fuscus* u. s. w., ist ein brauner, grober und langer Faserstoff, der hauptsächlich aus den Häfen Bengalens eingeführt in Europa zu dickem Garne versponnen wird, woraus man Sack- und Packtuch (Gunny),

Segeltuch, Zwillich, Drillich und Fussdecken, neuerdings auch Fenstervorhänge u. dgl. webt. Zu Tauwerk kann die Jute den Hanf nicht ersetzen, da sie zu wenig Festigkeit besitzt und im Wasser leicht fault. Die Stoppeln der Jutepflanzen kommen als Rohstoff der Papierfabrikation in den Handel. Die Zellen der Jute (Fig. 68; Vergr. 1:200) zeichnen sich dadurch aus, dass die Zellmembran an verschiedenen Stellen ungleich stark verdickt ist, und dass in Folge dessen die inneren und äusseren Randumrisse meist nicht parallel laufen. Es findet sich jedoch im Handel auch Jute, bei welcher diese Abweichungen nicht besonders auffallend sind. Stets zeigt die Zellwand starke Lichtbrechung und erscheint in Folge dessen sehr scharf gegen die Innenhöhle abgegrenzt. Die Faser besteht nur aus Bastzellen. Breite 0,01 bis 0,03 mm.

Jutefaser hat nach Cross und Bevan die empirische Formel $C_{12}H_{18}O_9$. Sie ist eine Verbindung von 70 bis 80 Th. Cellulose und 20 bis 22 Th. Nichtcellulose, so dass man ihre Formel in $3C_6H_{10}O_5 . C_6H_6O_3$ auflösen kann; in diese Bestandtheile wird sie bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien zerlegt (J. 1889).

Gambo- oder Hibiscushanf (Bombayhanf oder Umbaree), von *Hibiscus cannabinus*, deren Bastfasern man von dem Holze durch Rösten und Pochen absondert (vgl. J. 1886).

Queensland-Hanf, Chinesischer Hanf, der Bast verschiedener Arten der zur Familie der Malvaceen gehörenden Gattung *Sida*. Je nach der Gewinnung soll nach Wiesner feineres oder gröberes Material erhalten werden; ersteres wird wie Hanf und Flachs verwendet, letzteres zu Seilen, Tauen u. s. w. verarbeitet (J. 1886).

Sunnhanf (Janapam oder ostindischer Hanf), von *Crotalaria juncea*, ist dem gewöhnlichen Hanfe sehr ähnlich, steht ihm aber an Festigkeit und Länge der Fasern nach.

Fig. 68.

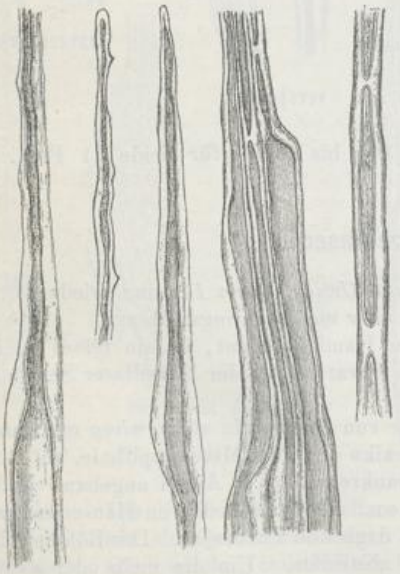
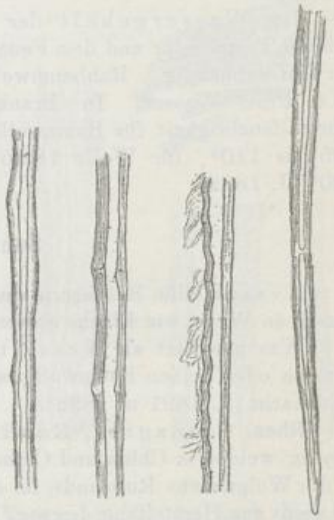


Fig. 69.



Alleghanyhanf von *Laportea pustulata*, eine im Alleghanygebirge in der Union vorkommende Gespinnstpflanze, deren Cultur weniger mühsam und kostspielig ist als die der Leinpflanze.

Neuseeländischer Flachs, *Phormium tenax*, in Neuseeland einheimisch, deren Blätter zahlreiche gerade Längenfasern von ziemlicher Feinheit, weisser Farbe und Seidenglanze enthalten. Die zubereitete Faser ist dem gewöhnlichen Hanfe ähnlich, jedoch steifer und rauher. Fig. 69 zeigt die (1:200) vergrösserte Abbildung der sich von den spitzen Enden ganz allmählich und gleich verbreiternden Zellen; ebenso allmählich nimmt die Weite der Innenhöhle zu,

welche meist $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Zellbreite beträgt. Bei recht guter Beleuchtung ist schwache Längsstreifung der Zellwand erkennbar. Die häufig vorkommenden Ausschweifungen der Zellwand sind hervorgerufen durch den Druck der den Bastbündeln eng anliegenden Parenchym-Zellen.

Aloëhanf (Pitta oder Pite), aus Peru, Westindien, Mexiko und Ostindien, Fasern der Blätter mehrerer Agavearten, wie *A. americana*, *A. vivipara*, *A. foetida* u. dgl.; — Agavefasern und Bananenfasern (J. 1899, 936).

Manilahanf (Pinafaser oder Abaka) kommt von *Musa textilis*, *M. troglodytarum* und *M. paradisiaca* in Ostindien, wird zu Taschen u. dgl. verarbeitet; die geringeren oder gefärbten Sorten dienen zu Seilerarbeiten (vgl. J. 1886).

Ananashanf aus Westindien, Central- und Südamerika, Bastfasern der gewöhnlichen Ananas *(Ananassa sativa s. Bromelia ananas)* und anderen Ananasarten, eignet sich zu feinen Geweben.

Pikabahanf (oder Piassava), aus den Blättern der *Attalia funifera*, einer in Brasilien wachsenden Palme, wird zu Seilerwaaren u. s. w. verarbeitet.

Gelsolino. In Italien befasst man sich mit der Gewinnung einer neuen Gespinnstfaser aus der Rinde von jungen Zweigen des Maulbeerbaumes (lino di gelso, Flachs vom Maulbeerbaume) und Verarbeitung derselben zu Geweben. Das Gelsolin soll der amerikanischen Baumwolle gegenüber eine zehnfache Widerstandsfähigkeit besitzen.

Kokosnussfaser, der rothbraune Faserstoff, mit welchem die Schale der Kokosnüsse (von *Cocos nucifera*) äusserlich umhüllt ist, besitzt grosse Elasticität und Stärke und wird zu Seilen, Flechtwerken u. s. w. verarbeitet.

Kapok ist eine Gespinnstfaser, von welcher die Samenkörner in der Kapselfrucht des *Bombax pentandrum* und des *Eriodendron anfractuosum* umgeben sind (J. 1894).

Ob die neuerdings vorgeschlagene Verarbeitung von Lindenbast (J. 1889), Cactus (J. 1892) und Holz zu spinnbaren Fasern (J. 1887, 1888 und 1892) oder Torf (J. 1890, 1898 und 1899) Erfolg haben wird, ist fraglich.

Künstliche Seide.

Die Herstellung künstlicher Seide ist in den letzten Jahren bedeutungsvoll geworden.

Wenn auch der Gedanke Seide künstlich herzustellen nicht neu ist [1]), so ist es doch das Verdienst von H. de Chardonnet, die Herstellung künstlicher Seide zuerst durchgeführt zu haben.

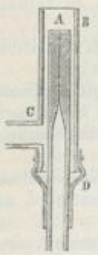
Nach seinen ersten Angaben (J. 1887) löst man 100 g Pyroxylin, 10 bis 20 g eines reducirenden Metallchlorürs, z. B. Eisen-, Chrom-, Mangan- oder Zinnchlorür, ungefähr 0,2 g einer oxydirbaren organischen Base, z. B. Chinin, Anilin, Rosanilin, in 2 bis 5 *l* eines Gemisches von 40proc. Aether und 60proc. Alkohol. Wenn man diese heisse Flüssigkeit durch ein enges, in einer kalten Flüssigkeit, z. B. Wasser, angeordnetes Mundstück austreten lässt, so erstarrt der austretende dünne Strahl der collodiumähnlichen Flüssigkeit sofort auf seiner Aussenfläche und bildet auf diese Weise einen festen Faden. Dieser Faden stellt sich dar als ein aussen starres Röhrchen, welches eine innere, noch flüssige Säule umschliesst. Man kann dann diesen Faden ausserhalb des Wassers an der Luft noch dünner ausziehen. In solchen dünnen Fäden trocknet und erhärtet die Masse dann vollständig und bildet in Folge ihres Glanzes die künstliche Seide.

---

1) Reaumur schrieb 1734: „Könnten wir nicht, da die Seide nur eine erhärtete Gummiflüssigkeit ist, mit unserem Gummi und unseren Harzen oder deren Zubereitungen auch Seide herstellen? Diese Idee mag auf den ersten Blick abenteuerlich erscheinen. Wir sind aber bereits dazu gelangt, Firnisse mit den wesentlichsten Eigenschaften der Seide herzustellen, z. B. die chinesischen Firnisse. Hätten wir Fäden aus solchen Firnissen, so könnten wir aus denen Gewebe herstellen, welche an Aussehen und Festigkeit seidenen Geweben ähnlich wären. Doch wie soll man Firnisse in Fäden ziehen? So feine Fäden, wie sie die Seidenraupe erzeugt, braucht man nicht herzustellen, und es darf nicht unmöglich erscheinen, Firnisse in Fäden von genügender Feinheit auszuziehen.“

Zur Ausführung seines Verfahrens löst derselbe (J. 1889) 6,5 Th. Octonitrocellulose in 100 Th. eines Gemisches von 38 Th. Aether und 42 Th. Alkohol, bringt dieses Collodium in ein Gefäss aus verzinntem Kupfer, worin durch eine Luftpumpe ein Druck von mehreren Atmosphären erzeugt wird und dessen einzige Oeffnungen aus einer Reihe von Glasröhrchen mit haarröhrchenförmiger Oeffnung bestehen. Durch diese haarfeinen Auslässe der Röhrchen *A* (Fig. 70) wird das Collodium von dem innern Druck in Form dünner Fäden nach oben herausgedrückt. Jedes Auslassröhrchen *A* sitzt in einem grösseren Glasröhrchen *B* und ist mit diesem durch Gummi *D* so dicht verbunden, dass das durch ein Zweigrohr *C* zufliessende Wasser den Raum zwischen *A* und *B* füllt und über den Rand des Röhrchens *B* abfliesst. Das in Form eines feinen Fadens aus *A* tretende Collodium wird in dem Wasser sofort fest, geht mit diesem über den Rand *B*, wird dort von einer Zange erfasst und auf eine der darüber liegenden Spindeln gebracht. Die aus mehreren benachbarten Röhrchen kommenden Fäden werden zu einem vereinigt. Dann werden die Fäden denitrirt. Die verschiedenen Pyroxylite geben in lauwarmen Reductionsbädern Salpetersäure ab, besonders in verdünnter Salpetersäure. Man verwendet Salpetersäure von 1,32 spec. Gew., deren Temperatur langsam von 35° auf 25° fallen soll. Schliesslich wird der Zellstoff gelatineartig und sehr zum Aufsaugen verschiedener Stoffe, besonders Farben und Salze, durch Endosmose geeignet. 1 g Zellstoff gibt dann höchstens noch 100 bis 110 cc Bioxyd von Stickstoff ab. Die Lösungsmittel des Collodiums haben keine Wirkung mehr, die Fäden haben ihre Explosionsfähigkeit verloren; man kann sie aber unverbrennlicher machen, wenn man sie mit Ammoniumphosphat behandelt. — Diese Behandlung mit Salpetersäure wird in einem weiteren Patente beschrieben (J. 1890), dann die Fadenbildung (J. 1891)[1]. Zur Denitrirung wird Kaliumsulfocarbonat oder Ammoniumsulfhydrat empfohlen. Ein Pyroxylin, welches z. B. ungefähr 12 Proc. Stickstoff enthält, verliert, wenn es in dem gewöhnlichen Ammoniumsulfhydrat des Handels 12 oder 15 Stunden hindurch bei einer Temperatur von 30 bis 34° digerirt wird, allmählich seine Salpetersäure, ohne seine physikalischen Eigenschaften einzubüssen.

Fig. 70.



Nach späteren Angaben (J. 1895) verwendet er zur Darstellung des Collodiums ein Pyroxylin, dessen nach der Nitrirung und Auswaschung stattfindende Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30 Proc. erfolgt. Das Pyroxylin wird in bekannter Weise durch Nitrirung von Cellulose in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gebildet (vgl. J. 1892) und von den Säuren durch Auspressen, Abtropfenlassen und Auswaschen befreit, dann nur so weit ausgeschleudert, dass es noch 25 bis 30 Proc. Wasser enthält. Um das Trocknen des Pyroxylins und die hieraus entstehenden Gefahren zu verhüten, kann man das Pyroxylin auch, während es feucht ist, zu zwei verschiedenen Malen ausschleudern oder pressen, und zwar mit wasserhaltigem Aether; derselbe Aether kann unbegrenzt lange benutzt werden. Das so gewonnene, nicht ganz getrocknete Pyroxylin bildet ein besonderes Hydrat, welches viel löslicher ist als das trockene Pyroxylin, das sich von diesem durch das Aussehen im polarisirten Licht unterscheidet. Die Löslichkeit (berechnet auf dieselbe Menge trockenen Pyroxylins) ist für das Hydrat 25 bis 30 Proc. grösser als für das trockene Pyroxylin. — Zur Herstellung von Collodium bringt man 28 bis 30 k Pyroxylinhydrat in grosse Knetgefässe oder sich drehende Fässer und mischt mit 40 *l* Alkohol und 60 *l* Aether. Die Auflösung des Pyroxylins vollzieht sich rasch und man erhält

1) Vgl. C. Süvern: Die künstliche Seide, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung (Berlin 1900).

ein klares Collodium. Dieses Collodium wird in einen Satz von 2 oder 3 Filtern gebracht, wo es unter Druck durch Schichten gekratzter Baumwolle filtrirt wird. Es ist alsdann zum Verspinnen fertig. Beim Verspinnen durch Ausspritzen des Collodiums durch feine Röhrchen in die Luft, zeigt das aus Pyroxylinhydrat gebildete Collodium die Eigenthümlichkeit, dass es an der Luft augenblicklich gerinnt und einen Faden bildet, der sofort fest wird.

In der Fabrik in Besançon wird nach Wyss (J. 1899) ausschliesslich gecardete Baumwolle, Watte, benutzt; Holzzellstoff gibt eine weichere Seide, dieselbe ist aber weniger weiss und bricht leichter wegen der darin enthaltenen Incrusten. Alle anderen Pflanzenfasern können auch verwendet werden, wenn sie genügend gekocht und gewaschen sind. Zum Nitriren werden 15 Th. Salpetersäure von 1,52 Dichte mit 85 Th. Schwefelsäure gemischt. In irdenen Töpfen von etwa 40 *l* Inhalt werden je 4 k trockener Watte mit 35 *l* des Säuregemisches überschüttet und einige Augenblicke gerührt. Die Töpfe werden mit Glasplatten zugedeckt, um die Bildung von Säuredämpfen und Anziehung von Wasser aus der Luft zu verhindern. Das Tränken und Einweichen der Baumwolle in der Säure dauert je nach der Feuchtigkeit und Wärme der Luft 4 bis 6 Stunden. Zu grosser Wassergehalt der Säure kann die spätere Auflösung der nitrirten Baumwolle verhindern, während zu starke Erwärmung die Baumwolle zerstört. Bei richtiger Arbeit ändert die Baumwolle ihr Gefüge nicht, wird nur etwas rauher, brüchiger, ändert aber ihr Verhalten zum polarisirten Licht. Dieses Verhalten gibt das Mittel an die Hand, den Grad der Nitrirung zu bestimmen. Von Zeit zu Zeit werden Proben genommen, um den Zustand der Faser zu prüfen. Der Grad der Nitrirung wird nach dem Raum gemessen, den das aus 1 g Nitrozellstoff entwickelbare Stickstoffoxydgas einnimmt. Chardonnet hat festgestellt, welches Verhalten Nitrozellstoff verschiedenen Nitrirungsgrades unter dem Polarisationsmikroskop zeigt. 1) Bis zu 110 cc Stickoxyd (Cellulose-Tetranitrat) lässt sich die Nitrirung nur an einigen wenigen grossen und verschrumpften Fasern erkennen. — 2) Von 110 bis 145 cc (Cellulose-Hexanitrat) sind genannte Fasern reichlicher vorhanden und mit irisirenden Fasern vermischt. — 3) Von 146 cc an werden die Fasern gleichmässiger grau. — 4) Von 160 cc an (Cellulose-Heptanitrat) bis 180 cc geht die Farbe der Fasern von Strohgelb in Orange über. — 5) Uebersteigt die Entwickelung von Stickoxyd 180 cc, so erscheinen die Fasern erst farblos, darauf violett, dunkelblau und hellblau. Letztere Farbe nimmt um so mehr überhand, je mehr Salpetersäure in die Baumwolle eindringt. — Erscheinen alle Fasern gleichmässig hellblau, so ist die Einwirkung der Säure genügend. Die nitrirte Baumwolle wird herausgezogen; man lässt abtropfen und presst mit hydraulischen Pressen die überflüssige Säure aus. Dieselbe kann unter Beimischung frischer Säure wieder benutzt werden. Alle Theile der Pressen und Fussböden, welche mit der Säure in Berührung kommen, sind mit Blei überzogen. Aus den hydraulischen Pressen kommt der Nitrozellstoff in Form dichter Kuchen, welche in hölzernen Holländern zerrissen und gewaschen werden. Statt der Holländerwalze sind um eine wagerechte Welle sich drehende Rührscheite angeordnet. Die Säure muss gänzlich entfernt werden, deshalb wird das Waschwasser 16mal erneuert. Dieses Waschen dauert 10 bis 12 Stunden, wobei für 1 k trockene Baumwolle 10 hl Wasser verbraucht werden. Ein Holländer fasst ungefähr 40 k Trockenstoff. Zum Entwässern des Nitrozellstoffes dienen wiederum hydraulische Pressen, mittels welcher der Wassergehalt auf 36 Proc. vermindert wird. Der gewaschene und ausgepresste Nitrozellstoff wird nun in Lumpenkocher ähnliche, liegende, cylindrische, um ihre Längsachse drehbare, eiserne, innen mit Zinn verkleidete Kessel gefüllt und mit einem aus gleichen Theilen bestehenden Gemisch von 95proc. Alkohol und gewöhnlichem Aether übergossen. Auf 1 hl des Gemisches kommen 22 k trocken gedachter Nitrozellstoff. Die

Mischkessel werden mittels Schneckenrades, Schnecke und Riemenscheibe in langsame Drehung versetzt. Nach Verlauf von 15 bis 20 Stunden ist der Nitrozellstoff aufgelöst und bildet nun das Collodium. Das Collodium, wie es aus dem Mischkessel kommt, ist noch nicht vollständig gleichmässig und trotz aller Vorsicht bei den verschiedenen Operationen nicht ganz rein. Um einen endlosen Faden von 0,08 mm Dicke zu spinnen, der nicht oft zerreisst, und damit die so ausserordentlich feine Ausflussöffnung der Spinnmaschine nicht verstopft werde, muss das Collodium vollkommen gleichmässig und rein sein. Dies wird mittels hydraulischer Filterpressen erzielt. Jede derselben fasst 1 hl. Das Filter besteht aus einer Schicht Baumwollwatte von ungefähr 10 mm Dicke, die zwischen zwei Seidenbeuteltüchern und zwei Lagen verzinnten Metalltuches liegt. Um das sehr dicke und zähe Collodium durch dieses Filter zu drücken, bedarf es eines Druckes von 30 bis 60 Atm., je nach dessen Consistenz. Eine solche Filterpresse genügt für eine Tageserzeugung von 50 k fertiger Seide. Das Filtriren bewirkt nicht nur Ausscheidung aller Unreinigkeiten, ungelösten Zellstoffes u. dgl., sondern auch vollständiges Durchkneten und innige Mischung des Collodiums. Das filtrirte Collodium wird in grossen Gefässen von etwa 50 hl Inhalt aufbewahrt und gelagert. Es ist schwierig zu sagen, worin die Wirkung des Lagerns besteht; wahrscheinlich sind die chemischen Vorgänge sowie die Lösung des Nitrozellstoffes noch nicht ganz fertig und vollenden sich erst beim Lagern. Alle Metalltheile, die mit Collodium in Berührung kommen, sind verzinnt. Aus den Filterpressen wird das Collodium durch hydraulischen Druck in die Lagergefässe gedrückt, bei den anderen Gefässen wird abgekühlte, hochgespannte Luft zum Ueberdrücken mittels sog. Montejus benutzt.

Die Spinnmaschinen werden aus einem aufrechtstehenden, verzinnten Stahlkessel gespeist, von welchem sich unten ein wagerechtes Rohr von etwa 80 mm Durchmesser abzweigt, welches auf seiner oberen Seite in Entfernungen von etwa 20 mm die gläsernen „Seidenraupen“ trägt, deren Oeffnung $^{8}/_{100}$ mm Durchmesser hat. Der Inhalt des Stahlkessels steht unter einem Luftdruck von 40 bis 50 Atm. Dieser Druck ist nöthig, um das dicke Collodium durch die feinen Düsenöffnungen zu drücken. Jede derselben ist mit einer Metallgarnitur auf einem kleinen Hahne befestigt, in dessen innere Dichtung überdies ein feines Metalltuch eingeklemmt ist. Der aus der Düse kommende Seidenfaden ist weiss und wird durch Verdunsten des Aethers sofort fest und trocken; 10 bis 36 dieser Fäden, je nach der gewünschten Dicke des fertigen Fadens, werden sofort zu einem Seidenfaden versponnen. Bei den anfänglich gebauten Maschinen lag das Rohr mit den Düsen in einer Rinne mit Wasser, das mit $^{1}/_{2}$ Proc. Salpetersäure angesäuert war, um das Festwerden des Fadens zu bewirken. Das jetzt in Besançon übliche Trockenspinnen hat die Fabrikation bedeutend vereinfacht. In dem Spinnsaale, in welchem sich etwa 12 000 „Seidenwürmer“ befinden, ist durch eine kräftige Ventilation für Abführung der Aetherdämpfe gesorgt. — Eine Spinnmaschine trägt ungefähr 100 Spulen. Diese kommen aus dem Spinnsaal in die Zwirnerei, wo der Faden gezwirnt und in Strähnen gehaspelt wird. Diese Seide in Strähnen enthält aber noch Wasser und Alkohol, sie werden daher in geschlossenen Trockenräumen, in welchen eine Temperatur von 45° unterhalten wird, auf Garnwinden gesteckt; der Faden wird abgehaspelt und auf einer gegenüberliegende Winde zu neuer Strähne aufgewickelt, wobei ein kräftiger Luftzug die Dämpfe entfernt. Es handelt sich noch darum, den Nitrozellstoff in seinen ursprünglichen Zustand, d. h. in einfachen Zellstoff zu verwandeln, der nicht leichter entzündlich ist, als natürliche Seide. Angeblich wird in Besançon eine Lösung von Alkalisulfiden verwandt. Die durch das Denitriren gelb gewordene Seide wird mit 400 g Chlorkalk und 800 g Salzsäure auf je 16 k trockene Seide gebleicht. Auf in Wasser sich drehenden Porzellancylindern werden die gebleichten Strähnen gewaschen, dann in Centrifugen entwässert und getrocknet. Jedes

Strähnchen hat 500 m Seidenfaden. Bei der feinsten Nummer gehen etwa 220 000 m auf 1 k. Wenn man für einen solchen Faden 14 einfache Coconfäden annimmt, so braucht es ungefähr 3000 km einfachen Seidenfaden, wie ihn die Spinnmaschine liefert, für 1 k Seide. — Die für die Spinnmaschine nöthigen gläsernen „Seidenraupen" werden in der Fabrik selbst hergestellt. Etwa 20 Arbeiterinnen sind damit beschäftigt. Die einen ziehen die über Gasflammen erwärmten Glasröhrchen aus, andere beobachten mit dem Mikroskop, ob der Durchmesser der Düse richtig sei, wieder andere schweissen Glasrohrstückchen von verschiedenem Lochdurchmesser zusammen, um auf diese Weise dem Collodium einen sich nach und nach verengenden Durchgang zu verschaffen. Die fertigen Düsen werden in Metallgarnituren gekittet und sind dann bereit, auf der Spinnmaschine befestigt zu werden. 1899 beschäftigte die Zellstoffseidefabrik in Besançon etwa 300 Arbeiter und Arbeiterinnen und erzeugte täglich 300 k Seide, es soll aber die Erzeugung auf 400 k täglich gebracht werden [1]).

Das Denitrirverfahren für verarbeitete Nitrocellulose von Richter (J. 1901) besteht darin, dass die verarbeitete Nitrocellulose in saurer Lösung mit den Salzen der niederen Oxydationsstufe eines Metalles, welches auch höhere Oxydationsstufen bildet, behandelt wird. Die Herstellung der Nitrocelluloseproducte bleibt bei dem vorliegenden Verfahren unverändert. Nachdem die Nitrocellulose zu Fäden versponnen oder zu Films, Platten u. dgl. verarbeitet ist, wird sie in die saure Metallsalzlösung gebracht. Als Metallsalze, welche sich für die Denitrirung der Nitrocellulose besonders eignen, hat sich Kupfer in seinen Oxydulverbindungen besonders bewährt. Namentlich wirkt Cuprochlorid und Cuprooxychlorid in saurer Lösung vollständig denitrirend. Ausser den Cuprosalzen sind auch Ferrosalze, Manganosalze, Chromosalze, Stibiosalze, Stannosalze, Quecksilberoxydulsalze, Kobaltosalze, sowie die Ferro- oder Metallocyanverbindungen verwendbar.

Lehner (J. 1891) empfahl die Behandlung von Seidenpapier, Baumwolle, Cellulose, Spinnereiabfall mit einer ammoniakalischen Kupferlösung, darauffolgende Nitrirung und durch die Mischung so erhaltener Nitrocellulose mit Leinöl unter Anwendung von Holzgeist, u. U. unter Zusatz von Kopal, Sandarach mit Verwendung von Schwefeläther und einem die Verbrennung hindernden Mittel, wie essigsaurem Natron, Ammoniaksalzen, gelöst in Weingeist. — Ferner soll man Mischungen von aufgelöster natürlicher Seide und in Holzgeist, Aether, Aetherschwefelsäure aufgelöster Nitrocellulose aus enger Oeffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit: Terpentinöl, Wachholderöl, Petroleum, Benzin, Benzol, flüssige Kohlenwasserstoffe, Chloroform austreten lassen und in derselben den Faden durch mehr oder weniger rasches Abziehen mehr oder weniger fein ausziehen; hierbei ist die Wiedergewinnung des sich in der Erstarrungsflüssigkeit lösenden Lösungsmittels der Mischung durch Destillation möglich.

Diese Vorschläge scheinen sich nicht bewährt zu haben, da nach späterer Angabe (J. 1895) Tri- und Tetranitrocellulose in noch schwefelsäurefeuchtem Zustande mit einem vulcanisirten trocknenden Oele vermischt wird. Zur Herstellung des letzteren, zu welchem jedes an der Luft trocknende Oel angewendet werden kann (z. B. Baumwollsamenöl, Mohnöl, Hanföl, Leinöl, Nussöl, Dotteröl, Ricinusöl, Rothtannenöl), wird das zu verarbeitende Oel zur Hälfte seines Gewichtes mit Aether verdünnt, um eine zu

1) Um den Ruin der Seidenzüchter zu verhindern, bezahlte im Jahre 1895 z. B. die französische Regierung den Seidenzüchtern für 7800 hk erzeugter Seide Prämien im Betrage von 4 646 000 Frcs. und den Seidenspinnern für 8000 hk gesponnener Seide 4 320 000 Frcs., zusammen 9 Millionen Frcs. Die künstliche Seide musste an Alkoholsteuern für jedes Kilo Seide $4^1/_2$ Frcs. Abgaben bezahlen, der natürlichen Seide gab man dagegen auf 1 k 12 Frcs. Prämie. Seit einem Jahre hat ein neues Gesetz die Steuer für Alkohol zu industriellen Zwecken bedeutend ermässigt.

heftige Reaction zu vermeiden und dazu langsam, unter fortwährendem Umschütteln 10 bis 20 Proc. Chlorschwefel gesetzt, je nach der Beschaffenheit des Oeles und der gewünschten Dickigkeit. Es findet in kurzer Zeit Reaction statt und Ausscheidung eines gelben Productes. Letzteres setzt sich sehr rasch und die dicke, klare, gelbe Flüssigkeit wird durch Decantiren davon getrennt. Von dieser Flüssigkeit werden etwa 10 Proc. von dem Gewichte der säurefeuchten Nitrocellulose zugesetzt. Die Mischung, in der etwa fünffachen Gewichtsmenge Holzgeist, Aceton oder Aether-Alkohol gelöst und filtrirt, gibt das Rohmaterial zur Erzeugung der künstlichen Fäden. Diese werden dadurch erhalten, dass man die flüssige Masse aus weiten Glasröhren von $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm Durchmesser der Ausflussöffnung durch die eigene Schwere in eine Flüssigkeit oder auch direct in die Luft austreten lässt. Es findet dabei sofortige Erstarrung statt, und durch grössere oder geringere Schnelligkeit des Ab- und Ausziehens werden Fäden erhalten, welche an derselben Maschine unmittelbar verzwirnt werden (vgl. Süvern S. 48). Die so erzeugten gezwirnten Fäden werden sobald als möglich auf geeigneten Spulen oder im abgehaspelten Zustande in Wasser längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch die darin enthaltene freie Säure grösstentheils entfernt, die Lösungsmittel, Aether, Alkohol u. s. w. ausgetrieben, theilweise dabei wieder erhalten, die Verbindung der Nitrocellulose mit den fetten Oelen in mechanischer und chemischer Hinsicht fester gestaltet und auch dem Faden damit bedeutend grössere Festigkeit ertheilt. — Das erhaltene Product ist aber noch zu leicht brennbar. Es wird daher Ammoniumsulfhydrat mit Wasser bis zu etwa 10 Proc. verdünnt und darin ein neutrales Magnesiumsalz in ungefähr äquivalentem Verhältniss aufgelöst. In diese Flüssigkeit werden die Fäden bei etwa 40° so lange eingetaucht, bis sich unter dem Mikroskope in polarisirtem Lichte die Regenbogenfarben der Cellulose zeigen. Nach darauf folgendem Waschen in viel Wasser und Trocknen ist der Faden fertig. — Obgleich von einer Desoxydation der Nitrocellulose gesprochen und ein Ueberführen derselben durch Reduction mit Schwefelammonium in reine Cellulose angenommen wird, hat sich nach Lehner doch gezeigt, dass stets eine noch Stickstoff enthaltende Verbindung entsteht. Dieselbe ist wegen ihres Gehalts an Stickstoff keine Cellulose, andererseits ihren Eigenschaften nach aber auch keine Nitrocellulose oder eine Amidoverbindung (vgl. S. 141).

Vivier (J. 1890) will die Nitrocellulose in Eisessig lösen, Gerard Trinitrocellulose und Gelatine in Eisessig (Pat. 40373), Cadoret wollte Nitrocellulose in Aceton gelöst mit Firniss und Ricinusöl versetzt verwenden; das Verfahren hat sich als undurchführbar erwiesen.

Zur Herstellung künstlicher Seide werden nach Petit (J. 1901) 100 Th. Nitrocellulose, 7 Th. Gummilösung und 5 Th. Zinnchlorür in Benzol gelöst, in bekannter Weise in Fäden gepresst, welche nicht denitrirt werden.

Während die besprochenen Verfahren von Collodium ausgehen, dessen Verarbeitung immerhin nicht ganz gefahrlos ist (vgl. J. 1901), wurde andererseits versucht Cellulose in Lösung zu verwenden.

Langhans (Pat. 72572) schlug vor, der durch Schwefelsäure von 70 bis 80 Proc. Schwefelsäurehydrat in Sulfocellulose übergeführten Cellulose nachträglich eine schwächere Schwefelsäure von 45 bis 63 Proc. Schwefelsäurehydrat beizumengen, um die Sulfocellulose während der Formung chemisch beständig zu halten. Nach einem späteren Vorschlag (J. 1895) wird Cellulose mittels wässeriger Alkalilösung und hierauf mit wässeriger Salz- oder Schwefelsäurelösung gereinigt; hiernach werden die Cellulosen mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen und bei 40° getrocknet. Diese Cellulosen werden einige Zeit mit verdünnten wässerigen Lösungen von Phosphor-Schwefelsäurehydraten durchtränkt, welche man z. B. erhält, wenn man zu 33proc. Phosphorsäure so lange Schwefelsäuremonohydrat hinzufügt, bis die Lösung 20 Proc.

H_2SO_4-Gehalt aufweist; die Menge des angewendeten Phosphor-Schwefelsäurehydrats soll nicht mehr betragen, als nöthig ist, die Cellulosen vollständig zu durchfeuchten; die Dauer der Einwirkung genügt, wenn die Fasern aufzuquellen beginnen. Alsdann wird die Masse mit doppelt gewässerter Schwefelsäure behandelt, und zwar vermittels Knetens in einem Knetwerk, und dadurch eine gleichmässigere Einwirkung erzielt. Ist die Masse homogen geworden, so stellt sie einen zähen Teig dar. In diese Masse wird nun reines concentrirtes Phosphorsäurehydrat eingebracht und durch Kneten gleichmässig in dem Teig vertheilt; dieser verwandelt sich hierbei in einen glashell durchscheinenden zähen Syrup, welcher sich leicht in Fäden ausziehen lässt.

Aussichtsvoller ist das Verfahren von Pauly (J. 1898). Darnach wird Cellulose durch Waschen mit verdünnter Alkalilösung entfettet, sorgfältig getrocknet und darauf in Kupferoxydammoniaklösung gelöst. Diese kann zweckmässig durch Einwirkung von Luft auf metallisches Kupfer in Gegenwart von Ammoniakwasser ev. unter Zusatz eines sich nicht lösenden elektronegativeren Metalles, wie z. B. Platin, oder unter Mitanwendung des elektrischen Stromes erzeugt sein, wobei man auch die Luft durch reines Sauerstoffgas ersetzen kann. Die Lösung enthält vortheilhaft mindestens etwa 15 g Kupfer und etwa das Zehnfache an Ammoniakgas im Liter. Man löst etwa 45 g Cellulose oder auch etwas mehr in einem Liter einer solchen Kupferoxydammoniakflüssigkeit auf. Die vollständige Lösung erfordert etwa 8 Tage. Da die Löslichkeit der Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung mit steigender Temperatur abnimmt, andererseits dagegen die Zersetzung der Cellulose in obiger Lösung mit steigender Temperatur zunimmt, so ist es zweckmässig, die Lösungsgefässe möglichst kühl zu halten. Um nun eine derartige, bei möglichst niedriger Temperatur hergestellte Lösung zur Bereitung künstlicher Seide verwenden zu können, ist es erforderlich, dass die Lösung vollkommen homogen ist, so dass sie vor ihrer Verwendung sorgfältig filtrirt werden muss. Die Lösung tritt dann durch feine Oeffnungen in eine die Cellulose abscheidende Fällflüssigkeit, z. B. verdünnte Essigsäure. Die abgeschiedenen Cellulosefäden werden auf eine in einem Bad von verdünnter Säure, z. B. Essigsäure, rotirende Walze nass aufgewickelt, nach Entfernung des Kupfers und des Ammoniaks, welche beide aus diesem Bade als die entsprechenden Salze wiedergewonnen werden, werden die Fäden von der Walze abgehaspelt und bei diesem Abhaspeln durch warme Luft oder erwärmte Walzen getrocknet und dann gespult.

Das Verfahren ist weiter ausgebildet von Fremery und Urban (J. 1900). Die Cellulose wird sorgfältig gereinigt und mit einer 1,5proc. Chlorkalklösung behandelt, oder in Nitrocellulose übergeführt. Es werden z. B. 162 g trockene Cellulose (1 Mol.) fein zerschnitten und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 80 g reinem Natronhydrat in 500 g Wasser durchgemischt. Nach etwa einstündigem Stehen werden sodann 249 g (= 1 Mol.) krystallisirten Kupfersulfats ($CuSO_4 + 5H_2O$) in fein gepulvertem Zustande zugefügt und unter Vermeidung erheblicherer Erwärmung innig gemischt. Das so erhaltene homogene hellblaue Product ist direct in concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit löslich, wobei der grösste Theil des gebildeten Natriumsulfates zurückbleibt. Zweckmässig werden dabei die Verhältnisse so gewählt, dass auf je 1 Mol. Kupferhydroxydcellulose beiläufig 16 bis 20 Mol. Ammoniakgas kommen. — Oder man lässt in den wie sonst mit Ammoniakflüssigkeit und Kupferspänen beschickten hohen Cylindern während etwa 10 Stunden kalte Pressluft aufsteigen und trägt zugleich dafür Sorge, dass die Temperatur der Flüssigkeit stets auf 0^0 bis 5^0 gehalten wird. Es geschieht dies z. B. dadurch, dass man um die Cylinder einen Kühlmantel legt, in welchem stark gekühlte Salzlösung circulirt. Die so erhaltenen Lösungen sind nur in der Kälte haltbar. Bei Temperaturen über $+ 5^0$ scheidet sich rasch so viel Kupfer-

hydroxyd $Cu(OH)_2$ aus, dass der verbleibende Kupfergehalt nur mehr etwa 2 bis 2,5 Proc. beträgt.

Nach ferneren Angaben derselben (J. 1901) wird die Cellulose vorerst durch Behandeln mit schwacher Alkalilösung entfettet, dann unter Vermeidung von Oxydation schwach gebleicht, hierauf mit kalter concentrirter Alkalilauge gründlich mercerisirt, schliesslich mit viel Wasser gewaschen, abgeschleudert und dann ohne vorheriges Trocknen in Kupferoxydammoniak von entsprechend hohem Kupfergehalt zur Lösung gebracht. Diese Abänderung hat den Vortheil, dass das aufgeschlossene Material in höchstem Grade homogen ist und sich sofort in dem Kupferoxydammoniak zu in ausgezeichnetem Maasse spinnfähigen Lösungen löst[1]). Die durch Einfliessenlassen in Säure aus derartigen Lösungen erzeugten Fäden sind fast ganz frei von Oxycellulose und haben demgemäss kaum nennenswerthe Affinität für basische Farbstoffe. Um echte Färbungen mit diesen Farbstoffen zu erzielen, muss die Faser vorher gebeizt werden. Als Bleichflüssigkeit kommt auch bei der beschriebenen Abänderung des Verfahrens vorzugsweise schwache, etwa 1 bis 2 g Chlor im Liter enthaltende elektrolytische Flüssigkeit zur Verwendung. — Um den höchsten Grad von Glanz, Dehnbarkeit und Festigkeit zu erzielen, ist dafür zu sorgen, dass ein Zusammenziehen des Fadens zwar stattfinden kann, aber nur in dem Maasse, dass während der ganzen Zeit des Trocknens eine gewisse Spannung erhalten bleibt, und dass man die aus der Celluloselösung abgeschiedenen Fäden, Häutchen o. dgl. langsam bei einer nur mässigen Temperatur bis ungefähr 40° trocknen lässt. Man erreicht die zur Erzielung des hohen Glanzes nothwendige Spannung am besten z. B. dadurch, wenn man die Fäden, Häutchen o. dgl. ohne vorangehende Streckung auf den Walzen selbst eintrocknen lässt, welche zweckmässig einen möglichst grossen Durchmesser besitzen. Die Contraction des gallertartigen Fadens in Folge allmählicher Wasserabgabe geht dann nur so weit vor sich, als es der Umfang der Walze zulässt, indem hierbei der Widerstand der cylindrischen Walze eine sehr gleichmässige Spannung erzeugt. Nachdem die aus der Lösungsflüssigkeit ausgefällte Cellulose zu Fäden geformt und auf Walzen aufgewickelt ist, werden die Fäden bei dieser natürlichen Spannung auf eine Temperatur, die nicht über 40° geht, erhitzt. Die hierbei eintretende Trocknung kann durch Anwendung eines Vacuums oder energischen Luftwechsels unterstützt werden. Auf diese Weise bilden sich durchsichtige, stark glänzende und feste Cellulosefäden. Es ist zu empfehlen, die Walze mit den Fäden kurze Zeit in heisses Wasser einzutauchen, dann zu trocknen.

Verwendet man zur Ausfällung der Cellulose die gewöhnlich als „verdünnte Schwefelsäure" bezeichnete 10- bis 20proc. Säure, so ist beim Auspressen der Celluloselösung in diese die Ausscheidung der Cellulose nur eine unvollkommene. Die abgeschiedene Cellulose erleidet augenscheinlich eine gewisse Zersetzung. Der Faden reisst beim Abziehen häufig ab, ist klebrig und ermangelt nach dem Trocknen der nöthigen Weichheit und Festigkeit. Dagegen verläuft die Abscheidung gut, wenn die Schwefelsäure mit einem Gehalte von 30 bis 65 Proc. Monohydrat zur Verwendung kommt. Die unter diesen Umständen stattfindende energische Reaction scheint Hand in Hand zu gehen mit einem intramolecularen Vorgang, der eine festere Fügung des abgeschiedenen Cellulosefadens zur Folge hat. Es lässt sich in Folge dessen der nasse Faden beim Austritt aus der Säure, gute Filtration der Celluloselösung vorausgesetzt, in sehr vortheilhafter Weise mit grosser Geschwindigkeit abziehen, ohne dass das so schädliche Reissen beim Aufwickeln der nassen Fäden aufträte, und es entspricht der gewaschene und getrocknete Faden durchaus den gestellten Anforderungen. Die besten Resultate werden bei gewöhnlicher Temperatur erzielt mit einer etwa 50proc. Säure.

1) Vgl. J. 1900, II, 449.

Dreapes (J. 1898) will Zellstoff in Chlorzink gelöst in Alkohol oder Aceton pressen; der Faden wird in gespanntem Zustande getrocknet. Später soll auch Leim zugesetzt werden (J. 1900).

Viskose. Nach Cross und Bevan (J. 1893) tränkt man Pflanzenfasern mit 15proc. Natronlauge, entfernt den Ueberschuss an Lauge durch Auspressen oder Ausschleudern und bringt das feuchte Material, welches alsdann das Drei- bis Vierfache seines Gewichts an Lauge und somit etwa 40 bis 50 Proc. an Alkali enthält, in ein geschlossenes Gefäss mit Schwefelkohlenstoff, dessen Menge etwa 30 bis 40 Proc. des angewendeten Materials betragen soll. Die Reaction vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 bis 4 Stunden. Nach späteren Angaben (J. 1897) wird die Cellulose vor der Einwirkung des Alkalis einer Behandlung mit verdünnten Säuren bei höherer Temperatur (100 bis 140°) unterworfen. Bei Benutzung einer so vorbereiteten Cellulose ist nur die Hälfte der bei dem älteren Verfahren erforderlichen Menge von Reagentien nothwendig, indem das Verhältniss der Reagentien wie folgt ausgedrückt wird: $2\,C_6H_{10}O_5 : 2\,NaOH : CS_2$. Die Lösung „Viskoid", welche durch Behandlung der mit Säuren vorbereiteten Cellulose mit Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff erhalten wird, besitzt die gleichen Eigenschaften wie obige und soll nach Stearn (J. 1900) zu künstlicher Seide mittels Chlorammoniumbad verarbeitet werden.

Ob die Celluloseester von Henkel-Donnersmark (J. 1899 u. 1900) für künstliche Seide Verwendung finden können, ist fraglich.

Nach Millar (J. 1896) wird mit Kaliumbichromat, Formaldehyd oder ähnlich wirkenden Stoffen versetzte Gelatinelösung, nachdem sie zur erforderlichen Consistenz eingedampft ist, in heissem Zustande in ein Gefäss gebracht, dessen Boden mit einer Anzahl feiner, warzenförmiger Oeffnungen ausgestattet ist, aus welchen die Gelatinemasse unter dem erforderlichen Druck in Form der gewünschten Fäden herausgepresst wird. Die fertigen Fäden werden durch Trocknen und Belichten in Wasser unlöslich gemacht. Diese sog. Vanduaraseide (J. 1899) ist weniger gut als Celluloseseide.

Alle künstliche Seide hat eine geringere Festigkeit[1]) als die natürliche Seide (J. 1894), sie bricht leichter und ist empfindlich gegen Feuchtigkeit, sie hat aber einen schöneren Glanz als die natürliche, so dass sie besonders für Besatzartikel von grosser Bedeutung ist[2]). Neuerdings wird auch künstliches Rosshaar aus Kunstseide hergestellt (J. 1901). Stickstoffbestimmungen ergaben:

Chinarohseide . . .	16,60	Proc. Stickstoff
Tussahseide	16,79	„ „
Chard. Besançon . .	0,15	„ „
„ Spreitenbach .	0,05	„ „
Lehner	0,07	„ „
Pauly'sche Seide . .	0,13	„ „

Die beiden Naturseiden haben gleichviel Stickstoff und ist ihr Stickstoffgehalt so gross wie der von Proteïnkörpern. Dieser verschiedene Gehalt an Stickstoff, den die Naturseiden einerseits, alle Kunstseiden andererseits haben, ist wohl am besten geeignet, um Gemenge von Natur- und Kunstseiden auch quantitativ zu unterscheiden, denn da

1) Vgl. Süvern: Künstliche Seide, S. 103.

2) Im Frühjahr 1899 war die Nachfrage nach Kunstseide eine derartige, dass ihr von den Lieferanten nicht im Entferntesten entsprochen werden konnte. Die Preise stiegen ins Ungeheuerliche, man bezahlte einen prima kunstseidenen Soutache mit 15 Mk. für 100 m, während eine äquivalente Waare aus Naturseide etwa 5 Mk. kostete. Trotzdem ist die Kunstseide auf dem Platze geblieben, wenn auch nicht mehr so stürmisch und heiss begehrt wie früher. Auch die Preise, welche heute für Kunstseide gezahlt werden, sind lange nicht die, welche sie vor einem Jahre brachte, obwohl sie die Preise für Naturseide immer noch erheblich übersteigen (J. 1900). — Ob die Spinnenseide dieses Verhältniss beeinflussen kann, ist sehr fraglich (J. 1901, 589).

die Kunstseiden fast gar keinen Stickstoff enthalten, so muss in einem Gemenge mit Naturseide der Stickstoffgehalt herabgedrückt werden, und lässt sich sicherlich nach dem Grad der Herabminderung ein quantitativer Schluss ziehen (Süvern S. 119).

Das Färben geschah anfangs durch Benzollösungen der Farbstoffe. Seit man aber erkannt hat, dass frühere Ungleichmässigkeiten auf dem verschiedenen Wassergehalt der Seide beruhen, und seit man zu verbesserten Trockenverfahren und Trockenvorrichtungen geführt ist und ein durchaus gleichmässiges Product herzustellen gelernt hat, macht das gleichmässige Färben gar keine Schwierigkeiten mehr. Ebenso unerheblich sind die Schwierigkeiten, die die Kunstseide beim Färben dadurch macht, dass sie im feuchten Zustande weniger fest ist als im trocknen, sie verträgt das Umziehen, Waschen, Schleudern sehr gut. Da sich die Kunstseiden mit den meisten schwach sauren, neutralen, basischen und substantiven Farbstoffen in schwach sauren, neutralen, eventuell mit Kochsalz, Glaubersalz, essigsaurem Ammoniak oder Seife versetzten Bädern färben lassen, dürften sich Schwierigkeiten kaum ergeben. Von den verschiedenen Fabriken wird vorgeschrieben, in nicht zu warmen Bädern zu färben; Temperaturen von 40 bis 60° werden wohl allgemein als die geeignetsten Grade anerkannt. Pauly-Seide soll sich auch bei 100° färben lassen. Doch kann auch ganz kalt gefärbt werden. Bei Farbstoffen, welche sehr schnell aufziehen, empfiehlt es sich, in einem mit wenig Farbstoff beschickten Bade anzufangen und unter gutem Umziehen der Stränge die nöthige Menge Farbstoff allmählich zuzusetzen. Wichtig scheint zu sein, dass das Trocknen der gefärbten Stränge unter schwacher Streckung erfolgt, da sonst die Seide vielfach einen strohigen, harten Griff bekommt und auch der Glanz nicht richtig hervortritt. Das Schönen geschieht mit Essigsäure nach dem Behandeln in einem schwachen Seifenbad.

Die Vereinigte Kunstseidefabriken in Frankfurt (Fabr. in Spreitenbach und Glattbrugg (Schweiz) arbeiten nach Chardonnet und Lehner, die Vereinigte Glanzstofffabriken in Oderbruch nach Pauly-Fremery & Urban. Für Viskose-Seide wird eine Fabrik in Altdamm bei Stettin gebaut. In Frankreich arbeiten die Fabriken Près de Vaux (bei Besançon) und Fismes (Nordfrankreich) nach Chardonnet.

Bleicherei.

Rasenbleiche. Bei der Rasenbleiche werden die zu bleichenden Stoffe auf Rasen ausgebreitet und durch Aufsprengen von Wasser nass gehalten. Angeblich soll hierbei Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd das Bleichen der Faserstoffe bewirken, dessen Bildung durch Wasserzersetzung in Folge der Einwirkung der Sonnenstrahlen erfolgen soll. Die Wirkung soll wesentlich beschleunigt werden, wenn das Leinen vor der Bleiche mit Indigo schwach geblaut wird (J. 1889, 1134). Versuche von Buisine (J. 1890) ergeben aber, dass weder der Sauerstoff der Luft, noch reiner Sauerstoff, noch Ozon das Bleichen bewirken, sondern dazu ausser diesen gleichzeitig die Anwesenheit des Lichts, und zwar am besten die Anwesenheit der directen Sonnenstrahlen erforderlich ist. Damit das Bleichen rasch geschieht, müssen Sauerstoff der Luft und directes Sonnenlicht gleichzeitig einwirken. Das Bleichen geht aber auch, allerdings viel langsamer, im luftleeren Raum oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Stickstoff, allein durch die Wirkung des directen Sonnenlichts vor sich.

Die reine Rasenbleiche wird jetzt nur noch im Kleinbetriebe ausgeführt; sonst wird alle 2 bis 3 Tage eine Behandlung mit Chlorkalk, schwefelsäurehaltigem Wasser oder Soda eingeschoben (vgl. J. 1895, 964).

Ozonbleiche. Die Ozonbleichanlage in Greifenberg arbeitet nach Siemens & Halske (J. 1894, 419). Für Erzielung von $^3/_4$-Bleiche genügt, statt der Rasen-

bleiche, eine einmalige Ozonisirung von etwa 7 Stunden. Um Vollbleiche zu erreichen, sind 2 bis 3 solche Ozonisirungen erforderlich. Eine Einwirkung des Sonnenlichts während der Ozonisirung ist viel geringer als bei der Rasenbleiche, so dass es mittels Ozons auch möglich ist, Nachts zu bleichen. Die Behandlung des Garnes nach der Ozonisirung besteht im Wesentlichen in der Anwendung von Chlorkalk; derselbe wird indessen viel schwächer genommen als nach der Rasenbleiche. Das Ozon wird nicht aus Sauerstoff, sondern aus Luft hergestellt. Die Ozonerzeugungsanlage besteht aus einer Luftpumpe oder einem Ventilator, welcher Luft durch die Ozonerzeugungsanlage in die Ozonkammer treibt, einem Apparat zum Trocknen der Luft, dem Ozonerzeugungsapparat, bestehend aus 60 sog. Ozonglimmerröhren, von denen je 10 zu einem „Rohrgitter" vereinigt sind. Das feuchte Garn wird in die Ozonkammer aufgehängt (J. 1895, 384).

Wasserstoffsuperoxyd (Bd. 1, S. 685) ist ein gutes Bleichmittel, nur etwas theuer. Der leichten Zersetzlichkeit und theueren Fracht wegen verwendet man auch Baryumsuperoxyd (J. 1890, 1111) oder auch Natriumsuperoxyd. Beim Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd wirkt ein Zusatz von Magnesia günstig, da sich die beständigere Magnesiumverbindung $3\,Mg(OH)_2 + MgO(OH)_2$ bildet. Beim Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd hat die Cellulose Neigung, in Oxycellulose überzugehen. Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Cellulose wird durch die Gegenwart von Metalloxyden sehr verstärkt. Dem Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd soll eine Behandlung mit schwacher Säure voraufgehen, um die Metallsalze und Oxyde des rohen Gewebes zu entfernen (J. 1891, 1116).

Beim Bleichen mit Natriumsuperoxyd (Bd. 1, S. 498) mischt man z. B. 98 *l* Wasser mit 800 g Schwefelsäure von 66° B. und löst 300 g Ammoniumphosphat darin auf. Darauf gibt man 350 g Natriumperoxyd zu. Oder in 1 hl kaltem Wasser und 1,35 k Schwefelsäure von 66° B. löst man 1 k Natriumperoxyd. Um es schwach alkalisch zu machen, setzt man wenig Ammoniak hinzu. — Oder man löst 3 k Magnesiumsulfat in 95 *l* Wasser und fügt der Lösung 1 k Natriumperoxyd zu. Das Bad besitzt eine genügend starke Alkalität; vortheilhaft ist es, dieselbe theilweise durch Schwefelsäure zu neutralisiren. Als Gefässe darf man sich nicht solcher aus Eisen bedienen, sondern muss Behälter aus Holz, Terracotta oder emaillirte benutzen. Die entfetteten und gereinigten Gewebe müssen von dem Bleichbade bedeckt sein; auch muss man von Zeit zu Zeit die Gewebe umrühren (J. 1892, 1894 u. 1898).

Chlorbleiche. Man verwendet meist eine Concentration bis 0,5° B. der klaren Chlorkalklösung (J. 1883, 358 u. 1069). Um die Wirkung der Chlorkalklösungen zu verstärken, empfiehlt Lunge einen Zusatz von Essigsäure oder Ameisensäure. Zuerst entsteht aus Essigsäure und Chlorkalk freie unterchlorige Säure und essigsaurer Kalk; beim Bleichprocesse gibt die erstere ihren Sauerstoff ab und wird zu Salzsäure umgewandelt, welche sich sofort mit dem essigsauren Kalk zu Chlorcalcium und freier Essigsäure umsetzt; letztere wirkt von Neuem auf Chlorkalk:

$$2\,CaOCl_2 + 2\,C_2H_4O_2 = Ca(C_2H_3O_2)_2 + CaCl_2 + 2\,HOCl \quad . \quad . \quad (1)$$

$$2\,HOCl = 2\,HCl + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,C_2H_4O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

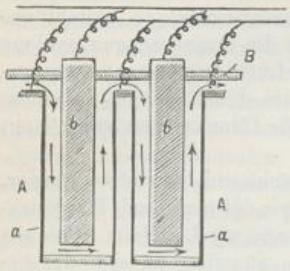
Die nach Gleichung (2) entstehende Salzsäure ist nie in freiem Zustande vorhanden, da sie nach Gleichung (3) sofort auf den essigsauren Kalk wirkt [1]). Nach

1) Vgl. J. 1885. Nach Lunge gelingt ferner die Entfernung der letzten Bleichmittelreste aus Faserstoffen durch Wasserstoffsuperoxyd. Beim Bleichen mit Chlorkalk gibt das Wasserstoffsuperoxyd seinen wirksamen Sauerstoff zusammen mit demjenigen der Unterchlorigsäure ab, wodurch letztere bez. ihre Salze zerstört werden. Das Wasserstoffsuperoxyd kann also als „Antichlor" in der Bleicherei von Pflanzenfasern oder Papierstoff dienen.

Brin (J. 1888 u. 1889) wird die Wirkung der Chlorbleiche erhöht, wenn gleichzeitig Sauerstoff zugeführt wird.

Das Bleichen mit elektrolytisch entwickeltem Chlor gewinnt an Bedeutung. Die Apparate von Kellner (Bd. 1, S. 551) und Oettel (das. S. 552) wurden bereits beschrieben. Nach Hargreaves (J. 1895) sind die Elektrolytbehälter *A* (Fig. 71) mit dem gemeinschaftlichen Deckel *B* versehen. Die aus porösem Material mit äusserem Drahtgazemantel bestehenden Wände *a* dienen als Diaphragmen und Kathoden. Als Anoden sind Kohlenplatten *b* so eingehängt, dass die Flüssigkeit in der durch Pfeile angezeigten Richtung fliessen muss.

Fig. 71.



Nach Schoop (J. 1901) enthält eine Grundplatte *a* (Fig. 73) aus isolirendem und gegen die elektrolytische Lösung widerstandsfähigem Material, wie Ebonit, Glas, Marmor, Granit, Magnesia, Paraffin und ähnliche,

Fig. 72.

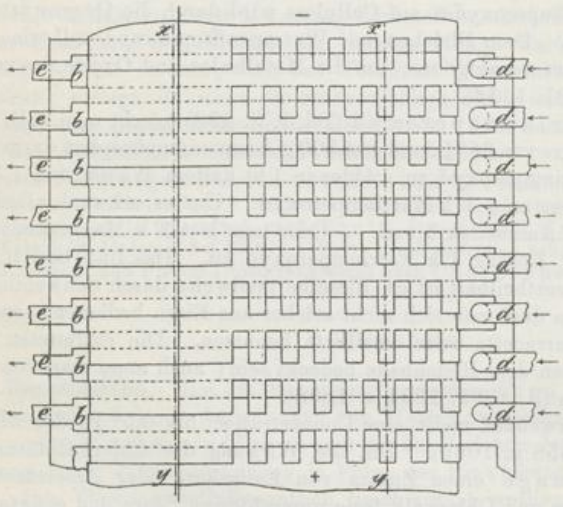
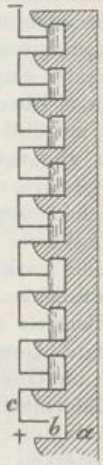


Fig. 73.



eine Anzahl parallel zu einander laufender Rinnen *b*, welche als Unterlage für die darin ruhenden Platinkörper *c* dienen. Der Querschnitt dieser letzteren hat die Form eines Z, wobei der untere Theil von elektrolytischer Flüssigkeit bedeckt wird, während der obere Theil frei in die Luft ragt und mit dem abwärts geneigten Ende in die elektrolytische Flüssigkeit in der nächstfolgenden Rinne eintaucht. Sind sämmtliche Rinnen so mit Lösung angefüllt, wie Fig. 73 veranschaulicht, und werden an den beiden äussersten Platinkörpern die Pole einer Stromquelle entsprechender Spannung angelegt, so tritt der elektrische Strom z. B. in den zumeist nach links gelegenen Platinkörper, von diesem durch die Salzlösung in den nächstfolgenden Platinkörper, bis zuletzt der Austritt des Stromes bei dem am meisten rechts gelegenen Platinkörper erfolgt. Jeder Platinkörper wirkt hierbei mit dem unteren Theil als Anode, mit dem oberen Theil als Kathode. Sobald der gewünschte Grad der elektrolytischen Zersetzung erreicht

worden ist, kann die Flüssigkeit aus den Rinnen abgelassen und durch frische Salzlösung ersetzt werden. Bequemer ist es, die Salzlösung bei dem einen Ende jeder Rinne beständig zu- und am anderen Ende ebenso abfliessen zu lassen, während der elektrische Strom ebenfalls beständig durch den Apparat fliesst. In Fig. 72 ist der Zufluss zu jeder Rinne mit *d* und der Abfluss mit *e* bezeichnet. Die Richtung, in der die Lösung fliesst, ist durch Pfeile angedeutet. Vortheilhaft ist es, wenn die eine Seite der Platinkörper gezackt wird, wie in Fig. 72 zum Theil ausgeführt ist. Es wird dadurch Elektrodenmaterial gespart und auch den sich entwickelnden Gasen freierer Abzug gewährt. Durch richtige Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche in den Rinnen kann auch der Widerstand des Apparates leichter geregelt und die an den Zacken stattfindende Reaction bez. Rückbildung der an der Gegenelektrode erzeugten Producte eingeschränkt werden. Mittels einer derartigen Einrichtung, welche z. B. 1 k Platinelektroden enthält, soll mit einem Kraftaufwand von 2 Kilowatt die Stunde $^1/_2$ k actives Chlor erhalten werden [1]).

Die von Kellner hierfür angewandten Spitzenelektroden (vgl. Bd. 1, S. 531) sind Platten aus Hartgummi, welche in Form einer Bürste mit Platinstiftchen versehen und in einem Ebonitkasten in beliebiger Anzahl auf Spannung geschaltet werden. Mit dieser Vorrichtung soll es möglich sein, Lösungen mit bis 1 Proc. wirksamen Chlor herzustellen. Die Zusammensetzung der erzeugten 1proc. Bleichflüssigkeit ist bei gleichen Stromverhältnissen hauptsächlich von der Concentration der angewandten Kochsalzlösung und von der bei der Elektrolyse eingehaltenen Temperatur abhängig. Die unter normalen Verhältnissen aus 10proc. Kochsalzlösung erzeugte Bleichflüssigkeit mit 1 Proc. wirksamen Chlor enthält nach Kellner (J. 1895):

2,09 Proc. unterchlorigsaures Natron,
0,60 „ chlorsaures Natron,
7,90 „ unzersetztes Chlornatrium.

Derselbe Apparat besteht in der Ausführung von Siemens & Halske aus einem Steinzeugtrog mit unterem Einlauf und oberem Ueberlauf. Die Elektroden bestehen aus Glasplatten, welche mit Platiniridiumdraht umwickelt sind; die Endelektroden sind Netze aus Platiniridiumdraht. Die Circulationsvorrichtung besteht aus einem Sammelgefäss mit Kühlschlange für die Salzlösung. Letztere wird mit einer Hartblei-Centrifugalpumpe und den entsprechenden Rohrverbindungen ununterbrochen dem Elektrolyseur zugeführt und wiederholt den Kreislauf, bis die gewünschte Concentration an activem Chlor erreicht ist. Die Kühlschlange hat den Zweck, die Salzlösung während der Circulation auf einer Temperatur von 20 bis 25° zu erhalten, um die Bildung von wirkungslosem Natriumchlorat und daher Kraftverluste zu vermeiden. Versuche bei Gebauer in Charlottenburg ergaben bei dreistündigem Betriebe des Apparates und Verwendung von 650 *l* Salzlösung von 10° B., d. h. 110 k Salz für 1 cbm Lösung bei 112 Volt, 114 Amp. (19 Pf.) eine Lösung von 0,85 Proc. activem Chlor = 5,5 k activem Chlor in 650 *l* (J. 1898).

Engelhardt (J. 1901) hatte Gelegenheit, in einer der grössten Bleichereien Deutschlands, welche sowohl einen Apparat nach Haas & Oettel als auch einen solchen nach Kellner angeschafft hatte, vergleichende Versuche vornehmen zu lassen. Der Apparat nach Haas & Oettel hatte 22 Zellen, sollte bei 110 Volt 40 Amp. in 10 Stunden Arbeit und bei Anwendung von 6proc. Salzlösung 3 cbm einer Bleichflüssigkeit von 0,25 Proc. Chlor liefern. Der Apparat hätte also 59,8 elektrische Pferdekraftstunden und 180 k Salz verbrauchen sollen, um 3 cbm Bleichlauge mit 0,25 Proc., also 7,5 k Chlor zu liefern; 1 k actives Chlor sollte daher rund 8 elektrische Pferdekraftstunden und 24 k Salz erfordern. Die entsprechenden Versuche ergaben:

1) Vgl. P. Schoop: Elektrische Bleicherei (Stuttgart 1900).

Nr.	° Bé.	k NaCl in 100 *l*	Lösung *l*	Chlor Proc.	Chlor g	Stromausbeute Proc.	Für 1 k Chlor k Salz	Für 1 k Chlor PS-Stdn.	Ampère-Stunden	Volt
1	6,3	6,77	275	0,270	742	39,9	25,0	13,0	63,86	111
2	6,0	6,50	275	0,3793	1045	22,0	17,1	23,8	162,67	113

Die Angaben bei Versuch 1 sind bezüglich Salzverbrauchs eingehalten, bezüglich Kraftverbrauchs um über 50 Proc. überschritten. Ein Versuch (2), den Chlorgehalt der Lösung höher zu bringen, ermässigte natürlich den Salzverbrauch, erhöhte aber schon bei rund 0,38 Proc. activem Chlor in der Bleichlauge den Kraftverbrauch des Versuches 1 um 83 Proc. — Die Apparate unterscheiden sich jetzt lediglich dadurch, dass Oettel die Lauge durch den Auftrieb des nascirenden Wasserstoffes circuliren lässt. Kellner hingegen mittels einer Centrifugalpumpe, und dass Oettel Kohle, Kellner hingegen Platiniridium als Elektrodenmaterial anwendet. Eine erhöhte Concentration der Salzlösung vermindert in Folge der besseren Leistungsfähigkeit das Anlagekapital, erhöht den aus der angewandten Stromstärke sich ergebenden elektrolytischen Nutzeffect und erniedrigt den Kraftverbrauch. Dafür wird der Salzverbrauch höher. Eine Erhöhung der Zersetzungsspannung, und mithin auch der Stromdichte, vermindert ebenfalls das Anlagekapital, erhöht den elektrolytischen Nutzeffect, erhöht den Kraftverbrauch und vermindert den Salzverbrauch. Schnellere Circulation der Lösung in den Apparaten vermindert den Kraftverbrauch für die Elektrolyse und, in Folge besseren Nutzeffectes, auch den Salzverbrauch, dafür wird für leistungsfähigere Pumpen das Anlagekapital etwas höher, und wird etwas Kraft für öfteres Zurückpumpen der Lösung verbraucht. Höhere Temperatur vermindert das Anlagekapital, vermindert aber auch durch leichtere Chloratbildung den elektrolytischen Nutzeffect. Alle diese Punkte müssen unter Hinzuziehung der Preise für Kraft und Salz berücksichtigt werden, um in einem speciellen Falle die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. (Vgl. Bd. 1, S. 553.)

Nach Fürth (J. 1901) wirkt Chlor in unterchlorigsaurem Natrium doppelt so stark als in Chlorkalk. Bei Vermeidung des Säurebades, welches bei der Chlorkalkbleiche unumgänglich nothwendig ist, kann nie eine Schwächung der Faser eintreten, ein Umstand, der bei Cops- und Vorgespinnsten von grösster Bedeutung ist. Diesen Vortheil bietet nicht einmal das aus dem Chlorkalk bereitete unterchlorigsaure Natron. Da dieses stets einen Ueberschuss an Soda enthält, um allen Kalk auszufällen, so kann das Absäuern bei guter Bleiche, welche sonst wegen des Sodaüberschusses einen gelblichen Schein annehmen würde, nicht gut umgangen werden. Vortheilhaft ist es ferner, dass man nicht, wie bei Chlorkalk, die Bildung eines Niederschlags zu befürchten hat.

Schwefligsäure wirkt durch Verdeckung, in einigen wenigen Fällen aber durch wirkliche Zerstörung des Farbstoffes; die Farbstoffe gehen mit der Schwefligsäure farblose Verbindungen ein; durch verdünnte Säuren und Dämpfe kommt die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein. Die Bleichung mit Schwefligsäure in den Geweben ist in den meisten Fällen keine echte, sondern nur eine Verdeckung der färbenden Stoffe. Beim blossen Liegen der gebleichten Gegenstände an der Luft verschwindet allmählich die Schwefligsäure, so dass viele gebleichte Stoffe nach einiger Zeit ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen. Lunge empfiehlt diese gebundene Schwefligsäure durch eine schwache Lösung von Wasserstoffsuperoxyd fortzunehmen.

Zum Bleichen mit Schwefligsäure werden die Stoffe in einer Schwefelkammer feucht, wie sie nach dem Waschen aus den Schleudern kommen, aufgehängt. Dann leitet man SO_2 ein oder verbrennt in der Kammer Schwefel. Je nach der Reinheit des Weiss, welches man erhalten will, lässt man die Waare 12, 24 oder mehr Stunden in der Schwefelkammer. Dann wird gewaschen. Natriumbisulfit wird zum Bleichen von loser Wolle angewendet; man lässt die Wolle in der Natriumsulfitlösung einige Stunden liegen und zieht sie dann durch lauwarme Salzsäure.

Hydroschwefligsaures Natron als Bleichmittel für Wolle und Seide. Es wird eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natron mit Zinkpulver behandelt:

$$3\,NaHSO_3 + Zn = NaHSO_2 + ZnSO_3 + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Man lässt die Lösung etwa 24 Stunden stehen, während welcher Zeit sich das Doppelsalz Zink-Natriumsulfit in Krystallform ausscheidet. Die Lösung wird dann mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt. In diese Lösung bringt man dann die zu bleichenden Stoffe. Nach 6 Stunden ist in der Regel die Bleiche vollendet, worauf tüchtig gespült wird (J. 1890 u. 1894).

Baumwollbleiche. Dem Bleichen muss die Entfettung vorhergehen. Nach umfassenden Versuchen von Scheurer (J. 1889) lässt sich diese Entfettung der Baumwollgewebe in der Industrie im Allgemeinen erreichen: 1) durch ein Bad: Aetznatron und Harzseife; 2) durch zwei Bäder: Kalk (Baryt), Säure und Soda. Bei dem ersten Verfahren kann nur durch vollständigen Kreislauf der Lauge eine gleichmässige Einwirkung des Alkalis erreicht werden; die Stoffmengen können daher auch nur verhältnissmässig gering sein. Das zweite Verfahren, welches als Sodaverfahren bezeichnet werden sollte, ist in jeder Beziehung zu empfehlen. Ist die Kalkverseifung aus irgend einem Grunde unvollständig ausgefallen, so bringt das folgende Bad, gleichviel ob dasselbe Soda, oder Soda und Aetznatron enthält, mit oder ohne Harzseife, den Fettrückstand vollständig zum Verschwinden. Hat man endlich die Säurewaschung nicht mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt, so dass unzersetzte Kalkseife auf den Fasern zurückgeblieben ist, so wird auch dieser Fehler durch das Sodabad ausgeglichen, indem lösliche Natronseife und unlösliches Carbonat entsteht. — Nach Köchlin wird das rohe Baumwollgewebe mit Alkali getränkt und dann gedämpft. Das Alkali kann im ätzenden oder kohlensauren oder fettsauren Zustande (Seife) verwendet werden. Wie beim gebräuchlichen Bleichverfahren geht dieser Behandlung ein Durchgang durch ein Säurebad und nachher durch die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes voran und folgt nachher in gleicher Reihenfolge. Die Baumwolle, in Form von Gespinnst oder Gewebe, wird z. B. gewaschen und hierauf durch ein Bad von verdünnter Salzsäure oder Schwefel von 1,0133 spec. Gew. genommen. Hierauf wird sie 1 Stunde nass liegen gelassen und nun durch die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes von 1,0066 spec. Gew. gezogen. Köchlin wendet hierzu vorzugsweise Natriumhypochlorit an. Man lässt die Baumwolle wiederum während 1 Stunde in Haufen liegen, wäscht und führt durch Natronlauge von 1,0704 spec. Gew. Hierauf wird dieselbe 1 Stunde lang gedämpft, dann gewaschen, nochmals durch ein Bad von unterchlorigsaurem Natron von obiger Stärke genommen, 1 Stunde in Haufen sich selbst überlassen, dann gewaschen, durch ein Säurebad von angegebener Stärke gezogen, nochmals gewaschen und getrocknet.

Das Bleichverfahren von Thompson (J. 1884 u. 1886) wird von der Firma Mather & Platt in Manchester in folgender Weise ausgeführt. Zum Entschlichten werden die Gewebe in voller Breite liegend oder im Strange zuerst durch eine Sodalösung gezogen, wozu eine gewöhnliche in Bleichereien vorhandene Waschmaschine dient, und darauf in Korbwagen, bei breit liegenden Geweben gefaltet, oder bei Gewebesträngen deren zwei oder mehrere, einfach hin und her gelegt. Diese Korbwagen sind aus verzinntem Flacheisengeflecht, können Gewebe bis zu 1 Tonne Gewicht aufnehmen und laufen mit Rollen auf Schienenbahnen im Fabrikfussboden. Die gefüllten Korbwagen werden sofort in den neuen Mather'schen Beuchkessel geschoben. Dieser Kessel ist ein liegender, an seiner vorderen Stirnseite mit einer aushebbaren Thür verschlossener Cylinder, in welchen hinein sich die Schienenbahn fortsetzt und der bequem zwei solche Korbwagen hinter einander stehend aufnehmen kann. Die Thür ist an einer Kette aufgehängt, welche über Rollen nach der hinteren Cylinderseite geführt und dort an einen mittels Dampf oder Presswasser zu bewegenden Kolben angeschlossen ist. Beim Einlassen der Pressflüssigkeit in den zugehörigen

Cylinder wird die Thür schnell aufgehoben. Der dampfdichte Verschluss der Thür wird nicht mittels Schraubenbolzen und dgl. bewerkstelligt, sondern der Rahmen der Thür ist nach unten spitz auslaufend keilförmig und der vordere Rand des Kessels entsprechend ausgespart, so dass sich die Thür durch ihr Eigengewicht fest und dicht einsetzt. — Nach Einbringung zweier Wagen mit dem von der Sodalösung durchfeuchteten Gewebe wird Dampf von etwa 1 Atm. Spannung in den Beuchkessel gelassen. Dabei werden die Gewebe, um sie vor den schädlichen Einwirkungen trockener Hitze zu schützen, durch eine schwache Sodalösung (oder 2proc. Natronlauge) beständig übergossen und damit feucht erhalten. Das beständige Uebergiessen vermittelt eine Flügelpumpe, welche die Flüssigkeit an der tiefsten Stelle des Kessels ansaugt und dann oben in einem durchlochten Rohre wieder über den gefüllten Korbwagen ausspritzt. Statt der Sodalösung wird darauf heisses Wasser in den Kessel geführt und in gleicher Weise mit Flüssigkeitsumlauf gewaschen. Die so behandelte Waare wird dann aus dem Kessel gefahren und letzterer gleich wieder frisch beschickt, so dass mit dem Beuchkessel 6 Tonnen Gewebe täglich zum Bleichen vorbereitet werden können. Die Wagen mit den entschlichteten Geweben werden zu der Bleichmaschine gefahren und die Gewebe sofort in dieselbe eingeführt, so dass für die weitere Behandlung keine Unterbrechung eintritt.

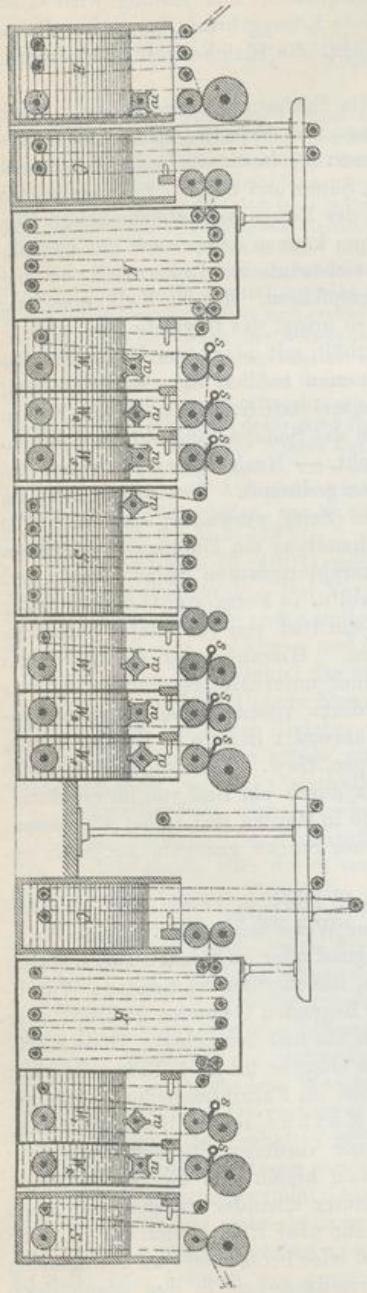


Fig. 74.

Die von Mather & Platt ausgeführte Bleichmaschine ist für die Durchführung des Thompson'schen Bleichprocesses wesentlich. Die Geschwindigkeit des Gewebes beträgt dabei etwa 60 m in der Minute. Das Gewebe wird zuerst durch einen Waschbottich *H* (Fig. 74) mit heissem oder kaltem Wasser geleitet und gelangt nach dem Auspressen zwischen zwei Walzen in den Bottich *C*, welcher die Bleichflüssigkeit (meist 0,4proc. Chlorkalklösung) enthält. Nach dem Verlassen des Presswalzenpaares des Bottiches *C* wird das Gewebe ganz kurz in die Kohlensäurekammer *K* geführt. Die letztere ist ein einfacher Eisenblechkasten mit Leitwalzen für das Gewebe, welcher an den Schlitzöffnungen für den Ein- und Austritt des letzteren mit Gummistreifen versehen ist, die sich an das Gewebe legen und ein Entweichen des Gases hindern. Die Kohlen-

säure wird durch eine Leitung am Boden des Kastens zugeführt; an einer Seitenwand derselben ist ein oben und unten mit dem Innern der Kammer verbundenes Gasrohr angebracht, in welchem eine mit Luft gefüllte dünne bunte Glaskugel den Stand des Kohlensäuregases angibt. Die Kohlensäure als von höherem specifischem Gewichte erhält die Glaskugel gemäss ihres Höhenstandes in der Kammer K und also auch im Glasrohre in letzterem in der Schwebe und nach der jeweiligen Stellung wird der Zutritt von frischer Kohlensäure geregelt. Auf die Behandlung des Gewebes mit Kohlensäure folgt ein Waschen mit Wasser und 0,1proc. Sodalösung in den getrennten Bottichen W_1, W_2 und W_3, dann ein Durchziehen im Bottiche S in heisser Lösung und nachheriges wiederholtes Waschen. Das Schlagen des Gewebes in den Waschbottichen bewerkstelligen Walzen w; das Waschwasser wird durch Spritzrohre s immer zwischen die Presswalzen an das Gewebe geleitet. Die nun etwas in der freien Luft geführte Waare gelangt dann zu wiederholter gleicher Behandlung, wird in den Kufen W mit schwacher Salzsäure, Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und schliesslich für das Fertigwaschen einer gewöhnlichen Waschmaschine zugeleitet.

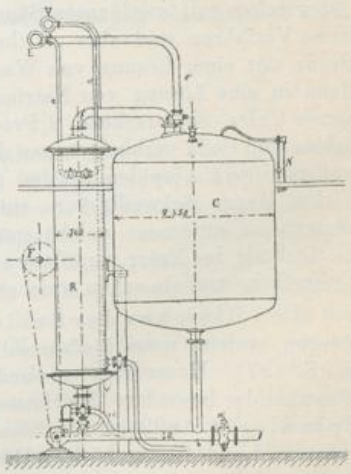
Die Vorzüge des Mather-Thompson'schen Bleichverfahrens mit Benutzung der beschriebenen Einrichtungen liegen hauptsächlich in der Ersparniss von Zeit und Waschwasser. Indem man zwei Stücke nebeneinander durch den Apparat gehen lässt, kann man in einem Tage von 10 Stunden Arbeitszeit 45 bis 50 hk oder 36 000 bis 40 000 m Waare bleichen. Bringt man auch die zum Dämpfen erforderliche Zeit in Berechnung, so ergibt sich, dass 20 bis 50 hk (je nach der Grösse der Apparate) in 18 bis 20 Stunden fertig gebleicht werden können. — Für 10 hk Baumwolle gebraucht man

22 k 70proc. Natronlauge	. . .	5,28 Mark
13 „ trockenen Chlorkalks	. . .	2,88 „
100 „ Salzsäure	. . . . .	4,8 „
	Zusammen	12,96 Mark.

Neuerdings wird die Kohlensäurebehandlung durch ein Bad schwacher Salzsäure ersetzt (J. 1887).

Nach Scheurer-Rott (J. 1893) beginnt das Bleichen mit der Erwärmung der Kalklauge bei offenem Beuchkessel C (Fig. 75), wobei der Hahn des Dampfrohres v langsam zu öffnen ist. Ist der Beuchkessel geschlossen, so erwärmt man erst, um schneller zum Kochen zu kommen, die Flüssigkeit innerlich und äusserlich mit Dampf, bis man einen Druck von 2 k erreicht hat, worauf man den Dampf nur noch in den Raum zwischen dem Mantel und den Röhren des Cylinders R eintreten lässt. Nach sechsstündigem Kochen bei dem angegebenen Druck lässt man die Kalklauge aus dem Beuchkessel durch den Hahn n fortlaufen und füllt den Kessel und die Röhrencylinder aus den Wasserrohren e und e' wiederholt mit kaltem Wasser, bis die im Kessel liegenden Stücke erkaltet sind. Die darauffolgende Sodalauge wird nur durch Einlassen des Dampfes in den Cylinderraum R erwärmt, welcher die Siederöhren umgibt. Sonst wird wie bei der Kalklauge verfahren. Nach neunstündigem Kochen bei einem Druck von 2 k wird die Sodalauge abgelassen, der Kessel mit kaltem Wasser gefüllt und von Neuem bei 1 k Druck zum Kochen gebracht, während die Pumpe fortwährend in Thätigkeit

Fig. 75.



ist. Schliesslich füllt man den Beuchkessel und Vorwärmer *R* mehrmals mit kaltem Wasser, wie nach der Kalklauge, und entleert beide durch den Hahn *n*.

Zum Bleichen der Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd bringt man das Baumwollgewebe in kalte Schwefelsäure von 2° B., lässt es dann in Haufen bis zum folgenden Tage liegen, wäscht und kocht während 6 Stunden mit:

Wasser	10 hl
Aetznatron, trocken, 72 Proc.	10 k
Seife	30 „
Wasserstoffsuperoxyd 12 Vol. . . .	50 *l*
Gebrannte Magnesia	8 k

Dies genügt für 5 Stück à 100 m. Hierauf Waschen, Säuren, nochmals Waschen und Trocknen. Das so erhaltene Weiss ist schöner, als es durch das alte Verfahren erhalten werden kann, aber es ist sehr theuer in Anbetracht des hohen Preises des Wasserstoffsuperoxyds. Doch kann das Verfahren in den Fällen angewendet werden, wo feine Waare sehr rasch gebraucht wird (J. 1889 u. 1891).

Die Bleichung der Baumwolle erfolgt mit H_2O_2 langsamer als die mit Chlor; doch bietet ersteres die Gewähr, die Faser unverändert zu lassen, während durch Chlor leicht eine Schwächung der Faser eintreten kann, indem ein Theil des Wasserstoffs der Cellulose durch Chlor ersetzt wird. Concentrirte alkalische H_2O_2- oder Na_2O_2-Lösung wirkt auch auf die Cellulose zum Theil oxydirend ein (Oxycellulose). Das Bleichen mit H_2O_2 erfolgt in alkalischer Lösung, früher unter Anwendung von Wasserglas oder Ammoniak, jetzt vorzugsweise unter Magnesiazusatz, wobei MgO_4H_4 entsteht, das sich beim Erwärmen langsam zersetzt und womit man ökonomischer arbeitet als mit den übrigen alkalischen Stoffen. Die der Faser anhaftenden und sie färbenden Verunreinigungen, wie Pectinsäure, Fette, Wachs, Albuminstoffe, werden zum grössten Theil durch das MgO_4H_4 zersetzt. Auf der Faser schlägt sich fettsaure Magnesia nieder, die zu entfernen ist. Eine wässerige Lösung des Na_2O_2 lässt sich, weil zu stark alkalisch, nicht direct zum Bleichen verwenden. Man muss entweder durch Säurezusatz abstumpfen oder durch Zusatz von $MgSO_4$ die Bildung des Magnesiumsuperoxydes veranlassen (S. 151).

Zum Bleichen der leinenen Stoffe wendet man die Rasenbleiche oder im Fabrikbetriebe die Behandlung mit Chlorkalklösung an. Tabary (J. 1899) empfiehlt Behandlung mit Salpetrigsäure.

Jute kann durch Behandlung mit übermangansauren Salzen und nachfolgendem Auswaschen mit verdünnten Säuren, auch mit Wasserstoffsuperoxyd gebleicht werden, diese Verfahren sind aber zu theuer (J. 1890). Nach Cross werden die gewebten Stoffe mit einer Lösung von Wasserglas, Soda oder Borax bei 70 bis 80° gewaschen, dann in eine Lösung von Natriumhypochlorit gebracht, welche 0,7 bis 1 Proc. wirksames Chlor, entsprechend 2 Proc. Chlorkalk enthält. Durch einen geringen Ueberschuss von Soda verhindert man die Bildung gechlorter Producte aus der Faser. Nach vollständigem Abspülen werden die Stoffe in kalte, verdünnte Salzsäure, welche eine kleine Menge Schwefligsäure enthält, gebracht, um Eisensalze und basische Verbindungen zu entfernen, welche später unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln eine Verfärbung der Faser veranlassen könnten. So behandelt, zeigen die Stoffe eine blasse Crêmefarbe und ein schön weiches und glänzendes Ansehen.

Dem Bleichen der Seide geht das Entschälen (S. 126) voraus. Bei seidenen Zeugen, welche weiss bleiben sollen, wendet man darauf zum Bleichen Schwefligsäure an (S. 127). Neuerdings verwendet man zum Bleichen auch Wasserstoffsuperoxyd, für Tussahseide besonders Natriumsuperoxyd (J. 1892 u. 1894). — Setzt man nach Spindler (J. 1899) zu den Bleichbädern, welche Natriumsuperoxyd bez. Wasserstoffsuperoxyd und die zugehörigen Hilfsmittel, wie Ammoniak, Wasserglas oder Magnesiumsulfat enthalten, irgend einen flüssigen Alkohol der Fettreihe, welcher sich mit Wasser mischt, wie Methyl- und Aethylalkohol, Glycerin, einen ebenso beschaffenen Aldehyd, wie Aethylaldehyd, oder Aceton, so zeigt sich neben der Schonung der Faser eine

erheblich grössere Bleichwirkung als ohne diese Zusätze. Während rohe gelbe Seide rein weiss bisher nur zu erhalten war, wenn der Bast entfernt wurde, soll es bei Zusatz von Alkoholen u. dgl. leicht möglich sein, sie ohne Bastverlust völlig weiss zu erhalten. Rohseiden, Souples, Cuites, Schappes, Bourrettes, Seidenwatten, Cocons, Tussah und die mit Zinnverbindungen behandelten, erschwerten Seiden liefern eine erheblich klarere Bleiche, als sie bei Befolgung des üblichen Bleichverfahrens erhalten werden kann.

Wollene Stückwaare wird zunächst mit einer 35 bis 40° warmen Lösung von 3 bis 5 Proc. Marseiller Seife, 0,5 Proc. Ammoncarbonat und 0,5 Proc. Ammoniak 15 bis 20 Minuten lang behandelt, dann in der Schwefelkammer mit Schwefligsäure gebleicht; für 1 cbm Raum werden 70 bis 100 g Schwefel verbrannt. Der dann noch vorhandene gelbliche Stich wird durch schwaches Bläuen mit Aethylviolett, Methylviolett, Anilinblau, Indigocarmin o. dgl. beseitigt. Das Bleichen wollener Stückwaaren auf nassem Wege mit Schwefligsäure wird häufig da angewendet, wo es sich nicht um ein reines Weiss handelt, sondern die Stücke nach dem Bleichen noch gefärbt werden. Die Wolle wird mehrere Stunden lang in einer 20° warmen Lösung von Schwefligsäure behandelt. Vielfach behandelt man auch die Stücke zunächst in einem lauwarmen Bade von saurem schwefligsauren Natron, und stellt dann ohne zu spülen kalt auf verdünnte Salzsäure. Sobald sich die Schwefligsäure innerhalb der Faser entwickelt, wirkt diese kräftig auf den gelben Farbstoff der Wolle ein, wobei sie diesen in eine ungefärbte Verbindung überführt. Soll die Waare weiss bleiben, so wird sie mit blauen Farbstoffen gefärbt. — Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd haben trotz ihres hohen Preises einen ziemlich guten Absatz in der Bleicherei gefunden, namentlich dort, wo es sich um gemischte Gewebe aus Wolle und Seide handelt. Die gut gereinigte Waare wird mit 30 bis 36 Proc. Bittersalz in einem auf je 100-m-Stück (60 cm breit) = 5 k mit 250 *l* Wasser angesetzten Bade bei 30° über den Haspel laufen gelassen, dann nach Zusatz von 10 bez. 12 Proc. des Bleichmittels in $^3/_4$ bis auf 95° getrieben, zum Schluss aufgekocht und mit Schwefelsäure bis zum Klarwerden des Bades abgesäuert. Die ganze Operation des Bleichens nimmt etwa 3 Stunden in Anspruch. Das Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd geschieht in $^1/_2$- bis 1proc. schwach alkalischen Lösungen. Kurz bevor man mit der gereinigten Waare in das Bleichbad eingeht, setzt man so viel Ammoniak zu, bis rothes Lackmuspapier blau gefärbt wird. Zum Bleichen verwendete Apparate vgl. S. 169.

Mercerisiren.

Eine werthvolle Ergänzung der Herstellung künstlicher Seide (S. 136) bildet das, wesentlich durch Thomas & Prevost ausgebildete Mercerisiren der Baumwolle. 1844 beobachtete J. Mercer beim Filtriren von Natronlauge durch Baumwollzeug, dass dieses schrumpfte, aber eine grössere Festigkeit erreichte; die Zusammensetzung der Baumwolle entsprach etwa der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}.Na_2O$. Da die so behandelte Baumwolle sich viel leichter färben lässt als vorher, so wurde diese Natronbehandlung verwendet, um an Farbstoff zu sparen. Mercer kannte auch schon die Musterung bez. Kreppbildung durch Bedrucken mit Natron. Das Verfahren gerieth jedoch in Vergessenheit. Daraus ist zu erklären, dass P. u. C. Depoully 1884 ein D. R. P. Nr. 30 966 und Zus. 37 658 erhielten zur partiellen Mercerisation der Gewebe. Dadurch nämlich, dass einzelne Theile der Stoffe durch Alkali contrahirt werden, andere aber nicht, entsteht auf den letzteren ein eigenartiger Faltenwurf, in regelmässigen Kräuselungen hervortretend. Das Verfahren war wesentlich nur für gemischte Gewebe geeignet. Von einer elsässischen Firma wurde dann auf gewöhnliche, nur aus Baumwolle bestehende Stoffe Lauge aufgedruckt, während die zu kräuselnden Stellen

freiblieben. Somit war die Musterung vom Weber unabhängig gemacht und die unendliche Mannigfaltigkeit der gravirten Druckwalzen gelangte zur Anwendung. Die mit der Lauge vermischten substantiven Farbstoffe erhöhten den Reiz des neuen Fabrikates und es fand reissenden Absatz.

Wichtiger noch waren die Untersuchungen von Thomas & Prevost. Nach dem ersten Patent (J. 1896) erleidet die Pflanzenfaser bei der Behandlung mit starken Aetzlaugen oder mit starken Säuren eine chemische Veränderung, in Folge deren sie eine bedeutende Anziehungskraft für alle Beizen und Farbstoffe erhält, so dass man z. B. bei gemischten Geweben auf der pflanzlichen Faser dunkle oder schwarze Farben erzeugen kann, während man der Seide beliebige andere Färbungen gibt. Hierbei macht sich jedoch der Uebelstand geltend, dass das pflanzliche Gewebe bei der Behandlung mit starken alkalischen Laugen oder mit starken Säuren in erheblichem Grade sich zusammenzieht. Dieser Uebelstand soll nach dem vorliegenden Verfahren dadurch vermieden werden, dass die pflanzliche Faser in stark gespanntem Zustand der Einwirkung der Basen und Säuren ausgesetzt und unter Beibehaltung der Spannung ausgewaschen wird. Nimmt man die Faser nunmehr von der Spannvorrichtung, so kann man sie weiter behandeln, ohne ein Einlaufen befürchten zu müssen. Als Lauge empfiehlt sich bei diesem Verfahren eine Natronlauge von 15 bis 32° Bé.; als Säure eine Schwefelsäure von 50 bis 55° Bé. Das Beizen und Färben der so präparirten Baumwollfaser geschieht in der üblichen Weise. Dieses erste Patent ist in Rücksicht auf das engl. Pat. von Lowe vernichtet[1]). Besonders wichtig ist das zweite Patent (J. 1898), in welchem nachgewiesen wird, dass die so behandelte Wolle Seidenglanz annimmt. — Behandelt man darnach Baumwolle (als Garn oder im Stück) mit starken Alkalien oder starken Säuren, so nimmt sie einen matten, lederartigen Glanz an, indem sie zugleich bis zu 25 Proc. einschrumpft. Während gewöhnliche Baumwolle unter dem Mikroskop die Form eines an den Seiten umgebogenen, in Abständen gedrehten Bandes zeigt (Fig. 76 und Mikrophotogramm Fig. 82), welches im Schnitt meist ohrförmig aussieht (Fig. 77 und Mikrophotogramm Fig. 83), quillt die Baumwolle bei obiger Behandlung stark auf und zeigt dann die Form eines vielfach ge-

Fig. 76.

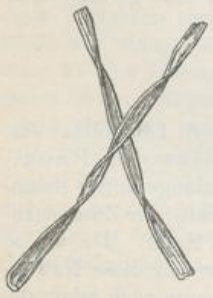


Fig. 77.

Fig. 78.

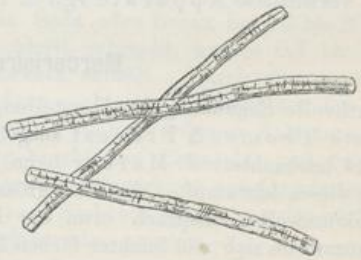


Fig. 79.

bogenen und gekrümmten Stabes (Fig. 78 und 84) mit rauher, runzeliger, faltenreicher und unregelmässiger Oberfläche und mehr oder weniger deutlichem Längsschlitz. Der ovale bis runde Querschnitt (Fig. 79 und 85) besitzt einen radialen Schlitz und häufig eine Erweiterung dieses Schlitzes in der Mitte, welche auch wohl mit radialen Ausläufern versehen ist. Führt man den Mercerisirprocess unter Spannung aus, indem

1) Vgl. P. Gardner: Das Mercerisiren der Baumwolle (Berlin 1898).

man entweder die Baumwolle in gespanntem Zustande mercerisirt, also am Einlaufen verhindert, oder die mercerisirte und eingelaufene Baumwolle nachträglich wieder ausreckt, so können zwei verschiedene Fälle eintreten: 1. Die Kraft, mit welcher die Baumwolle beim Mercerisiren zusammenschrumpft, ist nur gering, das Ausrecken bez.

Fig. 80.

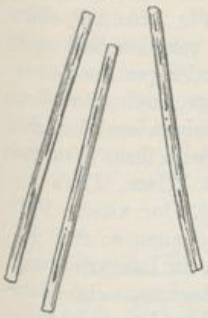


Fig. 81.

Fig. 82.

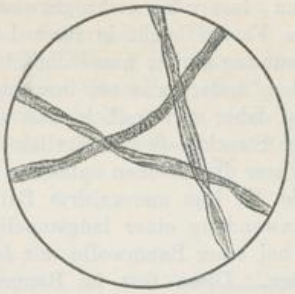


Fig. 83.

Fig. 84.

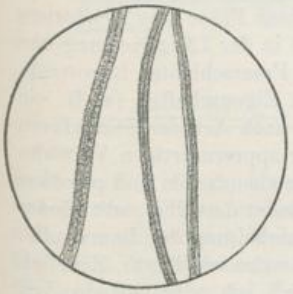


Fig. 85.

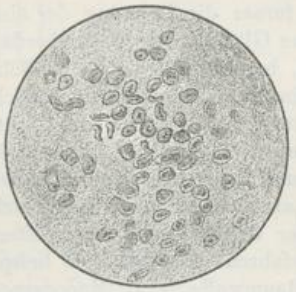


Fig. 86.

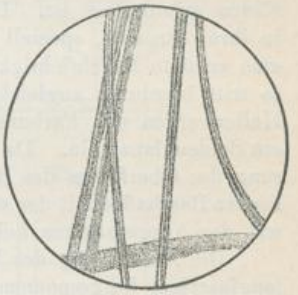
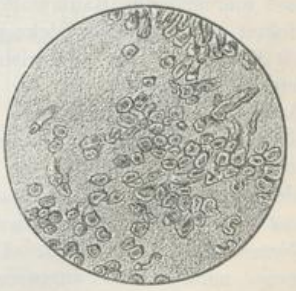


Fig. 87.



das Gespannterhalten der Baumwolle beim Mercerisiren lässt sich daher mit den in der Strang- und Stückfärberei zu gleichen Zwecken üblichen Maschinen leicht ausführen. Die ausgereckte, mercerisirte Baumwolle besitzt dann den gleichen matten, lederartigen Glanz wie die lose mercerisirte Baumwolle. Ebenso ist die mikroskopische Structur der einzelnen Fasern dieselbe wie diejenige der losen mercerisirten Baumwolle. 2. Die Schrumpfkraft der Baumwolle beim Mercerisiren ist bedeutend und lässt sich durch Anwendung einer Streckkraft, wie sie bisher mit den zu gleichen Zwecken in der Strang- und Stückfärberei üblichen Maschinen bei normalem Gebrauch erzielt worden ist, nicht überwinden. Bei Anwendung einer erheblich stärkeren Streckkraft nimmt dann die einzelne Baumwollfaser unter Aenderung der mikroskopischen Structur eine ganz neue, überraschende Eigenschaft: einen prachtvollen, bleibenden, seidenartigen Glanz an. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt die Faser die Form eines scharf gestreckten, straffen, geraden, dünnen Stabes mit glatter, regelmässiger Oberfläche

und einem zeitweilig verschwindenden Hohlraum, so dass die Faser das Aussehen eines glatten Rohres erhält (Fig. 80 und 86). Im Querschnitt erscheint dann die Faser rund, mit einer mehr oder weniger deutlichen runden, centralen Oeffnung, die Schlitze sind nicht mehr sichtbar (Fig. 81 und 87). — Dieser grundsätzliche Unterschied in dem Verhalten der Baumwolle beim Mercerisiren unter Spannung lässt sich folgendermaassen erklären: 1. Der erste Fall tritt stets auf bei Anwendung einer kurzstapeligen, lose gesponnenen, lose oder nicht gezwirnten Baumwolle, also bei einer Baumwolle, deren einzelne Fasern leicht in ihrer Längsrichtung verschiebbar sind. Beim Mercerisiren unter Spannung gleiten nun lediglich die einzelnen Fasern des Baumwollfadens an einander vorbei, ändern also nur ihre gegenseitige Lage, nicht aber ihre Länge und Structur. Es ist daher verständlich, dass zu diesem Auseinanderziehen des Baumwollfadens nur geringe Streckkraft erforderlich ist und dass die in ihrer Structur unveränderlich gebliebene Faser die gleichen optischen Eigenschaften (Glanz, Tiefe der Färbung u. s. w.) zeigt, wie die lose mercerisirte Baumwolle. — 2. Der zweite Fall tritt regelmässig auf bei Anwendung einer langstapeligen, fest gesponnenen, fest gezwirnten Baumwolle, kurz bei einer Baumwolle mit fest gelagerter, in Längsrichtung schwer verschiebbarer Faser. Diese fest im Baumwollfaden gelagerten einzelnen Fasern können nun beim Mercerisiren unter Spannung nicht in ihrer Längsrichtung gleiten, sondern werden hierbei selbst gedehnt. Es ist erklärlich, dass zu dieser Dehnung der Einzelfaser eine bedeutend stärkere Streckkraft als zum Ausziehen der Fäden erforderlich ist. Da ferner die Dehnung der einzelnen Faser eine Aenderung in ihrer Structur, speciell eine Glättung der Faseroberfläche in der Längsrichtung und eine erhöhte Durchsichtigkeit, besonders der oberflächlichen Faserschichten hervorruft, so tritt hierdurch zugleich eine Aenderung ihrer optischen Eigenschaften (z. B. ein Hellerwerden der Färbung und eine Reflexion des Lichtes nach Art der Seidenfaser, ein Seidenglanz) ein. Da dieser Seidenglanz nicht auf einer appreturartigen Veränderung der Oberfläche des Baumwollgewebes, sondern auf der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der einzelnen Faser beruht, so verschwindet derselbe nicht wieder wie der Appreturglanz bei der üblichen späteren Weiterverarbeitung der Baumwolle.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich beispielsweise wie folgt: Ziemlich langfaserige, festgesponnene Baumwolle, z. B. Macogarn, wird roh oder vorbehandelt (ausgekocht, benetzt) auf eisernen Stöcken in einer Kufe aus Eisen mit Natronlauge von 25 bis 30° Bé. kurze Zeit behandelt, bis sie das bekannte lederartige Aussehen der lose mercerisirten Baumwolle besitzt. Die Zeitdauer der Einwirkung der Natronlauge richtet sich nach der Dicke und Drehung des Fadens und beträgt meist nicht mehr wie 10 Minuten. Die mercerisirte und eingelaufene Baumwolle wird durch Centrifugiren oder Ausquetschen von der überschüssigen Lauge befreit und auf die beiden eisernen Arme einer Streckmaschine gelegt. Sodann lässt man die beiden Arme in gleicher Richtung langsam rotiren und entfernt dieselben mittels Hebeldruckes oder hydraulischer Kraft allmählich von einander, bis die Baumwolle die gewünschte Länge, etwa die ursprüngliche des Rohgarnes, oder eine grössere erreicht hat. Nun spritzt man aus Spritzrohren, welche zwischen den Streckarmen angebracht sind, vorerst wenig Wasser gegen das Garn. Das letztere kann während dieser Verdünnung der Natronlauge noch weiter ausgereckt werden. Die innere Spannung der Baumwolle lässt hierbei allmählich nach und verschwindet bei weiterem Auswaschen vollständig. Zur besseren Entfernung der Lauge aus dem Garn kann auch mit warmem Wasser nachgewaschen werden. Man nähert nun die Streckarme der Maschine wieder einander und nimmt das Garn ab. Dasselbe kann nöthigenfalls noch abgesäuert werden. — Stückwaare lässt man auf einer Klotzmaschine, Kreppmaschine oder einem Jigger durch die Natronlauge laufen, quetscht die überschüssige Lauge aus, bringt die mercerisirte

Waare auf eine Spannmaschine, streckt die Stücke bis zu den gewünschten Maassen, verdünnt dann die Lauge durch Besprengen mit Wasser, während die Streckung noch anhält, und entfernt, nachdem die innere Faserspannung nachgelassen hat, die Lauge durch weiteres Waschen oder Absäuern. — Durch das Strecken nimmt die noch mit der Lauge benetzte Baumwolle je nach der Stärke der Streckung einen mehr oder weniger grossen Seidenglanz an, welcher bei der üblichen Weiterbehandlung der Baumwolle (Bleichen, Färben, Waschen) nicht wieder verschwindet. (Die auf diese Weise behandelten Garne und Gewebe sind sehr schön. F.)

Von der ursprünglich von Thomas & Prevost für die Zwecke der Mercerisation von Baumwollgarn empfohlenen Maschine gibt Fig. 88 eine Ansicht von vorn, Fig. 89 von der Seite und Fig. 90 von oben. In dem Cylinder *a* befindet sich ein durch hydraulischen Druck auf und nieder bewegbarer Kolben, der an seinem oberen

Fig. 88.

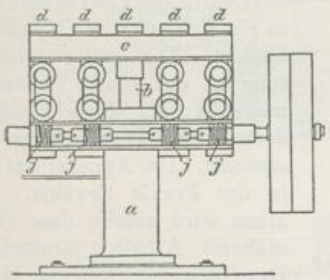
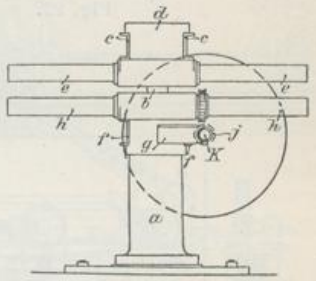
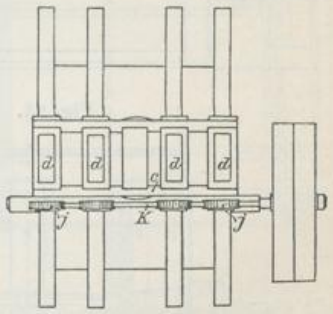


Fig. 89.



Ende mit dem Träger *b* verbunden ist. An diesem beweglichen Träger *b* sind zwei parallele Querstangen *c* angeordnet, welche die in den Lagern *d* laufenden Wellen *e* tragen. Auch an dem oberen Ende des Cylinders *a* befinden sich Querstangen *f*; diese tragen die in den Lagern *g* laufenden, mit den Wellen *e* parallel gerichteten Wellen *h*. Die unteren Wellen *h* erhalten durch das Schneckenrad *kj* eine rotirende Bewegung. Das Garn wird über die Wellen *e* und *h* gelegt und durch hydraulischen Druck auf die ursprüngliche Länge gestreckt. Während des Hochdrückens des in dem Cylinder befindlichen Kolbens rotiren die Wellen *h*.

Fig. 90.



In letzter Zeit beobachteten Thomas & Prevost, dass der Glanz der in gespanntem Zustande mercerisirten Baumwolle noch ganz bedeutend erhöht werden konnte, wenn sie die Waare während des Mercerisirens oder des Ausstreckens und Waschens einem starken Drucke zwischen rotirenden Walzen aussetzten. Diese Operation des Calandrirens hat unter allen Umständen vor dem Trocknen der mercerisirten Waare zu geschehen; nur so wird ein bleibender, waschechter erhöhter Seidenglanz erzeugt. Calandrirt man die Baumwolle nach dem Trocknen, dann wird ein nur vorübergehend erhöhter Glanz erzielt, der beim Waschen wieder verschwindet unter Zurücklassung des gewöhnlichen Glanzes der im gespannten Zustande mercerisirten Baumwolle.

Verfahren von J. Kleinewefer's Söhnen (J. 1898). Das Baumwollgarn wird in trockenem Zustande lose um die beiden auf der Welle *B* sitzenden Haspeln *A* (Fig. 91) oder um die Trommel einer Centrifuge gelegt und geschleudert. Gleichzeitig spritzt man nach einander durch ein im Innern des Haspels befindliches Spritzrohr C_1 *C* Wasser zum Anfeuchten der Baumwolle, dann durch C_2 *C* Natronlauge und nach geschehener Mercerisation wieder Wasser auf die Baumwolle. Das Strecken der Baumwolle wird hier durch die Centrifugalkraft bewirkt und so ein Einlaufen der Faser verhindert. Die ganze Vorrichtung ist von einem Kasten *D* umgeben, der die abgeschleuderte Natronlauge auffängt und sammelt. Der Apparat hat sich in der Praxis bewährt. Vor allem wird gelobt, dass er ein sauberes Arbeiten ermöglicht. Das Garn wird trocken in die Centrifuge eingelegt und mercerisirt, gewaschen und, nahezu wieder trocken geschleudert, herausgenommen.

Fig. 91.

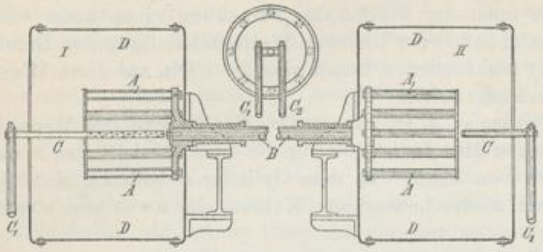


Fig. 92.

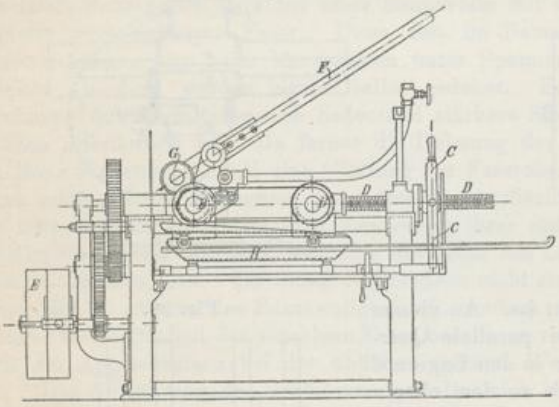
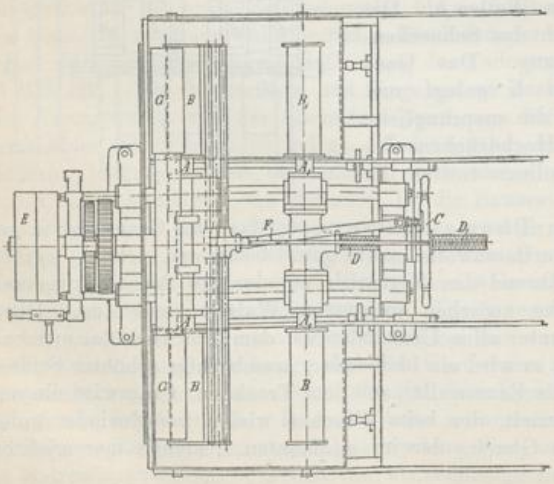


Fig. 93.



Beim Garnmercerisirapparat von Haubold sitzen auf den festgelagerten Wellen *A* und A^1 (Fig. 92 und 93) die Spulen *B* und B^1. Die auf der Schraubenspindel *D* sitzenden Wellen A^1 können durch Drehen des Handrades *C* von den Wellen *A* mehr oder weniger entfernt werden. Das Garn wird über die Spulen *B* und B^1 gelegt. Die Spulen *B* lassen sich durch die Riemenscheibe *E* in Umdrehung versetzen. Ueber den Spulen *B* befinden sich durch Handhebel *F* abstellbare Quetschwalzen *G*. Unter je zwei Spulen *B* und B^1 ist ein durch Hebelwerk hoch und tief stellbarer eiserner Laugenkasten *H* angeordnet.

Von Maschinen zum Mercerisiren von Geweben hat ausser den gewöhnlichen, mit besonders starken Kluppen versehenen Spannrahmen besonders die von Haubold Anwendung gefunden (Fig. 94 u. 95). Das von der gebremsten Walze *A* abrollende Gewebe wird über die Leithölzer *a*, a^1 und *b*, letzteres mit Maassstab ver-

Fig. 94.

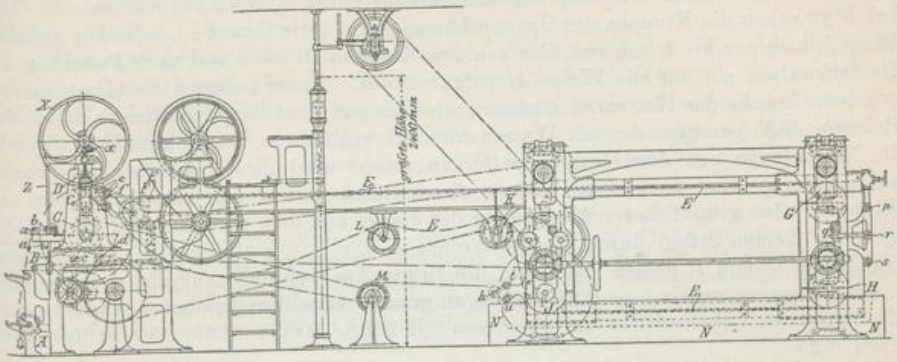
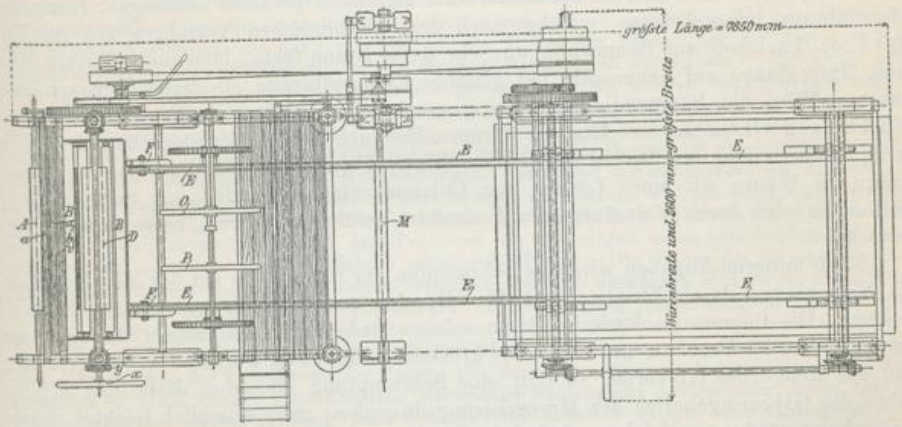


Fig. 95.



sehen, und den Ausbreiter *v* in den Trog *B* geführt. Dieser Trog besteht aus Eisen und kann hoch und niedrig gestellt werden; er enthält die zur Mercerisation dienende Natronlauge, der zweckmässig gleichfalls etwas Alkohol (etwa 5 Proc.) zugesetzt wird. Durch einen an dem Troge angebrachten Hahn kann die Lauge abgelassen werden. Die Führung des Gewebes in der Natronlauge besorgen die beiden eisernen kleineren Walzen *c* und *d*. Diese letzteren sind mit hervorstehenden Nadeln versehen, welche verhindern sollen, dass das Gewebe während der Mercerisation in dem Troge *B* einläuft. Die Walzen *c* und *d* sind am Hauptgestell befestigt, so dass, wenn der Trog zur leichteren Einführung des Gewebes heruntergelassen wird, die Walzen *c* und *d* oben stehen bleiben. Nach dem Durchziehen durch die Natronlauge wird das Gewebe zwischen den Quetschwalzen *C*, C^1 und *D* gründlich ausgequetscht und durch Vermittelung der kleinen eisernen, ebenfalls mit Nadeln versehenen Leitwalzen *e* und *f*,

welche auch hier ein Einlaufen der Waare verhüten sollen, auf den unmittelbar daneben befindlichen Spannrahmen *EE*, bez. die Kluppenketten der letzteren übergeführt. Die 3 Quetschwalzen *C*, C^1 und *D* sind ebenfalls aus Eisen, *C* und *D* haben einen Ueberzug von Gummi. Der Durchmesser jeder einzelnen Walze beträgt 224 mm. Mit Schrauben und Doppelhebeldruck *xyz* werden die Quetschwalzen, von denen nur die untere *C* festgelagert ist, belastet. Die Kette des Spannrahmens beschreibt von dem Kettenrade *F* anfangend, den Weg über die Kettenräder *G*, *H*, *I*, *K*, *L* zurück nach *F*. Das bei *F* zwischen die Kluppen des Spannrahmens eingeführte Gewebe macht den gleichen Weg, jedoch nur bis *I*, um sich hier von den Kluppen zu lösen und nach Passirung der Quetschwalzen *gh* auf die Walze *M* aufzuwickeln. Bevor indessen die Kluppenkette mit dem Gewebe das Kettenrad *I* passirt, wird sie auf einer längeren Strecke durch den Behälter *NN* gezogen, der mit Wasser oder mit verdünnten Säuren gefüllt ist, welche die Natronlauge von dem Gewebe entfernen; meist wird dieser Behälter aus Cement aufgemauert. Erst nach dem Passiren dieses Behälters löst sich das Gewebe von den Kluppen. Zur gründlicheren Entfernung der Lauge von dem Gewebe wird das letztere noch auf beiden Seiten durch die Spritzrohre *p*, *q*, *r*, *s*, *t*, *u* abgespritzt. Die grossen Handräder *O* und *P* dienen dazu, um die Breite des Gewebes, auf die es ausgereckt werden muss, zu regeln. — Auf weitere, in grosser Anzahl angegebener Apparate und Maschinen zum Mercerisiren sei verwiesen (J. 1898, 1003; 1899, 950; 1900, 458; 1901, 527).

Nach Angabe der Farbenfabriken Bayer (J. 1898) wird die Mercerisirung mit Natronlauge mit dem Färben der Baumwolle zu einer Operation vereinigt. Katigenschwarzbraun beispielsweise, welches nach dem gewöhnlichen Verfahren mit 60 bis 100 Proc. Farbstoff auf Baumwolle nur ein tiefes Braun färbt, lässt unter Zusatz von conc. Natronlauge auf Baumwolle bei gleicher Farbstoffmenge ein tiefes Schwarz entstehen. Wird die Baumwolle gleichzeitig gespannt, so nimmt die Faser auch einen seidenartigen Glanz an. — Um der Baumwolle auch den eigenthümlichen Griff der Seide zu verleihen, werden in der Baumwollfaser Fettsäuren niedergeschlagen. Man tränkt die Waare mit einer Lösung von Calciumacetat, behandelt mit Seifenlösung, schliesslich wird durch Weinsäure oder Essigsäure geführt und direct, ohne zu waschen, getrocknet.

Nach ferneren Angaben wird das Schrumpfen der Baumwolle bei der Mercerisation mit Natronlauge durch Zusatz von 1 Th. Glycerin zu 2 Th. Lauge von 38° B. verhindert. Die Baumwolle läuft in einem solchen Bade nicht ein, nimmt dagegen an Festigkeit um 23 Proc. zu und zeigt eine grössere Affinität zu Farbstoffen. Verringert man die Menge des Glycerins, so tritt eine Schrumpfung ein, aber diese lässt sich in Folge des Glyceringehaltes der Mercerisirungsflüssigkeit ganz erheblich leichter durch Ausreckung wieder ausgleichen, als bei der Mercerisation mit Natronlauge allein. Auch hier soll die Baumwolle einen seidenartigen Glanz annehmen.

Während nach Angabe ders. Elberf. Farbenfabr. (J. 1900) Wolle und Seide im Allgemeinen mit Aetzalkalilaugen stark angegriffen werden, erhöhen diese Laugen deren Festigkeit noch beträchtlich, wenn man Lauge von hoher Concentration (über 36° Bé.) verwendet oder der Lauge Glycerin zusetzt, wobei in letzterem Falle bei jeder Concentration die zerstörende Wirkung vermindert wird. Man setzt oder tränkt mit der Lauge, z. B. Natronlauge von 38° Bé. nicht länger als 5 bis 10 Minuten und spült ohne Verzug mit angesäuertem und dann mit reinem Wasser nach. Bei längerer Einwirkungsdauer nimmt die Festigkeit der Faser allmählich wieder ab. Bei Anwendung von Glycerin tränkt man z. B. in einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Natronlauge von 38° Bé. 10 Minuten, wobei die Festigkeit um etwa 50 Proc. steigt. Die mercerisirte Wolle färbt sich viel tiefer als nicht mercerisirte. Auf Seide wirken die

Laugen langsamer als auf Wolle ein. — Ferner wird die mercerisirte Baumwolle, um ihr den bekannten knirschenden Griff der Seide zu ertheilen, nach dem Färben und Spülen mit einer Borsäurelösung getränkt und sodann getrocknet. Bei den bisher zum Schönen benutzten Säuren, Essigsäure, Milchsäure und Weinsäure, geht im Gegensatz zur Borsäure der Erfolg allmählich beim Lagern der Waare wieder zurück. — Oder man tränkt die Garne zuerst mit einer Seifenlösung und dann mit Borsäurelösung und trocknet, worauf das Garn den bekannten der Seide eigenthümlichen knirschenden Griff zeigt (J. 1901).

Nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1898) wird das Garn ohne Spannung mit einem Gemische von 100 Th. Natronlauge von 28° B. und 10 Th. Wasserglas von 41° B. behandelt. Die Strähnen laufen hierbei nur wenig ein. Eine geringere Stockung der mit Natronlauge und Wasserglas behandelten Garne im ausgewaschenen und nicht trockenen Zustande lässt die Ausreckung auf die ursprüngliche Länge zu.

Nach Versuchen von Herbig (J. 1899) zeigt lose ohne jedwede Spannung mercerisirtes Garn, sowohl aus langstapeliger lose oder fest versponnener wie aus kurzstapeliger lose oder fest versponnener Baumwolle, gegenüber nicht mercerisirtem Garn ein etwas stumpferes Aussehen. Schon bei einer sehr geringen Dehnung des Garnes findet aber eine Glanzerzeugung statt, die allerdings die des Rohgarnes nur in minimaler Weise übertrifft. Erst bei Anwendung grösserer Streckkräfte, welche das Garn bis nahe an die ursprüngliche Länge des Strähns zu strecken vermögen, wird der Glanz sowohl bei kurzstapeliger wie langstapeliger Baumwolle, sowohl bei losem wie fest versponnenem Garn, derartig, dass er auffällig wird und an den Glanz der Chappe-Seide erinnert. Eine Dehnung über die ursprüngliche Länge des Garnsträhnes vermag durchaus keine in die Augen fallende Glanzsteigerung hervorzubringen. Es ist ein scharfer Unterschied zu beobachten, und zwar in Bezug auf den erforderlichen Kraftaufwand zwischen Mercerisationsverfahren, welche Garn lose mercerisiren und dann in Berührung mit Lauge strecken, und solchen Verfahren, die das Garn während der Dauer der Behandlung mit Lauge auf der ursprünglichen Länge erhalten wollen, da für den letzteren Fall nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ der Kräfte nothwendig ist, welche für das erstere Verfahren angewendet werden müssen, um Seidenglanz zu erzielen. Die Dehnung der Strähne ist mit einem sehr geringen Kraftaufwand verbunden, wenn man lose mercerisirt, lose in Wasser einlegt und nun erst, so lange der Waschprocess dauert, das Garn dehnt. Der günstigste Zeitpunkt zum Strecken des Garnes ist also während der Umwandlung der Natroncellulose in Hydrocellulose. Ist dieser Umsetzungsprocess beendet, die Lauge also ausgewaschen, so bedarf es zum Dehnen der Strähne auf die ursprüngliche Länge der doppelten Kraft, wie beim Dehnen der noch mit Lauge in Berührung befindlichen Garnsträhne. Die Strähne laufen nach dem Trocknen ein und zeigen einen beträchtlich geringeren Glanz als die nach dem ersten Verfahren erhaltenen Muster. Die Grösse der Streckkraft hängt mit der den Garnen beim Spinnprocess ertheilten Drehung zusammen und ist im Allgemeinen um so grösser, je stärker das Garn gedreht ist. Die Erzeugung von Seidenglanz ist aber nicht bedingt durch die Grösse der Streckkraft, denn es vermag auch Garn mit geringer Drehung in der Zwirnung einen der Chappe-Seide ähnlichen Glanz anzunehmen. Die Glanzerzeugung hängt ebenso wenig von der Stapellänge der Fasern ab, denn es vermag auch die allgemein als kurzstapelige zu bezeichnende amerikanische Baumwolle Seidenglanz anzunehmen, ohne dass die Fäden besonders starke Drehung beim Spinnprocess erhalten haben. Die Erzeugung eines hohen seidenähnlichen Glanzes hängt nur von der Feinheit der im Baumwollgarn verwendeten Baumwollfaser ab, d. h. von dem geringen Durchmesser der Faser und der schon an und für sich vorhandenen seidenartigen Beschaffenheit, wie es Sea-Island und ägyptische Baumwolle zeigen. Beide Fasern zeigen schon im rohen Zustande ein seidenartig glänzendes Aussehen. Je feiner die Faser ist, eine desto grössere Anzahl Windungen besitzt dieselbe, desto dichter liegen diese im Baumwollfaden nebeneinander, desto grösser ist aber auch die Widerstandsfähigkeit des erzeugten Garnes, desto grösser wird auch beim Dehnen der mercerisirten Strähne die anzuwendende Kraft sein müssen.

Das bereits S. 151 erwähnte Verfahren zur Herstellung der sog. Creppeffecte wurde besonders durch die Höchster Farbwerke verbessert (J. 1899). Darnach werden die Baumwoll- oder Leinenstoffe in gespanntem Zustande, aber nur stellenweise mercerisirt, indem man verdickte Natronlauge mit oder ohne Zusatz von Beiz- oder Farbstoffen aufdruckt oder aber eine, im Bedarfsfalle mit einem Beiz- oder Farbstoff versetzte, Reserve aufdruckt, welche, mit Albumin auf mechanischem oder auf chemischem Wege wie

Thonerdesalze, organische Säuren u. dgl., die Einwirkung der Lauge auf den Stoff verhindert oder aufhebt. Der seidenartige Glanz der Muster ist so haltbar, dass die Stoffe ohne Schädigung desselben noch nachträglich gefärbt, bedruckt, gedämpft und gewaschen werden können. Färbt oder foulardirt man die Waare mit solchen Farbstoffen, welche auf mercerisirte Faser leicht und kräftig ziehen, dagegen die nicht mercerisirten Stellen nur wenig oder gar nicht anfärben, so erhält man das Muster mattweiss in glänzendem farbigen Grund; andererseits gibt es auch wieder Farbstoffe, welche gleichmässig ziehen und sowohl Muster als Grund färben; endlich kann man auch, wenn die Albuminreserve nicht entfernt wird, durch Verwendung von Woll- und Säurefarbstoffen die gewissermaassen animalisirte Faser der Reserven anfärben und den Grund weiss lassen, so dass man aus einem Damastvordruck viele Variationen erhält. — Sehr schöne und werthvolle Erfolge im Gebiet des Blaudruckes erzielt man durch Ausfärben solcher topisch mercerisirter Waare in der Küpe, indem Indigoweiss von den mercerisirten Stellen viel rascher und kräftiger fixirt wird und auch bei gleichen Mengen eine kräftigere Färbung ergibt. Um daher z. B. dunkelblauen Grund mit hellblauen und weissen Mustern zu erzeugen, musste man früher entweder die Waare auf der Küpe hell vorfärben, dann mit Schutzpapp für Hellblau oder mit Aetzpapp für Weiss überdrucken und hierauf nochmals auf die Küpe gehen und zur gewünschten Dunkelheit färben, oder aber man färbte hell küpenblau vor, musste dann die Waare mit Glucose präpariren und darüber drucken, fertig stellen und zuletzt in bekannter Weise ätzen. Unter Benutzung der Mercerisation wird die topisch mercerisirte, gewaschene Waare, ohne dazwischen trocknen zu müssen, auf die Küpe genommen, wobei sich in einer Operation die nicht mercerisirten Stellen hellblau, die mercerisirten dunkelblau anfärben, so dass man hierauf bloss noch das Weiss einzudrucken hat. — Ferner ist es auch möglich, durch Zusatz von Beizen oder Farbstoffen zu den Reserven oder zu der mercerisirenden Natronlauge die verschiedensten Druckeffecte mit haltbarem Seidenglanz zu erzeugen. Der Aufdruck der Reserven und die Mercerisation können sowohl getrennt von einander als auch unmittelbar auf der Druckmaschine erfolgen. Die bei dem Verfahren zulässige Spannung ist mit der beim Mercerisiren der glatten Waare gleich, sie darf jedenfalls nicht über $^3/_4$ der zulässigen Festigkeitsgrenze betragen. Nach dem Mercerisiren wird die Waare zur Entfernung der Lauge u. s. w. gründlich gewaschen, gesäuert und wieder gewaschen und am Tambour oder auf dem Rahmen in üblicher Weise getrocknet. Als Beispiele einiger geeigneter Druckmassen mögen die folgenden dienen:

Mercerisationsdruckmasse:
200 g Brit. Gum,
200 „ Wasser,
600 „ Lauge von 40°,

oder:

100 g Weizenstärke,
200 „ Wasser,
2000 „ Lauge von 40°.

Reservedruckmasse:
700 g Albuminlösung 1 : 1,
300 „ Traganthschleim 60 : 1000.

Nach Binz ist die beste „Reserve“ das Gummiarabicum; es schützt die Faser vollkommen, während das Alkali durch Stärkekleister und durch Traganth sofort hindurchdringt. Sobald die mit der Reserve vorgedruckten Gewebe in die Alkalilösungen kommen, beginnt das Schrumpfen in Länge und Breite, die bedruckten Stellen aber kräuseln sich, und in wenigen Secunden vollbringt eine chemische Reaction das, was bisher nur die Webekunst mechanisch und langsam zu leisten im Stande war.

Beizen.

Viele Farbstoffe werden auf den Faserstoffen nur dann befestigt, wenn diese mit sog. Beizen (Mordants) behandelt sind. Für andere Farbstoffe wird das Färben wenigstens erleichtert und verbessert, besonders bei Verwendung von Chrom und Eisen auch andere Töne erzielt.

Chloren der Wolle, um sie für die Aufnahme gewisser Farbstoffe im Zeugdruck geeigneter zu machen, scheint zuerst von Mercer ausgeführt zu sein. Seit dieser Zeit ist das Chloren von reiner Wolle und Halbwolle unter den Druckern üblich geworden. Nach Knecht (J. 1892) handelt es sich dabei um einen Oxydationsprocess. Lodge (J. 1892) behandelt die Wolle kalt mit 2proc. Chlorkalklösung, welche mit Schwefelsäure angesäuert ist; die gechlorte Wolle nimmt leichter Farbstoffe und Chrom auf. Mullerus (J. 1892) empfiehlt für Wolldruck statt Chloren Aufdruck von Natriumchlorat mit Vanadinzusatz.

Nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1898) lässt man auf die lufttrockene oder feuchte Wolle, welche sich in einem mit Bleiblech ausgeschlagenen Behälter befindet, Chlorgas in einer solchen Menge, dass auf 1 k Wolle 5 bis 25 *l* Chlorgas entfallen, etwa $^1/_2$ Stunde lang einwirken. Hierdurch erhält die Wolle dieselben Eigenschaften wie bisher durch Behandeln mit angesäuerten Chlorkalklösungen, nämlich erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe aller Art, Erhöhung der Transparenz der Faser, des Glanzes und Griffes, das Vermögen, durch Nachbehandlung mit Seifenlösungen und Säuren seidenartiges Aussehen und krachenden Griff zu erhalten, den Verlust der Walk- und Filzfähigkeit, ohne jedoch, wie bei dem üblichen Verfahren, einen gelben Farbton anzunehmen.

Seidenwolle. Um Wollgarn seidenartigen Griff und Glanz zu geben, verwendet man (J. 1895, 967) Garne, welche von der Natur aus schon Glanz besitzen und deshalb die Behandlung unterstützen. Das Garn wird wie gewöhnlich gewaschen und, falls es nach der Wäsche längere Zeit gehangen hat, nochmals in heissem Wasser genetzt. 1. Bad. Man setzt auf 1 *l* Wasser 5 bis 10 g Schwefelsäure zu, behandelt kalt oder bei einer Wärme bis 70° 10 bis 30 Minuten, lässt gut ablaufen oder schleudert aus. — 2. Bad muss kalt sein und auf 1 *l* Wasser die klare Lösung von 5 bis 15 g Chlorkalk enthalten, darin 20 bis 30 Minuten umziehen, hierauf sehr gut spülen. — 3. Bad ist 30 bis 70° warm. Man gibt auf 1 *l* Wasser 5 bis 10 g Marseiller oder Oleïnseife, behandelt langsam 20 bis 30 Minuten, drückt die Seife etwas aus und geht auf das 4. Bad, welches kalt ist und auf 1 *l* Wasser 5 bis 10 g Schwefelsäure enthält, zieht 15 bis 20 Minuten um, spült und färbt aus. Die so präparirte Wolle färbt kräftiger, als nicht präparirte und bedarf zum Ausfärben eines geringeren Sudzusatzes.

Stobbe (J. 1896) rechnet auf 5 k Strickgarn 0,5 bis 1 k Chlorkalk, rührt mit Wasser zu einer Milch an, säuert das Bad mit Salzsäure an (3 bis 4 *l* auf 2 cbm Flotte), erwärmt auf etwa 70° und geht mit dem Garn ein. Nach mehrmaligem Umziehen wird aufgelegt, die Chlorkalkmilch hineingegeben und bei obiger Temperatur etwa $^3/_4$ Stunden flott umgezogen. Hiernach gut spülen auf einer Kufe mit etwas Sodazusatz, um den Säureüberschuss zu neutralisiren. — Platt (J. 1898) empfiehlt z. B.: Wasserinhalt der Kufe etwa 1,75 cbm, Temperatur des Bades 40 bis 45°. Für 25 k Kammgarn 4 *l* Schwefelsäure (66° Bé.) zugesetzt, das Garn 10 Minuten umgezogen und eine abgesetzte, möglichst klare Lösung von 2,25 bis 2,5 k Chlorkalk (je nach Stärke desselben) dem Säurebade zugesetzt; 15 Minuten umgezogen, abermals 2,25 bis 2,5 k Chlorkalk zugesetzt und 15 Minuten umgezogen.

Borylschwefelsäure (Egalisol) empfiehlt Eberle (J. 1898), welche durch Einwirkung von Schwefelsäure oder sauren Sulfaten auf Borsäure oder ihre Salze her-

gestellt wird. Die Säure wirkt beim Beizen und Färben der Wolle ähnlich wie Weinsäure; dies tritt besonders beim Ansieden der Wolle mit Bichromat oder Aluminiumsulfat und Borylschwefelsäure oder ihrem Natronsalz hervor. Als Farbstoffe werden u. A. genannt: Anthracenbraun, Alizarinorange, Beizengelb, Anthracenblau, Gelbholzextract.

Thonerdebeizen wurden schon im Alterthum verwendet. Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$, zersetzt sich nach Versuchen von Liechti (J. 1883) mit Soda oder Bicarbonat:

$$Al_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + H_2O = Al_2(SO_4)_2(OH)_2 + Na_2SO_4 + CO_2,$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaHCO_3 = Al_4(SO_4)_3(OH)_6 + 3\,Na_2SO_4 + 3\,CO_2,$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 4\,NaHCO_3 = Al_2SO_4(OH)_4 + 2\,Na_2SO_4 + 4\,CO_2.$$

Je basischer die Verbindung ist, um so mehr Thonerde wird auf der Faser niedergeschlagen. Aehnlich verhält sich Aluminiumacetat, während Chloraluminium und Aluminiumrhodanat sich weniger günstig verhalten (vgl. J. 1888, 1103). Um z. B. Baumwolle damit zu beizen, tränkt man dieselbe mit einer Lösung von 2 k Aluminiumsulfat und 0,32 k Natriumcarbonat in 10 *l* Wasser, verdünnt nach Erfordern auf 1,05 spec. Gew., entfernt den Ueberschuss durch Pressen oder Auswinden, trocknet, zieht 5 bis 10 Minuten lang durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit (0,5proc.), wäscht und kann dann zum Färben übergehen. Statt Ammoniak verwendet man auch Lösungen von phosphorsaurem Natron, Seifen oder Türkischrothöl (vgl. J. 1898, 1027).

Aluminiumacetate und -sulfacetate werden nach Hummel vorzugsweise in der Baumwolldruckerei verwendet. Ihre Lösungen werden zweckmässig verdickt mit Mehl, Stärke oder Dextrin und auf Baumwollzeuge gedruckt und getrocknet. Eine zu hohe Temperatur muss beim Trocknen sorgfältig vermieden werden, besonders bei Beizen, bei denen sehr leicht Zersetzung eintritt (bei basischen Salzen); sonst erhält man als Endresultat unansehnliche unregelmässige Farben. — Auf das „Drucken“ und „Trocknen“ folgt das sogenannte „Hängen“, welches darin besteht, dass man die bedruckten Stoffe in mehr oder weniger offenem oder losem Zustande einer Atmosphäre aussetzt, welche eine passende Temperatur und einen bestimmten Feuchtigkeitsgrad besitzt. Diese Behandlung wird fortlaufend gemacht durch Anwendung des sog. Hängeapparates, welcher im Wesentlichen aus einer grossen Kammer besteht, die für sich auf 32 bis 38° erwärmt wird, während man zugleich Dampf eintreten lässt, bis die benetzte Kugel des Thermometers eine Temperaturverminderung von 4 bis 6° zeigt. Der bedruckte Baumwollstoff wird langsam unter und über ein System von Wellen gezogen, welche unten und oben in der Kammer angebracht sind, so dass der Stoff ungefähr 20 bis 30 Minuten der feuchtwarmen Atmosphäre ausgesetzt bleibt (vgl. S. 177). Während dieses Vorganges erweicht die Stärke oder ein anderes angewendetes Verdickungsmittel mehr oder weniger durch die Feuchtigkeit, und die Beize dringt vollständiger in die Faser ein; grosse Mengen Essigsäure werden ausgetrieben und eine beträchtliche Menge unlöslichen basischen Salzes fixirt sich auf der Baumwolle. Unmittelbar beim Austritt aus der Kammer werden die Stücke lose aufgerollt und während 24 bis 48 Stunden zur Vervollständigung des Hängens in einem Raum liegen gelassen, in welchem das trockene Thermometer 32°, das benetzte 28° anzeigt. Die nächstfolgende Behandlung ist die des sog. „Kuhkothens“, wobei die Stücke ausgebreitet während 2 Minuten durch heisse Lösungen eines oder mehrerer der folgenden Stoffe gezogen werden: Kuhmist, phosphorsaures oder kieselsaures Natrium, kohlensaurer Kalk u. dgl. Der Zweck des Kuhkothens ist, denjenigen Theil der Beize, welcher bei der Lufthänge unverändert geblieben, vollständiger auf der Faser festzuhalten, ferner die unbedruckten und daher ungebeizten Stellen des Zeuges vor dem Beizen zu schützen, damit dieselbe nicht in Folge der Einwirkung der von den

bedruckten Stellen herrührenden Beize beschmutzt werden, endlich, das Verdickungsmittel zu entfernen. Das wirksamste Verfahren zur Entfernung des Verdickungsmittels besteht aber darin, das Gewebe auf 1 bis 2 Stunden in einen Aufguss von Kleie zu bringen, deren Diastase als Ferment die Verwandlung der unlöslichen Stärke in lösliche Glykose bald bewirkt (vgl. J. 1885, 998 u. 1088).

Reines Aluminiumacetat gibt nicht so volle, reiche Farben als Doppelverbindungen, namentlich $Al_2SO_4(C_2H_3O_2)_3OH$. Auch in der Türkischrothfärberei werden Aluminiumacetate verwendet. Für Wolle ist Aluminiumacetat nicht geeignet.

Eisenbeizen. Die Verwendung von Ferrosulfat (Eisenvitriol) als Beize ist beschränkt, wichtiger die des Ferroacetates oder sog. holzessigsauren Eisens, welches namentlich für Schwarz, Purpur und Chocoladebraun verwendet wird; wichtig ist, dass diese Lösung möglichst wenig Ferrisalz enthält. Das holzessigsaure Eisen wird namentlich zum Schwarzfärben und Beschweren der Seide angewendet. Die Seide wird bei 40 bis 50° mit einer Gerbstofflösung, namentlich Kastanienextract, getränkt, dann mit holzessigsaurem Eisen von 1,06 bis 1,07 spec. Gew. und nun der Luft ausgesetzt. Die Behandlung wird 2- bis 15mal wiederholt und dadurch eine Beschwerung von 30 bis 400 Proc. des Gewichtes der Seide erzielt.

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, fälschlich salpetersaures Eisen genannt, weil es durch Oxydation von Eisenvitriol mit Salpetersäure hergestellt wird, verwendet man in grossen Mengen in der Seidenfärberei, besonders die basische Verbindung:

$$12\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 4\,HNO_3 = 3\,Fe_4(SO_4)_5(OH)_2 + 2\,H_2O + 4\,NO.$$

Salpeter-schwefelsaure Eisenoxyde, sog. Eisennitrat, z. B.:

$$6\,FeSO_4 + 8\,HNO_3 = 3\,Fe_2(SO_4)_2(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

$$12\,FeSO_4 + 10\,HNO_3 = 3\,Fe_4(SO_4)_4(NO_3)_2(OH)_2 + 4\,NO + 2\,H_2O$$

werden namentlich zum Schwarzfärben von Baumwolle verwendet. Ferrinitrat, Ferriacetat, Eisenalaun werden wenig angewendet.

Nickelbeizen sind namentlich zur Herstellung echter Farben in lichten Tönen zu empfehlen. Für die Färberei ist Nickelammoniumchlorür, für Druckerei das Nickelnitratacetat vorzuziehen (J. 1887, 1159).

Chrombeizen werden erst in neuerer Zeit angewendet. Nach Liechti (J. 1885) steigt die Menge des beim Beizen, Trocknen und Hängen auf der Faser niedergeschlagenen Chromoxydes mit der Abstumpfung, wie bei den Aluminiumbeizen. Die Fixation der Acetate und gemischten Acetate beim Trocknen und Hängen ist, mit Ausnahme derjenigen von diesen Beizen, welche Neigung zur Selbstzersetzung zeigen, auf den zerlegenden Einfluss der Faser allein zurückzuführen; da auch durch Verlust von Essigsäure (durch Verdunsten) bei Abwesenheit der Faser unlösliche basische Salze nicht erhalten werden. Die grösste Menge an Chromoxyd geben die stark basischen Sulfate $Cr_2(SO_4)_2(OH)_2$, $Cr_4(SO_4)_3(OH)_6$, $Cr_2SO_4(OH)_4$ u. s. w. an die Faser ab; so hohe Zahlen wie bei gewissen Aluminiumbeizen wurden jedoch nirgends erreicht.

Chlorsaures Chromoxyd wird von Lauber empfohlen, von Köchlin (J. 1885) ein Gemenge von 16 Th. Chromacetatlösung von 16°, 48 Th. Wasser, 32 Th. Natronlauge von 38° und 1 Th. Glycerin. Nach dem Beizen wird das Zeug einige Stunden liegen gelassen, dann gewaschen.

Knecht (J. 1887) zeigt, dass die beim Beizen mit Kaliumdichromat auf Wolle niedergeschlagene Chrommenge sich mit der Concentration der Lösung ändert. Betrachtet man die Menge des auf der Faser niedergeschlagenen Chroms als das Maass der Leistungsfähigkeit der Beize, so wäre die Chromsäure weitaus die beste Chrombeize für Wolle. Ihr zunächst im Werth steht Kaliumbichromat in Gemeinschaft mit Schwefelsäure, dann Kaliumbichromat allein und zuletzt das chromsaure Kalium.

Nach Manzoni (J. 1894) wird Chromat durch den Schwefelgehalt der Wolle reducirt; er empfiehlt Schwefel auf Wolle niederzuschlagen. Ganswindt (J. 1895) empfiehlt beim Beizen mit Kaliumdichromat Oxalsäure zuzusetzen.

Nach Angabe der Act. f. Anilinfabr. (J. 1901) geschieht das Beizen durch Behandeln der Wolle mit einer kochenden Lösung von Kalium- oder Natriumbichromat unter Zusatz einer Hilfsbeize. Diese hat den Zweck, die Chromsäure in Freiheit zu setzen und sie zu niederen Oxydationsstufen des Chroms zu reduciren. Weinstein, Oxalsäure, Milchsäure, Lignorosin unter Zusatz von Schwefelsäure zusammen dienen zu diesem Zwecke. Andere Mittel, wie Schwefelsäure, Bor-Schwefelsäure, machen nur Chromsäure frei, deren Reduction dann auf Kosten der Wolle geschieht. Es hat sich gezeigt, dass für viele Fälle neutrale Ammonsalze, wie z. B. Ammonsulfat, werthvolle Hilfsbeizen darstellen. Ein mit Kaliumbichromat und Ammonsulfat angesetztes Beizbad ist ganz neutral. Es wird erst beim Kochen ganz allmählich sauer, indem ein Theil des Ammoniaks abgespalten wird und entweicht oder durch die freigewordene Chromsäure zu Wasser oder Stickstoff oxydirt wird. Das Beizen geht deshalb sehr allmählich und gleichmässig vor sich. Bei Anwendung genügender Mengen von Ammonsulfat wird das Chrom der Lösung fast vollständig entzogen.

Das Beizen der Wolle mit Chromsäurelösung wird nach Amend (J. 1901) bei einer mässigen Temperatur ausgeführt, bei welcher die Faser noch nicht oxydirt wird, und darauf ein Reductionsmittel, wie Natriumbisulfit, und nachfolgend ein Neutralisationsmittel zur Entfernung der dem Färbebade schädlichen Säuren angewendet. Das Verfahren soll das Beizen ungewaschener roher Wolle, von welcher das natürliche Fett noch nicht entfernt ist, möglich machen.

Scheurer erhält eine Chrombeize durch Einwirkung von Schwefligsäure auf Kaliumchromat:

$$K_2Cr_2O_7 + 3\,SO_2 = K_2SO_4 + Cr_2O_3(SO_3)_2.$$

In 88 Th. Bichromat in 855 Th. Wasser werden 57 Th. Schwefligsäure eingeleitet. Nach dem Druck wird mit Ammoniakgas fixirt und in einer heissen concentrirten Sodalösung (100 g im Liter) degummirt. Der sich dabei fixirende Körper ist ein basisches Sulfat; dieser liefert beim Färben Töne, welche verschieden sind von denjenigen, welche unter denselben Umständen mit reinem Chromoxyd, erhalten nach Köchlin's Verfahren mit alkalischer Chrombeize, erzielt werden. Mit Alizarinorange bekommt man ein zartes, lebhaftes Rosa. Derselbe Farbstoff liefert mit reinem Chromoxyd eine violettere und weniger lebhaftere Färbung (J. 1891).

Nach Bad. Anilinfabr. (J. 1900) wird die mit Chrombisulfit getränkte Faser im Gegensatz zum bekannten Verfahren ohne zu trocknen oder zu dämpfen mit alkalischen Mitteln, wie Soda, Natriumbicarbonat, Potasche oder Natriumphosphat zwecks Fixirung der Beize behandelt, wodurch eine schnellere und gleichmässigere Beizung erzielt und die Faser mehr geschont werden soll.

Mit löslichen Chromaten versetzte Chromsesquioxydlösungen geben, wenn man die damit behandelte Waare dämpft oder der Luft aussetzt, leicht Chromoxyd an die Faser ab, so dass nach dem Spülen oder nach dem Passiren durch eine schwache Sodalösung die Faser mit Chromoxyd gebeizt ist, welches gut Farbstoffe annimmt. Ebenso verhalten sich Thonerde- und vielleicht auch Eisensalze, so dass man, durch Anwendung gemischter Beizen und darauf folgendes Färben mit Alizarin u. s. w., eine grosse Reihe verschiedener Nüancen erzielen kann (J. 1900).

Nach Liechti (J. 1894) wird eine Lösung von Chromkalialaun beim Kochen in Gegenwart von Wolle zersetzt, wobei einerseits ein sehr stark basisches Chromsalz ausgeschieden und von der Wolle fixirt wird, während in der Lösung nicht die genau entsprechende Menge freier Säure vorhanden ist; nur ein Theil der fehlenden

Säuremenge lässt sich in der Flüssigkeit als Ammoniaksalz nachweisen. Es muss daher angenommen werden, dass die Wolle im Stande ist, ein basisches Salz und freie Säure gleichzeitig aufzunehmen. Alkalische Chromalaunlösungen liefern schlechte Resultate; schwefelsaures Chromoxyd verhält sich wie Chromalaun; dagegen eignen sich salpetersaures und salzsaures Chromoxyd nicht als Beizen.

Silbermann (J. 1895) empfiehlt als Beizen chromsaure Chromoxyde. Die Darstellung des einfachsten Chromchromats geschieht nach der Gleichung:

$$5\,K_2Cr_2O_7 + 5\,H_2SO_4 + 6\,H_2 = 2\,Cr_2(CrO_4)_3 + 5\,K_2SO_4 + 11\,H_2O.$$

Wendet man das Natriumbisulfit an:

$$5\,K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2SO_4 + 6\,NaHSO_3 = 2\,Cr_2(CrO_4)_3 + 3\,Na_2SO_4 + 5\,K_2SO_4 + 5\,H_2O.$$

In glatter Weise geht die Reduction mit Nitrit vor sich. Die Darstellung eines Chromchlorchroms, $Cr_2(CrO_4)_2Cl_2$, geschieht mit 2 Mol. Chromkali, 6 Mol. Salzsäure und 3 Mol. Nitrit, eines chromessigsauren Chroms, $Cr_2(CrO_4)_2(C_2H_3O_2)_2$, mit 6 Mol. Essigsäure statt Salzsäure nach der Formel:

$$2\,Na_2Cr_2O_7 + 6\,C_2H_4O_2 + 3\,NaNO_2 =$$
$$Cr_2(CrO_4)_2(C_2H_3O_2)_2 + 4\,NaC_2H_3O_2 + 3\,NaNO_3 + 3\,H_2O.$$

Das letztere Salz eignet sich besonders für Druckereizwecke. Die Darstellung dieser billigen Beize erfolgt z. B. mit 6 k Bichromat (Chromnatron), 3,6 k 50proc. Essigsäure und 3,2 k 50proc. Bisulfits oder mit 6 k Chromnatron, 7,2 k 50proc. Essigsäure und 2,15 k käuflichen Nitrits. Es entstehen 56 k Chromacetochromat von 25° B.

Chromfluorid, Cr_2F_6. Nach Lange (J. 1888) sind die mit Fluorchrom auf Wolle erhaltenen Farben rein und satt. Nach Kopp (J. 1892) verwendet man auf 100 k Wolle 4 Proc. Fluorchrom und 2 Proc. Oxalsäure. Man beginnt bei 30°, bringt in etwa 1 Stunde zum Kochen, kocht 2 Stunden. Nach dem Beizen lässt man abkühlen und wäscht die Waare. Der Färbeflotte werden 2 Proc. essigsaures Ammoniak von 30° B. zugesetzt. Man geht mit der Waare bei 30° ein, bringt in etwa 1 Stunde zum Kochen, färbt dann 2 Stunden kochend aus. Auch zum Nachchromiren wird Fluorchrom empfohlen.

Um mit den Chromfluoriden in den in der Färberei üblichen Kupfergefässen ausfärben zu können, setzt Kopp (J. 1893) den Farbbädern geringe Mengen Chromsäure, chromsaure Salze oder Wasserstoffsuperoxyd zu. Ohne diese Zusätze schlug sich auf der Gewebefaser Chromoxydhydrat und Kupferoxyd nieder, welches den Ton der Farbe ungünstig beeinflusste und daher der Einführung der Chromfluoride in die Färberei sehr hinderlich war. — Auch Kieselfluorchromverbindungen werden empfohlen (J. 1894).

Nach Stricker (J. 1891) sind die mit essigsaurem Chrom hergestellten Töne beim Zeugdruck im Allgemeinen reiner und dunkler als mit Fluorchrom.

Eberle (J. 1901) lässt Chromsäure oder Chromsalze und Säure auf Glycerin unter Verhältnissen, die nur eine partielle Oxydation dieses Körpers bedingen, einwirken und bringt die entstandenen Reactionsproducte durch geringe Mengen anorganischer oder organischer Säure, die, wenn sie von Chromsäure nicht oxydirt wird, ev. schon zu Anfang den Ingredienzien zugesetzt werden kann, vollständig in Lösung.

Manganbeizen ($MnCl_2$ und $KMnO_4$), Bleibeizen (J. 1894, 1008) und Uranbeizen (J. 1893, 996) werden selten angewendet. Kupferbeizen, namentlich Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2$, werden ihrer oxydirenden Wirkung wegen zuweilen z. B. für Catechu haltige Farben angewendet.

Zinnbeizen. Für Wolle werden namentlich die Zinnoxydulsalze, für Baumwolle Zinnoxydsalze verwendet. Zinnchlorür, $ZnCl_2 . 2\,H_2O$, Zinnsalz genannt, findet im Zeugdruck zum Vermischen mit verdickten Thonerdebeizen ausgedehnte Anwendung.

Zuweilen wird Zinnchlorür dem Farbbade gegen das Ende des Ausfärbens zugesetzt, damit die Farbe heller und lebhafter wird, das sog. Aviviren. — Zinnchlorid, seltener das sog. Pinksalz, $SnCl_4(NH_4Cl)_2$, sowie Natriumstannat werden vielfach angewendet (vgl. Bd. 1, S. 640).

Antimonbeizen wurden zuerst empfohlen, um Tannin ausser an Farbstoff gleichzeitig an ein Metalloxyd zu binden, was mit Brechweinstein, $K.SbO.C_4H_4O_6$, auch gelang. Die Wirkung aller Antimon haltigen Beizen in der Färberei beruht darauf, dass das Antimonoxyd sich in Verbindung mit Tannin auf der Faser als Antimonoxydlack niederschlägt, welcher die Farbstoffe auf der Faser befestigt. Wegen des hohen Preises des Brechweinsteins verwendet man neuerdings oxalsaures Antimonoxydkali als Brechweinsteinersatz (J. 1883 u. 1885). Köhler empfiehlt Antimonoxyd in alkalischer Glycerinlösung als Beize für Baumwollfärberei (J. 1885); auch Antimonchlorür, Antimonlactat wurden empfohlen. Grössere Bedeutung hat das Antimonnatriumfluorid, $SbNaF_4$, von Köpp (J. 1887) und besonders das antimonfluoridschwefelsaure Ammonium, $SbF_3(NH_4)_2SO_4$, von de Haën. Letzteres wird besonders für Baumwolle empfohlen (J. 1889). Das Doppelsalz von milchsaurem Antimon und milchsaurem Kalk ist nach Düring (J. 1900) vortheilhaft, da es nicht die Nachtheile der älteren Antimonsalze zeigt. Die tannirte Faser zersetzt dieses Salz leicht und vollständig in Antimonoxyd und milchsauren Kalk.

Gerbsäurebeizen. Für Farbstoffe basischen Charakters, wie Fuchsin, Malachitgrün u. dgl., spielt die Gerbsäure die Rolle einer Beize. Die Gerbsäure gibt auch unlösliche Verbindungen mit Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd und Antimonoxyd. Diese Basen wirken als Beizen für Farbstoffe mit saurem Charakter, wie Alizarin u. dgl.; ob sie in Form von Hydraten oder in Verbindung mit Gerbsäure und anderen Säuren, wie Phosphorsäure u. dgl. vorkommen, haben sie doch immer noch die Kraft, solche Farbstoffe anzuziehen und damit Farblacke hervorzubringen. Aus diesem Grunde wird die Gerbsäure häufig als Fällungsmittel oder „Fixirungsmittel" für Thonerde-, Zinn-, Eisenbeizen u. dgl. angewendet.

Baumwolle nimmt nach Knecht (J. 1892) besonders in heissen Lösungen und nach dem Mercerisiren Tannin auf. — In der Baumwollfärberei werden nach Soxhlet (J. 1892) die Garne tannirt und dann in ein mit Kreide etwas abgestumpftes Eisensulfatbad gebracht, worauf gut gewaschen und mit dem betreffenden basischen Anilinfarbstoff ausgefärbt wird. Dies Verfahren ist namentlich für die meisten basischen blauen Theerfarbstoffe mit grossem Vortheil zu benutzen. — Ausser Tannin wird besonders Sumach verwendet, Kastanien-, Eichenholz- und Fichtenlohextracte werden wenig angewendet, häufiger Quebrachoextract. Die Myrobalanen und der Myrobalanenextract sind berufen, den Sumach und andere geringwerthige Gerbstoffmittel zu verdrängen.

Die Tanninverbindungen, welche man mit den Eisenbeizen erhält, haben eine bläulich-schwarze Farbe von genügender Farbkraft, um als graue, sogar als schwarze Farbe zu dienen. In dieser Beziehung kann die Gerbsäure als Farbstoff betrachtet werden. In vielen Fällen aber dient das bläulich-schwarze gerbsaure Eisen nur dazu, besondere Farben dunkler zu machen, welche durch besonders angewandte und entweder durch die Gerbsäure oder das Eisenoxyd befestigte Farbstoffe erhalten werden. In solchen Fällen spielt das gerbsaure Eisen die Rolle einer Beize und einer Grundfarbe.

Türkischrothöl. Nach Lochtin (J. 1890) wird beim Vermischen des Ricinusöls mit 30 Proc. concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen unter 70° Schwefligsäure nur durch die in dem Oel enthaltenen Eiweissstoffe entwickelt. Das Sulfiren des

Ricinusöles muss so geleitet werden, dass das Glycerid vollständig zerlegt wird. Bei Verarbeitung von 1000 bis 1200 k Ricinusöl werden im Winter 20 bis 30 Proc., im Sommer 15 bis 20 Proc. von dem Oelgewichte an concentrirter Schwefelsäure genommen. Das Oel und die Säure werden nicht abgekühlt (im Winter werden sie sogar bis zur Zimmertemperatur erwärmt). Von 11 Uhr morgens bis 8 Uhr abends werden allmählich etwa 10 bis 18 Proc. Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt; am anderen Morgen wird die letzte Schwefelsäure bis gegen 12 Uhr hinzugefügt. Dann wird die Reactionsmasse sich selbst überlassen und dabei öfters Proben genommen. Diese bestehen darin, dass man die Auflösbarkeit der sauren Reactionsmasse im Wasser ohne Alkalien versucht (5 bis 10 Tropfen der Masse in ein Probirgläschen mit destillirtem Wasser). Löst sich die Probe im Wasser klar auf, so muss die Reactionsmasse sogleich ausgewaschen werden. Nach dem Sulfiren wird die Reactionsmasse mit dem ungefähr gleichen Gewichte Wasser ausgewaschen. Wilson (J. 1892) empfiehlt nicht mit Wasser, sondern mit Glaubersalzlösung zu waschen; dann wird $^1/_4$ oder höchstens $^1/_2$ vom Säuregehalt des Productes neutralisirt, meist mit Soda, besser mit Ammoniak. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, bis das Handelsproduct auf einen Gehalt von 45 bis 50 Proc. Fettsubstanz gestellt ist. Das käufliche Türkischrothöl enthält durchschnittlich 1,3 bis 1,5 Proc. Na_2O, 20 bis 27 Proc. freie Fettsäuren, sowie 25 Proc. sulfonirte Säuren und Glyceride. — Das Türkischrothöl wird namentlich in der Türkischrothfärberei (s. d.) angewendet, oft aber auch zum Befestigen der Anilinfarben auf der Faser. Lästig ist der ranzige Geruch, den die mit Oel gebeizten Stoffe leicht annehmen.

Ueber die Zusammensetzung des Türkischrothöles gehen die Ansichten noch auseinander. Benedikt bezeichnet als wesentlichen Bestandtheil die Ricinolschwefelsäure, $C_{18}H_{33}O_2 . OSO_3H$. Nach Scheurer-Kestner (J. 1891) können durch Behandlung mit Aether aus dem Türkischrothöl zwei wesentlich von einander verschiedene Stoffe abgeschieden werden, eine sulfonirte, wasserhaltige, in Wasser lösliche Fettsäure und ein ölartiger Körper, welcher keinen Schwefel enthält und in Wasser unlöslich ist. Die sulfonirten Fettsäuren, welche etwa $^2/_3$ des Türkischrothöles ausmachen, bilden mit Wasser eine vollkommen klare Lösung, welche keine Fluorescenz zeigt. Der zweite Bestandtheil des Türkischrothöles, ein schwefelfreier, ölartiger Körper, leichter als Wasser, ist in verdünnter Natronlauge löslich und wird durch Schwefelsäure aus dieser Lösung wiederum abgeschieden; er ist löslich in dem sulfonirten Antheil des Türkischrothöles und seine Anwesenheit veranlasst die Fluorescenz, welche die Lösung desselben in Wasser zeigt. Er wird durch Wärme leicht zersetzt; denn schon unter 80° tritt Färbung und Trübung der Masse ein; durch Kochen bei Gegenwart von Wasser scheint er indessen nicht verändert zu werden. — Die beiden Bestandtheile des Türkischrothöles zeigen bei ihrer Verwendung zum Aviviren der Alizarinfarben sehr verschiedene Eigenschaften; die Farben werden durch die sulfonirten Verbindungen carminroth und durch die nicht sulfonirten gelb; durch Anwendung einer Mischung beider kann man jeden beliebigen zwischen Gelb und einem bläulichen Roth liegenden Ton herstellen. Um die beiden Bestandtheile des Türkischrothöles von einander zu trennen, wird das Türkischrothöl in Aether gelöst, die Lösung so lange mit Wasser versetzt, als durch dasselbe noch eine Trübung entsteht und hierauf 18 bis 24 Stunden der Ruhe überlassen, bis die wässerige Flüssigkeit klar geworden ist; durch vorsichtiges Erwärmen kann die Trennung der wässerigen und der ätherischen Lösung beschleunigt werden. In der Aetherlösung befinden sich der in Wasser unlösliche, schwefelfreie Antheil, während die wässerige Lösung die Sulfosäuren enthält, welche durch Zusatz von Glaubersalz abgeschieden werden können.

Nach Stockhausen (J. 1901) bildet die durch Verseifung von sulfonirtem Ricinusöl oder durch Verseifen anderer sulfonirter Fette und Oele hergestellte

gelatineartige Seife, im Gegensatz zu den bisher bekannten Seifen und Türkischrothölen entweder allein oder in Gegenwart der in der Färberei, sowie beim Appretiren, Schlichten und Einfetten von Gespinnstfasern üblichen Salze und Säuren verwendet, sowie in Gegenwart von kalk- oder magnesiahaltigem Wasser, keine sich auf die Faser ablagernde schädliche Niederschläge.

Metallsulfoleate verwendet Scheurer (J. 1893) als Beizen für Dampffarben. Gut gewaschenes und neutrales, gefälltes Aluminiumsulfoleat verbindet sich, wenn man dasselbe mit einem Farbstoff, der mit Thonerde einen Lack zu bilden vermag, mischt, mit dem letzteren und wird durch Dämpfen auf der Faser fixirt. Unter diesen Bedingungen geben Alizarin und seine Derivate eine Farbe, welche, nach einem einfachen Waschen, das Maximum ihrer Lebhaftigkeit erlangt, wenn der Druck auf einem mit Natrium- oder Ammoniumsulfoleat gebeizten Stoff ausgeführt worden ist. Mit Hilfe von Aluminiumsulfoleat erhält man durch Mischen desselben mit Alizarin für Rosa und Gummiwasser eine vollständig neutrale Farbe, deren Bestandtheile sich erst beim Dämpfen mit einander verbinden. Mit Alizarin für Roth und einer grösseren Menge des Sulfoleats ist man im Stande, ein Roth zu erhalten.

Eiweiss, Caseïn (gelöst in Ammoniak oder Borax) und Leim werden namentlich im Zeugdruck angewendet.

Milchsäure empfiehlt Hoffmann (J. 1895) als Hilfsbeize beim Chromsud.

Nach Böhringer (J. 1898) wird Antimonnatriumlactat als Beize empfohlen, ferner (J. 1899) Alkalibilactate, Lactionen oder Lactolin genannt, statt Weinstein bei Chrombeizen. — Kapff (J. 1900) empfiehlt das Lactolin.

Beizen von Textilstoffen mittels milchessigsaurer oder milchschwefelsaurer Salze des Aluminiums oder Chroms empfiehlt Böhringer (J. 1901). Man setzt zu 162 Th. basisch essigsaurer Thonerde 500 Th. Wasser und 90 Th. Milchsäure und löst unter Erwärmen auf. Dabei macht sich ein starker Geruch nach Essigsäure bemerkbar. Die klare Lösung wird unter gutem Rühren zur Trockne verdampft.

Die Bad. Anilinfabr. (J. 1899) empfiehlt für Druckfarben statt Milchsäure Milchsäureäthyläther.

Apparate für Färbereien und Druckerei.

Von den in Färbereien verwendeten Apparaten [1]) werden viele auch in Bleichereien [2]) verwendet.

Farbenkochkessel für Laboratorien werden nach Dowson (J. 1886) mit Dampfheizung versehen. In eine drehbar in einem Gestelle gelagerte, starke Gusseisenmulde *M* (Fig. 96 und 97) werden dampfdicht die gusseisernen Kessel *D* eingeschraubt oder sonstwie befestigt. Die Kessel *D* nehmen das zum Flüssigkeitsbade verwendete Wasser oder an dessen Stelle besser Glycerin auf, in welches dann die eigentlichen Kochkessel *E* aus Kupfer gesetzt und mittels eines Messingringes *R* und untergelegter Gummiringe *r* festgehalten werden. Der untere Gummiring dichtet ab und verhindert so, dass aus dem Flüssigkeitsbade belästigende Dämpfe austreten können; der obere Gummiring sichert eine ungleichen Ausdehnungen u. dgl. nachgebende Befestigung. In die Mulde *M* wird nun auf einer Seite durch den Drehzapfen Dampf von

1) Vgl. besonders J. Zipser: Apparate, Geräthe und Maschinen für Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Garn- und Zeugdruckerei (Leipzig 1894). Die 128 Tafeln in Mehrfarbendruck sind recht gut.

2) F. C. Theis: Die Breitbleiche baumwollener Gewebe (Berlin 1902).

etwa 4 Atm. eingeleitet, während das sich niederschlagende Wasser vom tiefsten Punkte der Mulde aus durch einen senkrechten Kanal und dann durch den anderen Drehzapfen

Fig. 96.

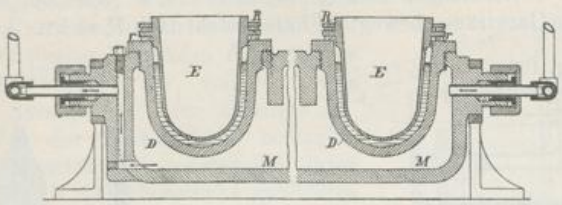
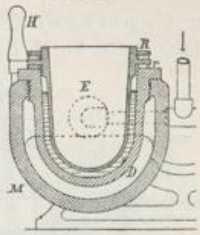


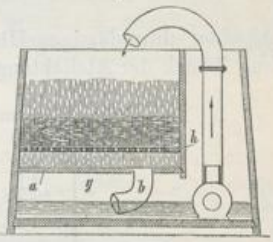
Fig. 97.



hinausgerückt wird. Zum Ausleeren der ganzen Kesselreihe durch Schwenken der Mulde M ist dieselbe mit Handgriffen H versehen.

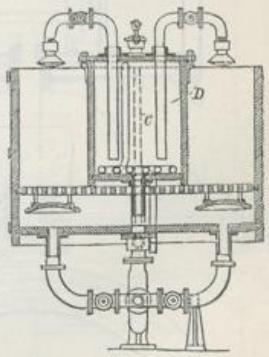
Lose Faserstoffe werden in Netzen o. dgl. in die Färbeflüssigkeit eingetaucht, meist aber in Apparaten mit kreisender Flotte behandelt. Nach Schmidt (J. 1901) ist z. B. in ein Flottensammelgefäss g (Fig. 98) ein mit Abschlussboden a und Siebboden h versehener zweiter Bottich für das Arbeitsgut eingebaut. Der Abschlussboden ist mit einem Flottenauslass b nach dem Flottensammelgefäss g versehen. Durch diesen Flottenauslass wird der Luft ermöglicht, plötzlich von unten gegen das auf dem Siebboden ruhende Arbeitsgut zu treten, dasselbe also aufzulockern, sobald der Kreislauf der Flotte in Folge zu starken Sinkens des Flottenspiegels im Sammelgefäss gestört wird (vgl. J. 1899, 949).

Fig. 98.



Bei der Vorrichtung zum Färben und Waschen von Textilstoffen mit kreisender Flotte ist nach Halbach (J. 1899) der Färbebottich durch ein mitten in denselben eingesetztes Kochgefäss D (Fig. 99) mit sich anschliessenden Zwischenwänden C in zwei Abtheilungen getheilt, welche wechselsweise in Thätigkeit gesetzt bez. entleert werden können. Es geht bei dieser Einrichtung wenig Wärme verloren.

Fig. 99.



Färbeapparat. Nach Schirp (J. 1895) verzweigt sich, um die Flotte aus dem Bottich ansaugen und durch die Waare hindurchpressen zu können, der Pumpendeckel F (Fig. 100 S. 170) in einen zweiarmigen Rohrstrang, dessen einer Arm H die Verbindung mit dem Waarenbehälter D vermittelt, während der andere H^1 zum Farbbottich E führt, der seinerseits mit dem Obertheil des Materialbehälters durch den Rohrstrang R verbunden ist. In jeden der von der Pumpe auslaufenden Rohrstrang ist ein Wechselventil K bez. K^1 eingeschaltet, durch dessen Drehung um 180° ermöglicht wird, das Ventil in der einen oder anderen Richtung wirken zu lassen. Wenn z. B. die Ventile K und K^1 so gestellt sind, wie in der Zeichnung, so saugt der Kolben A beim Gang nach rechts Flüssigkeit durch FHK aus dem Behälter D und aus dem Bottich E durch das Rohr R und die Waare hindurch, beim Rückgang drückt er die angezogene Flüssigkeit durch $FH^1K^1H^1$

zurück in den Farbbottich. Werden dann die Ventile um 180° verstellt, so findet das Umgekehrte statt; der Kolben saugt Farbflotte durch $H^1 K^1 H^1 F$ aus E und drückt sie durch $F H K H$ nach D, durch die Waare hindurch und durch das Rohr R nach dem Bottich E zurück.

Der Copträger für Vorrichtungen zum Imprägniren u. s. w. von Cops mit von aussen nach innen durch den Garnträger bewegter Flotte besteht nach Koehn (J. 1900)

Fig. 100.

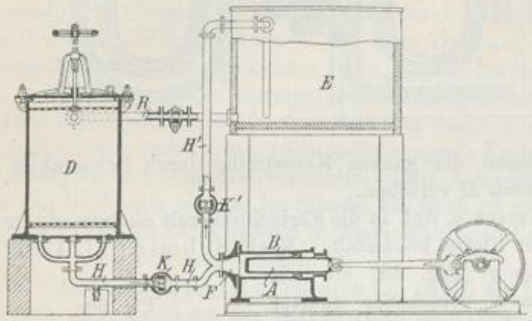
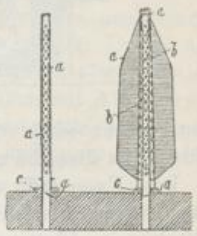
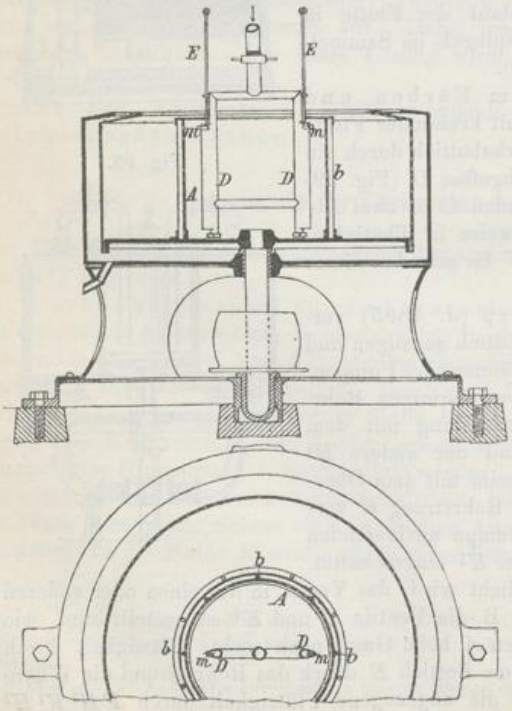


Fig. 101.



aus einer durchlässigen Hülse b (Fig. 101) und einer durchlochten Aufsteckspindel a. Zum Zweck der Abdichtung der Copshülse gegenüber dem Flottenbehälter wird die das Gespinnst nach oben und unten überragende, oben geschlossene Copshülse b mittels einer an der zur Ableitung nach unten offenen Aufsteckspindel a sitzenden Führung auf eine Dichtungsscheibe c geleitet und so durch das Eigengewicht des Cops und den Druck der Flüssigkeit die Trennung zwischen Flotten-Zufuhr und Ablaufseite herbeigeführt.

Fig. 102 und 103.

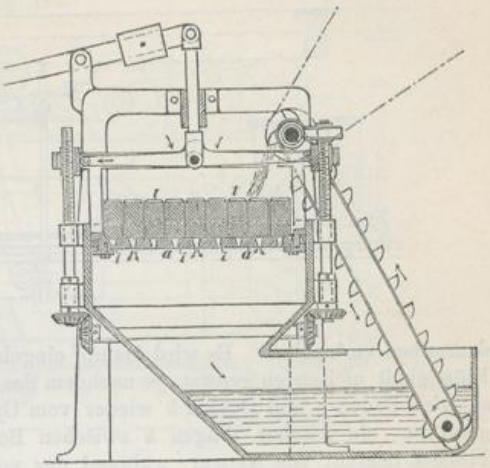


Zum Bleichen und Färben von Kötzern (Cops) empfiehlt Fischer eine Schleudermaschine. In das innere Sieb A (Fig. 102 und 103) reichen die zwei zusammen aus einer Zuleitung gespeisten Rohre D, welche beide einen durch Ausbiegen der Wandung zugeschärften Schlitz besitzen, durch den die Flüssigkeit in der ganzen Höhe gleichmässig austritt. Zum Reinigen der Schlitze sind kleine, an den Stangen E befestigte Schieber m vorhanden und kann dadurch ein Ausstossen von Schmutz aus den Schlitzen auch während des Betriebes der Maschine stattfinden. Weiter sind die Rohre D unten durch mit Löchern versehene

Muttern verschlossen, so dass sich am Boden der Rohre nicht so gut Schmutz ansetzen kann, oder solcher sich doch leicht durch Abschrauben der Muttern entfernen lässt.

Zum Färben aufgespulter Garne wird von Nürnberger (J. 1891) das Garn auf hohle Garnträger *t* (Fig. 104) so aufgewickelt, dass zwischen den Fadenschichten durch kreuzweises Uebereinanderliegen der Fäden freie Räume gebildet werden, die, von der Flotte leicht durchströmt, eine allseitige Berührung des Einzelfadens bedingen. Diese Garnträger *t* werden mit ihren unteren, als Abschlussstücke gebildeten Enden in die Oeffnungen *i* des Büttenbodens *a* gesetzt und letzterer wird je nach dem fortschreitenden Färbprocess durch ein Triebwerk mechanisch gesenkt, wodurch allmählich eine höhere Flottenschicht über dem Garn entsteht.

Fig. 104.



Beim Kessel zum Kochen, Waschen und Tränken von Faserstoffen von Haubold ruht der mittlere Theil *h* (Fig. 105 bis 107)

Fig. 105.

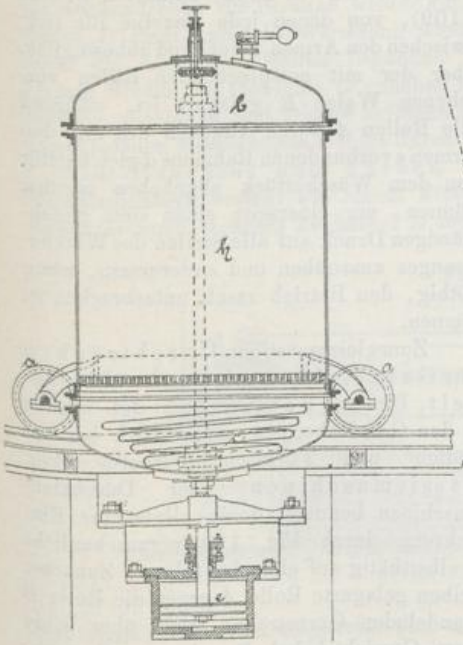
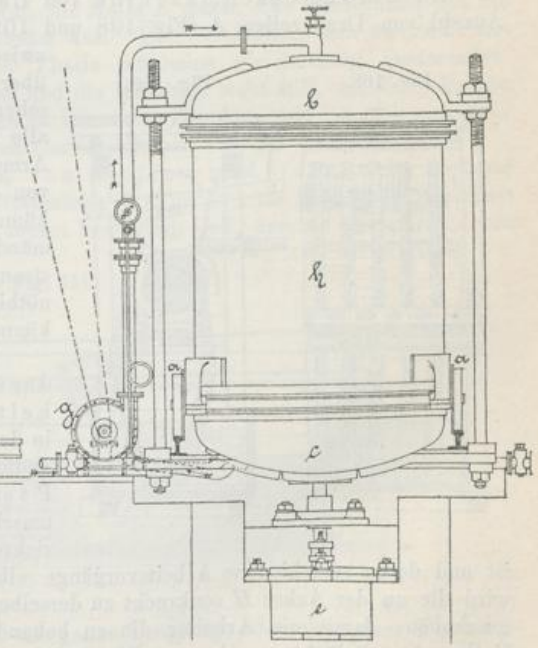


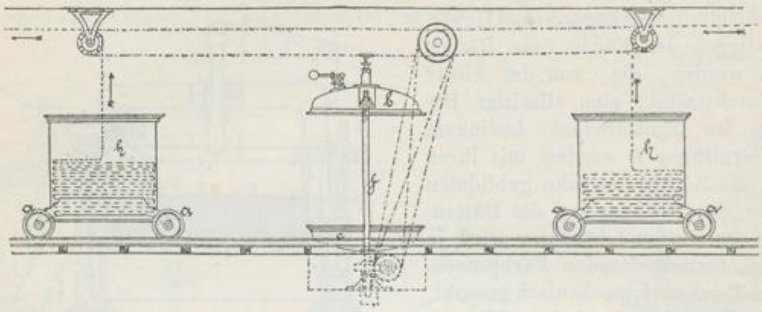
Fig. 106.



auf Rädern. Der Deckel *b* und der Boden *c* können dagegen nur nach oben und unten zu bewegt werden, und zwar durch hydraulische Presse oder durch Dampfcylinder *e*.

Bei der Verwendung wird der cylindrische Theil des Kessels *h* mit Gewebe, Garn o. dgl. gefüllt, dann, wie aus Fig. 107 ersichtlich, zwischen Deckel *b* und Boden *c* gebracht. Hierdurch werden Boden *c* und Deckel *b* fest auf den Cylinder *h* aufgedrückt und mit

Fig. 107.



demselben verbunden. Es wird Dampf eingelassen oder die Pumpe *g* zum Kreisen der Flüssigkeit in Betrieb gesetzt, je nachdem das Füllgut verlangt. Ist dieses geschehen, so wird Boden *c* und Deckel *b* wieder vom Cylinder *h* entfernt, der Wagen *h* herausgefahren, ein frischer Wagen *h* zwischen Boden *c* und Deckel *b* gebracht und der Process beginnt von Neuem, während der vorher behandelte Wagen *h* entleert und frisch gefüllt wird.

Die Strangwaschmaschine von Lassmann (J. 1889) enthält z. B. eine Anzahl von Druckrollen *A* (Fig. 108 und 109), von denen jede einzelne für sich, zwischen den Armen *e* auf- und abbeweglich, über der mit entsprechenden Rillen versehenen Walze *B* gelagert ist, während alle Rollen *A* durch Anheben des mit den Armen *e* verbundenen Rahmens *d* gleichzeitig von dem Wäschestück abgehoben werden können, um einerseits einen stets gleichmässigen Druck auf alle Stellen des Wäschestranges auszuüben und andererseits, wenn nöthig, den Betrieb rasch unterbrechen zu können.

Fig. 108.

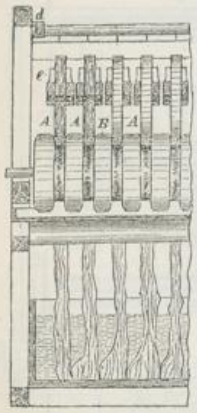
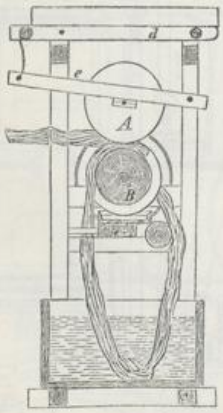


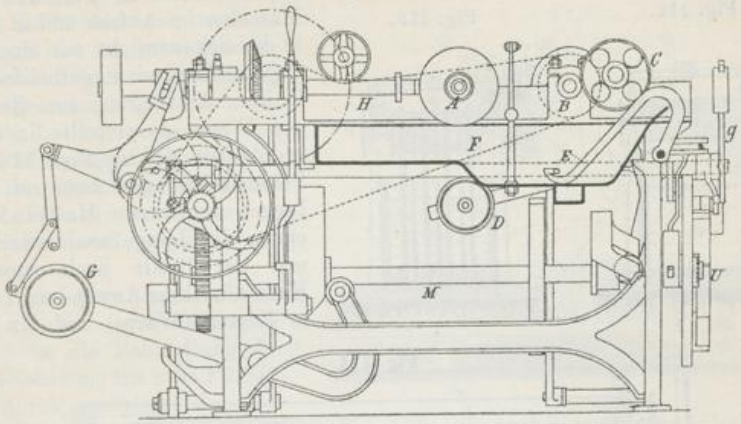
Fig. 109.



Zum gleichmässigen Durchtränken der Garnsträhne mit Farbeflüssigkeit, Beize, Schlichte o. dgl. werden in den Garnfärbereien, namentlich bei der Indigo- und Türkischrothfärberei, sog. Passirmaschinen oder Durchziehmaschinen benutzt, deren allgemeine Einrichtung durch Fig. 110 veranschaulicht ist und deren verschiedene Arbeitsvorgänge selbstthätig auf einander folgen: Zunächst wird die an der Achse *H* senkrecht zu derselben gelagerte Rolle *A* gegen die Rolle *B* geschoben, damit ein Arbeiter die zu behandelnden Garnsträhne leicht über beide Rollen *A* und *B* hängen kann. Die auf dem Gewichtshebel *D* gelagerte Quetschwalze *C* presst nun gegen die Rolle *B*, der Hebel *E*, welcher über der Rolle *B* steht, senkt sich in die gezeichnete Lage und zieht dabei die Strähne in das Bad im Be-

hälter F, so dass dieselben bei der erfolgenden Drehung der Rolle B mitgenommen und in dem Bade durchgezogen werden. Nach einer bestimmten Zeit werden dann die Strähne, indem die Achse H durch das Gewicht G zurückgeführt wird, gespannt,

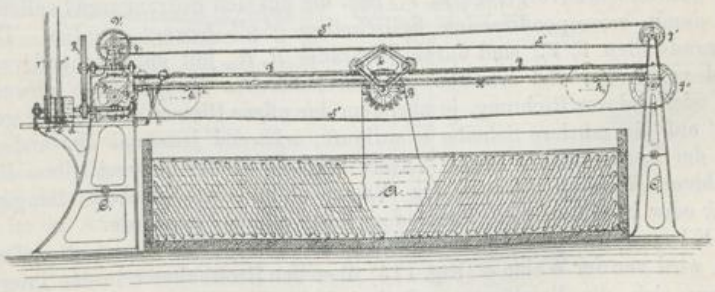
Fig. 110.



die Walze C und der Hebel E kehren in ihre frühere Lage zurück und die Achse H dreht sich, wobei die Strähne ausgerungen werden. Die Achse H windet dann durch ihr Zurückdrehen die Strähne wieder auf, die Rolle B macht eine Umdrehung und die Achse H ringt durch Vorwärtsgang wieder aus. Dies wiederholt sich zweimal, um auch die über den Rollen liegenden Theile möglichst gleichmässig auszuringen. Darauf werden die Gewichte G gehoben und die Maschine steht still, um die gefärbten Strähne abnehmen und frische auflegen zu können. Die Aus- und Einrückung dieser verschiedenen Bewegungen erfolgt durch Curvenscheiben von der Welle M aus.

Die Maschine zum Färben von Stoffen und Garnen der Zittauer Maschinenfabrik besteht aus einem Flottentrog A (Fig. 111 bis 114), über welchem eine oder auch mehrere Zughaspel B derart beweglich sind, dass sie abwechselnd von

Fig. 111.



rechts nach links und umgekehrt über die ganze Troglänge oder über einen Theil derselben fortbewegt und dabei stets dem Waarengang entsprechend in Umdrehung versetzt werden. Durch diese langsame hin- und hergehende und wechselnde drehende Bewegung der Haspel erfolgt der Umzug der zu färbenden Waare so, dass letztere stets

aus der einen Kastenhälfte in ganz gleichmässigen Lagen in die andere Kastenhälfte übergeführt und sonach auch ganz gleichmässig mit der Farbflotte in Berührung gebracht wird, und es ist damit die Möglichkeit geboten, jede beliebige Waarenmenge auf einmal in einer und derselben Flotte oder in mehreren Flotten nach einander ganz gleichmässig auszufärben. In Fig. 111 ist die Maschine im Aufriss und in Fig. 112 in der Seitenansicht mit einer glatten Trommel und mit ungetheiltem Kasten in ihrer Anwendung zum Breitfärben von Waare dargestellt, in Fig. 113 im Aufriss und in Fig. 114 in der Seitenansicht mit zwei mit Abtheilungen versehenen Haspeln und mit einem der Länge nach zweitheiligen und der Breite nach viertheiligen Kasten in ihrer Anwendung für Garne in Ketten (Warps) und für Waaren

Fig. 112.

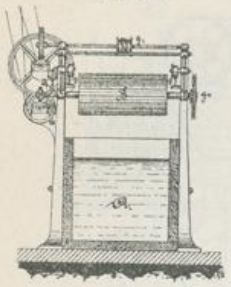


Fig. 113.

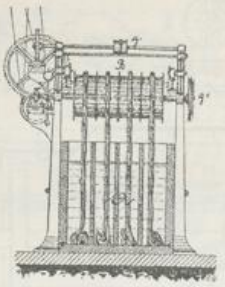
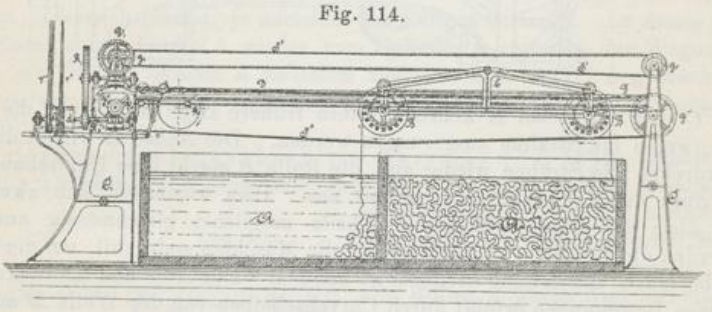


Fig. 114.

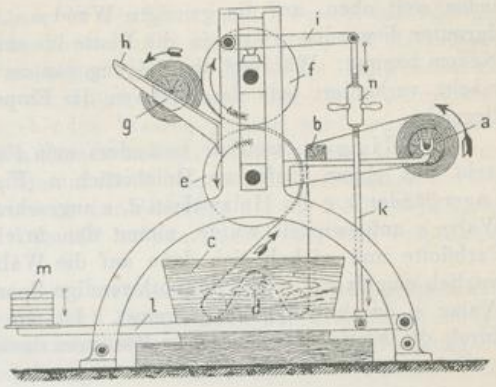


im Strang. In beiden Fällen sind die Zughaspel drehbar an Rollwagen b gelagert, welche auf den an den Betriebsständern C, $C_{,,}$ befestigten horizontalen Schienen D laufen. Die hin- und hergehende Bewegung dieser Wagen und die wechselnd drehende Bewegung der Haspel B wird durch die endlosen Seile S' S'' bewirkt, welche ihrerseits durch die Schraubenradvorgelege V, $V_{,,}$ bez. die auf den Schraubenradwellen sitzenden und die damit correspondirenden Seilscheiben g' g'' bewegt werden. Die beiden Schraubenradwellen V, $V_{,,}$ sind durch Stirnräder R, $R_{,,}$ mit entsprechend verchiedener Zähnezahl verbunden und erhalten gemeinschaftlichen Hauptantrieb abwechselnd in der einen oder anderen Richtung, je nachdem der offene Riemen r' oder der geschränkte Riemen r' auf die mittlere Scheibe c aufläuft, während jedesmal der andere Riemen auf einer der Losscheiben d liegt. Dieser Wechsel erfolgt dadurch, dass die Riemenausrückschiene K durch Anstoss des Wagens b in seinen Aussenstellungen an dem Stellring k oder k' einmal nach links oder rechts verschoben wurde.

Die Klotzmaschine dient besonders zum Beizen der Baumwolle. Das Gewebe oder Garn wird von der Walze a (Fig. 115) über den Breithalter b in den Trog c geführt, in welchem sich die Beizlösung und drei Leitwalzen d befinden, hierauf geht sie zwischen den Quetschwalzen e, f hindurch und wird schliesslich auf der Walze g aufgewickelt. Die Zapfen der Walze ruhen auf schrägen Armen h, so dass die von der obern Quetschwalze angetriebene Walze in dem Maasse langsam schräg aufwärts steigen kann, als der Waarenwickel dicker wird. Die obere Quetschwalze ist mit Hilfe des

Hebels i, der Zugstange k und dem Hebel l durch das Gewicht m belastet. Die aus zwei Theilen bestehende Zugstange k kann verlängert oder verkürzt werden, je nachdem man die Muffe n in dem einen oder im anderen Sinn dreht. Bei leichten Geweben genügt ein einmaliger Durchzug (Passage) durch die Klotzmaschine; schwerere Stoffe lässt man zweimal durchgehen. Ist dies geschehen, so wickelt sich der Stoff auf die Walze g auf oder er geht durch Quetschwalzen über wenig Leitwalzen in auf- und absteigender Bewegung durch einen schwach erwärmten geschlossenen Raum (Hotflue), wo er nur so weit getrocknet wird, um transportfähig zu sein.

Fig. 115.



Bei der Färbemaschine für Gewebe von Corron (J. 1891) ist die Behandlung der Waare gleichzeitig mit zwei Flüssigkeiten dadurch ermöglicht, dass dieselbe sowohl einen äusseren Bottich A (Fig. 116), als auch einen in demselben befindlichen wasserdichten Bottich E passirt, wobei die faltenlose Ausbreitung der Waare durch aus durchlochten Leitwalzen ausströmenden Dampf bewirkt wird.

Bei der Farbkufe für Gewebe von Weiler (J. 1892) hat die Wand aa' (Fig. 117) eine Neigung von 45°. Durch die durchlöcherte Wand bb' ist im hinteren Theil der Kufe ein Raum abgetrennt, in welchem das Dampfrohr cc' liegt. Letzteres

Fig. 116.

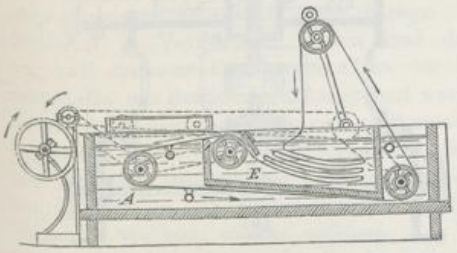
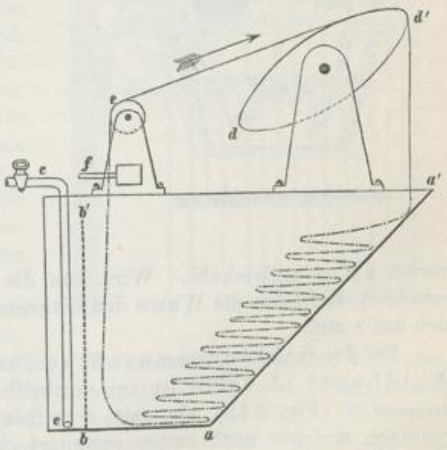


Fig. 117.



tritt rechts oder links von oben ein, geht bis zum Boden und, ein Knie bildend, auf diesem hin über die ganze Breite der Kufe. Nur der auf dem Boden liegende Theil des Rohres ist mit Austrittslöchern für den Dampf versehen, und zwar so, dass letzterer senkrecht nach oben strömen muss. Der Haspel dd' ist möglichst flach elliptisch geformt mit grossem Längsdurchmesser und scharfkantigen, nur schwach abgerundeten Scheiteln. e ist eine mit Längsfurchen versehene Leitwalze, vor welcher der Rechen f zum Auseinanderhalten der einzelnen Stränge angebracht ist. Letztere werden in der Richtung des Pfeiles aus der Flotte durch den Rechen, über die Leitwalze, den Haspel,

in die Flotte zurückgetrieben. Durch die elliptische Form des Haspels findet die glatte Waare grössere Berührungsflächen und damit möglichst viele Anhaltspunkte, wodurch ein Schleifen fast unmöglich wird. Sollte dies aber einmal eintreten, so ist es nicht von langer Dauer, weil der Haspel durch die scharfkantigen Scheitel eine grosse Zugkraft besitzt. Ferner werden die Stränge von dem Haspel gefacht und fallen so, möglichst weit oben, auf die geneigte Wand $a\,a'$. Jede nachfolgende Falte drückt die darunter liegenden weiter in die Flotte bis zum Boden, von wo aus der Kreislauf von Neuem beginnt. Während die Neigung von $a\,a'$ ein Ueberstürzen der Falten unmöglich macht, verhindert jede der letzteren das Emporsteigen bez. Schwimmen der darunter liegenden.

Der Jigger, welcher besonders zum Färben von Baumwollgeweben dient, besteht aus einem einfachen Holzbottich a (Fig. 118), an welchem die gusseisernen Lagerständer b, c der Holzwalzen d, e angeschraubt sind. Die Waare, welche auf die Walze e aufgewickelt wurde, nimmt den durch die Pfeile angezeigten Weg durch die Farbflotte und wickelt sich dann auf die Walze f auf; diese ist in einer Coulisse beweglich eingelagert. Um die nothwendige Spannung der Waare zu erzeugen, wird die Walze e durch Gewichte gebremst. Ist ein mehrmaliges Durchziehen des Stückes durch die Flotte nothwendig, so lässt man dasselbe sich nicht sofort auf f, sondern zu-

Fig. 118.

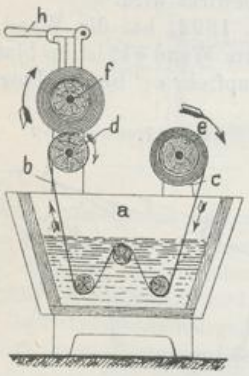
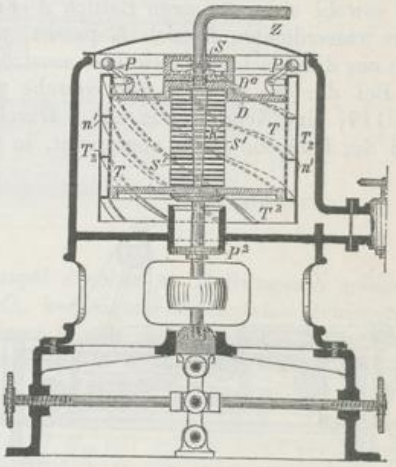


Fig. 119.



nächst auf d aufwickeln. Wird nun die Walze e angetrieben, dagegen die Walze d gebremst, so nimmt die Waare den entgegengesetzten Weg durch die Flotte und wickelt sich auf e auf.

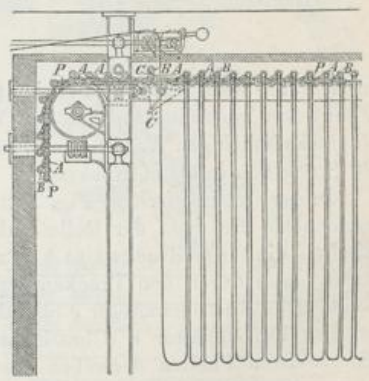
Bei der Schleudermaschine zum Bleichen, Waschen, Färben u. dgl. von Waldbauer (J. 1890) ist zur vortheilhaften Ablenkung der Flotten über der Lauftrommel T (Fig. 119) ein mit derselben entsprechend verbundener Mantel T^2 angeordnet, welcher nach unten erweitert oder an der Innenseite mit Abreibungsrippen oder -Nuten n' oder mit sonst entsprechenden Ablenkungsvorrichtungen versehen sein kann, um die Flüssigkeit abströmen zu lassen, und welcher so weit nach unten reicht, dass er beim Stauen des Ablaufkanals in die abgehende Flüssigkeit taucht und dadurch einen hydraulischen Verschluss bildet. Um bei dieser Schleudermaschine die Anwendung von Stopfbüchsen zu vermeiden und um das Zuleitungsrohr Z mit dem Trommel-

deckel vollständig und ohne wesentliche Reibung abzudichten, ist eine Abdichtung durch die in einem Gefäss frei stehende Scheibe *S* vorhanden. Dem die Trommel schliessenden Deckel *D* wird selbstthätig Druckwirkung durch in die Trommel eingesetzte Druckstücke oder Hebel *P* ertheilt, welche den Druck auf den Deckel durch das Bestreben, der Centrifugalkraft zu folgen, hervorbringen. Die auf Centrifugalwirkung beruhende Vertheilungsvorrichtung in der Lauftrommel besteht entweder aus einem perforirten Cylinder *K*, der an der Innenseite in solcher Weise mit Heberippen oder Nuten versehen ist, dass bei der schnellen Drehung die in die Lauftrommel gelangende Flüssigkeit von demselben in die Höhe getrieben, über die Perforationen gleitet und nach auswärts auf die umgebenden Waaren geleitet wird, oder aus auf einander liegenden, mit strahlenförmigen Rinnen und mit concentrischer Oeffnung versehenen Scheiben *S'*, wobei die Rinnen den auf die Scheiben fallenden Antheil des Zuflussstrahles nach auswärts lenken; hierbei ist zur Schaffung des für die Bewegung des Deckels erforderlichen Spielraumes ein Dom D^0 auf den Deckel oder eine Versenkung im Boden der Lauftrommel angebracht.

Als Hänge bezeichnet man einen, durch mehrere Stockwerke des Fabrikgebäudes hindurchgehenden Raum, dessen Heizung durch Dampfröhren auf dem Fussboden geschieht, über welchem sich ein Lattenboden befindet. Eine zweite Dampfheizung befindet sich an der Decke, um die Verdichtung von Wasserdampf zu verhindern. Zur Erzeugung der erforderlichen Feuchtigkeit lässt man auf die unteren Dampfrohre Wasser tropfen, oder besser man leitet Dampf ein. Wo besonders Oxydationswirkungen gewünscht werden, wird auch Luft eingeführt. (Vgl. S. 162.)

Das Behandeln von Geweben und Garn mit Gasen, Dämpfen und Heissluft erfolgt nach Remy (J. 1891) mittels Hindurchführen der Faserstoffe durch die Maschine mit Hilfe zweier parallel neben einander laufenden endloser Ketten *P* (Fig. 120), die mit drehbaren Armen *A* ausgestattet sind, von denen immer je zwei gegenüberliegende durch eine Stange bez. Rolle *B* in Verbindung stehen und durch ein oder mehrere Drehkreuze *C* an der Eintrittsstelle des Stoffes derart umgelegt werden, dass sich die genannten Stangen nach einander gegen den einlaufenden Stoff legen und diesen hierdurch zur Bildung von Falten veranlassen, welche sich an der Stelle, wo der Stoff die Maschine verlässt, wieder auflösen. — Verbreitet ist der entsprechende Apparat von Mather & Platt.

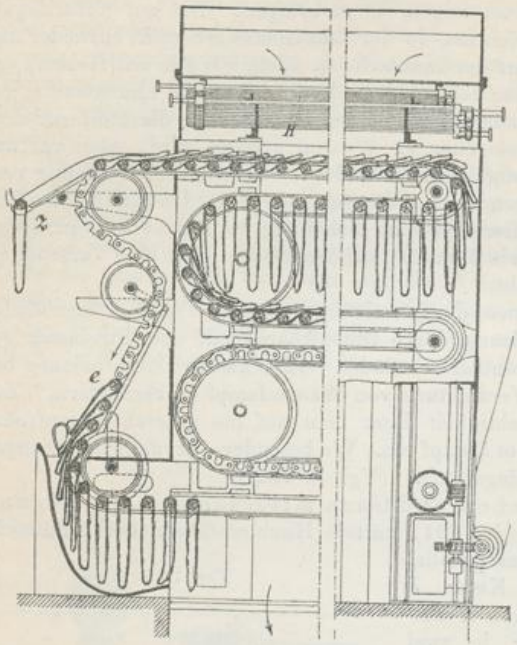
Fig. 120.



Bei der Garntrockenmaschine von Sulzer werden die Garnsträhne abwechselnd in frei hängender und liegender Stellung der heissen Luftströmung ausgesetzt und gelangen erst mit der vorschreitenden Trocknung in immer höhere Temperatur. Die Garnsträhne werden bei *e* auf Stangen gehängt, welche, wie aus Fig. 121 S. 178 zu entnehmen, in endlose hin- und hergeführte Ketten eingelegt werden. — Aehnlich ist die von der Sächs. Maschinenfabrik Hartmann in Chemnitz gebaute Garntrockenmaschine und besteht ein Unterschied der Sulzer'schen Maschine namentlich in der Führung der Ketten, der oberen Anordnung des Heizrohrsystemes *H*, sowie darin, dass die Aufgabe und Abnahme der Garnsträhne bei *z* auf eine und dieselbe Seite verlegt ist. Letzteres erleichtert die Bedienung, da das Zurücktragen der Stangen wegfällt und ein

nur geringer Vorrath derselben genügt. Indem sich beim Rückwärtsgange der Ketten die Strähne über einander legen, werden dieselben durch den von einem Flügelgebläse hervorgerufenen heissen Luftstrom einmal entlang der Fäden und dann quer zu diesen durchdrungen. Die Enden der Stangen laufen, um bei dem Rückwärtsgange der Ketten vor dem Herabfallen gesichert zu sein, in besonderen Führungen an den Wänden der Maschine und werden die Stangen während ihres Ganges durch die Maschine zur Ausgleichung des Trocknens etwas gedreht. Dies erfolgt durch aufgesteckte Sternräder, welche gegen vorstehende Zapfen treffen. Die Temperatur des Luftstromes, welche oben ungefähr 60° beträgt, sinkt bis zum Austritte aus der Maschine auf 30° herab. Eine Maschine von 5 m Länge, 3,5 m Breite und 4 m Höhe trocknet in 11 Stunden 1300 bis 1400 k Garn und benöthigt zum Betriebe etwa 4 Pferdekräfte.

Fig. 121.

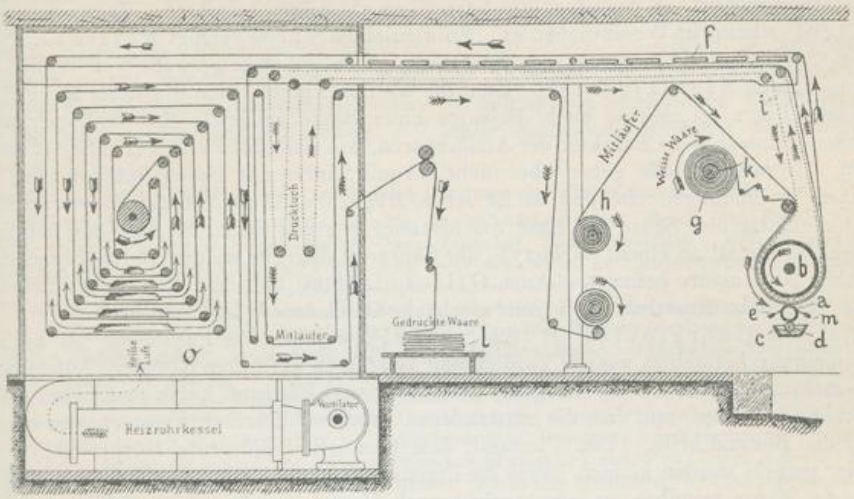


Druckmaschinen. Das Drucken mit geschnittenen, gravirten oder geätzten Musterplatten durch Hand- oder Maschinenbetrieb (Perratinedruck) findet nur noch wenig statt; weitaus am verbreitetsten ist der Walzendruck mit vertieft gravirten Walzen. Mit einer einfarbigen Walzendruckmaschine kann man bei 10stündiger Arbeitszeit täglich 180 Stück von je 60 m drucken.

In der (schematischen) Fig. 122 ist der „Mitläufer" mit *h*, das „Drucktuch" mit *i* bezeichnet. Das von der Rolle *k* abgewickelte Gewebe *g* gelangt in der Pfeilrichtung zwischen die Gegendruckwalze *b* (Presseur) und Druckwalze *a*, wird von dieser bedruckt, dann durch den Trockenraum *o* geführt und schliesslich bei *l* in Falten niedergelegt. Das Abstreichmesser *e* (die Rackel), welches die von der Farbübertragswalze *d* aus dem Farbbehälter *c* (Chassis) auf die Druckwalze übertragene Farbe von allen nichtgravirten Theilen derselben abstreicht, ist ein hin- und hergehendes Stahlmesser, welches bei sauren Farben mit Lack überzogen ist. Zuweilen wird ein zweites, festes Abstreichmesser *m* (Contrarackel) angebracht, um Gewebsfasern aufzufangen. Um den Druck elastisch zu machen, ist der Presseur mit einem Gewebe (Bombage) einige Male straff umwickelt. Demselben Zwecke dient auch das Drucktuch *i*, ein Tuch ohne Ende, hergestellt aus mehreren Lagen eines starken Baumwollgewebes, welche mittels Kautschuk an einander geklebt sind. Der Mitläufer, welcher eine Beschmutzung des Drucktuchs durch die Druckfarben verhindert, besteht aus roher, gesengter Baumwollwaare; er läuft zwischen dem Drucktuch und dem zu bedruckenden Stück. Nach dem Druck wird sowohl die Druckwaare, wie auch der Mitläufer und das Drucktuch getrocknet, indem man sie zwischen heissen Platten *f*, die meist hinter

der Druckmaschine stehen, oder durch einen erhitzten Raum führt; der Mitläufer wird dann gewaschen und wieder verwendet. Einen ununterbrochenen Gang der Mitläufer

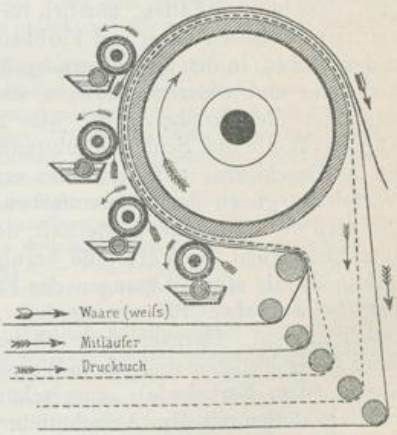
Fig. 122.



einzurichten, kann man dadurch ermöglichen, dass dieselben von der Druckmaschine direct in eine Waschvorrichtung geführt und dann auf einem heissen Cylinder getrocknet werden.

Bei Mehrfarbendruck (meist 2 bis 6, selten bis 25 Farben) ist die entsprechende Anzahl Farbbehälter, Farbüberträger und Druckwalzen um den sog. Presseur angeordnet. Fig. 123 zeigt die schematische Anordnung einer Maschine für 4 Farben.

Fig. 123.



Färberei.

Theorie des Färbens. Ueber die Theorie des Färbevorganges stehen sich sehr verschiedene Ansichten gegenüber: die Vertreter der einen halten den Färbeprocess für eine rein chemische Reaction (Salzbildung), die der anderen sehen in demselben einen ausschliesslich mechanischen Vorgang (Adhäsion). Dazwischen steht die Anschauung, der Process sei auf der einzelnen Faser, nicht aber für die Gesammtheit der Gespinnststoffe einheitlicher Natur. Wieder Andere betrachten die Fixirung der Farbstoffe durch die Faser als eine Analogie mit dem Zustandekommen starrer Lösungen und endlich vereinigt die Ansicht alle übrigen in sich, der Färbeprocess sei kein einheitlicher Vorgang. Anhänger der rein chemischen Theorie sind Knecht und Vignon. Knecht (J. 1888 u. 1889) beobachtete, dass Säurefarbstoffe in molecularen Mengen von Wolle aufgenommen werden können, und diese Faser liefert beim Kochen Lanuginsäure, welche mit allen substantiven Farbstoffen unlösliche Lacke

bildet, spätere Versuche bestätigen dieses (J. 1902). Untersuchungen der Gespinnstfasern von Vignon (J. 1891) ergaben, dass sich Seide und Wolle gegen Säuren und Basen sehr reactiv verhalten und demnach als Amidosäuren aufzufassen sind, während sich Baumwolle indifferent zeigt. Da andererseits kein directer Farbstoff von neutralem Charakter existirt, so muss man die Färbungen als Salze betrachten. Rosenstiehl (J. 1894) stimmt im Wesentlichen zu. Zu demselben Schluss gelangt Reisse (J. 1896) beim Studium des Verhaltens der Farbstoffe gegen ein Mischgewebe von Wolle und Seide. Nach Nietzki (J. 1890) kann die Wollfaser nicht allein die Rolle einer Base, sondern Basen gegenüber auch diejenige einer Säure spielen. Die Wollfaser zeigt gewissermaassen den Charakter der Amidosäuren, wie auch Richard (J. 1888) hervorhebt. Derartige Stoffe gehen aber nicht nur mit Säuren und Basen, sondern auch mit Salzen Verbindungen ein, und es ist schon früher die Ansicht ausgesprochen worden, dass die Salze hier Säure und Base von einander getrennt enthalten, dass sich beispielsweise das Metall an einem Carboxyl-, der Säurerest dagegen an der Amidogruppe einer solchen Amidosäure befindet. Auch Gillet (J. 1898) hält das Färben der Wolle für eine chemische Reaction. Die rein mechanische Theorie [1]) ist hauptsächlich vertreten durch von Georgievics (J. 1894 u. 1895), welcher die Färbungen als analoge Erscheinung betrachtet wie die Verdichtung von Gasen auf festen Körpern (Adsorption). Er meint, dass bei der Vereinigung von Faser und Farbstoff keine molecularen Verhältnisse auftreten, und dass die entstandenen Producte dieselben Eigenschaften zeigen, wie die Bestandtheile. Der Umstand, dass chemisch indifferente Körper gleich der Faser gefärbt werden können, sowie die Eigenschaft vieler Farbstoffe, durch Sublimation von der Faser trennbar zu sein, spricht nach Georgievics gegen jede andere Erklärung. Ausschlaggebend für die mechanische Theorie ist nach ihm aber die Beobachtung, dass in zwei Fällen, nämlich für Indigocarmin und Methylenblau, der Theilungscoëfficient zwischen Faser und Farbbad eine Constante war. Nach Krafft (J. 1899) ist das Färben in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung colloïdaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser. Weber (J. 1894) betrachtet die Färbungen für jede Faser von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Während Wolle und Seide die substantiven Farbstoffe als Lacke fixiren, sind Färbungen mit Anilinschwarz, auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe u. s. w. rein mechanische Präcipitate, gleich den Pigmentfarben. Substantive Baumwollfarbstoffe dagegen sind Lösungen des Farbstoffes in Zellsaft, deren relative Waschbeständigkeit auf der grossen Diffusionsträgheit der Farbstoffe beruht (J. 1899, 977). — Witt (J. 1890) fasst alle Färbungen als starre Lösungen des Färbemittels in der Faser auf und hält den Vorgang beim Färben für analog dem Ausschütteln wässeriger Lösungen mit Benzol, Aether u. s. w. Darnach sind substantive Farbstoffe solche, welche in der Substanz dieser Faser löslicher sind, als in Wasser, und daher von der Faser aus ihrer wässerigen Lösung (dem Färbebade) „ausgeschüttelt" werden. Der Färbeprocess lässt sich in Parallele stellen mit dem Ausschütteln wässeriger Lösungen irgend welcher Stoffe durch Aether oder andere in Wasser unlösliche Lösungsmittel.

Nach Untersuchungen von Gnehm (J. 1896 u. 1898) ist das Färben der verschiedenen Gespinnstfasern kein einheitlicher Vorgang. Die Färberei der Pflanzenfasern beruht nicht auf denselben Processen (oder nur zum Theil), wie die der Thierfasern. Aber auch für die letzteren ist für jeden Einzelfall die Entstehungsart keine einheitliche, indem neben chemischer Reaction mechanische Kräfte, Adsorptionserscheinungen, mitspielen. Es sind also: 1. Baumwollfärbungen auf gebeizter Faser: Lacke zwischen dem Farbstoff und dem mechanischen Präcipitat der Beize auf der Baumwolle.

1) Auch Spohn (1893) fasst die Färbung mechanisch auf.

2. Pigmentfarben und auf der Faser erzeugte Azofarben: rein mechanische Präcipitate auf der Faser. 3. Indigo und basische substantive Baumwollfarbstoffe: Adsorption der Farbstoffe im Sinne von Georgievics. 4. Directe Baumwollfärbungen mit Benzidinfarben: Lösungen der Farbsalze im Zellsaft, ermöglicht durch ihre geringe Diffusionsgeschwindigkeit. 5. Färbungen von Wolle und Seide in gebeiztem Zustand: Lacke der Farbstoffe, mit der zum Theil in chemischer, zum Theil in mechanischer Weise fixirten Beize (ohne Participation der Faser selbst — soweit sie nicht in chemischer Verbindung mit der Beize steht — an der Fixirung der Farbstoffe). 6. Substantive Färbungen auf thierischer Faser: Gemische von chemischen Verbindungen mit mechanisch adsorbirtem Farbstoff. — Diese Auffassung ist wohl die richtige. (Vgl. J. 1902.)

Man kann nach Nölting (J. 1889) folgende Arten der Färberei unterscheiden.

1. Färben durch mechanische Durchtränkung. Zieht man Wolle durch Bäder, welche Ultramarin, Guignetgrün, Oker, Zinnober, Kobaltphosphat u. dgl. in sehr fein zertheiltem Zustande enthalten, so erhält man zwar sehr helle, aber unveränderliche Farbtöne. Der Farbstoff wird von den Poren der Fasern mechanisch absorbirt.

2. Färben durch chemische Durchtränkung. Werden wollene, seidene, baumwollene Stoffe während einiger Stunden in die Lösung eines Eisenoxydsalzes, am besten eines basischen Salzes, gelegt, so sind sie beim Herausnehmen braun. Sie haben dem Bade eine gewisse Menge Eisenoxyd entzogen, entweder in Form von Eisenoxyd oder eines basischen Salzes. Dasselbe gilt ganz allgemein für die Salze der Oxyde von der allgemeinen Formel Me_2O_3. Die Salze der Protoxyde von der Formel MeO, nämlich die Salze der Oxyde von Kupfer, Eisen-(oxydul), Mangan, Nickel, Kobalt u. a., befestigen sich, besonders bei Anwendung der weinsauren Salze (Gemisch irgend eines dieser Salze mit Weinstein) auf Wolle und Seide, aber wenig oder gar nicht auf den pflanzlichen Fasern. Nicht nur Metallsalze können von der Faser absorbirt werden und darin in einer Weise haften, dass sie dem Waschen widerstehen, sondern auch gewisse organische Stoffe, im Besonderen die Gerbsäuren und die Salze der Oxyölsäuren und Oxystearinsäuren, welch' letztere man im Handel unter dem Namen „Sulfoleate" kennt. Endlich befestigen sich eine grosse Zahl organischer gefärbter Stoffe auf den Fasern, indem sie ihnen die mannigfaltigsten Färbungen mittheilen.

Eine bedeutende Anzahl von Farbstoffen befestigt sich auf der thierischen Faser direct in neutralem oder saurem, zuweilen, aber seltener, in schwach alkalischem Bade. Es sind dies die Nitroderivate der Phenole und Amine, die basischen und sauren Azofarbstoffe, die basischen, sauren und sulfonirten Abkömmlinge des Triphenylmethans, gewisse Phtaleïne (Fluoresceïn, Eosin), die Amidophenazine, die Safranine, die Thioindamine, die Phenoxazinderivate (Meldolablau, Gallocyanin), die Phenylacridinabkömmlinge (Phosphin), die Chinolinabkömmlinge (Cyanin, Chinolinroth, Chinophtalon), die Hydrazide oder Osazone (Tartrazin), die Ketonimide (Auramin) und unter den natürlichen Farbstoffen Indigocarmin, Rocou oder Orléans, Berberin, Safflor, Curcuma, Orseille, Catechu. Die meisten dieser Farbstoffe befestigen sich wenig oder gar nicht auf der pflanzlichen Faser. — Von Farbstoffen, die sich direct auf der Cellulose befestigen, haben wir nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl: Gewisse amidirte Azoverbindungen, Phenylendiaminbraun, Chrysoïdin; Methylenblau, Victoriablau, die Safranine. Für diese alle ist die Fixirung sehr unvollständig. Endlich können direct und solid auf der pflanzlichen Faser befestigt werden eine grosse Anzahl von Azoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Diamidostilbens, p-Phenylendiamins, Naphtylendiamins, Diamidoazobenzols, Diamidoazoxybenzols und ihrer Homologen und des Diamidodiphenylamins, weiter Canarin (Oxydationsproduct der Sulfocyanüre), die schwefelhaltigen Farbstoffe von Croissant und Bretonnière und von den natürlichen Farbstoffen Curcuma, Orléans, Safflor, Catechu und die Gerbstoffe im Allgemeinen. Schliesslich gibt es eine gewisse Zahl von Farbstoffen, welche, sowohl auf Seide und Wolle als auch Baumwolle, wenig oder gar nicht ziehen, oder, wenn sie ziehen, nur schwache und werthlose Farbtöne geben, welche aber, indem sie dabei sowohl solide als schöne Töne liefern, befestigt werden können auf Geweben, die gebeizt sind mit gewissen Metallsalzen, besonders Salzen von Eisenoxyd, Thonerde und Chromsesquioxyd. Es sind dies gewisse Phtaleïne (Galleïn), die Abkömmlinge des Anthrachinons (Alizarin, die Purpurine, Alizarinorange, Anthragallol), des Anthrachinolins (Alizarinblau), des Phenyloxanthranols (Coeruleïn) und beinahe alle natürlichen Farbstoffe, Cuba, Quercitron, Kreuzbeeren, Wau, Blauholz, Rothholz, Sandelholz, Cochenille. Man hat die Farbstoffe, welche die thierische Faser direct färben, mit dem Namen „substantive" und jene, welche die Faser nur färben, wenn sie vorher gebeizt ist, mit dem Namen „adjective" bezeichnet.

Gewisse Farbstoffe befestigen sich direct auf Wolle sowohl wie Seide, auf Baumwolle jedoch nur vermittels metallischer Beizen. Es sind dies z. B. Gallocyanin und gewisse Carbonsäuren von Azoverbindungen. Beim Färben mit Anilinschwarz lässt man von dem Gewebe zugleich Anilinsalz und ein Oxydationsmittel aufnehmen; letzteres verwandelt dann auf der Faser selbst das Anilin in unlösliches Anilinschwarz. — Die substantiven, die Baumwolle nicht direct färbenden Farbstoffe können auf dieser Faser befestigt werden; diejenigen basischen Charakters mittels Tannin oder Sulfoölsäure, die sauren mittels Metalloxyden mit oder ohne Sulfoleat. Ferner haben gewisse substantive Farbstoffe die Eigenschaft, andere Farbstoffe anzuziehen, sich noch einmal zu färben. Chrysamin und Canarin z. B. (welche gelb sind) befestigen basische Farbstoffe, indem sie mit Fuchsin Rothorange, mit Malachitgrün Gelbgrün, mit Methylenblau Grün erzeugen. Alle Benzidinfarbstoffe scheinen diese Eigenschaft zu besitzen. Man erhält so ein doppeltes Färben; das Gewebe färbt sich z. B. mit Chrysamin, und dieses verbindet sich dann mit dem basischen Farbstoffe. Nölting schlägt vor, diese Befestigungsweise „secundäres Färben" zu nennen. Das Beizen mit Oelschwefelsäure, Tannin, Metalloxyden würde dann ein „primäres Färben" sein, die Befestigung aller Beizenfarbstoffe würde zum Gebiet des „secundären Färbens" gehören. — Durch secundäres Färben befestigte Farbstoffe können noch einen zweiten Farbstoff anziehen; so kann sich der violette Alizarineisenlack mit Methylviolett combiniren, indem er einen dreifachen glänzenden Lack gibt. Der rothe Lack von Alizarin, Thonerde und Kalk, der etwas matt ist, kann Oelschwefelsäure anziehen und so einen vierfachen lebhafteren und solideren Lack bilden. Endlich nimmt das mit diesem Lack imprägnirte Gewebe, wenn man es mit einer, mit Zinnsalz versetzten Seifenlösung kocht, noch Zinn auf, und es bildet sich so eine Verbindung von fünf verschiedenen Bestandtheilen.

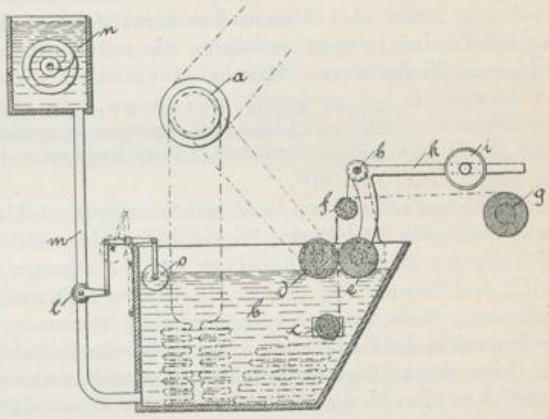
3. Färben durch gleichzeitige mechanische und chemische Durchtränkung. Ein Gewebe, welches man in die Lösung eines basischen Eisensalzes gebracht und nachher gewaschen hat, bleibt mit Eisenoxyd durchtränkt und okergelb gefärbt. Wenn man dasselbe, anstatt es nach dem Herausnehmen aus dem Bade sogleich zu waschen, zuerst durch Alkali oder Seife (oder durch die Lösung eines Salzes, dessen Säure mit Eisenoxyd eine unlösliche Verbindung gibt) hindurchzieht, so wird es ebenfalls gefärbt, aber die Färbung wird viel dunkler, und die Menge des darauf befestigten Eisenoxyds ist viel bedeutender.

Anstatt das Eisenoxyd durch ein alkalisches Bad auf der Faser niederzuschlagen, tränkt man auch das Gewebe mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit flüchtiger Säure, z. B. mit essigsaurem Eisenoxydul. Hierauf setzt man es mässig warmer, feuchter Luft aus. Unter dem oxydirenden Einflusse der Luft geht das Eisenoxydulsalz in basisches Oxydsalz über, und dieses verliert durch Zersetzung an der warmen, feuchten Luft einen Theil seiner Säure und verwandelt sich in ein stark basisches unlösliches Salz, welches durch Waschen nicht mehr abgezogen wird. Ein letztes Durchziehen durch ein Bad von Kuhkoth, Kreide und kieselsaurem, phosphorsaurem oder arsensaurem Alkali befestigt endlich auch diejenigen Theile des Salzes, welche das blosse Aussetzen an der Luft nicht unlöslich gemacht hätte. Die Befestigung von Thonerde wird in ganz gleicher Weise ausgeführt, nur findet hierbei, da Aluminium nur ein einziges Oxyd bildet, beim Aussetzen in warmer, feuchter Luft keine Oxydation (obwohl man sich in den Fabriken auch hier desselben Ausdrucks bedient), sondern nur Bildung eines basischen unlöslichen Salzes statt. — Chromoxyd wird bei einfachem Durchziehen von Baumwolle durch die Lösung eines basischen Chromoxydsalzes nur schlecht befestigt. Vollständiger ist die Befestigung, wenn man ein Bad von kochender Sodalösung nachfolgen lässt. Besser noch ist es, das Gewebe mit einer Lösung von Chromsesquioxyd in Natronlauge zu tränken und dann dieses niederzuschlagen durch Aussetzen an der Luft (wobei sich die Natronlauge mit Kohlensäure sättigt und sich das in Soda unlösliche Chromsesquioxyd ausscheidet) oder durch Dämpfen. — Die Oxyde von Zinn, Blei, Nickel, Mangan, Kupfer, welche sich nicht direct befestigen, werden stets mittels Alkali oder eines Salzes, mit dessen Säure sie eine unlösliche Verbindung eingehen, auf der Faser niedergeschlagen. Zinnoxydul und besonders Zinnoxyd fixiren sich übrigens auch schon beim blossen Waschen der mit den betreffenden Chloriden getränkten Gewebe. Zinn- und Wolframsäure werden durch ein Schwefelsäurebad auf dem mit den Natriumsalzen getränkten Gewebe befestigt; ebenso die Oelschwefelsäure, letztere kann aber auch mittels Durchziehen (Passage) durch ein Bad eines Salzes, dessen Base ein unlösliches Sulfoleat gibt (ein Thonerdesalz z. B.), befestigt werden. Das vom Gewebe aufgenommene Tannin wird durch ein darauffolgendes Bad von Brechweinstein, Eisenoxyd oder Thonerdesalz inniger und in grösserer Menge auf demselben befestigt. Bei Catechu ist die Wirkung des Chromatbades, durch welches man damit gefärbte Stoffe zieht, eine doppelte; einmal wird der Catechu oxydirt, wodurch die Färbung bedeutend dunkler wird, und dann verbindet sich das Oxydationsproduct mit dem, durch Reduction des Chromats gebildeten Chromsesquioxyd.

Bei der Besprechung der praktischen Ausführung des Färbens[1]) mögen die Schwefelfarbstoffe und Indigo gesondert behandelt werden.

Schwefelfarbstoffe in der Färberei. Die Schwefelfarbstoffe (S. 114) haben die Eigenschaft, sich während des Färbeprocesses an denjenigen Stellen, wo die genetzte Waare mit der Luft in Berührung kommt, zu oxydiren, wobei sich mehr oder weniger erhebliche Mengen gefärbter Oxydationsproducte schichtenweise auf der Waare ablagern, festsetzen und dadurch eine fleckige und streifige Färbung verursachen. Nach Hölken (J. 1901) wird dieses durch theilweises Eintauchen der zum Auspressen dienenden Ausquetschwalzen *d e* (Fig. 124) verhindert. Das Gewebe wird in Strangform in bekannter Weise mittels eines Führungshaspels *a* durch die im Färbebottich *b* befindliche Farbflotte geführt. Alsdann trennt man Anfang und Ende der Waare und führt das Ende vom Haspel in die heisse Farbflotte, so dass die Waare vollkommen von der Flotte bedeckt ist, legt darauf den Anfang der Waare um die im Bottich *b* gelagerte Führungswalze *c* und führt ihn zwischen zwei horizontalen Quetschwalzen *d* und *e* über eine zweite Leitwalze *f* nach einer Aufzugsvorrichtung *g*. Von den Quetschwalzen ist die eine (*d*) fest gelagert und wird auf geeignete Weise, z. B. wie auf der Zeichnung von Haspel *a* aus durch Riemen mit Fest- und Losscheibe (um ihren Stillstand während des Färbens zu ermöglichen) angetrieben, die andere Quetschwalze (*e*) dagegen ist um die Welle *h* schwingend gelagert und kann durch Verschiebung des Laufgewichtes *i* auf dem Hebel *k* mehr oder weniger fest an die erste Quetschwalze angedrückt werden. Das Wesentliche an dieser Vorrichtung besteht darin, dass die Walzen in solcher Höhe gelagert sind, dass sie etwas in die Flotte eintauchen. Die erforderliche rasche, kräftige und allseitige Ueberfluthung vollzieht sich nämlich in dem freien Raum, welcher sich zwischen der Berührungslinie der Quetschwalzen und dem Flottenspiegel befindet, dadurch, dass das Gewebe reichlich Flotte mitnimmt, welche eine Berührung des Gewebes mit der Luft ausschliesst und, durch die Wirkung der Quetschwalzen ausgedrückt, an dem nachfolgenden Gewebe herabströmt. Hierzu ist es erforderlich, dass der Flottenspiegel bei dem allmählichen Entfernen der Waare aus dem Bottich immer constant in gleicher Höhe erhalten bleibt. Zu dem Zwecke verbindet man durch eine mit Hahn *l* ausgerüstete Leitung *m* mit der Farbkufe *b* einen zweiten, in geeigneter Höhe aufgestellten, mit Heizschlange versehenen Behälter *n*, welcher mit gebrauchter Farbflotte von derselben Beschaffenheit wie die in der Farbkufe *b* gefüllt ist. Die Bethätigung des Hahnes *l* bewirkt durch Vermittelung einer geeigneten Hebelanordnung ein in *b*

Fig. 124.



1) Vgl. Hummel: Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern, deutsch von E. Knecht (Berlin 1891); — G. v. Georgievics: Gespinnstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei, Appretur (Leipzig 1898); — Witt und Buntrock: Chemische Technologie der Gespinnstfasern, 3. Lief. (Braunschweig 1902); — R. Löwenthal: Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern, 2. Bd. (Berlin 1900).

angeordneter Schwimmer *o* derart, dass beim Sinken des Flottenspiegels in der Farbkufe der Hahn geöffnet wird und sofort Flotte zuströmt. Während des ersten Theils des Färbeprocesses kann der Schwimmer ausgerückt werden, wie dies auf der Zeichnung strichpunktirt ist.

Bei der Immedialschwarzfärberei verwendet man nach Casella die in der Garnfärberei gebräuchlichen Holzkufen, jedoch statt der üblichen geraden hölzernen Stäbe solche aus eisernem Gasrohr, die in der Form ⊓ gebogen und mit Baumwollstoff umwickelt sind. Die Form der Stäbe entspricht der Breite der Farbkufe; das Garn wird stets unter der Flotte gehalten und der Zutritt von Luft beschränkt. Im Uebrigen färbt man wie gewöhnlich (abgesehen von der Bestellung der Flotte mit Soda, Kochsalz und Schwefelnatrium) bei einer zwischen 50 und 80° liegenden Temperatur aus. An der Stirnseite der Kufe ist jedoch eine Abquetschvorrichtung angebracht. Man nimmt das Garn stockweise heraus, nachdem man es 1- bis 2mal umgezogen, und windet es sofort ab. Unmittelbar darauf folgt rasches Spülen. Die Nachbehandlung mit Kupfervitriol ergibt grünliche, die mit Chromkali röthliche Töne, eine Mischung beider ein Tiefschwarz. Man behandelt mit

3 Proc. Kupfervitriol und 3 Proc. Essigsäure oder
2 Proc. Chromkali und 3 Proc. Essigsäure oder
2 Proc. Chromkali, 2 Proc. Kupfervitriol und 3 Proc. Essigsäure

$^1/_2$ Stunde bei 70 bis 80°.

Immedialschwarz V und G extra von Casella (J. 1899) sind eigenthümliche Farbstoffe, welche die Eigenschaft haben, sich mit der vegetabilischen Faser unmittelbar zu verbinden und diese intensiv schwarz zu färben. Die Färbungen sind völlig widerstandsfähig gegen Alkalien und Säuren. Oxydationsmittel wie Kaliumbichromat, Metallsalze (Kupferoxydsalze) äussern nur geringe Wirkung, erhöhen aber die Intensität der Farbe etwas. Immedialschwarzfärbungen sind hervorragend lichtecht. In Folge dieser Eigenschaft dürfte Immedialschwarz berufen sein, das viel weniger echte Anilinschwarz in den meisten Anwendungen zu ersetzen. Hauptsächlich sind die Farbstoffe zum Färben von loser Baumwolle, Baumwollstrang, Ketten und Bobinen zu empfehlen, nicht dagegen zum Färben der Stückwaare. Auch eignet sich Immedialschwarz zum Färben mercerisirter Baumwollgarne sehr gut. Man verwende möglichst kurze Flotten, etwa die 15fache Menge vom Gewicht der Baumwolle. Man hält das Bad entweder während der ganzen Färbeoperation kochend, bez. nahe der Kochtemperatur, oder koche nur während der ersten $^1/_4$ Stunde und färbe dann im erkaltenden Bade weiter. Färbegefässe aus Holz oder Eisen sind am geeignetsten; Kupfer ist zu vermeiden. Um gut egale Färbungen zu erzielen, ist es von grösster Wichtigkeit, die Baumwolle, wenn sie aus dem Färbebade kommt, sofort abzuquetschen. — Nach neueren Angaben (J. 1901) werden 100 k Baumwolle in einem der bekannten offenen Apparate (Färbekufe für Strang, Jigger, Foulard für Stück) während einer Stunde kochend mit 15 k Immedialschwarz V extra, 7,5 k trithiokohlensaurem Natron und 30 k Kochsalz gefärbt. Ein Theil des trithiokohlensauren Salzes kann durch Schwefelnatrium ersetzt werden. Man spült dann die Waare sofort bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und behandelt nach Wunsch mit den üblichen Mitteln nach.

Immedialblau C von Casella besitzt die Eigenschaft, bei Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd auf der Faser ein volles Blau von ganz hervorragender Echtheit zu liefern. Die Nachbehandlung geschieht im warmen, schwach alkalischen Bade. Man bestellt in einer Holzkufe ein möglichst kurzes Bad mit der nöthigen Menge Natriumsuperoxyd; es werden verwendet für helle Töne $1^1/_2$ Proc. Natriumsuperoxyd und $1^1/_2$ Proc. Schwefelsäure von 66° Bé., für mittlere und dunkle

Töne 2 bis $2^1/_2$ Proc. Natriumsuperoxyd und 2 bis $2^1/_2$ Proc. Schwefelsäure. An Stelle von Natriumsuperoxyd lässt sich mit gleichem Erfolge Wasserstoffsuperoxyd verwenden; man rechnet für helle Töne 12 bis 20 Proc. Wasserstoffsuperoxyd und $1^1/_4$ bis 2 Proc. Ammoniak, für mittlere und dunkle Töne 20 bis 25 Proc. Wasserstoffsuperoxyd und 2 bis $2^1/_2$ Proc. Ammoniak. Immedialblau hält die stärkste Wäsche aus, ohne in der Tiefe zu verlieren und ohne mitgewaschenes Weiss anzufärben. Die Lichtechtheit des neuen Blau ist vorzüglich. Es ist auch in dieser Beziehung dem Indigoblau bedeutend überlegen. Ebenso hervorragend ist die Säureechtheit. Immedialblaufärbungen halten das Nachkochen in saurem Bade (für Halbwollartikel) vorzüglich aus und widerstehen auch dem gebräuchlichen Ansud mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (J. 1900). — Es hat sich ferner gezeigt, dass saure Oxydationsmittel, wie z. B. Bichromat, die grünliche Nüance des Vidalschwarz in Schwarz verwandeln, dass Peroxyde in ammoniakalischer Lösung das Immedialschwarz in Blau überführen. Der Sauerstoff der Luft wirkt auch z. B. auf Vidalschwarz bei Abwesenheit von Alkalien, wenn auch langsam ein und man kann durch Verhängen der ausgewaschenen grünen Färbung an der Luft ziemlich intensives Schwarz erzielen. In ganz anderer Weise wirkt nun der Luftsauerstoff auf Immedialschwarz ein, wenn man denselben bei Gegenwart von Alkalien, am besten mit Zuhilfenahme von gespanntem oder überhitztem Wasserdampf zur Wirkung kommen lässt. Hierbei verwandelt sich das Immedialschwarz in ein röthliches Dunkelblau (J. 1901).

Katigengrün 2 B wird nach Angabe der Elberf. Farbenfabriken (J. 1900) auf Baumwolle unter Zusatz von Kochsalz (Glaubersalz), Soda und Schwefelnatrium gefärbt. Im Ton entspricht Katigengrün 2 B etwa dem Brillant-Benzogrün, also dem klarsten im Handel befindlichen substantiven grünen Farbstoff. Durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol wird der Ton etwas stumpfer und beträchtlich blauer. Diese Nachbehandlung dürfte aber in der Regel unnöthig sein, denn die Färbungen zeigen auch ohne Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol eine vorzügliche Wasch-, Koch- und Lichtechtheit. Ebenso sind die Alkali- und Bügelechtheit, sowie die Echtheit gegen organische Säuren gut. Durch Uebersetzen der Färbungen mit geringen Mengen eines basischen Grüns erhält man sehr lebhafte Grüntöne. Der Farbstoff wird in der Baumwollfärberei vortheilhafte Verwendung überall da finden, wo unbedingt echte Töne verlangt werden, also bei der Fabrikation von Vorhang- und Möbelstoffen, Garnen für Buntweberei u. dgl.; auch dürfte er sich seines guten Egalisirens wegen als Combinationsfarbstoff für echte Modefarben vorzüglich eignen. Sehr schöne Töne liefert der Farbstoff auch auf mercerisirter Waare, sowie auf Baumwollsammet, auf letzterem namentlich beim Uebersetzen mit etwas basischem Grün. Die mit Katigengrün 2 B hergestellten Färbungen lassen sich, ähnlich denen von Katigenschwarz, mit Oxydationsmitteln ziemlich gut weiss ätzen. — Man färbt unter Zusatz von

10 Proc. Glaubersalz,	50 Proc. Glaubersalz,
1 „ Soda,	5 „ Soda,
2 „ Schwefelnatrium.	5 „ Schwefelnatrium.
1 Stunde kochen.	1 Stunde kochen.

Fernere Färbevorschriften für Katigenschwarz SW oder TG auf Strang. (Gewöhnliche Färbebottiche mit Dampfzuleitung und geraden Holzstäben.)

1. Bad.

20 Proc. Katigenschwarz,
20 bis 15 „ Schwefelnatrium,
8 „ Soda,
50 bis 60 „ Kochsalz oder calc. Glaubersalz.

Flottenverhältniss nach dem Abstellen des Dampfes 1 : 16 bis 17.

Die Soda wird zuerst dem kochenden Bade zugesetzt, u. U. bei grösserer Härte des Wassers der ausgeschiedene Kalkschaum abgeschöpft und der besonders mit dem Schwefelnatrium zusammen gelöste Farbstoff durch ein Sieb zugegeben. Kurzes Aufkochen, bis die Flotte vollständig dünn und klar erscheint (das sicherste Merkmal hierfür ist, dass beim längeren Aufwallen des Bades sich bildender Schaum bläulich weiss und klar ist, ohne feste Farbstoffpartikelchen mitzuführen). Eingehen mit dem vorher in Soda abgekochten und geschleuderten Garne in das schwach kochende Bad; nach 5- bis 6maligem Umziehen kann der Dampf vorläufig abgestellt werden; durch zeitweilige Dampfzufuhr wird die Temperatur des Bades auf etwa 90° gehalten. Das Garn ist etwa alle 10 Min. umzuziehen. Nach 1 bis $1^1/_4$ Stunde wird jede Lage nach direct vorhergehendem gründlichem Umziehen stockweise ausgequetscht oder abgewrungen und sofort in das reichlich bemessene Spülbad gebracht. Das Spülen und Schwenken hat unbedingt so lange zu erfolgen, bis das Wasser nicht mehr bläulichgrün gefärbt ist (4 bis 5 *l* Wasser). Das erste Spülbad wird in der Regel mehrmals benutzt und zum Auffrischen des Farbbades verwendet. Soll das Garn nicht nachbehandelt werden, so wird nach dem Spülen kochend heiss $^1/_4$ Stunde geseift mit Seife und etwas Soda (Verhütung der Bildung von Kalkseife in hartem Wasser). Wird die in der Aufsicht vollere und blauere Färbung des nachbehandelten Katigenschwarz gewünscht, so bestelle man das Nachchromirungsbad mit:

1.	$2^1/_4$ Proc.	Chromkali	oder	2.	2 Proc. Chromkali
	3 „	Essigsäure			2 „ Kupfervitriol
	3 „	Alaun			3 „ Essigsäure.

Das nach Methode 1. erzielte Schwarz zeigt starken Blaustich und Lebhaftigkeit; nach 2. wird ein sattes, volles Tiefschwarz erzielt. — Das auf 60 bis 70° angewärmte Bad wird zuerst mit der Essigsäure versetzt, dann folgen die Metallsalze; eingehen bei dieser Temperatur, gut umziehen, zum Kochen treiben, 15 bis 20 Minuten kochen; bei den obigen Mengenverhältnissen ist das Bad nach dieser Zeit nahezu vollständig entfärbt. Wenn gut gespült worden ist, muss die angegebene Essigsäuremenge ausreichen; bei weichem Wasser sind auch 2 bis 2,5 Proc. schon genügend. Es empfiehlt sich jedoch immer, wenn man mit den Wasserverhältnissen nicht ganz vertraut ist, nach Zugabe der Essigsäure und auch nach dem ersten Umziehen des Garnes mit blauem Lackmuspapier sich davon zu überzeugen, dass letzteres ganz schwach roth gefärbt wird. — Gut spülen, bez. seifen wie oben, oder im letzten Spülbade mit etwas Ammoniak behandeln, um dem Garne den knirschenden Säuregriff zu nehmen.

Als Ersatz für Indigo auf Baumwolle wird von denselben (J. 1901) Katigen-Indigo B empfohlen. Es wird im Allgemeinen nach Art der Katigenschwarzmarken unter Zusatz von Schwefelnatrium, Soda und Glaubersalz gefärbt. Dabei ist zu beachten, dass die Färbedauer etwas verkürzt und der Zusatz an Glaubersalz verringert wird. Das Färbebad wird, je kürzer es ist, um so besser, je länger es ist, um so weniger erschöpft. Schon in der Anfärbung liefert Katigen-Indigo B ein schwach grünstichiges indigoähnliches Blau. Durch die einfache, dem Färben sich direct anschliessende Nachbehandlung mit Metallsalzen (ohne jede Uebersetzung mit basischen Farbstoffen) erzielt man sehr blumige, röthere Töne. Mit Alaun und Kupfervitriol werden Färbungen von vorzüglicher Kochechtheit erhalten. Bei Verwendung directer Färbungen ist zu beachten, dass sie beim Liegen das Bestreben haben, röthere und lebhaftere Färbung anzunehmen. Die Echtheit solcher directer Färbungen steht hinter der der nachbehandelten nur wenig zurück. Für manche Zwecke, z. B. die Färbung von losem Material, Ketten u. s. w., wo dem Farbstoff schon durch die Arbeitsbedingungen Gelegenheit zur Luftoxydation gegeben wird, dürften diese Färbungen vollständig genügen. — Katigen-Indigo B ist dem Indigo in sämmtlichen Echtheitseigenschaften überlegen, mit alleiniger Ausnahme der Chlorechtheit. Man erzielt auch bei Anwendung gerader Stöcke genügende Gleichmässigkeit der Färbungen: diese haben ausserdem gegenüber den mit gebogenen Gasröhren hergestellten Färbungen den Vorzug eines angenehmeren Rothstichs und grösserer Tiefe. Selbstverständlich schliesst im Allgemeinen die Verwendung gebogener Gasrohre ein Buntwerden der Färbungen leichter aus. — Beachtenswerth ist auch ein Färbeverfahren, welches es gestattet, Katigen-Indigo B in reducirtem Zustande, also in einer Art Küpe, zu färben, wobei Traubenzucker, Syrup u. dgl. als Reductionsmittel verwendet werden; die Methode

gestattet das Arbeiten bei niederer Temperatur und kürzester Zeit, ohne dass eine Nachbehandlung nothwendig wäre, da in diesem Falle die Luftoxydation sehr energisch ist. Katigen-Indigo B ist gleich wichtig für das Gesammtgebiet der Baumwollgarn- wie Stückfärberei (Buntwebeartikel, Arbeiterstoffe u. s. w.). Ausserdem ist das Product werthvoll für die Färberei von Cops, Kreuzspulen und die Apparatenfärberei überhaupt. Bezüglich des Färbens auf Apparaten sei erwähnt, dass in Anbetracht der sehr kurzen Flotte hier der Schwefelnatriumzusatz erhöht, die Glaubersalzmenge aber thunlichst verringert werden muss, um ein Ausfallen des Farbstoffs zu verhindern. Endlich ist der neue Farbstoff auch für die Leinen- und Halbleinenfärberei sehr zu empfehlen.

Für Baumwolldruck lassen sich die Färbungen mit chlorsaurer Thonerde ohne oder mit Zusatz von Ferricyankalium, chlorsaurem Natron und Eisenchlorid weiss ätzen. Ein kurzes Dämpfen von 1 bis 3 Minuten in Mather-Platt genügt.

Aetzvorschrift:

20 k Dextrin,
6 *l* Wasser,
56 k chlorsaure Thonerde 25° Bé.,

15 „ chlorsaures Natron,
2 „ Ferricyankalium pulv.,
1 „ Eisenchlorid fest.

(An Stelle von 56 k chlorsaurer Thonerde 25° Bé. können 56 k chlorsaures Chrom bez. Eisen 15° Bé. genommen werden. Bei Anwendung von chlorsaurem Eisen bleibt das Ferricyankalium besser weg.) Nach dem Dämpfen wird bei 60° 5 bis 10 Minuten lang geseift, gespült, getrocknet. Die auf den Geweben in den weissgeätzten Figuren zurückbleibende Thonerde kann in üblicher Weise mit Beizenfarbstoffen, wie Alizarinroth, Alizarinorange u. s. w., angefärbt werden.

Die Bad. Anilinfabr. hat die Beobachtung gemacht, dass die Mehrzahl der zur Zeit im Handel befindlichen Schwefelfarbstoffe die Eigenschaft hat, beim Uebersetzen ihrer Färbungen mit Indigo in der Küpe gleichsam als Beize für Indigo zu wirken, d. h. eine derartig grundirte Waare zieht mehr Indigo aus der Küpe, als ungefärbte. Bestimmungen des Indigos auf der Faser haben ergeben, dass durch Grundiren der Waare mit 3 Proc. Kryogenschwarz die Aufnahme des Indigos um etwa 100 Proc. gesteigert wird. Man kann mit der angegebenen Grundirung auf starker Küpe in einem Zuge dunkle, bronzirende Indigotöne erzielen (J. 1901).

Ueber die Verwendung der Schwefelfarbstoffe berichten die Elberf. Farbenfabr., dass eine Faserschwächung bei Verwendung von Katigenfarben nur unter ganz besonderen Umständen eintreten kann. Eine Schwächung der Faser während des Färbeprocesses ist ausgeschlossen; dem Schwefelnatrium ist keinerlei schwächende Wirkung nachzuweisen, im Gegentheil: bei einbadigen Färbungen von Schwefelfarbstoffen ohne Nachbehandlung nimmt die Stärke um 12 bis 15 Proc. zu. Einige Schwefelfarbstoffe erfordern unter gewissen Umständen eine Nachbehandlung mit Metallsalzen. Geschieht diese in der vorgeschriebenen Weise, mit höchstens 2 bis 3 Proc. Chromkali, 2 bis 3 Proc. Kupfervitriol oder Alaun und 2 bis 4 Proc. Essigsäure, ½ Stunde bei 50°, so zeigt die fertige Färbung nach dem Trocknen die gleiche Stärke wie der ungefärbte Faden, also weder eine Zu- noch Abnahme. Zu reichliche Metallsalzmengen, Zusätze von Schwefelsäure und Anwendung zu heisser bis kochender Nachbehandlungsbäder können die Festigkeit des Materials beeinträchtigsn, sind also zu vermeiden. — Ein Morschwerden der Waare während des Lagerns konnte bisher in keinem einzigen Falle nachgewiesen oder künstlich erzeugt werden; die vielfach angenommene Theorie von der allmählichen Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure ist durch nichts erwiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht. Wohl aber treten in der Weiterverarbeitung der gefärbten Waare einige Umstände auf, die unter ungünstigen Umständen ein Morschwerden der Baumwollfaser verursachen können. Dazu ist vor allem starke Hitze mit oder ohne Druck zu rechnen (Bügeln, Pressen, Dämpfen, Bügelechtmachen). Einbadige Färbungen (ohne Metallsalz), die nicht mit Mineralsäuren nach-

behandelt worden sind, halten Hitze und Druck ebenso aus, wie ungefärbte Baumwolle; enthält die Färbung aber Metallsalze oder ist sie mit Säuren behandelt worden (Halbwolle, sauer überfärbt), dann kann bei unvorsichtigem Pressen oder Bügeln die Faser leiden. Aber auch diese Möglichkeit einer Faserschwächung wird beseitigt durch eine schwach alkalische Nachbehandlung (Seife oder Zusatz von etwas Soda, Ammoniak u. s. w. zum Spülbade). Nach Versuchen ist bei so behandelten Färbungen auch durch Hitze und Druck nur dann eine Schwächung zu bewirken, wenn auch die ungefärbte Faser gelitten hätte, also die für Baumwolle zulässige Temperatur überschritten worden (J. 1900).

Indigofärberei. Die Anwendung des Indigos in der Färberei beruht darauf, dass mit alkalischen Reductionsmitteln das unlösliche Indigoblau in eine lösliche Leukoverbindung, Indigweiss, übergeführt wird:

$$\underset{\text{Indigoblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2 = \underset{\text{Indigweiss.}}{C_{16}H_{12}N_2O_2}$$

Die Zeuge werden mit der alkalischen Indigweisslösung getränkt und bei der nachfolgenden Oxydation, durch den Luftsauerstoff, findet die Rückbildung von unlöslichem Indigoblau in der Faser statt. Die Mengen der anzuwendenden Reductionsmittel und des Alkalis lassen sich berechnen, wenn man erwägt, dass 1 Mol. Indigoblau durch Addition von 1 Mol. Wasserstoff in Indigweiss übergeht und dass zur Lösung 2 Mol. eines einwerthigen bez. 1 Mol. eines einwerthigen Alkalis nöthig sind:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + FeSO_4 + Ca(OH)_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2 + CaSO_4 + Fe_2(OH)_6.$$

Gewöhnlich arbeitet man aber mit Ueberschuss an Reductionsmitteln und Alkali. Zur Reduction des Indigos dienen Eisenvitriol, Zinkstaub, Eisenfeile, Natriumhyposulfit, Zinnsalz, xanthogensaure Salze, Thioharnstoff, arsenige Säure, Traubenzucker; als Alkali: Kalk, Natronlauge, Ammoniak und kohlensaure Alkalien. In der Wollfärberei wird die Reduction des Indigos noch vielfach durch eigenartig geleitete Gährungsverfahren bewirkt.

Zunächst muss der Indigo feinstens vermahlen werden. Man durchweicht den Farbstoff einige Tage mit Wasser und zerreibt alsdann in Kugelmühlen zu einem feinen unfühlbaren Schlamme. Nur in dieser Form kommt der Farbstoff bei dem Färbeprocess voll zur Wirkung, da gröbere Theile beim Aufrühren des Färbebades, der Küpe, nicht genügend lange suspendirt bleiben, sondern sich rasch absetzen und der Einwirkung der Reduction entziehen. Zur feineren Vertheilung kocht man den Indigoschlamm vor dem Ansatz der Küpe vortheilhaft mit etwas Natronlauge durch.

In der Küpe schwer löslichen Indigo kann man nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1901) dadurch leicht löslich machen und in Folge dessen zur Herstellung von Indigoküpen verwenden, dass man ihn mit Schwefelsäure von 60° B. behandelt. Das so gebildete, in schwarzbraunen Nadeln abgeschiedene Sulfat, $C_{10}H_{16}N_2O_2 . 2 H_2SO_4$, wird durch Eintragen in Wasser wieder zersetzt, und der regenerirte Indigo fällt dabei derart fein vertheilt aus, dass er zur Herstellung aller Küpenarten, besonders aber der sehr mild wirkenden Gährungsküpe ausserordentlich leicht löslich geworden ist.

Zur Herstellung und Verwendung der Küpen dienen meist tiefe runde Kessel, bei ununterbrochenem Färben von Geweben auch grosse Kästen von gewisser Tiefe, damit sich der Schlamm absetzen kann.

Für Gährungsküpen[1]) verwendet man folgende Ansätze:

---

1) Die Gährungsküpen sind schon Jahrhunderte lang in Europa in Gebrauch. Den nöthigen Farbstoff lieferte früher ausschliesslich der Waid, welcher im Verein mit anderen gährungsfähigen Stoffen, hauptsächlich mit Krapp, Kleie, Mehl u. dgl. zum Ansatz des Färbebades benutzt wurde. Auf der alten sog. Waid- oder Pastellküpe erzielte man das seiner Zeit durch Echtheit und Schönheit berühmte sog. Persischblau.

	Indigo k	Waid k	Krapp k	Kleie k	gebrannter Kalk k	Potasche k	kryst. Soda k	Inhalt der Küpen hl
Waid - Küpe	12 bis 15	150 bis 200	5 bis 10		4 bis 6			80 bis 100
Indische „	8 „ 10		4 „ 6	5 bis 6		10		40 „ 50
Deutsche „	8 „ 10		0 „ 4	50 „ 60	2 „ 4		12 bis 15	40 „ 50
Combinirte „	6 „ 8	50 „ 100	8 „ 10	20 „ 25	4 „ 5	6 bis 8		60 „ 70

Die Gährung wird eingeleitet durch die angeführten Zusätze. Anfangs setzen sich die Kohlehydrate in Milchsäure um, im weiteren Verlaufe zersetzt sich die Milchsäure in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff. Die gährungserregenden Bakterien der Waidküpe wurden von Pasteur studirt, welcher feststellte, dass dieselben nur bei vollständiger Abwesenheit von Sauerstoff gedeihen und sich fortzupflanzen vermögen. Die Gährungsküpen arbeiten nur gut bei mässigem Alkaligehalt. Zu viel Alkali verlangsamt die Gährung, zu wenig veranlasst eine zu lebhafte Gährung, welche unter Umständen ein vollkommenes Verderben der Küpe herbeiführen kann, und schliesslich eine fäulnissartige Zersetzung stattfindet. Die Temperatur der Gährungsküpen wird zwischen 40 und 50° gehalten. — Die Waidküpe färbt am langsamsten, liefert aber die schönsten und haltbarsten Farben, vortheilhafter arbeiten die combinirte, die indische und die deutsche Küpe, indess sind die Farben der letzteren weniger lebhaft. — Die Küpen bleiben mehrere Monate im Betrieb, bis der Bodensatz zu sehr überhand nimmt, was durch die zur Instandhaltung des Färbebades nöthigen Zusätze veranlasst wird. Man erschöpft alsdann die Küpen durch Erzeugung von helleren Farben, bis schliesslich aller Indigo ausgefärbt ist und setzt von Neuem an.

Empfohlen wird auch folgende Mehlküpe: 15 k Weizenmehl werden mit kaltem Wasser zu Milch gerührt und alle etwaigen Knoten zerdrückt, dann in die mit Wasser gefüllte und bis auf 81° geheizte Küpe gegeben und 6 k gemahlener Indigo und 30 k krystallisirte Soda zugesetzt, worauf man gut umrührt und der Gährung überlässt, die in 24 bis 48 Stunden eintritt. Dann wird täglich 3mal, früh, Mittag und Abend, gerührt und gefärbt. Die „Speisung“ erfolgt wenn nöthig mit

3 k Indigo,
3 „ Mehl,
6 „ krystall. Soda,

bei einer Temperatur von 69° Abends, so dass die Küpe am anderen Morgen die Färbetemperatur von etwa 62,5° zeigt. Will man keinen neuen Indigo zusetzen, so erwärme man trotzdem täglich mit 1 k Mehl und 2 k krystallisirter Soda, immer die Temperatur von 69° im Auge behaltend. Geschärft wird wie gewöhnlich mit Kalk, von dem man jedoch in keinem Falle mehr als $^1/_3$ der gesammten Sodamenge allmählich zugibt (J. 1888).

Zum Ansetzen der Vitriolküpe verwendet man:

	Tuch:	Garn:
Wasser	4000 *l*	750 *l*
Indigo	40 k	4 k
Ferrosulfat	60 bis 80 „	6 bis 8 „
Gebrannter Kalk (trocken) .	50 „ 100 „	5 „ 10 „

Man füllt die Kufe mit Wasser und setzt vorerst den Indigo und den Kalk zu; nach tüchtigem Umrühren wird reiner Eisenvitriol in Lösung zugesetzt, und das Ganze in kurzen Zwischenpausen während 24 Stunden regelmässig umgerührt, bis der Indigo gänzlich reducirt ist. Da die Mischung rasch dick wird, so werden meistens der Indigo und das Ferrosulfat zuerst und der Kalk nach und nach zugesetzt. Der Kalk wird

dem Aetznatron vorgezogen, weil die damit angesetzte Küpe die Baumwolle schneller färbt, und weil wegen der dünnen Schicht von Calciumcarbonat, die sich auf der Oberfläche bildet, das Indigweiss in der darunterliegenden Flüssigkeit weniger der Oxydation ausgesetzt ist.

Zur warmen Zinkstaubküpe werden

3 k gemahlener Indigo,
6 „ Zinkstaub,
2 „ Aetznatron,
2 „ Aetzkalk

zusammen mit dem nöthigen Wasser gekocht, bis der Indigo reducirt ist, worauf man in die mit Wasser gefüllte Küpe, die auf 62,5° geheizt und mit 10 *l* neutralem schwefligsauren Natron von 20° Bé. versetzt wurde, einträgt, umrührt und absetzen lässt. — Zum „Speisen" nimmt man:

3 k Indigo,
3 „ Zinkstaub,
1 „ Aetznatron,
1 „ Aetzkalk,
5 *l* schwefligsaures Natron.

Ausserdem setze man zu 1 k Indigo noch 1 k krystallisirtes kohlensaures Natron. Diese Küpe arbeitet sehr gut, verdirbt nicht und kann jederzeit unterbrochen werden. — Binz (J. 1898 u. 1899) untersuchte diese Küpe.

Dreher (J. 1896) empfiehlt eine Zinnoxydulsalzküpe mit Zinnchlorür, Aetznatron und Traubenzucker.

Beliebt ist auch die Hydrosulfitküpe (Hyposulfit-, Sulfitküpe) nach Schützenberger (1873). Man behandelt eine concentrirte Lösung von Natriumbisulfit mit Zinkblech oder Zinkstaub; die Bildung von Natriumhydrosulfit geschieht nach Schützenberger nach der Gleichung

$$Zn + 3\,NaHSO_3 = Na_2Zn(SO_3)_2 + NaHSO_2 + H_2O,$$

nach Bernthsen nach

$$3\,Zn + 10\,NaHSO_3 = Zn_3Na_2S_8O_{10} + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 5\,H_2O.$$

Grossmann (J. 1899) erklärt sich für die erstere. Man füllt z. B. ein Gefäss mit Zinkblechrollen, gibt Natriumbisulfit von 31° B. zu und sättigt mit Schwefligsäure. Die erhaltene Lösung wird mit Kalkmilch versetzt, um eine etwas besser haltbare neutrale Lösung zu erhalten. Man erwärmt nun ein Gemenge von 1 k Indigo, 1 bis 1,3 k Kalkmilch (200 g gebrannter Kalk auf 1 *l* Wasser), soviel neutrales Hyposulfit von 22° B., als man aus 8 bis 10 k Natriumbisulfit erhält, auf 70 bis 75°. Der Indigo reducirt sich rasch, und man erhält eine verhältnissmässig klare, grünlichbraune Lösung, wovon 10 bis 15 *l* ungefähr 1 k Indigo enthalten. Ist nicht genügend Kalk vorhanden, so wird ein Theil des Indigweiss nicht aufgelöst und bleibt als dichter weisser Niederschlag im Rückstand. Beim Ansetzen einer Sulfitküpe wird die Kufe vorerst mit Wasser von 50° angefüllt; von der vorräthigen concentrirten Lösung reducirten Indigos wird alsdann eine genügende Quantität hinzugefügt, um die Küpe auf die gewünschte Stärke zu bringen.

Sulfitcelluloseablauge kann ebenfalls als Reductionsmittel zur Ueberführung des Indigos in Indigoweiss dienen. Man kocht 1 k Indigo mit 10 k Sulfitlauge von 20° B., 20 bis 50 k Kalkhydrat und ebensoviel Soda in 1 hl Wasser mittels indirecten Dampfes, wodurch sich die Reduction zu Indigoweiss vollzieht und erhält hierdurch eine Stammküpe, welche man mit heissem Wasser verdünnt zum Färben benutzt (J. 1899).

Nach Binz (J. 1900) nimmt die Intensität der mit einer Kalkküpe erzielten Färbung ab, wenn in der Küpe der Kalk durch Natronlauge ersetzt wird. Schon bei

einem Zusatz von nur 0,02 g NaOH auf 100 cc Küpe macht sich der Unterschied in geringem Maasse bemerkbar, Zusätze von 0,05 bis 0,14 g NaOH auf 100 cc drücken die Menge des aus einer reinen Kalkküpe aufgezogenen und fixirten Indigotins im Verhältniss von 16 zu ungefähr 13 herab; bei weiterer Steigerung der Alkalität bis zu 0,4 bis 0,7 g NaOH in 100 wird nur halb so viel fixirt wie mit Indigweisscalciumlösung.

Beim Färben müssen die Faserstoffe vorher gut gewaschen bez. abgekocht, dann in lauwarmes Wasser gebracht und gequetscht werden, bevor man dasselbe in die Indigoküpe einführt. Diese Durchnässung beschleunigt nicht nur die Absorption der Flottenflüssigkeit durch das Material, sondern bewirkt auch eine gleichmässigere Färbung und verhindert die Einführung einer grossen Quantität Luft in die Küpe, wodurch das Indigweiss oxydirt und ein Niederschlag von Indigblau gebildet würde, der nur mechanisch und lose auf der Oberfläche des Materials anhaften würde. Vorher mit Seife gewalktes Tuch muss gut mit Wasser abgekocht und ausgewaschen werden, um jede Spur von Seife zu entfernen. Ehe man mit dem Färben beginnt, muss das blaue Häutchen auf der Oberfläche der Flotte jedesmal abgerahmt werden, um zu verhindern, dass durch dasselbe auf dem Material unregelmässige Flecken entstehen, was besonders beim Stückfärben leicht eintritt. Während des 20 Minuten bis 2 Stunden dauernden Umziehens der Stoffe ist darauf zu achten, dass sie unter der Oberfläche der Flüssigkeit bleiben, um ungleichmässige Oxydation zu verhüten. Dann lässt man abtropfen oder windet aus und lässt an der Luft die Indigobildung vor sich gehen. Nun wird mit gesäuertem Wasser gespült, um das abgesetzte Calciumcarbonat zu entfernen, gewaschen und getrocknet. Die gewünschte Tiefe der Farbe wird seltener auf einmal erzielt, sondern man gibt 1 bis 8 Züge, wobei unter einem Zug immer ein einmaliges Behandeln im Färbebade mit nachfolgendem Vergrünungsprocess zu verstehen ist.

Sächsischblau. Indigdisulfosäure, $C_{16}H_8N_2O_2(HSO_3)_2$, dient — jedoch nur noch wenig — zum Blaufärben der Wolle. Man löst 1 Th. Indig in 4 bis 5 Th. rauchender Schwefelsäure, schüttet die Lösung in einen Kessel mit Flusswasser und bringt in die Flüssigkeit Flockwolle, die man darin 24 Stunden liegen lässt.

Bei Einführung des künstlichen Indigos (S. 92) wurde vielfach behauptet, dass die damit erzielten Färbungen nicht gleichwerthig seien, da die übrigen Bestandtheile des Indigos fehlen. Schon Schwarzenberg fand, dass Indigbraun mit Kalk eine unlösliche Verbindung bildet und im Satz bleibt. In der Färberei hat es keine Wirkung. Das Indigroth schlägt sich beim Färben zum Theil zugleich mit dem Blau auf der Faser nieder; es vermehrt jedoch weder die Schönheit noch die Echtheit der Nüance und ist zur Erzeugung einer echten und lebhaften blauen Farbe nicht nothwendig. In grösseren Mengen kann es die Nüance sogar trüb und unansehnlich machen. Indigroth wird nach Fasal (J. 1896) bei der Küpenfärberei zersetzt. Der sog. Indigleim erhöht aber nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1898 u. 1900) die Fixirung des Anilins. Dieselbe Wirkung haben Albumin, Caseïn, Kleber, Gelatine, Knochenleim, Hautleim, Fischleim, Seidenleim, ferner aber auch Seifen, Harzseife, Dextrin (Britishgum), Stärke und Türkischrothöl. Der zu färbende Stoff wird entweder vorher mit diesen Stoffen präparirt und dann geküpt oder Lösungen solcher Fixationsmittel werden direct der Küpe zugesetzt. Nach Binz (J. 1898) wird bei der Hydrosulfitküpe Indigo auch ohne Leim fixirt.

Wollfärberei. Die Wolle hat eine grosse Affinität für die meisten Farbstoffe, besonders für Theerfarbstoffe. Oft genügt ein Zusatz der Farbstofflösung zu dem kalten oder lauwarmen Wasser des Färbebades und, nach Einführung des Materials, Erhöhung der Temperatur der Lösung. — Bei Farbstoffen dagegen, die zur Entwickelung der herzustellenden Farbe einer Beize (S. 161) bedürfen, wie Blauholz, Cochenille

u. s. w., wechselt (nach Hummel) die Färbemethode je nach der Natur des Färbestoffes und der Beize, und zwar wird

1. Die Wolle vorerst in der Lösung eines Metallsalzes oder einer Beize abgekocht und nachher in einem frischen Bade, welches die Lösung des Farbstoffes oder einen Absud des Farbholzes enthält, d. h. die Wolle wird zuerst gebeizt und nachher gefärbt. Das Verfahren liefert meist reinere, walkechtere Färbungen als die übrigen, erfordert aber mehr Arbeit.

2. Die Wolle wird in einer Lösung des Farbstoffes oder des Farbholzabsudes gekocht, und nachdem dieselbe so viel als nothwendig von dem färbenden Stoff absorbirt hat, wird die Farbe durch Zusatz der Beize zu demselben Bade entwickelt und auf der Wolle fixirt. Man benutzt diese Methode gewöhnlich bei gewissen Beizen, die dunkle oder düstere Farbentöne hervorbringen. Dieses Verfahren wird besonders für Farbhölzer angewendet; es erfordert weniger Arbeit und Kosten, die Färbungen sind aber weniger echt gegen Walken und Reiben, weil sie weniger eingedrungen sind. Das Verfahren bringt in den meisten Fällen einen zu grossen Verlust an Farbholz mit sich, da die Wolle niemals den ganzen Vorrath an Farbstoff absorbirt, wie lange man auch das Kochen derselben mit dem Farbholze vor dem Abdunkeln fortsetzen mag, und aller noch nicht absorbirte Farbstoff wird durch den Zusatz des Beiz- oder Abdunkelungsmittels unlöslich gemacht. Nach dem Abdunkeln wird das Bad geleert, und die tintenartigen Flüssigkeiten und Niederschläge vermehren die Verunreinigung des Flusswassers.

3. Die Wolle wird in einer Lösung gekocht, welche von Anfang an sowohl den Farbstoff als auch die Beize enthält. In diesem Falle verbinden sich Farbstoff und Beize zu einer gefärbten Verbindung, welche von einem Ueberschuss der Beize gelöst wird; aus der Lösung wird die Verbindung allmählich von der Wolle aufgenommen. Diese sog. Einbad-Methode, nach welcher die Wolle von Anfang an mit einer Mischung von Farbstoff und Beize gefärbt wird, lässt sich nur auf solche Farbstoffe und Beizen anwenden, welche, zusammen angewandt, in der sauren Flüssigkeit des Bades lösliche Niederschläge liefern; z. B. Cochenille und Zinnchlorid, Gelbholz und Alaun oder Zinnchlorür, Blauholz und Ferrosulfat oder Kupfersulfat, Krapp und Kaliumbichromat u. s. w. Obschon die hervorgebrachte Farbe nicht in allen Fällen ganz so voll und tief ist wie die nach dem Beiz- und Färbeprocess erzielte, so kann dieselbe doch deren erreichbaren höchsten Färbgrad nahe genug kommen, dass das Verfahren praktisch vorzuziehen ist, da dasselbe viel Zeit, Mühe und Dampf erspart.

4. Das Verfahren, nach welchem die Wolle gebeizt, gefärbt und gesättigt wird, wendet man an, wenn die grösstmögliche Echtheit der Farbe erreicht werden soll, z. B. bei solchen Garnen, die einem starken Walken widerstehen müssen. Als Beispiel zu dieser Methode diene ein echtes Schwarz, zu dessen Erzeugung die Wolle zuerst mit Kaliumbichromat gebeizt, dann in einem frischen Bade mit Blauholz gefärbt und endlich mittels Durchziehen durch eine frische, warme Lösung von Kaliumbichromat fixirt wird. Hierbei ist immer eine gewisse Menge von Farbstoff vorhanden, die von der Wolle einfach absorbirt ist, die aber nicht mit der Beize verbunden ist; dieser ungebundene Farbstoff wird durch das folgende Abdunkeln fixirt. Ein Ueberschuss von Beize ist zu vermeiden, weil sonst die Farben der Wolle leicht einen Metallglanz, d. h. ein bronze- oder rostfarbiges Aussehen annehmen; das ist besonders der Fall bei Schwarzfarben, die mit Blauholz und Eisenbeizen hergestellt werden. Zuweilen hat die Abdunkelungsmethode den Zweck, die schon auf der Wolle befindliche Farbe zu ändern oder sogar glänzender zu machen. In diesem Falle ist der Ausdruck „Abdunkeln“ nicht bezeichnend, und man nennt dann die Operation „Aviviren oder Schönen“.

Man färbt die Wolle vor dem Verspinnen (in der Wolle gefärbt), als Garn (im Garn gefärbt) oder erst nach dem Weben als Tuch u. dgl. (im Stück gefärbt). In der Wolle gefärbte Stoffe werden höher geschätzt als die übrigen, da diese Färbungen jedenfalls echt sein müssen, um die nachfolgenden Behandlungen zu ertragen. Zudem ist jede Faser gefärbt bez. gleichmässig von dem Farbstoff durchdrungen, so dass die Tuche ihre Farbe behalten, auch wenn sie oberflächlich abgenutzt werden. Vor dem Färben muss die Wolle sorgfältig gereinigt bez. gewaschen werden, ferner muss sie, um eine gleichmässige Färbung zu erzielen, vor dem Einbringen in die Farbbäder gleichmässig durchnässt sein. Man bringt ferner die Wolle in das laue Farbbad und wärmt allmählich an, für die meisten Farben bis zum Siedepunkt. Werden lösliche Farbstoffe angewendet, so stellt man vorher Lösungen davon her und setzt dieselben dem Färbebad, welches die nöthige Menge kalten oder lauwarmen Wassers schon enthält, zu. Gemahlene Farbhölzer werden mit Wasser gekocht, die fehlende Menge Wasser wird nachher kalt zugegossen, um vor der Einführung der Wolle eine gehörig erniedrigte Temperatur zu erhalten. Oder es wird der Farbstoff dem Bade allmählich zugesetzt, während dessen aber die Wolle jedesmal vor jedem Zusatz aus dem Bade entfernt. Wesentlich ist ferner, dass Farbflüssigkeit oder der zu färbende Stoff in fortwährender Bewegung erhalten wird. Wolle wird daher mit kreisender Flotte (S. 169), Gespinnste oder Gewebe durch Umzug (Hantiren) — S. 172 — oder Durchzug (Passiren) — S. 148 — gebeizt und gefärbt.

Zu den Farbstoffen, welche ohne Beizen auf Wolle gefärbt werden, gehören besonders die Säurefarbstoffe, meist Natronsalze von Sulfosäuren, z. B. Säuregrün, Säureviolett, Nitrofarbstoffe, Eosine, Induline, Tropäoline, Scharlache, Echtroth, mehrere Azofarbstoffe. Man färbt unter Zusatz von Schwefelsäure, Natriumbisulfat (sog. Weinsteinpräparat), Glaubersalz, Essigsäure u. dgl. Der Zusatz von sauren Verbindungen geschieht, um die Bicarbonate des Wassers zu neutralisiren, die Farbstoffsäure in Freiheit zu setzen und endlich auch noch die Löslichkeit der Farbsäure in Wasser zu verringern, wodurch eine bessere Aufnahme derselben durch die Faser, ein besseres „Ziehen" bewirkt wird. Je stärker die betreffende Säure ist, desto besser und rascher werden die Farbstoffe von der Wolle aufgenommen. Das Glaubersalz ist der Regulator für das gleichmässige Aufziehen der Farbstoffe, indem es ihre Aufnahme durch die Faser verzögert. Die Wahl der Zusätze zum Farbbad wird daher in erster Linie von dem Egalisirungsvermögen des angewendeten Farbstoffs und seiner Eigenschaft gut oder schlecht zu ziehen bestimmt.

Beim Färben beschickt man meist das Farbbad mit 2 bis 4 Proc. Schwefelsäure, 10 Proc. Glaubersalz und der (filtrirten) Farbstofflösung, geht lauwarm oder bei mittlerer Temperatur ein, erhitzt allmählich zum Kochen und kocht 1 bis $1^1/_4$ Stunden, damit die Färbung gleichmässig wird (egalisiren). Einige Farbstoffe erfordern 15 bis 20 Proc. Eosine vertragen nur schwach saure Bäder, meist 2 bis 8 Proc. Essigsäure.

Für Roccellin, den durch Diazotirung von Naphtylaminsulfosäure und Paarung mit β-Naphtol hergestellten Farbstoff, bestimmt, die Orseille (Roccella tinctoria) zu ersetzen, säuert Roussel (J. 1890) das Bad leicht mit Salzsäure an, erwärmt es auf 50° und lässt die Wolle 15 bis 30 Minuten darin verweilen; dann erst gibt er das Roccellin nach und nach zu und steigert die Temperatur allmählich in $^1/_2$ Stunde bis auf 90°; hierbei belässt er sie eine weitere halbe Stunde. Unter diesen Bedingungen fallen die Färbungen ganz gleichmässig aus. Durch Zugabe von Chrysoïn erhält man eine Farbe, welche vortheilhaft das Krapproth ersetzen kann. Andere Töne werden aufgefärbt durch Mischungen von Roccellin mit Indigcarmin, Chrysoïn, Orange, Naphtolgelb u. dgl. Seit dem Erscheinen des Roccellins hat sich der Verbrauch der Orseille bedeutend ver-

mindert[1]). Hierzu hat übrigens auch die Einführung des Säurefuchsins und der Benzidinfarbstoffe beigetragen.

Beim Färben von Halbwolle in saurem Bade mit stark basischen Azofarbstoffen (sog. „Janusfarben") färbt sich Wolle und Baumwolle fadengleich an, weil diese Farbstoffe eine ausgesprochene Verwandtschaft zur Pflanzenfaser besitzen. Verwendet man nun im Farbbade organische Säuren, besonders Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Aethylweinsäure oder Oxalsäure unter Ausschluss jedes Zusatzes von Salzen (Glaubersalz oder Kochsalz), so wird die Baumwolle sehr kräftig, die Wolle aber fast gar nicht gefärbt, und wenn man dann noch Säurefarbstoffe zusetzt, so färben diese nur die Wolle an. Man kann somit nach Belieben übereinstimmende oder gegensätzliche Färbungen auf beiden Faserarten hervorrufen, z. B. Changeant-Grünroth mittels Janusroth und einem Gemisch von Patentblau und Naphtolgelb S und Uniblau mittels Janusblau, Janusgrau, Victoriaviolett 4BS und Patentblau in essigsaurem Bade (J. 1899).

Viele derartiger Färbungen werden walkechter durch das sog. Nachchromiren, indem sie nach dem Färben noch durch ein Bad von Kaliumchromat oder Fluorchrom gezogen werden. Nach Angabe der Bad. Fabr. (J. 1901) werden z. B. 30 k Merino in etwa 9 hl Wasser unter Zugabe von 1,5 k calcinirtem Glaubersalz und 1,05 k des Farbstoffes aus o-Amidophenol-p-sulfosäure, α-Naphtylamin und β_1-Naphtol-β-sulfosäure $^1/_4$ Stunde neutral angekocht und dann 2 k Natriumbisulfit, welches übrigens hier ganz oder theilweise durch Essigsäure oder andere Säuren ersetzt werden kann, in vier Antheilen in Zwischenräumen von je $^1/_4$ Stunde zugesetzt. Nachdem das Bad ausgezogen ist, setzt man 0,6 k Kaliumbichromat zu und erhält $^1/_2$ Stunde im Kochen, spült u. s. w. Die Behandlung mit Bichromat kann auch in einem besonderen Bade vorgenommen werden. — Nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1896) bestellt man für Dunkelbraun auf 100 k Merino z. B. einen passenden Bottich mit 2 bis 3 cbm Wasser, fügt die Lösung von 4 k des Farbstoffes aus diazotirter Naphtionsäure und α-Naphtol, ferner 4 k Schwefelsäure und 10 k Glaubersalz zu, geht mit dem vorher gereinigten und genetzten Merino bei 50° ein und treibt zum Kochen, wodurch der Stoff orange gefärbt wird. Nach $^3/_4$stündigem Kochen fügt man 3 k Kaliumbichromat zu und lässt nochmals $^3/_4$ Stunden kochen, wobei die Farbe nach und nach in ein tiefes schönes Dunkelbraun übergeht. Die so erzielte Färbung ist echt gegen Alkalien jeder Art in der Walke und Wäsche, sowie auch gegen Säuren, während die Färbung vor dem Zusatze des Kaliumbichromats äusserst säure- und alkali-empfindlich war. Statt die Oxydation in demselben Bade vorzunehmen, kann man auch in einem zweiten Bade mit Kaliumbichromat mit oder ohne Säurezusatz die Farbe entwickeln.

Basische Farbstoffe — meist salzsaure Salze oder Chlorzinkdoppelsalze von Farbbasen (nicht sulfonirte Rosaniline, Malachitgrün, Auramin, Rhodamin, Methylenblau, einige Azofarbstoffe) — werden von Wolle ohne jeden Zusatz aufgenommen. Kalkhaltiges Wasser ist vorher mit Essigsäure zu neutralisiren. Man geht meist lauwarm in das Bad ein und lässt die Temperatur innerhalb einer Stunde auf etwa 80° steigen. Die Färbungen sind alkaliecht, aber wenig lichtecht.

Beizenfarbstoffe, welche mit Beizen Lacke geben, erfordern ein reines, bez. mit Essigsäure corrigirtes Wasser. Beim Färben auf vorgebeizter Wolle wird die gereinigte Wolle zunächst mit einer Beize (S. 161) getränkt, was mit Hand oder Maschinen (S. 174) geschieht. Besonders wichtig ist in neuerer Zeit die Chrom-

1) Im Jahre 1877 hat Frankreich 2324 t Orseilleflechten eingeführt und 511 t verarbeitete Orseille ausgeführt. Im Jahre 1881 fiel die Einfuhr auf 1487 t, während die Ausfuhr auf 930 t stieg. Der Verbrauch der Orseille in Frankreich ist jetzt nur noch von geringer Bedeutung und die Fabrikation dieses Productes ist dem Untergange geweiht. Die Orseille wird kaum noch zur Erzeugung von verschiedenen Tönen von Grau angewendet.

beize (S. 163) geworden. Man beschickt das Bad mit 2 bis 4 Proc. Bichromat (vom Gewicht der Waare) und den etwaigen Zusätzen, geht handwarm ein, bringt langsam zum Kochen und kocht noch 1 bis $1^1/_2$ Stunden; nach leichtem Spülen oder (weniger gut) scharfem Schleudern kann gefärbt werden. Beim Beizen mit Bichromat allein wird die Flotte nur sehr unvollkommen ausgenutzt; von 3 Proc. Chromkali kommt nur etwa 1 Proc. zur Wirkung. Man säuert daher mit Schwefelsäure, seltener mit Salzsäure an. Zur Ueberführung der bei den Bichromatverfahren in der Wolle abgelagerten Chromsäure in Chromoxyd kann das Natriumbisulfit dienen; es ist nur ein kurzes Umziehen der geheizten und geschleuderten Wolle in einem lauwarmen Bade von 5proc. Bisulfitlösung 32° B. (auf Wolle berechnet) nöthig, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren und die gelbe Farbe der Wolle in Grün zu verwandeln. Einfacher gestaltet sich diese Reduction durch Zusatz organischer Säuren oder saurer Salze, wie Oxalsäure, Milchsäure und Weinstein, zum Bade. Die gute Wirkung des Weinsteins hierfür ist allgemein anerkannt, während die der Milchsäure (S. 168) noch von einigen Seiten bezweifelt wird. Nach Hoffmann (J. 1896) ist aber 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. Dreher (J. 1896 u. 1898) empfiehlt 3 Proc. Milchsäure (50proc.), 1,5 Proc. Bichromat und 1 Proc. Schwefelsäure, kaltes bis lauwarmes Eingehen und späteres Kochen für lose Wolle, Garn u. dgl. Dagegen muss bei dichten Geweben und fettigen Faserstoffen von vornherein gekocht werden. Damit auch bei Milchsäureverwendung der Sud nur langsam aufgeht, wird Ammonsulfat zugesetzt. Arbeitet man z. B. mit 3 Proc. Milchsäure, 1,5 Proc. Bichromat und 1 Proc. Ammonsulfat, so erhält man einen dem Weinsteinsud im ganzen Verlauf nahekommenden Beizverlauf mit dem Unterschiede, dass man die Beizflotte auch ausgezogen erhält; dies zu beschleunigen, je nach Wunsch, fügt man dann noch etwas Schwefelsäure ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc.) später zu. Auch Kielmeyer (J. 1899) empfiehlt Milchsäure. — Nach Alt (J. 1899) soll sich als guter Ansatz für eine mittlere Beize folgende Vorschrift bewährt haben:

3,5 Proc. Lignorosin,
1,2 „ Schwefelsäure 66° Bé.,
2 „ Bichromat.

Man geht mit der Wolle etwa bei 40° ein, treibt zum Kochen und kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden[1]).

Für Blauholzschwarz oder Eisenschwarz[2]) wird z. B. die Wolle mit 10 bis 15 Proc. Eisenvitriol, 4 bis 6 Proc. Kupfervitriol und 2 bis 4 Proc. Weinstein gebeizt. Zum Ausfärben werden für lose Wolle, Garne und feinere Stücke hauptsächlich Extracte und für billigere Waaren Blauholzspäne angewendet (S. 60). Das mit Extracten hergestellte Schwarz ist zwar theurer, aber schöner; es besitzt eine reinere Aufsicht als jenes, welches mit Spänen gefärbt worden ist. Mit 10 Proc. festem Extract kann man schon ein schönes Blauschwarz erzeugen. Die Menge der anzuwendenden Blauholzspäne wechselt je nach ihrem Farbstoffgehalt und der Qualität der zu färbenden Waare zwischen 30 und 60 Proc. Die Waare wird in die heisse Flotte ein-

1) Vgl. Theorie der Thonerdebeizen (J. 1898, 1029); Behandlung der Wolle mit Schwefligsäure (J. 1898, 1047).

2) Zur Geschichte der Schwarzfärberei die beiläufige Bemerkung, dass die Alten schwarz gefärbte Stoffe so gut wie nicht kannten, seit dem Mittelalter hauptsächlich gewisse Stände, wie der Clerus und der Lehrstand sich schwarz trugen, während gegenwärtig, besonders seit dem J. 1840, Schwarz die Lieblingsfarbe der gebildeten Nationen geworden ist.

geführt, dann wird $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang gekocht. — Für Chromschwarz wird die Wolle mit 3 Proc. Kaliumbichromat, 1,5 bis 3 Proc. Kupfervitriol und 1,5 Proc. Schwefelsäure gebeizt, dann wie oben gefärbt und gründlich gewaschen. Oder es werden 50 k Tuch mit der Abkochung von 15 k Blauholz und 1,5 bis 2,5 k Weinstein ausgesotten, gelüftet, und in einem heissen Wasserbade, in welchem 1,5 k Kaliumbichromat oder 0,75 k dieses Salzes und 0,5 k Eisenvitriol gelöst sind, schwarz gefärbt. — Um 50 k Tuch kohlschwarz zu färben, wird die Waare mit 5 k Weinstein und 5 k Chromat 2 Stunden lang kochend angesotten und nach dem Lüften und Abkühlen in 30 k Blauholz schwarz gefärbt. — Für Holzblau wird mit

8 Proc. Alaun,
1 „ Kaliumbichromat,
$^1/_2$ „ Kupfervitriol,
4 „ Weinstein und
2 „ Oxalsäure

verbeizt und mit Blauholz ausgefärbt.

Mit Rothholz (S. 60) erhält man eine bläulichrothe Farbe durch Beizen der Wolle mit 6 Proc. Aluminiumsulfat und 5 Proc. Weinstein, Auswaschen und Färben in besonderem Bade während 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei 80 bis 100° mit 40 bis 60 Proc. Farbholz. Carmoisin erhält man durch Zusatz einer kleinen Menge Ammoniak zum Färbebad gegen das Ende der Färbeoperation. Ein Zusatz von Kreide oder Calciumacetat zum Färbebad wirkt sehr vortheilhaft; die Farbe wird dadurch blauer und intensiver. Lebhaftere Töne von Roth, mehr in Scharlach spielend, erhält man, wenn man dem Färbebad 1 bis 2 Proc. Zinnchlorür und einen gelben Farbstoff, z. B. Gelbholz oder Flavin, zusetzt.

Für Alizarinfarbstoffe wird die gebeizte Wolle zunächst während $^1/_4$ Stunde im kalten Farbbad behandelt, dann steigert man, unter gutem Umziehen, die Temperatur allmählich in etwa 1 Stunde auf 100° und kocht $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden. Wird zu warm eingegangen, oder zu rasch erhitzt, so erhält man leicht unegale Färbungen. Mit loser Wolle kann man bei 40° ins Farbbad eingehen. — Nach Georgievics ist für einen Theil der Alizarinfarbstoffe, wie: Alizarinroth, Alizarinorange, Anthracenbraun und Galleïn, welche in Pastenform in den Handel kommen, eine möglichst neutrale Farbflotte am günstigsten. Bei andern u. z. für die als Pulver in den Handel kommenden Alizarinroth, Alizarinbraun und Galleïn (Pulver), welche Natronsalze von Farbstoffsulfosäuren sind, muss zur Freimachung der Farbsäure ein Ueberschuss von Essigsäure (750 cc Essigsäure 8° Bé. auf 1 k Farbstoff bei früher corrigirtem Wasser) angewendet werden. Die verschiedenen Marken von Alizarinblau, Coeruleïn, Alizaringelb u. s. w. erfordern ausserdem noch einen Zusatz von 2 Proc. Essigsäure 8° Bé., um das Ausziehen zu begünstigen.

Mit anderen Beizenfarbstoffen geht man mit der gebeizten Wolle bei 40° ein, steigert die Temperatur allmählich auf 100° und kocht 1 bis $1^1/_4$ Stunde lang. Sie werden alle in schwach essigsaurem Bade gefärbt und richtet sich die Menge der zuzusetzenden Säure (1 bis 4 Proc. Essigsäure 8° Bé.) ganz darnach, wie der betreffende Farbstoff zieht. In manchen Fällen, z. B. bei Tuchroth, oder bei schwer durchzufärbender Waare, setzt man zuerst essigsaures Natron und später erst Essigsäure zum Farbbade.

Zum Färben der Wolle mit Indophenol erwärmt man 10 *l* Essigsäure, 10 *l* Zinnacetat, 2 k Indophenol, 5 *l* essigsauren Kalk 18° B. und 1 *l* holzessigsaures Eisen 10° B. und giesst in 5 hl Wasser. Man behandelt in dieser Flotte die Stücke während 2 Stunden bei 60°, wäscht und oxydirt mit Bichromat. Die leicht gechlorte Wolle färbt sich leichter und gibt ein dunkleres Blau, welches den kochenden Seifen viel

besser widersteht. — Nach Rosenstiehl's Vorschlag kann die Wolle auch im alkalischen Bade gefärbt werden; man taucht sie bei 50° 2 Minuten in 1 *l* Wasser, 200 g Sodakrystalle, 25 g Indophenol, 25 g Traubenzucker; dann setzt man während einigen Minuten der Luft aus und entwickelt das Blau vollständig durch Chromen (vgl. J. 1882).

Zum Färben mit Alizarinblau S, welches Indigo in vielen Fällen verdrängt hat, wird die Wolle mit Chrom gebeizt durch Ansieden mit 3 k doppelt chromsaurem Kalium und 2,5 k Weinstein auf 100 k Waare. Wollgarn, Kammzug und lose Wolle erfordern für helle Färbungen nur ein einstündiges Beizen mit 2 Proc. Kaliumbichromat und 1 Proc. Weinstein. Es ist unerlässlich, beim Färben Kalk haltiges Wasser durch Zusatz von Essigsäure zu corrigiren. Die Wolle wird im Farbbade gut umgezogen, bis das letztere klar ist, dann kochend aufgefärbt, wobei weiteres Umziehen nicht mehr oder nur sehr mässig nöthig ist. Das Färben muss so lange in kochendem Bade fortgesetzt werden, bis die anfänglich röthlich aufgehende Farbe sich vollständig auf der Wolle fixirt hat und reinen Ton zeigt (vgl. J. 1882, 580; 1883, 582).

Beim Einbadverfahren färbt man in einem Bade, in welchem sich das als Beize dienende Metallsalz sammt dem Farbstoff befindet. In diesem Falle geht also die Lackbildung im Bade selbst vor sich und muss diesem Oxalsäure oder Weinstein zugesetzt werden, damit der Farblack der Faser in gelöster Form dargeboten wird. Dieses Verfahren, welches die lebhaftesten Beizenfärbungen liefert, ist nur dann anwendbar, wenn der betreffende Farblack eine entsprechende Löslichkeit besitzt. Es findet seine hauptsächlichste Anwendung zur Herstellung des Cochenillescharlachs, beim Färben mit gelben Farbhölzern (besonders Quercitron) und bei einigen Blauholzfärbungen. Das Farbbad wird z. B. mit 4 Proc. Eisenvitriol, 2 Proc. Kupfervitriol, 2 Proc. Oxalsäure, 10 Proc. Blauholzextract 30° Bé. und $^1/_2$ bis 1 Proc. Echtgelb angesetzt, aufgekocht, mit kaltem Wasser abgeschreckt, mit der zu färbenden Waare eingegangen, zum Kochen erhitzt und 1 Stunde lang gekocht.

Nach Casella (J. 1901) besetzt man für Wolle oder Halbwolle das Färbebad mit 4 Proc. Naphtylblauschwarz N (Proc. vom Gewicht der Wolle), 15 Proc. Sumachextract 30° Bé., 2 bis 3 Proc. Oxalsäure, geht mit der Waare bei Kochtemperatur ein, färbt, bis das Bad fast ausgezogen ist, und setzt dann 3 Proc. Kupfervitriol und 6 Proc. Eisenvitriol zu. Zur vollständigen Fixirung lässt man etwa 3 bis 4 Stunden kochen; dann wird die Waare gespült und getrocknet. Bei Weiterbenutzung des alten Färbebades setzt man demselben so viel Oxalsäure zu, als erforderlich ist, um das im Bade niedergeschlagene gerbsaure Eisen wieder in Lösung zu bringen, und färbt dann in gleicher Weise, wie oben angegeben, weiter.

Die Küpenfärberei wurde bereits S. 188 besprochen. Schwefelfarben (S. 183), Anilinschwarz (S. 206), Türkischroth (S. 203), Eisfarben (S. 208) werden vorwiegend in der Baumwollfärberei angewendet.

Für das blaue Infanterierocktuch der deutschen Armee ist (J. 1898) ein gegen früher wesentlich hellerer Ton bestimmt worden. Ausserdem ist vorgeschrieben, dass die Waare nicht mehr stückfarbig, sondern wollfarbig und nicht mehr mit Alizarinfarbstoffen, sondern ausschliesslich mit Indigo herzustellen ist. Wie für die Rocktuche, ist auch für die Moltons ein etwas hellerer Ton vorgeschrieben, jedoch ist hierbei die Verwendung der Alizarinfarbstoffe gestattet. Zum Färben der Moltons kommen fast ausschliesslich die einbadigen Alizarinblaus, wie Alizarincyanin, Anthracenblau SWX und Säurealizarinblau, in Anwendung. Alizarincyanin wird auf bekannte Weise gefärbt. Anthracenblau SWX und SWX extra sind eigens für Stückfärberei bestimmte Marken und werden nach einem neueren Verfahren unter Zusatz von 6 Proc. essigsaurem Ammoniak und 4 Proc. Oxalsäure 1 Stunde kochend gefärbt, mit 2,5 Proc. Fluorchrom nachchromirt und so lange gekocht, bis die Nüance vollständig entwickelt ist. Sehr geeignet für die hellere Färbung des Militärmoltons soll das Säurealizarinblau BB (Höchst) sein. Man besetzt das Bad mit 25 Proc. Glaubersalz und 4 Proc. Schwefelsäure, lässt aufkochen, füllt

den Bottich mit kaltem Wasser auf, bis die Temperatur stark gesunken ist, geht hierauf mit der Waare ein, lässt einige Zeit laufen, setzt den in kochendem Wasser sorgfältig gelösten Farbstoff nach und nach zu, treibt langsam zum Kochen und kocht etwa $1^1/_2$ Stunden. Dann schreckt man ab, setzt $2^1/_2$ Proc. Fluorchrom, zuvor in kochendem Wasser gelöst, langsam zu, treibt zum Kochen und kocht so lange, bis die Nüance vollständig entwickelt ist, was nach ungefähr 1 bis $1^1/_2$ Stunden eintritt.

Seidenfärberei. Das Färben von Seide ist im Allgemeinen noch einfacher, da die meist angewendeten Theerfarbstoffe ohne Beize verwendet werden können; Färben mit Beizen geschieht wie bei Wolle. Besonders für die Herstellung zarterer Farben ist aber auf sorgfältige Reinigung zu sehen, wie auch schon S. 126 besprochen ist. Die auf der Walze *A* (Fig. 125) befindliche Waare wird z. B. im Behälter *B* durch eine Walze in 30° warmes Wasser getaucht und wickelt sich dann auf Welle *C* auf, während Walze *D* das überflüssige Wasser abquetscht. Das folgende Entbasten geschieht im Behälter *A* (Fig. 126); die halbe Scheidewand *B* hat eine schräg abfallende Seite, welche mit der senkrechten einen Winkel von 35 bis 40° bildet. Die Waare wird in ihrer Breite glatt

Fig. 125.

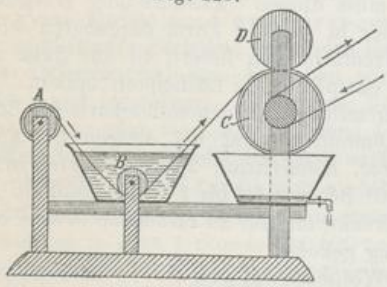
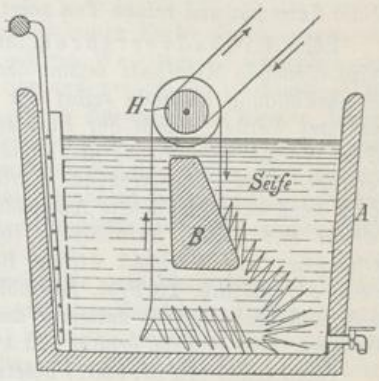


Fig. 126.



über die Welle *H*, welche in die Seifenflüssigkeit eintaucht, einlaufen gelassen und die Enden so zusammengenäht, dass die Waare als unendliches Band die Flüssigkeit durchzieht. Die Scheidewand wird in vielen Färbereien nicht verwendet, es soll jedoch dieselbe ein Verschlingen der Waare verhüten, so dass diese stets über die Haspel glatt läuft. Das Behandeln der Waare geschieht eine Stunde lang in einer 30proc. Marseiller Seifenlösung, in welche man bei 80 bis 85° mit der Waare eingeht. Nach kurzer Zeit wird die Flüssigkeit durch Einleiten von directem Dampf zum Sieden erhitzt. Damit der Dampf aber der Waare nicht schadet, ist um das Dampfrohr ein hölzerner Kasten gelegt, welcher von 8 zu 8 cm Durchbohrungen von 25 mm besitzt. Nach einer Stunde ist die Seide hinreichend entbastet; man dreht nun den Dampfhahn zu, lässt noch einige Zeit das Bad sich abkühlen und schreitet nun zum Aufdrehen der Stoffe auf die Haspel. Man trennt die anfangs zugenähte Naht los und lässt die Waare sich langsam auf der Haspel gleichmässig aufdrehen. — Von hier wird die Waare einer Behandlung in Sodalösung unterworfen; dieselbe kann in denselben Apparaten in fast derselben Weise wie das Abkochen vorgenommen werden. Auch verwendet man häufig hier den Apparat, welcher unter Fig. 125 beschrieben ist. Die Dauer der Behandlung ist 30 bis 40 Minuten bei einer Temperatur von 60 bis 70°; man verwendet 5 Proc. calcinirte Soda vom Gewicht der Waare. Nach der Beendigung dieser Behandlung wird die Waare wie früher aufgehaspelt, in warmem Wasser von 50 bis 60° gespült und nachher nochmals in einem frischen Bade von 30°, welchem man etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt, gesäuert. Alle diese Arbeiten werden am besten in dem

unter Fig. 126 abgebildeten Apparate ausgeführt; man hat in den grösseren Färbereien die Einrichtung so getroffen, dass 4 oder 5 solcher Bottiche in einer Reihe stehen. Ist aus dem ersten Behälter die Waare heraus und in den zweiten eingeführt, so kann man gleich mit frischer Post wieder eingehen. Die so behandelte Waare ist zum Ausfärben fertig (J. 1890).

Um den Gewichtsverlust beim Entschälen der Seide wieder auszugleichen, findet durchweg eine Beschwerung der Seide statt; der solide Fabrikant begnügt sich mit dem Ersatz des thatsächlichen Verlustes (pari). Leider muss aber oft der Seidenfärber auf Verlangen für 100 k rohe Seide 200, ja selbst 400 k schwerschwarzgefärbte abliefern. Derartige hochbeschwerte Seide ist als Betrug (J. 1880, 786) anzusehen. Es scheint auch das Beschweren mit Bleipräparaten oft angewendet zu sein. Das Fixiren von Bleisalzen auf der Gespinnstfaser soll, abgesehen von der Gewichtsvermehrung, jener auch einen satteren Glanz und ein griffigeres Aeussere geben. Das kaiserliche Gesundheitsamt in Berlin hat dagegen (18. Febr. 1881) das Beschweren von Seidenstoffen und Nähseide mit Bleipräparaten für schädlich und strafbar erklärt (J. 1881, 864).

Weisse Seide behandelt man z. B. 1 Stunde mit Zinnchlorid von 25 bis 30° B., wäscht, behandelt darauf $^1/_2$ bis 1 Stunde in einem angewärmten Bade von phosphorsaurem Natron von 3 bis 5° B., wäscht, behandelt schliesslich in einem gleich starken Bade von Natriumsilicat, wäscht und wiederholt diese 3 Operationen je nach dem gewünschten Grade der Beschwerung ein- bis sechsmal. Man erzielt bei fünfmaliger Wiederholung der Beschwerung 100 bis 120 Proc. Uebergewicht, beim Beschweren mit Zinnchlorid und Gerbsäure dagegen nur 40 bis 50 Proc. Uebergewicht. Auch die sehr stark beschwerte Seide bleibt rein weiss (J. 1894). Diese Beschwerung soll die Seide aber stark angreifen (J. 1899).

Nach Silbermann (J. 1896) behandelt man die Seide mit Gerbstoffbad und Schwefligsäure. Oder es werden die Gerbstoffe mittels Gelatine auf der Faser ausgefällt, d. i. in eine Lackform gebracht, wodurch die Faser zu der Aufnahme neuer Mengen Gerbstoffe befähigt wird. Die Gelatine als solche ergibt jedoch keine günstigen Resultate, indem dadurch die Gerbsäure in zu grober, flockiger Beschaffenheit ausgefällt wird und sich der Lack als eine schmutzige Masse auf der Seide festsetzt und ihren Glanz sowie Schmiegsamkeit vollständig vernichtet. Der Niederschlag muss im Gegentheil in möglichst feiner, zertheilter Form ausgefällt werden. Man vermengt daher 10 k Gelatine mit 1,26 k Salpetersäure von 36° Bé. und erwärmt eine Stunde auf 60°, indem man zu vermeiden sucht, dass diese Temperatur überschritten werde, da sonst eine Zersetzung und Entwickelung salpetriger Dämpfe erfolgen würde. Man setzt hierauf der Masse 1,1 k Soda hinzu und verdünnt mit 20 *l* Wasser. — Man bereitet nun ein Bad, das auf je 1 hl Wasser 15 bis 20 k Gerbstoffextract enthält, erhitzt es auf 60° und fügt so viel Schwefelsäure hinzu, dass auf Lackmuspapier eine deutliche Reaction hervortritt. Nun wird mit der Seide eingegangen und die Temperatur allmählich auf 90° erhöht, jetzt wird die Gelatineflüssigkeit (10 Proc. vom Gewicht der Seide) zugegeben, stark umgerührt und die Waare noch 1 oder 2 Stunden umgezogen. Zum Schluss wird das Assoupliren in einem frischen Gerbstoffbade beendigt. Auf diese Weise erhält man in einer Operation eine durchschnittliche Erschwerung von 100 Proc. Soll weiter erschwert werden, so wird die Seide gewaschen und von Neuem in dem Gerbstoffbade, welches entsprechend verstärkt und auf 60° gebracht wurde, behandelt; bei 90° setzt man dann wieder die Gelatinelösung hinzu u. s. w.

Oft wird das Beschweren mit dem Schwarzfärben verbunden. Das Verfahren in Chamond bei Lyon besteht z. B. darin, dass man die passend vorbehandelte Seide in schwach alkalischem Wasser wäscht, dann in Ferrisulfat bei gewöhnlicher Temperatur

mit Eisenoxyd belädt, wäscht und in Ferrocyankalium blau färbt. Die Seide wird alsdann mit Gerbstoff beladen, indem man sie in einer passenden Lösung bei 90 bis 95° bewegt (meist wird zu diesem Zweck Kastanienholzextract verwendet). Es folgt eine Behandlung mit Zinnsalz zum Zweck der Fixirung des Gerbstoffes, und schliesslich ein Blauholzbad. Eine Behandlung mit Seifenlösung und Oelemulsion und endliches Absäuern vollenden den Process. Es ist beachtenswerth, dass der Kalkgehalt des Wassers für die Schönheit der Farbe erforderlich ist (J. 1888, 1114).

Gillet & Sohn machen nach Hummel u. A. folgende Angaben:

Schwarz auf abgekochte Seide; ursprüngliches Gewicht, oder um 10 Proc. beschwert. Lyoner-Schwarz (von 1860) für theure Waare:

1) Beizen in einer kalten, starken Lösung von basischem Ferrisulfat von 29° B. und Auswaschen.

2) Seifen bei 85 bis 90°.

3) Blau färben mit 15 bis 20 Proc. gelbem Blutlaugensalz und dem gleichen Gewicht Salzsäure von 19° B. Die Salzsäure wird in zwei getrennten Portionen zugesetzt.

4) Beizen mit basischem Ferrisulfat und Auswaschen.

5) Man gibt ein Catechubad (50 bis 100 Proc. Catechu) bei 60 bis 80°.

6) Beizen in kalter Lösung mit Alaun oder schwefelsaurer Thonerde und Auswaschen. Der Zweck der Thonerdebeize ist, der Seide eine violette oder blauschwarze Nüance mitzutheilen.

7) Färben mit Blauholz und Seife. Ist die Nüance zu stark violett, so wird etwas Gelbholz zugesetzt.

8) Schönen.

Schwarz auf abgekochte Seide, beschwert auf 20 bis 100 Proc. Dieses Schwarz wird auf Organzin und Trame gefärbt, für Atlas, Sarcenet, Taffetas u. dgl.:

1) Beizen mit basischem Ferrisulfat, dann Seifen. Diese Operationen 1- bis 8mal wiederholen, je nach der gewünschten Beschwerung.

2) Blau färben; die Verhältnisse von gelbem Blutlaugensalz und Salzsäure variiren mit der auf der Seide fixirten Menge Eisenoxyd.

3) Man gibt ein Catechubad (100 bis 150 Proc.) mit Zusatz von 10 bis 15 Proc. Zinnchlorür bei 60 bis 80°.

Die Anwendung von Zinnchlorür beim Färben beschwerter Schwarzfarben auf Seide ist von grösster Wichtigkeit, da dadurch die Fixirung des Catechu durch Bildung eines Zinntannats ganz bedeutend erleichtert wird.

4) Man gibt ein zweites Bad von Catechu (100 bis 200 Proc.). Dieses wird auf der Seide einzig durch die Wirkung der anwesenden Zinnbeize fixirt.

5) Beizen mit holzessigsaurem Eisen.

6) Färben mit Blauholz und Seife.

7) Schönen.

Man erhält blaue Töne von Schwarz durch viermalige Wiederholung der Operationen 5, 4, 6 in gegebener Ordnung. Die einzigen Umstände, welche die Beschwerung begrenzen, sind die Stärke, Elasticität und der Glanz der Seide selbst. In der Regel wird abgekochter Organzin um 60 bis 70 Proc., abgekochte Trame um 100 Proc. beschwert.

Schweres Schwarz, beschwert auf 400 Proc., benutzt man für Fransen und Pariser und Lyoner Modeartikel; auch für Trame zu Atlas, billige Bänder u. dgl. Die Rohseide wird durch abwechselnde Behandlung in Kastanienextract und holzessigsaurem Eisen gefärbt. Nach 15maliger Wiederholung dieser Operationen ist die Seide auf etwa 400 Proc. beschwert. Die ferneren Operationen bestehen im Schönen mit 10 bis 20 Proc. Olivenöl. Beim ersten Bade mit Kastanienextract wird die Temperatur genügend erhöht, um den Seidenleim zu erweichen, was die Trame geschmeidig macht (souplirt). Verschiedene Qualitäten Seide verlangen verschiedene Behandlung. Bengalische Seide wird leicht geschmeidig; chinesische Seide weniger leicht als europäische.

Feine schwarze Souples. Man erhält die feinsten Souples bei Anwendung eines möglichst weichen Wassers, wie das des Gier zu Saint-Chamond (abweichend von obiger Angabe):

1) Beizen mit basischem Ferrisulfat.

2) Man gibt ein Sodabad bei 30 bis 40° mit 50 Proc. Krystallsoda.

3) Blau färben mit Ferrocyankalium.

4) Soupliren durch Behandlung in einem Bade von Galläpfeln, Dividivi oder einem anderen,

ähnlichen Gerbstoff. Erwärmen des Bades auf 90 bis 95° während 1 bis 3 Stunden, je nach der Qualität der Seide.

5) Man lässt die Seide im Bade Nr. 4 liegen, bis dieses kalt ist und fügt sodann 5 bis 15 Proc. Zinnsalz hinzu.

6) Man gibt ein Seifenbad bei 30 bis 35° mit 60 bis 80 Proc. Seife.

7) Schönen mit 5 bis 15 Proc. Oel.

Ein Eisenbad gibt 40 bis 50 Proc. Beschwerung (leichte Souple); 2 Bäder geben 60 bis 70 Proc.; 3 Bäder geben 80 Proc.; 4 Bäder geben 80 bis 100 Proc.

Das Schönen hat zum Zweck, den geschmeidigen Griff und den Glanz der Seide wiederherzustellen, da diese Eigenschaften durch die Menge fremder Stoffe, womit die Seidenfaser incrustirt wurde, sehr gelitten haben. Für abgekochte Seide nimmt man ungefähr 1 bis 2 Proc. Olivenöl; für Souple 5 bis 15 Proc.; für Fransen u. s. w. 5 bis 20 Proc. Das Oel wird mit kohlensaurem Natron bei 60 bis 70° oder mit Aetznatron in der Kälte zu einer Emulsion verarbeitet und sofort in dem Bade mit Wasser gemischt. Die Seide muss sogleich in der Mischung behandelt werden, ehe das Oel sich wieder abtrennt. Sehr oft gibt man einen Zusatz von 40 bis 60 Proc. Citronensäure, Weinsäure oder Essigsäure; selten von Salzsäure. Nach jeder Beiz- oder Färbeoperation wird in der Regel gut ausgewaschen und der Ueberschuss von Wasser mittels der Centrifuge entfernt, um die nachfolgenden Bäder nicht zu verdünnen. Die gewöhnliche Dauer jeder Operation schwankt zwischen 1 bis 2 Stunden, in den Tanninbädern aber muss die Seide länger, gewöhnlich über Nacht, liegen bleiben.

Beim Schwarzfärben der Seide nehmen Festigkeit und Elasticität in folgender Weise ab:

	Abnahme der Festigkeit Proc.	Abnahme der Elasticität Proc.
Nach dem Beschweren mit Pinksalz und Abkochen	10,8	11,2
Nach dem Grundiren mit Eisen und Seifen	14,7	14,8
Nach dem Blaumachen	4,4	8,8
Nach dem ersten Catechu und Zinnsalz	11,5	20,8
Nach dem darauf folgenden Seifen	12,5	14,5
Nach dem zweiten Catechu	14,2	29,4
Nach dem holzsauren Eisen und darauf folgendem Catechu	10,6	25,0
Nach dem Ausfärben	12,4	18,6

Aus den vorliegenden Zahlen ergibt sich, dass eine günstige Wirkung, wie die des Blaumachen nach dem Eisen, bei keiner anderen Operation zu finden ist, vielmehr sinkt die Festigkeit ziemlich stetig und nimmt nur nach dem Ausfärben ein wenig zu; ähnlich verhält sich die Elasticität, mit dem Unterschiede, dass sie nach jeder Behandlung mit Catechu ausgesprochen zurückgeht, so lange kein Seifen stattfindet. Nach jedem Seifen, daher auch beim Ausfärben, nimmt die Elasticität wieder zu (J. 1890, 1124).

Saure Theerfarbstoffe werden, wie bei Wolle, in saurem — meist schwefelsaurem — Bade verwendet; bei Eosinen verwendet man Essigsäure oder Weinsäure. Die Farbstoffe ziehen auf Seide schon in der Kälte an, doch wird meist erwärmt. Statt Glaubersalz setzt man häufig die beim Entbasten der Seide (S. 198) erhaltene Bastseifenlösung zu. Die Seifenlösung wird angesäuert, aufgekocht, die Seide eingelegt, wieder herausgenommen und nun erst die erforderliche Menge Wasser und ein Theil der Farbstofflösung zugesetzt; dabei bleibt das aus der Bastseife ausgeschiedene Fett in sehr feiner Emulsion. Je nach dem Egalisirungsvermögen der Farbstoffe beträgt die Menge der angewendeten Bastseifenlösung $^1/_3$ bis $^1/_4$ der ganzen Flotte. Die Farbstofflösung wird während des Färbens allmählich zugesetzt. Man geht mit der Seide bei 30 bis 40° in die Flotte ein, treibt unter gutem Umziehen bis nahe zur Kochhitze und färbt bei etwa 90° fertig aus. Ein Erhitzen bis zum Kochen der Flotte soll thunlichst vermieden werden. Nach dem Färben wird die Seide gewaschen, dann durch Behandeln in einem lauwarmen bis heissen Bad, welches man mit derselben Säure, die beim Aus-

färben benutzt wurde, mehr oder weniger stark angesäuert hat, geschönt (avivirt), dann wird ohne zu spülen abgewunden und getrocknet. Dadurch werden die Färbungen lebhafter und die Seide erhält „Griff", d. h. sie fühlt sich etwas spröder und härter an und knirscht beim Zusammendrücken. Sie erhält um so mehr Griff, je stärker sauer und je heisser das Säurebad angewendet wird. Um der Seide den Griff vollständig zu nehmen, wird sie in ein lauwarmes Bad von Walkerde (25 bis 30 Proc. vom Gewicht der Seide) gesteckt und einige Stunden darin belassen.

Basische Farbstoffe werden nur wenig für Seide verwendet. Malachitgrün z. B. färbt man bei 50 bis 60° in einem Bade, welches eine geringe Menge Seife oder Bastseife enthält. Zuweilen wird dem Bade etwas Schwefelsäure zugesetzt. Gutes Waschen, Schönen in einem kalten, sehr leicht mit Essigsäure angesäuerten Bade und Trocknen. Für gelbe Töne von Grün setzt man dem Färbebad Auramin oder einen anderen basischen, gelben Farbstoff zu.

Für Beizenfarbstoffe verwendet man bei hellen Tönen besonders Thonerde- und Zinnbeizen (S. 165), für dunkle Eisen- und Chrombeizen (S. 163). Um z. B. Modefarben, Grau u. s. w., waschecht auf Seide zu färben, wird dieselbe nach dem Entbasten sehr gut gespült und kochend mit Alaun gebeizt. Auf 5 k Seide nimmt man 1 k Alaun, legt 5 bis 6 Stunden ein und fixirt sodann, indem man auf einem kalten Bade unter Zusatz von 100 g Eisenvitriol $^1/_4$ Stunde bewegt, dann wird die Seide gut ausgewaschen. Man verwendet nun 30 bis 40° warmes Wasser unter Zusatz von wenig Marseiller Seife und Blauholzabkochung; mit dem Zusatz von letzterer muss man sehr vorsichtig sein, da ein wenig zu viel davon die Farbe um mehrere Töne zu dunkel machen würde, so dass man genöthigt wäre, um sie wieder heller zu machen, mit Schwefelsäure die Farbe zu zerstören. Die ganze Behandlung mit Alaun und Eisen müsste wiederholt werden; die Farbe fällt aber bei zweimaligem Beizen nie so schön aus, als wenn sie das erste Mal richtig getroffen ist. Ist die Färbung nach Muster ausgefallen, so zieht man durch ein 50° warmes Seifenbad; die Farbe ist nunmehr vollständig waschecht. — Wenn man Farbtöne erzielen will, welche mehr in's Röthliche oder Gelbliche fallen, so setzt man dem Färbebade je nach der Nüance mehr oder weniger Gelbholz- oder Rothholzabkochung hinzu. Hat man Farben, welche in's Bräunliche fallen, z. B. Kupfer, Hellbraun, Dunkelbraun, Rothbraun u. s. w., so grundirt man dieselben, je nach dem Farbeton, mit mehr oder weniger Orleans, wäscht gut aus, alaunirt 5 bis 6 Stunden (lässt aber Eisenvitriol weg) und färbt aus in 50 bis 60° warmem Bade mit Blauholz, Rothholz und Gelbholz. Nach dem Färben wird noch durch eine warme Seife genommen; auch diese Färbungen sind vollständig waschecht. — Für waschechtes Marineblau wird die Seide mit spritlöslichem Victoriablau grundirt, gut ausgewaschen und mit Alaun und Eisenvitriol gebeizt, wie eben bei Grau beschrieben. Man färbt dann aus mit Blauholz, 60 bis 75° warm, unter Zusatz von etwas Marseiller Seife, bei dunkeln Tönen fügt man Rothholz und Gelbholz hinzu. Sowie die gewünschte Farbe erreicht ist, wird 60° warm geseift, ausgewaschen und ganz schwach mit Essigsäure geschönt. Man kann dieses Marineblau auch mit Alizarin färben. — Wenn man ein schönes waschechtes Grün erzielen will, so grundirt man ebenso mit Victoriablau, alaunirt wie beschrieben und färbt mit Gelbholz unter entsprechendem Zusatz von Blauholz, seift, wäscht und schönt mit Essigsäure. — Ein waschechtes Roth wird mit Alizarin erhalten (J. 1890).

Baumwollfärberei. Wegen der geringen Anziehungskraft der Cellulose für die meisten Farbstoffe muss gewöhnlich die Baumwolle vor dem Färben gebeizt werden; Küpenblau (S. 188), Anilinschwarz (S. 206) und die sog. substantiven Farbstoffe bedürfen jedoch keiner Beize.

Das Tränken der Baumwolle mit Beize (S. 161) geschieht meist mit Maschinen (S. 169 bis 176), ebenso das Färben, lose Baumwolle mit kreisender Flotte (S. 169), Garn und Gewebe durch Umziehen (Hantiren) (S. 172) oder Durchziehen (Passiren) (S. 148).

Für Blauholzschwarz wird z. B. die Baumwolle in einer kalten Lösung von holzessigsaurem oder salpetersaurem Eisenoxyd von etwa 3,5° B. bis zur vollständigen Sättigung durchgearbeitet; nach dem Ausquetschen wird das Eisen durch Behandlung des Materials in einem kalten, schwachen Bade von Natriumcarbonat oder Kalkmilch fixirt, dann wird die Baumwolle gut in Wasser ausgewaschen. Ein echteres Schwarz erhält man durch Befestigen von gerbsaurem Eisenoxyd auf der Faser. Man behandelt die Baumwolle in einem kalten Aufguss von ungefähr 30 bis 40 Proc. Sumach oder Galläpfel, Myrobalanen u. dgl. und lässt dieselbe mehrere Stunden in dem Bade liegen; dann entfernt man den Ueberschuss an Flüssigkeit und behandelt, ohne vorheriges Auswaschen, die Baumwolle ungefähr $^1/_2$ Stunde in einer kalten Lösung von holzessigsaurem oder schwefelsaurem Eisen von 1,5 bis 3° B. und wäscht gut aus. — Das Färben muss in einem besonderen Bade stattfinden, welches eine passende Menge frisch bereiteter Blauholzabtrocknung mit einer geringen Menge Gelbholzextract oder Quercitronextract enthält. Die Baumwolle wird in die kalte Färbeflüssigkeit gebracht und die Temperatur allmählich auf den Siedepunkt erhöht. Nach dem Färben kann die Baumwolle durch eine Lösung von Kaliumbichromat, 0,5 g im Liter bei 60°, gezogen werden. Die gefärbte Baumwolle wird gewaschen, in einer Seifenlösung von 5 g im Liter bei gemässigter Temperatur durchgearbeitet, dann ausgequetscht und getrocknet. Dieses Einseifen entfernt jeden Anschein von Bronze und verleiht der Farbe einen mehr blauen und angenehmen Ton.

Mit Blauholzextract grundirt und dann mit Kupfervitriol behandelt erhält man indigoartige Färbungen. Schon bei einem geringen Zusatz eines Gerbstoffes wird die Färbung mit Kupfervitriol, trotz gleich bleibender Menge Blauholzextractes, merklich heller und grünlich-grauer und dies steigert sich, je mehr Gerbstoff zugesetzt wird. Wird Quebrachoextract dem Blauholzextract zugesetzt, so werden die Färbungen ebenfalls heller und zugleich röther, herrührend von dem rothen Farbstoff, welcher Quebracho enthält. Kastanienextract unterscheidet sich in dieser Beziehung kaum vom Sumachextract; je gerbstoffhaltiger derselbe ist, desto heller wird die Blauholz-Kupfer-Färbung. Zur Erzeugung eines Kohlschwarz mittels Blauholzextract ist es nothwendig, einen gelben Farbstoff beizufügen. Es handelt sich dabei fast ausschliesslich um die beiden Extracte von Gelbholz und Quercitron. Quercitronextract ist billiger als Gelbholzextract und gibt tiefere Färbungen als letzterer. Quercitron gibt auf Eisenbeizen dunklere Olivtöne als Gelbholz, herrührend von dem grösseren Gerbstoffgehalt des Quercitron. Wenn man ein möglichst feines Schwarz herstellen will, so muss man auf die Reinheit der Bäder sehen; man benutzt daher zu solchen Zwecken womöglich weder käuflichen Blauholzextract, sondern selbstausgekochtes Blauholz und einen klarlöslichen Gelbholzextract (J. 1894).

Türkischroth[1]) wird auf Baumwollgarn hergestellt nach dem Emulsions- oder Weissbadverfahren, welches eine 14malige Behandlung in verschiedenen Bädern u. dgl. erfordert. Einfacher sind die Verfahren mit Türkischrothöl. Das Baumwollgarn wird nicht gebleicht, sondern gekocht und zwar für 300 k Garn mit

1) Das Verfahren der Türkischrothfärberei stammt wahrscheinlich aus Indien, wurde dann in der Türkei eingeführt, kam Mitte des 18. Jahrhunderts nach Frankreich. Jetzt sind die Hauptsitze dieser Industrie Elberfeld und Vale of Leven bei Glasgow.

5,5 k calcinirter Soda und 4,5 k Wasserglas. Es wird 4 Stunden bei $1^1/_2$ Atm. Druck gekocht, dann wird gewaschen und sehr scharf geschleudert oder gepresst. Das gut geschleuderte nasse Garn wird mit 30 k Türkischrothöl von 80 Proc. Gehalt bei 30° geölt und bei 40 bis 45° getrocknet. Das Türkischrothöl wird mit Ammoniak neutralisirt; man wendet Ammoniak an, da selbst ein Zusatz im Ueberschuss wegen dessen Flüchtigkeit wenig oder keinen nachtheiligen Einfluss hat, ferner zersetzt sich die Ammoniakverbindung des Türkischrothöles beim Dämpfen leichter als die Natriumverbindung und es findet daher eine vollständige Fixirung des Oeles statt. Es ist wichtig, den genauen Procentgehalt des Türkischrothöles zu kennen, denn davon hängt die Menge des Oeles und der Thonerde ab, die schliesslich auf der Baumwolle fixirt werden, und folglich auch die Schönheit, Lebhaftigkeit und Echtheit der Farbe. Das Beizen geschieht durch Einlegen über Nacht in eine 6° B. starke essigschwefelsaure Thonerde. Nach dem Beizen wird geschleudert und bei 45° getrocknet. Zum Fixiren oder Befestigen der Beize bekommt das Garn ein Kreidebad, welches 40° warm ist und 4 k reine Schlemmkreide auf 100 k Garn enthält. In diesem Bade wird das Garn 15 Minuten umgezogen, dann gut gewaschen. Dieses hat doppelten Zweck, erstens wird die Thonerde auf der Faser fixirt; zweitens bleibt trotz des Waschens ein kleiner Theil des Kalkes auf der Faser haften, welcher beim nachherigen Färben mit Alizarin nothwendig ist, wenn die Farbe gut und haltbar sein soll. Man färbt mit 8 k Alizarin von 20 Proc. Gehalt auf 100 k mit Zugabe von 0,5 k Türkischrothöl. Wird dieser Zusatz bei gekreideltem Garne weggelassen, so nimmt die Färbung ein bräunliches Aussehen an. Das Färben geschieht $^1/_2$ Stunde kalt, 1 Stunde bis 60° und 1 Stunde zwischen 60 bis 65°, also Gesammt-Färbezeit $2^1/_2$ Stunden, dann wird gewaschen, getrocknet und 2 Stunden bei $1^1/_2$ Atm. Druck gedämpft. — Das Dämpfen nach dem Färben ertheilt der Farbe Feuer und Echtheit, besonders wenn das Färben bei niedriger Temperatur ausgeführt wurde. Das Dämpfen begünstigt das Eindringen des Farbstoffes in die Faser und verschönert die Farbe in Folge der Einwirkung der Fettsubstanz auf den Alizarin-Kalk-Thonerdelack. Zum Schluss folgt das Schönen (Aviviren) unter Anwendung von 4 k Marseiller Seife, 1 k Krystallsoda und 250 g Zinnsalz. Man schönt $3^1/_2$ Stunden bei 1 Atm. Druck und trocknet (J. 1895).

Das Verfahren der Bad. Anilinfabr. (J. 1901) besteht darin, dass man die Waare mit einer aus Ricinusöl, Aetznatron, zinnsaurem Natron, Thonerdenatron und phosphorsaurem Natron durch Kochen hergestellten Lösung ölt, trocknet, darauf mit einer stark sauren Beize aus schwefelsaurer Thonerde und Salmiak, zweckmässig unter Zusatz von schwefelsaurer Magnesia, behandelt, und, ohne neuerdings zu trocknen, in kochendem Bade mit Alizarin oder ähnlichen Beizenfarbstoffen ausfärbt, und ohne zu dämpfen in üblicher Weise wäscht, avivirt und fertig macht. — Die Angaben folgender Beispiele beziehen sich auf 45,6 k (100 Pfd. englisch) Baumwollgarn. 1. Auskochen. Das Garn wird in üblicher Weise unter Druck mit 1 k calcinirter Soda allein oder zusammen mit $^1/_2$ k Wasserglaslösung von 40° B. 2 Stunden ausgekocht, gewaschen und abgeschleudert. — 2. Oelen. Man bereitet eine Ricinusölseife auf folgende Weise: 14 k Aetznatron, 25 k zinnsaures Natron (Zinnsoda), 15 k Thonerdenatron (Natriumaluminat, käufliches), 10 k phosphorsaures Natron werden in 2 hl kochendem Wasser gelöst, alsdann 100 k Ricinusöl zugesetzt und so lange gekocht, bis das Oel vollkommen verseift ist. Man bringt nun das Ganze durch Zusatz von Wasser auf 850 *l*; die Oellösung soll 9° B. zeigen. Man behandelt zweckmässig 1 k Baumwolle gleichzeitig zusammen, und zwar in 6 *l* Oellösung und 2 *l* Wasser (möglichst kalkfrei); für jedes weitere k Garn wird $^1/_2$ *l* Oellösung zugesetzt. Nach nochmaligem Durchziehen wird das Garn ausgeschlagen und bei 60 bis 70° getrocknet. Die gegebenen Mengenverhältnisse der einzelnen zur Darstellung des Türkischrothölbades verwendeten Bestandtheile können innerhalb weiter

Grenzen abgeändert werden, ergeben jedoch nach den bisherigen Erfahrungen die günstigsten Resultate. — 3. Beizen. 40 k schwefelsaure Thonerde werden in 240 *l* kochendem Wasser gelöst, die klare Lösung wird abgezogen; dieselbe soll etwa 12° B. zeigen. Unmittelbar vor dem Gebrauch setzt man 6,4 k Salmiak, 5,2 k schwefelsaure Magnesia, in 120 *l* kochendem Wasser gelöst, zu. Die Beize soll 7° B. zeigen. Die Garne werden in Partien von 1 k bei 35 bis 40° behandelt, als Ansatzflotte sind 12 *l* Beize nothwendig; für jedes weitere k setzt man 7,50 cc Beize zu. Nach einmaligem Durchziehen werden die Garne gut ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Auch in dieser Beize können die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile abgeändert werden; wesentlich ist, dass dieselbe im Gegensatz zu den üblichen Beizen stark sauer ist; der Zusatz von schwefelsaurer Magnesia ist nicht durchaus Bedingung zum Gelingen des Verfahrens, bewirkt aber die Erreichung gleichmässiger Färbungen. — 4. Ausfärben. Die gebeizten Garne werden, ohne zu trocknen, gefärbt. Man bestellt die Färbeflotte mit 8 bis 10 Proc. Alizarin (20proc.), 1 bis 1,5 Proc. (je nach der Härte des Wassers) essigsaurem Kalk (in Wasser gelöst), geht mit dem Garn ein und zieht $^1/_4$ Stunde kalt um. Hierauf treibt man in $^3/_4$ Stunden zum Kochen und kocht bis $1^1/_2$ Stunden; zum Schluss wird gut gewaschen. — 5. Das Schönen kann entweder in offenen Kufen oder in geschlossenen Apparaten unter Druck vorgenommen werden. Man kocht das Wasser mit 2 bis 4 k calcinirter Soda auf 10 hl (je nach der Härte des Wassers) auf und schöpft den entstehenden Schaum ab. Nun fügt man eine Emulsion zu aus 5 k Tournantöl, 2,5 k Seife, 1 k Kartoffelstärke (Seife und Kartoffelstärke jede für sich in heissem Wasser gelöst, dann das Tournantöl zugegeben), geht mit dem Garn ein und schönt 1 bis $1^1/_2$ Stunden (wenn Druckapparate vorhanden sind, bei 1 Atm.). Das geschönte Garn wird gut gewaschen und getrocknet.

Garnwickel werden nach Hölken (J. 1896) mittels Durchsaugens oder -drückens mit einer 10proc. Türkischrothöllösung getränkt, von der überschüssigen Flüssigkeit befreit und getrocknet oder auch in nassem Zustande mit Thonerdebeize behandelt. Die Thonerdebeize wird z. B. wie folgt zusammengesetzt:

12,5 k	schwefelsaure Thonerde,
1,5 „	calcinirte Soda,
2,5 *l*	Essigsäure 2° Bé.,
6 „	essigsaurer Kalk 15° Bé.,
100 „	Wasser.

Nach der Behandlung mit dieser Thonerdebeize werden die Garnwickel entweder nass oder trocken der Einwirkung einer Lösung von borsaurem Natron ausgesetzt, um die Beize zu fixiren. Hierauf wird das Alizarinfärbebad in der Kälte, und zwar in einer die angewendeten Beizgrade zweckentsprechend übersteigenden Concentration, nämlich in einer Stärke von 40 g Alizarin und 20 g Soda auf 1 *l* Wasser angewendet und während des Färbeprocesses durch „Auffüttern“ auf dieser Concentration erhalten. Nach dem Färben werden die Garnwickel von dem überschüssigen, nicht gebundenen Alizarin mechanisch ziemlich befreit, worauf man das alkalische Lösungsmittel durch Absäuern entfernt, eine in der Türkischrothfärberei und Beizenfärberei im Allgemeinen bis jetzt nicht bekannte Methode. Dann wird geölt und 1 bis $2^1/_2$ Stunden unter Druck gedämpft. Es folgt eine Avivage unter Druck.

Rosenstiehl, dann Liechti (J. 1883) haben nachgewiesen, dass der beim Türkischrothverfahren erzeugte Farblack ausser Thonerde stets Kalk enthält, bei Verwendung von Aluminiumbeizen also kalkhaltiges Wasser erforderlich ist; normales Roth soll die Zusammensetzung $Al_2O_3 . CaO_2(C_{14}H_6O_3)_3$ besitzen; um es auf der Faser zu erzeugen, soll der Stoff auf 1 qm 0,198 g Al_2O_3 enthalten und mit 7 g Alizarin

(20proc. Paste) ausgefärbt werden. Alle in der Praxis vorkommenden Roth haben einen meist beträchtlichen Ueberschuss an Thonerde, was aber die Farbe weder echter noch schöner macht. Die Menge des beim Färben aufgenommenen Kalkes wird durch die Menge des vorhandenen Alizarins bedingt; ebenso wird ein Stoff, der mehr Kalk enthält, auch mehr Alizarin aufnehmen. Enthält ein Roth freies Kalkalizarat, so ist es bräunlich gefärbt; dämpft man es bei Gegenwart von Türkischrothöl, so wird es viel schöner und lebhafter. Liebermann (J. 1894 u. 1895) zeigte, dass das Verhältniss zwischen Farbstoff, Thonerde und Kalk wechselt, dass also die Aufstellung einer Formel verfrüht ist.

Für bleichechtes Dunkelblau auf 100 k Baumwollgarn wird, nachdem das rohe Baumwollgarn mit 3 k Soda während 3 Stunden bei 2 Atm. gekocht und gründlich gewaschen ist, mit einer Lösung von 90 bis 100 g Natron-Türkischrothöl von 50 Proc. für je 1 *l* geölt, ausgerungen und während 12 Stunden bei 65° getrocknet. Das Garn wird dann auf der Wanne während $^3/_4$ Stunden in 80° warmer Tanninlösung umgezogen, hierauf 12 Stunden in diese Flotte eingelegt und nach dem Erkalten ausgeschleudert. Man verwendet dabei die 10- bis 15fache Wassermenge vom Gewicht des Garnes, berechnet mit 5 g Tannin für je 1 *l*. Bei Altrothgrund mit Tournantöl ist die Tannirung nicht erforderlich. Bei Anwendung von Sumach fällt der Ton etwas grünlicher aus, was besonders nach stattgefundener Bleiche stärker hervortritt. Das tannirte ausgeschleuderte Garn wird 1 Stunde lang in Chromchloridlösung 12° Bé. umgezogen und 12 Stunden in die Flotte eingelegt. Bei Anwendung von Tournantöl wird wie üblich vorher ausgelaugt und gewaschen. Hierauf wird ausgeschleudert und direct, am besten in fliessendem Wasser, gewaschen. Das gewaschene Garn ist nun zum Färben bereit. — Zum Färben muss kalkfreies Wasser verwendet werden. Das Färbebad enthält für 100 k Garn:

15	k Alizarinblau F Teig,
28,5 *l*	Essigsäure 8° Bé.,
17	„ Ammoniak 25proc.,
150	g Tannin,
5	k Alizarin SB Pulver,
5	„ Essigsäure 8° Bé.,
150	g Tannin

$^1/_4$ Stunde kalt umziehen, dann im Laufe einer Stunde langsam zum Kochen erwärmen und $^3/_4$ Stunde auf dem kochenden Bade umziehen (J. 1899).

Anilinschwarz. Wie schon S. 72 erwähnt, erzeugen die meisten in saurer Lösung zur Wirkung kommenden Oxydationsmittel aus Anilinsalzen einen eigenthümlichen Farbstoff, welcher sich durch seine dunkle Färbung, sowie durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln auszeichnet. Als Hauptproduct bildet sich stets eine Verbindung von schwachem, aber deutlich ausgesprochenem Basencharakter, welcher im freien Zustande eine dunkelviolette, fast schwarze Farbe zukommt, während ihre Salze dunkelgrün gefärbt sind. Letztere sind leicht zersetzlich und werden durch Waschen mit Wasser schon theilweise zerlegt, doch gelingt es nur schwierig, die Säuren daraus vollständig zu entfernen. Die zahlreichen vom Anilinschwarz ausgeführten Analysen ergaben, dass dasselbe aus dem Anilin durch einfache Wasserstoffabspaltung entsteht; sie führen sämmtlich annähernd zu dem einfachsten Ausdruck C_6H_5N. Nach Nietzki ist die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ am wahrscheinlichsten. Anilinschwarz wird fast stets auf der Faser, ganz besonders zum Färben und Drucken von Baumwolle verwendet.

Man bringt die Baumwolle in eine stark schwefelsaure Anilinlösung mit Kaliumbichromat. Beim Erhitzen schlägt sich das Anilinschwarz fest auf der Faser nieder. In allen Fällen wird das entstehende Anilinschwarz durch ein schwach alkalisches Bad (Soda oder Kreide) in die schwarze Base verwandelt.

Zum Färben von loser Baumwolle mit Anilinschwarz wird dieselbe nach Aucher (J. 1891) in kleinen Mengen von je 1 k in einem Bade, bestehend aus 2 k Ammoniumsulforicinat auf 50 *l* Wasser, behandelt. Dann wird dieselbe durch ein Bad, welches aus 20 k Salzsäure und 10 k Chromkali besteht, gezogen und sofort in ein anderes Bad, bestehend aus 50 *l* Wasser, 5 k Anilin und 5 k Salzsäure eingebracht. Es wird ausgepresst, 10 Minuten liegen gelassen und in Haufen 12 Stunden der Oxydation überlassen. Zum Schluss wird sie zur vollständigen Oxydation in einem Bade, welches auf 100 k Waare 6 k Chromkali in 10 hl Wasser enthält, behandelt.

Soxhlet (J. 1890) empfiehlt für 50 k Baumwollgarn

680 *l* Wasser,
6,5 k Anilinsalz,
7,5 „ Schwefelsäure 66° B. und
7,5 „ Chromnatron (Natriumbichromat).

Man löst das Anilinsalz in der doppelten Menge heissen Wassers; andererseits löst man das Natriumbichromat in 20 *l* kochendem Wasser und setzt die mit 15 *l* kaltem Wasser verdünnte Schwefelsäure zu. Diese beiden Lösungen hält man besonders in Steintöpfen bei der Färbkufe bereit. Statt des käuflichen Anilinsalzes kann man mit ebenso gutem Erfolge das Anilinöl verwenden, welches natürlich vorher mit einer äquivalenten Menge Salzsäure zu versetzen ist.

Die vorher (ohne Anwendung von Soda) gut ausgekochten Garne werden auf der Schleuder entwässert und derartig auf Stöcke geordnet, dass man 750 bis 850 g Garn zu einem Strang nimmt und vier Stränge auf einen Stock legt, in der Weise, dass etwa 15 bis 17 Stöcke in Anwendung gelangen. Ist das Garn in der Nähe des Farbbottichs hergerichtet, so fügt man die Hälfte der Schwefelsäure-Bichromatlösung und ebenfalls die Hälfte der Anilinsalzlösung dem Bade zu, rührt gut um und bringt die Garne sofort ein; man lässt zehnmal umziehen, die beiden ersten Male recht schnell, hebt die Garne heraus und setzt den Rest der beiden Lösungen zu. Es wird abermals zehnmal umgezogen; fertig zum Waschen. Die ganze Operation nimmt ungefähr eine Stunde in Anspruch, nach welcher Zeit das Bad, welches im Anfange die gelbrothe Farbe einer concentrirten Chromnatronlösung besass, eine trübe grauschwarze Färbung annimmt; dieses Bad ist abzulassen, da es nicht mehr zu gebrauchen ist.

Die gefärbten Baumwollgarne zeigen eine schwarzbräunliche Farbe, welche an der Luft durch weitere Oxydation in kurzer Zeit in ein bronzeartiges Dunkelbraun übergeht; es ist durchaus nothwendig zur richtigen Durchführung der nachfolgenden Operationen, dass das Schwarz überfärbt (überladen) ist. Die so gefärbte Baumwolle bekommt zwei Umzüge auf frischem Wasser, wird geschleudert und kommt auf ein 25° warmes Bad, welches in 1 hl Wasser 10 *l* holzessigsaures Eisen von 12° B. und 100 g Natriumbisulfit von 40° B. enthält; durch Anwendung höherer Temperaturgrade und Veränderungen in dem hier gegebenen Verhältniss von Eisenbeize und Bisulfit, lassen sich alle wünschenswerthen Töne darstellen. Mittels dieses Bades ist die Möglichkeit vorhanden, das Schwarz zu nüanciren; zur selben Zeit wird dadurch aber auch das Abschmutzen und theilweise das Vergrünen verhindert.

Hat man den entsprechenden Ton im zweiten Bade erreicht, so wird abermals gewaschen, in der Schleuder entwässert, worauf man zum Dämpfen schreitet. Dies geschieht am besten in den bekannten Apparaten, welche auch zum Dämpfen des Alizarinroth Verwendung finden. Man dämpft mit trockenem Dampfe $^1/_2$ Stunde bei $^1/_2$ Atm. Druck. Falls es gewünscht wird, kann man noch eine schwache Seifenpassage geben, um dem Garne einen weicheren Griff zu verleihen. Das Baumwollgarn erhält bei diesem Anilinschwarzverfahren eine Gewichtsvermehrung von 7 bis 9 Proc.

Nach Lohmann (J. 1891) wird die mit Sodalösung gewaschene und gedämpfte Baumwolle mit Schwefelkupfer grundirt, indem man zwei Durchzüge gibt. Das Schwefelkupfer wird hergestellt, indem man 15 k Kupfervitriol in 50 *l* heissem Wasser gut auflöst, in einem anderen Gefässe 10 k Schwefelkalium ebenfalls in 50 *l* Wasser.

Von diesen Lösungen setzt man je 1 *l* vor dem Durchzug (Passage) der Baumwolle in dem Trog der Maschine zu. Nach zweimaligem Gebrauch ist die Beize zu erneuern. 10 k Anilinöl (spec. Gew. 1,024) werden mit 10 k Salzsäure von 18° B. so lange gerührt, bis die Lösung auf etwa 20° abgekühlt ist. Ferner werden 20 k salzsaures Anilin mit kochendem Wasser aufgelöst, und nach dem Erkalten beide Lösungen gut gemischt. 15 k chlorsaures Kali werden in 50 *l* Wasser, 8 k Chlorammonium in 30 *l* Wasser, 2,5 k Weizenstärke in 10 *l* Wasser gelöst, beide Lösungen der ersten nach dem Erkalten zugefügt und gut gemischt. Man gibt soviel Wasser zu, bis man eine Beize von 12° B. erhalten hat. Man erhält so einen Ansatz von etwa 200 *l*, welche an einem kühlen Orte unter Verschluss aufzubewahren sind. Die eben grundirte Waare wird jetzt durch die auf 9° B. eingestellte Beize zweimal gezogen, worauf nach dem ersten Durchzug dieselbe durch Zugiessen der 12grädigen Beize auf 9° wieder eingestellt wird. Dann schreitet man zur eigentlichen Oxydation. Die Temperatur darf 50° nicht übersteigen. Die Waare, welche anfangs weiss in die Kammer eintrat, verlässt dieselbe nach Verlauf etwa 1 Stunde dunkelgrün. Um die schwarze Farbe zur vollkommenen Entwickelung zu bringen und sie unvergrünlich zu machen, wird die Waare im Jigger durch eine Lösung von Chromkali (Kaliumbichromat) mit Schwefelsäure (4 Proc. Chromkali, $^1/_2$ Proc. Schwefelsäure) vom Gewicht der Waare bei 50° behandelt. Hierauf wird die Waare gut gespült und mit Seife und Soda gereinigt. Man erhält auf diese Weise ein schönes tiefes Schwarz, welches echt gegen Licht, Säure und Alkalien ist. Um ein Blauschwarz zu erhalten, ist es zu empfehlen, die Seide mit 1 Proc. Reinblau und Essigsäure bei 50 bis 60° zu übersetzen. — Nach anderen Angaben löst man in 1 hl Wasser 22,5 k Anilinsalz, ferner in 35 *l* essigsaurer Thonerdelösung von 9° B. 15 k Natriumchlorat. Man mischt beide Lösungen und fügt durch vorheriges Lösen in 2,5 *l* heissen Wassers 300 g Kupfervitriol zu, lässt, nachdem dies gut gelöst, noch 150 g Eisenvitriol in 1 *l* heissem Wasser lösen und gibt nach gutem Erkalten sämmtliche Mischungen zusammen und verdünnt bis auf 160 *l*. Die vorher ausgekochte, gut gesäuerte und wieder trocken gemachte Baumwolle wird nun damit ebenfalls wie bei den anderen Verfahren kilogrammweise 2- bis 3mal imprägnirt und die Oxydationsmaschine in der Kammer damit beschickt. Die Dauer der Oxydation beträgt hier bei einer Wärmetemperatur von etwa 43° $3^1/_2$ Stunde. Hierauf wird wieder abgenommen und einige Stunden im nicht zu warmen Raume zur Nachoxydation aufbewahrt (J. 1894).

Nach Böhringer (J. 1898) wird zur Erzeugung von Anilinoxydationsschwarz milchsaures Anilin, wie es durch Vermischung von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Milchsäure erhalten wird, benutzt, welches sehr leicht löslich und daher im Gegensatz zum weinsauren Anilin von dem Uebelstande frei ist, dass sich nach dem Trocknen eine harte weisse Kruste bildet, welche sich selbst in feuchter Hänge sehr schwer löst und daher die Oxydation beeinträchtigt. Zur Schonung der Faser vor dem Angriff der bei der Entwickelung des Anilinschwarz frei werdenden Salzsäure wird statt der bisher üblichen essigsauren Thonerde milchsaure Thonerde zugesetzt; derartige Flotten bleiben klar, benetzen die Faser leicht, und die Faser bleibt beim Trocknen stets weich und geschmeidig, weil eine Abscheidung von Thonerdehydrat wie bei der essigsauren Thonerde nicht stattfindet. Die milchsaure Thonerde wird durch Wechselzersetzung von Aluminiumsulfat und Baryumlactat dargestellt.

Das Anilinschwarz wird jetzt vielfach durch die Schwefelfarben (S. 183) ersetzt.

Die Eisfarben, auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe, erfreuen sich seit etwa 20 Jahren einer immermehr wachsenden Bedeutung. Wie schon S. 106 an einigen

Beispielen gezeigt, wird die gebleichte Baumwolle durch eine Lösung eines Phenols (oft β-Naphtol) in Natronlauge gezogen, getrocknet und dann durch die mit Eis gekühlte Lösung eines diazotirten Amins geführt.

Zur Herstellung von Paranitranilinroth durch Handarbeit besteht nach Ullrich (J. 1894) das Grundirungsbad aus 2,5 k β-Naphtol, 3,2 *l* Natronlauge von 22° B. und 7,5 k Türkischrothöl 50proc. (Natronsalz). — Das abgekochte bez. gebleichte Garn wird trocken, zweipfundweise durch das Bad gezogen und gleichmässig abgewunden; dieses kann wiederholt werden. Man gibt in eine Terrine so viel der obigen Flüssigkeit, als zum Umziehen des Garnes nöthig ist und fügt bei jeder neuen Operation so viel frische Flüssigkeit zu, als das Garn aufgenommen hat (etwa 60 Proc. des Gewichts). Eine Erhöhung der oben angegebenen Oelmenge im Grundirungsbad ist besonders bei feineren Garnnummern von günstigem Einfluss. — Anstatt Türkischrothöl kann auch die entsprechende Menge Ricinusseife (Natronsalz oder Ricinusölsäure) benutzt werden. — Die Tiefe der erzielten Nüance ist abhängig von der Menge des aufgenommenen β-Naphtols und richtet sich also sowohl nach der gewählten Concentration des Bades, als auch nach der Art des Abwindens. Das Grundirungsbad ist zwar haltbar, bei längerem Aufbewahren an der Luft färbt es sich jedoch braun und das Roth nimmt alsdann auch einen etwas bräunlichen Ton an. Es empfiehlt sich deshalb, die Präparation nur für den Tagesbedarf zu bereiten. — Nach der Grundirung wird das Garn so rasch als möglich getrocknet. Es darf aber während des Trocknens nicht ruhig hängen, sondern es muss sich dabei in stets rotirender Bewegung befinden; die continuirlichen Trockenmaschinen eignen sich am besten für diesen Zweck. Möglichst rasches und scharfes Trocknen (bei etwa 60°) ist ebenfalls wichtig. Nach erfolgtem Trocknen soll sofort entwickelt werden. Ist dies nicht möglich, so muss das Garn in gut geschlossenen Kasten aufbewahrt werden, um vor der Einwirkung von Feuchtigkeit, Säuredämpfen, Licht und Luft möglichst geschützt zu sein. Das getrocknete Garn darf nie mit feuchten Händen angefasst werden. — Für das Entwickelungsbad werden 1,4 k Paranitranilin extra mit 2,2 *l* Salzsäure von 22° B. und 12 *l* Wasser kochend gelöst. Darauf stellt man das Lösungsgefäss in kaltes Wasser und rührt bis zur Erkaltung. Darauf gibt man 10 k Eis in die Flüssigkeit, lässt dann 5,5 *l* Natriumnitritlösung (145 g im Liter) unter gutem Rühren einlaufen, lässt 15 bis 20 Minuten stehen, filtrirt und stellt mit Eiswasser auf 40 *l* ein (A). 3 k Natriumacetat werden in Wasser gelöst und auf 10 *l* eingestellt (B). Die beiden Lösungen werden unmittelbar vor dem Gebrauch in dem Verhältniss von 4 *l* Lösung A und 1 *l* Lösung B zusammen vermischt. — Zur Entwickelung der Farbe stellt man ein nicht zu verdünntes Bad her, indem man die beiden Lösungen in obigem Verhältniss zu Eiswasser gibt. Das getrocknete Garn wird vorsichtig, ohne dass der Strang die Wand des Gefässes berührt, ungefähr 30 Secunden lang in das Bad eingesenkt. Dann wird der Strang noch einige Secunden hin- und hergenommen und darauf über dem Entwickelungsgefäss ausgerungen. Bei den folgenden Operationen wird das Bad jedesmal wieder durch Zusatz frischer Lösungen nachgebessert. Nach der Entwickelung der Farbe lässt man das Garn noch eine Viertelstunde liegen, wäscht dann sehr gut aus und seift darauf bei 60° 10 Minuten lang (2 g Seife im Liter Wasser). Das Trocknen soll bei niederer Temperatur erfolgen.

Zur Erzeugung von waschechten Färbungen unter Diazotirung und Kuppelung gemischter Disazofarbstoffe mit diazotirbaren Benzol- und nicht diazotirbaren Naphtalinresten dienen nach Angabe der Elberf. Farbenfabr. (J. 1895) zum Vorfärben der Faser diejenigen gemischten Disazofarbstoffe, welche man durch Kuppelung der Tetrazoverbindung des Benzidins oder einer analogen mit 1 Mol. eines zur Bildung einer p-Amidoazoverbindung befähigten Amins der Benzolreihe und 1 Mol. eines nicht mehr weiter diazotirbaren Naphtalinderivates erhält. Diese Farbstoffe liefern nach dem Weiterdiazotiren auf der Faser und Kuppeln mit Phenolen, Aminen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- und Carbonsäuren rothe, violettrothe, violette bis blaue und braune Färbungen von grosser Klarheit und Waschechtheit, von welchen besonders die rein blauen Färbungen nach dem bisherigen Diazotirungsverfahren nicht erhalten werden konnten. Als Beispiel wird ein Blauviolett aus dem Azofarbstoff aus 1 Mol. Benzidin, 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure S und 1 Mol. o-Anisidin in Combination mit β-Naphtol angeführt, ferner ein Bordeauxroth aus β-Naphtol und dem Azofarbstoff aus Benzidin, β-Naphtylamindisulfosäure R und p-Xylidin, welcher sich unter Angriff der Amidogruppe des Xylidins diazotirt, da die β-Naphtylamindisulfosäure R zur Bildung von p-Amidoazoverbindungen nicht befähigt und daher nach der

Kuppelung nicht weiter diazotirbar ist. Ein reines Blau liefert die Combination von β-Naphtol mit dem Azofarbstoff aus Dianisidin, β-Naphtoldisulfosäure F und Amido-p-Kresoläthyläther.

Nach Casella (J. 1894) liefert das p-Amidodiphenylamin, mit diazotirten Tetrazofarbstoffen gekuppelt, echte Färbungen. Von solchen Farbstoffen kommen einerseits hauptsächlich die Disazofarbstoffe aus Paradiaminen, wie Benzidin, und andererseits Amidonaphtolsulfosäuren, α-Naphtylamin und $\alpha_1\beta_1$-Amidonaphtoläther und zugehörige Sulfosäuren in Betracht. Mehrere derartige Producte kommen unter den Bezeichnungen Diazurin, Diazoschwarz, Diazobraun, Nyanza- und Taboraschwarz, Zambesiblau in den Handel. Man färbt z. B. Baumwolle in alkalischem Bade mit Diaminblauschwarz, diazotirt mit Hilfe von Nitrit und Salzsäure und färbt dann in einem Bade von salzsaurem p-Amidodiphenylamin dunkelblau aus.

Das Verfahren zur Erzeugung blauer oder blaugrüner bis schwarzer Farben auf Baumwolle und Seide der Bad. Fabrik (J. 1901) besteht darin, dass man die Bildung des Monoazofarbstoffes auf der Faser vornimmt, indem man die auf die Faser gebrachte $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure a) durch Einwirkung von Diazoverbindungen oder b) durch Einwirkung der Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen in einen Mono- und diesen sodann in einen Disazofarbstoff überführt. — Eine 2,5proc. Lösung des Natronsalzes der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure wird auf Baumwollstoff geklotzt. Nach dem Trocknen führt man den Stoff durch ein etwa 2proc. Bad von p-Dichlordiazobenzolacetat, der Stoff färbt sich hierbei unter Bildung des Monoazofarbstoffes rothviolett, dann schwarz; nach dem Durchzug durch die Diazolösung wird gespült und geseift. Man erhält so eine schwarze Färbung; schwächere Präparationen liefern ein Graublau. — Verwendet man zur Entwickelung der Farbe p-Nitrodiazobenzolacetat, so erhält man ein mehr grünes Schwarz, in dünneren Tönen Grünblau. Andererseits liefert die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-monosulfosäure mit p-Dichlordiazobenzol ein Violettblau bis Violettschwarz, mit p-Nitrodiazobenzol blaugraue bis schwarze Töne. — Ersetzt man in diesem Beispiel die Diazoverbindung des p-Dichloranilins durch die Diazoverbindung des β-Naphtylamins, o-Nitranilins, m-Nitranilins, Nitro-o-toluidins, Nitro-p-toluidins, Nitronaphtylamins $\alpha_1 : \alpha_2$, Nitronaphtylamins $\alpha_1 : \alpha_4$, Nitroamidophenoläthers $OR : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$, Dinitranilins, o-Dichloranilins, p-Dichloranilins, Trichloranilins $1 : 2 : 4 : 5$, Trichloranilins $1 : 2 : 4 : 6$, Dichlor-α-naphtylamins $\alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2$, Dibromanilins $1 : 2 : 4$, Dibromanilins $1 : 2 : 5$, Tribromanilins $1 : 2 : 4 : 6$, Dibromamidophenoläthers $OR : NH_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6$, Dibrom-$\alpha$-naphtylamins $\alpha_1 : \beta_1 : \alpha_2$, Chlornitranilins $NH_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$, Bromnitranilins $NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$, so erhält man gleichfalls schwarze Färbungen, jedoch von weniger röthlichem Ton, als sie durch p-Dichloranilin hervorgebracht werden. — 2,4 k $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_3-monosulfosäure werden unter Zusatz von 0,5 k Aetznatron in 20 *l* Wasser gelöst, zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 4,0 k p Nitrophenylnitrosaminnatrium in 80 *l* Wasser und klotzt diese Mischung auf Baumwollstoff. Auch hierbei entsteht zuerst ein durch seine Löslichkeit in alkalischem Wasser zunehmender Monoazofarbstoff. Nach dem Trocknen lässt man zur Entwickelung des Disazofarbstoffes 24 Stunden hängen, spült und seift. Man erhält ein grünstichiges Schwarz, bei schwächeren Färbungen Graugrün.

Als Beispiele der Färberei von gebeizter Baumwolle mit Theerfarbstoffen mögen folgende dienen: Köchlin beizt die Baumwolle in einem Bade, welches für 100 k Waare 10 bis 12 k Zinnsalz, 5,3 k Zinnchlorid von 55° B. (entsprechend 3 *l*) und 2,5 k Schwefelsäure von 66° B. neben der zur vollständigen Benetzung nöthigen Menge

Wasser enthält. Man überlässt die ausgewundenen Stränge eine Nacht sich selbst behufs vollständiger Fixirung des Zinnes, wäscht dann gründlich und nimmt schliesslich durch ein Bad von 100 g Sodakrystalle in 1 *l* bei 40°. Nach Auswaschen ist die Waare zum Chrombeizen fertig. Die gezinnte Baumwolle wird während einer Stunde bei 80° in einem Bade von 40 bis 50 g Chromalaun in 1 *l* herumgezogen. Wahrscheinlich wäre die Anwendung von basischen Chromsalzen, wie $Cr_4(SO_4)_3(OH)_6$, zweckentsprechender. Hierbei zieht die Waare eine genügende Menge Chromoxyd an, um beim Färben solide und dunkle Töne zu erzeugen, wobei sich bei der Lackbildung der Einfluss des Zinnoxydes mit demjenigen des Chromoxydes mischt. Das durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure dargestellte Solidviolett kann, nachdem es mit Natriumbisulfit löslich gemacht ist, unmittelbar auf die in angegebener Weise mit Chrom gebeizte Baumwolle gefärbt werden und erzeugt hierbei schöne blauviolette Töne, welche in Bezug auf Lebhaftigkeit an Anilinviolett erinnern, aber sich hiervon in vortheilhafter Weise durch ihre ungleich grössere Beständigkeit unterscheiden. Färbt man das Solidviolett in Gegenwart gelber Farbstoffe, wie Quercitron, Kreuzbeeren u. dgl., so erhält man dunkelblaue, Indigo ähnliche Töne. Das Farbebad wird je nach dem gewünschten Tone mit 10 bis 15 Proc. vom Gewichte der Baumwolle an Solidviolett und 6 bis 12 Proc. Quercitronextract von 10° B. zusammengesetzt und hierzu fügt man noch, um etwas grössere Lebhaftigkeit und grössere Indigoähnlichkeit zu erzielen, 1 bis 2 Proc. Tannin und 0,1 bis 0,2 Methylenblau. Stückwaare kann in dieser Flotte breit im Aufsetzkasten (Jigger) oder im Strange gefärbt werden. Man fährt bei gewöhnlicher Temperatur ein und steigert letztere ganz allmählich und regelmässig in $1^1/_2$ Stunde bis auf 70°, bei welcher Temperatur man $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde verbleibt. Das Bad wird vollständig ausgezogen. Hierauf wäscht man und trocknet. Lässt man Dämpfen folgen, so dunkelt nicht nur die Farbe bedeutend nach, sondern wird ausserdem viel widerstandsfähiger. Ebenso ist der Farbstoff ergiebiger, wenn die alkalische Chrombeize auf Stoff gebracht wurde, welcher in Zinnchlorid (1 *l* $SnCl_4$ von 55° auf 16 *l* Wasser) vorbereitet wurde (J. 1889).

Nach Angabe der Höchster Farbw. (J. 1901) bestellt man für Hellblau für 10 k Baumwollgarn das Farbbad mit 300 g Salzsäure von 22° B., der Lösung von 75 g Methylenblau und etwa 2 hl Wasser; man geht mit dem gut ausgekochten Garn bei gewöhnlicher Temperatur ein, zieht etwa 15 Minuten um, schlägt auf und setzt dann dem Farbbade 150 g Tannin zu; nach etwa 20 Minuten Hantiren wird die Lösung von 400 g essigsaurem Natron in mehreren Portionen zugesetzt und unter entsprechendem Hantiren noch weitere 15 Minuten ziehen gelassen. Zur Ueberführung in den Antimonlack setzt man dem Farbbade 75 g Brechweinstein oder die entsprechende Menge eines anderen Antimonsalzes zu und hantirt noch weiter 15 Minuten, wobei man zur Erhöhung der Echtheit auch erwärmen kann. Man spült einmal, schleudert und trocknet. — Nilgrün auf 25 k loser gebleichter Baumwolle. Man bestellt das Farbbad mit etwa 4 hl Wasser, 750 g Salzsäure von 22° B. und der Lösung von 50 g Auramin conc. und 50 g Brillantgrün, geht mit der gut genetzten Baumwolle bei gewöhnlicher Temperatur ein, bewegt 15 Minuten, setzt dann die Lösung von 250 g Tannin zu, bewegt weitere 25 Minuten, fügt hierauf die Lösung von 1 k essigsaurem Natron zu, bewegt nochmals $^1/_4$ Stunde und fixirt am Schlusse mit 125 g Brechweinstein, welchen man unter Umständen auch dem Spülwasser zufügen kann. Man spült, schleudert und trocknet. — Für Echtolive auf 50 k Baumwollsatin bestellt man den Jigger mit etwa 4 hl Wasser, 2,5 k Salzsäure von 22° B., 500 g Janusgelb G und 250 g Aethylblau BF, gibt 4 Touren und setzt dann die erkaltete Abkochung von 7,5 k Blättersumach auf zweimal zu, gibt 6 Touren und setzt dann die Lösung von 3 k essigsaurem Natron auf viermal zu; nach weiteren 4 Touren wird die Lösung von 500 g

Antimonsalz in zwei Portionen zugegeben und die Fixirung durch 4 Touren beendet. Man wäscht gut, quetscht ab und trocknet.

Die ohne Beizen Baumwolle anfärbenden Theerfarbstoffe wirken theilweise selbst als Beize, so dass die damit vorgefärbten Stoffe nunmehr ohne Weiteres mit anderen Farbstoffen gefärbt werden können.

Färben von mercerisirter Baumwolle (S. 151). Kampe (J. 1899) betont, dass die vielfach empfohlene Verwendung von phosphorsaurem Natron, Türkischrothöl, Wasserglas, Borax u. dgl. keine anderen und besseren Resultate ergibt wie Glaubersalz, Seife und Soda. Sehr helle Töne, wie Crème, Blassrosa, Blassblau u. dgl. sind auf Garn wie folgt zu färben. Man erwärmt die 40- bis 50fache Flottenmenge (vom Gewicht des Materials) auf 40°, setzt bei kalkfreiem Wasser so viel Marseiller Seife zu, bei kalkhaltigem an dessen Stelle Soda, dass sich die Flotte schlüpfrig anfühlt, also ziemlich kräftige Alkalinität zeigt. Man geht mit dem vorher genetzten Garn ein und lässt es 10 bis 15 Minuten unter öfterem Umziehen stehen. Dann aufschlagen, den Farbstoff als Lösung durch ein Haarsieb zugeben, wieder eingehen und bis zum Schluss ohne wesentliche Unterbrechung flott umziehen. Zur Erreichung der Vorlage ist höchstens mehr Farbstoff nöthig, keinesfalls Glaubersalz oder Kochsalz, ebensowenig darf die Temperatur die anfängliche Höhe von 40° übersteigen. Besser ist es sogar, sie etwas darunter zu halten. Im ungünstigsten Falle bedingt dies etwas mehr Farbstoff, verhindert jedoch mit Sicherheit Unegalitäten. Wenn unter Zusatz von Seife gefärbt wurde, so kann das Spülen unterbleiben. — Meist wird das Garn mit seidenähnlichem krachendem Griff verlangt. Dieser ist durch auf einander folgende Züge in Seifen- und Säurebädern zu erzeugen. Je öfter man diese wiederholt, desto kräftiger wird der Griff. Als Säure ist Essigsäure zu empfehlen, weil nach dieser nicht, wie bei Schwefelsäure, gespült zu werden braucht. Dagegen verlangt Essigsäure schärferes Trocknen, damit sie möglichst vollständig entweicht. Je vollkommener dies erreicht wird, desto krachender ist der Griff und desto länger bleibt er dies. Für Gewebe sind, entsprechend den viel geringeren Flottenmengen, wesentlich andere Verhältnisse einzuhalten. Gefärbt wird entweder auf dem Jigger oder vortheilhafter auf der Paddingmaschine. Auf dieser arbeitet man mit nicht mehr wie 25 bis 35 *l* Flotte für eine Passage von 200 m 140 cm breiter Waare, also in so kurzer Flotte, dass die anderen Vorsichtsmaassregeln in ausgedehntestem Maasse anzuwenden sind. In erster Linie ist nur kalt und in zweiter kräftig alkalisch zu färben. In gleich günstiger Weise wirkt hier der Druck der Quetschwalzen mit. Dieser beschleunigt nicht nur das Durchfärben, sondern verhindert auch unegales Aufgehen der Farbstoffe dadurch, dass direct nach dem Passiren der Farbflotte alle überflüssigen Theile derselben aus der Waare ausgequetscht werden.

Eine sehr grosse Anzahl von Färbevorschriften enthalten die letzten 20 Jahrgänge von Fischer's Jahresbericht und die angegebenen Specialwerke, auf welche verwiesen werden muss.

Zeugdruck.

Der Zeugdruck[1]) wird ausgeführt 1. durch directes Aufdrucken von Farben, ferner 2. durch Aufdrucken einer Beize auf das Gewebe, Fixiren und Ausfärben in einem Färbebad oder durch directes Ausfärben der Waare, wobei die gewünschten Zeichnungen durch Reserven oder Aetzen erzeugt werden.

1) A. Sansone: Der Zeugdruck (Berlin 1890); — G. v. Georgievics: Gespinnstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei, Appretur (Leipzig 1898).

Die direct aufgedruckten Farben werden durch Dämpfen, Oxydation oder Reduction fixirt.

Körper- oder Pigmentfarben, besonders Ultramarin, Chromfarben, Russ werden mit Albuminlösung gemischt aufgedruckt und durch Dämpfen auf der Faser befestigt; sie werden nur noch sehr wenig angewendet. — Die Farben werden vor dem Aufdrucken (S. 179) mit einem Verdickungsmittel gemischt, um das Ausfliessen der Farbe in den weissen Grund zu hindern. Die gebräuchlichsten Verdickungsmittel sind: Stärke, mit Wasser zu Kleister verkocht; zuweilen wird die Stärke vorher erhitzt (gebrannte Stärke) und hat dann ein geringeres Verdickungsvermögen. Häufig wird Dextrin angewendet; Dextrin aus Kartoffelstärke wird auch Leiogomme, Dextrin aus Reis- oder Maisstärke British-gum genannt; letztere Bezeichnung gilt oft für Dextrin überhaupt. Von den Gummiarten wird besonders arabisches Gummi (1 Th. Gummi auf 0,8 bis 1 Th. Wasser) und Traganth (2 bis 6 Th. auf 100 Th. Wasser) verwendet.

Nach dem zweiten Verfahren wird die Beize aufgedruckt, fixirt und mit Beizenfarbstoffen ausgefärbt, welche nur die gebeizten Stellen färben.

Beim Aetzdruck wird die Waare mit der Beize geklotzt (S. 175), getrocknet, dann wird die Aetze aufgedruckt, gedämpft, gewaschen und gefärbt. Wo durch die Aetze die Beize entfernt ist, wird die Farbe nicht aufgenommen. Häufiger werden die fertigen Farben durch Aufdrucken einer Aetze theilweise entfernt; die geätzten Stellen werden weiss oder gefärbt, wenn der Aetze Farbstoffe zugesetzt waren.

Beim Reservagedruck wird eine sog. Schutzpappe aus Pfeifenthon mit Talg u. dgl. aufgedruckt, welche das Eindringen der Farbe an den bedruckten Stellen mechanisch verhindert. Oder es werden Stoffe aufgedruckt, welche die Aufnahme des Farbstoffes chemisch verhindern. Das Verfahren ist weniger gut als das Aetzen der Farben (J. 1893, 1052).

Wolle wird sorgfältig gereinigt und gebleicht (S. 151); neuerdings wird vielfach Wasserstoffsuperoxyd und Bisulfit hierzu verwandt. Meist wird die Wolle gechlort (S. 161), dann wird auf der Faser Zinnoxyd niedergeschlagen. Oft wird das genetzte Gewebe zunächst zweimal in einer Lösung von zinnsaurem Natron von $3^1/_2{}^0$ Bé. geklotzt und hierauf eine Zeit lang aufgedeckt liegen gelassen; dann zieht man zur Fixation der Zinnsäure durch Schwefelsäure von 2^0 Bé., wäscht gut aus und führt durch eine Lösung, die in 1 hl 4 *l* unterchlorigsaures Natron von 3^0 Bé. und 430 cc Schwefelsäure 66^0 Bé. enthält.

Das Drucken geschieht mit Handmodeln oder Walzendruckmaschinen (S. 179). Man verwendet besonders Säurefarbstoffe und versetzt die Druckfarbe mit Essigsäure oder Weinsäure; es werden aber auch schwach ammoniakalische Druckfarben verwendet. Dann wird feucht gedämpft, gewaschen und getrocknet. Für Buntätzen verwendet man Zinnsalz, für Weissätzen Zinkstaub und Bisulfit u. s. w.

Seide wird ohne Vorbehandlung wie Wolle gedruckt.

Für Baumwollgewebe sind besonders die Beizenfarbstoffe wichtig, namentlich die Alizarinfarbstoffe, ferner die basischen Farbstoffe (Auramin, Malachitgrün, Rhodamin u. s. w.), die Entwickelungsfarben (Anilinschwarz, Eisfarben) und Indigo. Letztere mögen als Beispiele ausführlicher besprochen werden.

Indigodruck. Beim sog. Solidblauverfahren wird ein verdickter Brei von gefälltem Indigweiss aufgedruckt, getrocknet und alsdann durch ein alkalisches Bad genommen, wobei sich das Indigweiss löst und an den bedruckten Stellen in das Zeug eindringt. Durch nachfolgenden Säuredurchzug wird das Indigweiss unlöslich abgeschieden und durch nachfolgende Oxydation in Indigblau verwandelt. Da Indigweiss sehr leicht oxydirt, so ist die Einführung luftbeständiger Verbindungen desselben mit

Formaldehyd oder Kohlensäureabkömmlingen der Bad. Anilinfabr. (J. 1901) eine wesentliche Verbesserung. Es werden z. B. 26,4 Th. aus einer Zinkkalkküpe mit Kohlensäure gefälltes Indigweiss in 100 Th. 96proc. Alkohol gelöst und mit 30 Th. wässeriger 40proc. Formaldehydlösung versetzt. Das Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und von Zeit zu Zeit geschüttelt, bis alles Indigweiss in Reaction getreten ist. Die Abscheidung der gebildeten Indigweissformaldehydverbindung erfolgt theilweise schon beim Stehen und kann durch Zusatz von Wasser vervollständigt werden. Die Indigweissformaldehydverbindung spaltet das Indigweiss bei Einwirkung von Soda leicht ab. Man kann daher durch Aufdruck der Indigweissverbindung mit einer geeigneten alkalischen Verdickung, Dämpfen und nachfolgendes Lüften den Indigo in sehr einfacher Weise und mit sicherem Erfolg auf der Faser niederschlagen.

Nach Schlieper und Baum (J. 1883) wird durch sorgfältiges Mahlen eine Indigomischung aus 25 k Indigo, 1 hl Wasser, 50 *l* Natronlauge von 1,35 spec. Gew. und 58,33 k festes Aetznatron. Die Druckfarben bestehen aus:

	Dunkelblau	Mittelblau	Hellblau
Dextrin	3 k	3 k	3 k
Maisstärke	1,5	1,5	1,5
Wasser	3,75	3,75	3,75
Natronlauge 1,35 spec. Gew.	16	28	40
Indigomischung	30	18	6

Dunkelblau hält 55,5 g Indigo in 1 k Farbe, Mittelblau 33,3 g, Hellblau 11,1 g. Diese Farben werden auf das Gewebe gedruckt, welches mit einer Lösung von 1 k Traubenzucker auf 4 *l* Wasser geklotzt, dann gut getrocknet ist. Nach dem Druck wird rasch bei 60 bis 70° getrocknet und nun 15 bis 20 Secunden durch einen kleinen Dampfkasten geführt, so dass der Indigo reducirt wird. Dann wird er 2 Minuten durch kaltes Wasser gezogen.

Nach Kalle (J. 1901) werden 30 k Indigo gemahlen, mit 50 *l* Wasser angeschlemmt und in der Schlemmmühle etwa 2 Tage lang zerrieben. Man ergänzt nun die Masse mit Wasser auf 100 k, fügt zu derselben 50 k Natronlauge von 45° B. und verrührt gut. 500 g der obigen Indigopaste werden langsam in 2,5 k Dextrinverdickung 1 : 1 eingerührt, mit 1,6 k Wasser und unter Kühlung mit 5,4 k Natronlauge von 45° B. versetzt. Mit dieser Druckfarbe wird das Gewebe bedruckt, getrocknet, unter Ausschluss der Luft bei Vermeidung jedes Feuchtwerdens des Gewebes gedämpft, alsdann gewaschen, gesäuert und wieder gewaschen. — Ferner wird folgende Druckfarbe empfohlen:

125 g Dextrin (Britishgum),
210 „ Wasser,
40 „ Türkischrothöl,
75 „ Indigosalz (S. 93),
550 „ Natronlauge von 40° Bé.

Mit dieser Druckfarbe drucken, trocknen und dämpfen.

Auch Ulrich (J. 1896) empfiehlt das Indigosalz (S. 93). Kattun wird mit Betanaphtolpräparation geklotzt und bei etwa 60° thunlichst rasch getrocknet. Hierauf mit einer Farbe bedruckt, aus

7 *l* Stärke-Traganth-Verdickung,
250 g Indigosalz, gelöst in
1¼ *l* Bisulfit von 38° Bé. und
1 „ Wasser,

ferner einer zweiten Farbe, enthaltend 6,4 *l* Verdickung, die mit 2,5 *l* Diazonaphtalinlösung und unmittelbar vor dem Druck mit 300 g essigsaurem Natron versetzt wurde.

Nach dem Druck wurde getrocknet und hierauf breit durch Lauge von 12° Bé. bei 50° durchgezogen, sofort gewaschen und gesäuert.

Zur Ueberführung von Indigoleukoverbindungen in Indigoblau empfiehlt die Bad. Anilinfabr. (J. 1901) Schwefel. Zur Erzeugung von dunkelblauem Muster auf hellblauem Grund auf Wollstoff wird der Stoff mit einer Mischung aus 80 Proc. Gummiverdickung (1 : 1) und 20 Proc. fein vertheiltem Schwefel (Schwefelblumen) bedruckt. Nach dem Bedrucken wird 5 Minuten mit feuchtem Dampf gedämpft und mit dem Stück in die Küpe gegangen. — Zur Erzeugung von dunkelblauem Muster auf hellblauem Grund auf Baumwolle, Leinen oder Halbleinen wird der Baumwollstoff mit einer Mischung aus 80 Th. Gummiverdickung (1 : 1), 4 Th. fein vertheiltem Schwefel und 10 Th. Natronlauge von 40° B. bedruckt. Nach dem Druck wird 5 Minuten trocken gedämpft, durch angesäuertes Wasser passirt und in kaltem Wasser leicht gespült. Zum Färben gibt man in einer Tauchküpe von mittlerer Stärke einen Zug von etwa $^1/_2$ Stunde. — Für Indigoaufdruck mittels Indophor (S. 94) wird der Baumwollstoff bedruckt mit der Druckfarbe aus: 50 g Indophor, gut gemischt mit 20 g fein vertheiltem Schwefel, 200 g Boraxlösung 3° B. und 730 g Traganthschleim (50 : 1000), hierauf etwa 5 Minuten gedämpft und gespült.

Beim Reservageverfahren wird auf dem zum Druck in geeigneter Weise vorbereiteten Gewebe ein Schutzpapp aufgedruckt, welcher beim nachfolgenden Färben das Eindringen der Indigweisslösung an den betreffenden Stellen verhindert. Der Schutzpapp besteht aus feingeschlemmtem, aufgeweichten Thon und Gummiwasser als Stammmasse, welche nur mechanisch wirkt. Ausserdem fügt man noch Oxydationsmittel zu, wie Kupfervitriol, Grünspan, ferner saure Verbindungen, wie Weinsäure, Alaun u. dgl., welche eine Oxydation des Indigblaus oder aber eine Fällung des Indigweiss hervorrufen, bevor dasselbe mit dem Stoffe in Berührung kommt. Fügt man der Reserve noch andere Verbindungen hinzu, z. B. ein Bleisalz, so wird an den reservirten Stellen beim Färben auf der Küpe Bleioxyd fixirt. Wird alsdann durch Behandlung in schwachem Säurebade der Schutzpapp entfernt, so erscheinen die reservirten Stellen weiss. Nimmt man aber ein Bad mit chromsaurem Kali oder Natron, so wird an den Stellen, wo Bleioxyd niedergeschlagen, eine gelbe Färbung durch Bildung von chromsaurem Blei hervorgerufen, welche man durch einen Kalkdurchzug in Orange, in basisch chromsaures Blei überführen kann.

Bei dem Aetzverfahren wird zuerst ein dunkelblauer Grund hergestellt. Man druckt verdickte Oxydationsmittel auf, wobei der Indigo durch geeignete Nachbehandlung an den bedruckten Stellen in lösliches Isatin verwandelt wird, welches durch Auswaschen beseitigt wird. Druckt man eine verdickte Lösung von Ferricyankalium auf, trocknet und zieht durch Natronlauge von bestimmter Concentration, so wird der Indigo rein weiss geätzt. Beim Chromsäureverfahren druckt man verdicktes, neutrales chromsaures Natron auf, trocknet und zieht durch eine Lösung von Oxalsäure und Schwefelsäure und spült.

Aetzdruck von Nitrosaminroth auf Indigo. Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. druckt man auf den geküpten Stoff folgende Druckpaste auf:

15 g β-Naphtol werden in der Kälte mit
15 „ Natronlauge 38° Bé. und
840 „ Traganthschleim 5proc. behufs Lösung gut verrührt.

Hierzu fügt man

80 g Nitrosaminroth in Teig pat. nebst
50 „ Türkischrothöl F und rührt nochmals gut durch.

Nach dem Aufdruck wird bei etwa 50° getrocknet und dann sofort mit Bichromat überdruckt.

Ansatz: 150 g Natriumbichromat in
580 „ heissem Wasser lösen und
270 „ Dextrin einrühren.

Nach dem Aufdruck trocknen und nunmehr ein etwa 80° heisses Bad von 25 g Schwefelsäure 66° Bé., 25 g Oxalsäure im Liter Wasser durchziehen. Man erhält nun an den Stellen, an denen Nitrosaminroth auf Indigo liegt und mit Bichromat überdruckt ist, Roth; an den Punkten, an welchen Bichromat direct auf Indigo sitzt, Weiss. Diejenigen Stellen der Indigofärbung, an denen Nitrosaminroth nicht mit Bichromat überdruckt ist, werden je nach dem Grade der durch eine grössere oder geringere Zeitdauer bedingten, mehr oder minder vollständigen Entwickelung des Rothdruckes heller oder dunkler erscheinen (J. 1894 u. 1898).

Aetzdruck auf Indigo mit Paranilinroth. Nach Bloch (J. 1898) wird das für helle Indigobäder gefärbte Gewebe geklotzt mit:

bei 40° { 1700 g β-Naphtol R,
1700 „ Natronlauge 40° Bé.,
40 l Wasser,
5 „ Türkischrothöl,

bei 40° { 10 k chlorsaures Natron,
40 l Wasser

werden gemischt und 2 l Ammoniak
2 k essigsaures Natron
beigefügt. Das Ganze auf 100 l eingestellt.

Darauf werden die Weissätze und die Rothätze gedruckt, 2- oder 3mal durch den Mather-Platt gezogen, indem der Dampf so trocken als möglich gehalten wird, dann breit durch 1 Proc. Natronlauge bei 60° 1 Minute geführt, waschen, bei 40 bis 50° 20 Minuten seifen, im Strang waschen und schliesslich wenn nöthig chloren.

Weissätze: 640 g Verdickung (Stärke und Traganth),
150 „ chlorsaures Natron,
80 „ Ferrocyankalium,
130 „ Weinsäure.

Rothätze: $4^1/_2$ l Diazolösung,
4330 g Verdickung (Stärke und Traganth),
1000 „ chlorsaures Natron,
260 „ Ferrocyankalium,
210 „ Weinsäure.

Diazolösung: 1320 g Azophorroth in
$3^1/_2$ l Wasser einweichen,
einige Stunden ruhen lassen, dann zugeben
600 cc Natronlauge 22° Bé.

Indigoblaudruckverfahren: 1. Man klotzt die blaugefärbten Gewebe in Kaliumbichromat und druckt Aluminiumoxalat auf. Durch kurzes Dämpfen wird das Aluminiumoxalat zersetzt, Chromsäure in Freiheit gesetzt, der Indigo zerstört. Die Beize braucht jetzt nur durch ein Fixationsbad, z. B. Natriumsilicat durchgenommen und gefärbt zu werden.

2. Verfahren durch Aufdrucken eines Gemenges von Aluminiumchlorid und Kaliumbichromat. Durch kurzes Dämpfen wird Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, welche weiter auf das Bichromat reagirt, Chromsäure wird frei und unterstützt durch das Chlor der Salzsäure geschieht die vollkommene Zerstörung des Indigos.

3. Aetzung mittels Ferrocyanür. Man klotzt die Waare in rothem Blutlaugensalz und druckt verdicktes Natriumaluminat auf. In Folge der Alkalinität des Natriumaluminates wirkt das Ferrocyanür hier als starkes Oxydationsmittel, den Indigo zer-

störend. Die Fixirung des Alumins geschieht mit Salmiak, ein nachheriges Ausfärben und Aviviren beendigt die Operationen.

4. Mittels Aluminiumferrocyanür ohne Alkalizusatz und nachheriges Dämpfen.

5. Mittels Aluminiumchlorat und nachherigem Dämpfen.

6. Aetzung mittels Chlor. Druckt man Alkalialuminat auf in Indigo gefärbte Waare auf und zieht das Gewebe durch eine stark chlorhaltige Luft, so bildet sich ein Hypochlorit, welches den Indigo an den bedruckten Stellen zerstört. Das Aluminium wird im Salmiakbade fixirt. Indem man neben Alkalialuminat ein anderes Alkali aufdruckt, lassen sich mehrfarbige Muster herstellen.

7. Mittels Aluminiumchlorid und Braunstein; beim Dämpfen der so bedruckten Gewebe bildet sich Salzsäure, welche den Indigo zerstört (J. 1891).

Indigo auf Seide. Nach Kalle (J. 1899) wird das Seidengewebe mit Indigosalz getränkt und mit einer alkalischen Druckfarbe bedruckt.

Schöne weisse Figuren auf indigoblauer Seide erhält man nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1901), wenn man zuerst in gebräuchlicher Weise (z. B. mit Chromat) das Indigoblau ätzt und die Seidenstoffe dann nachträglich einem Bleichprocess mit geeigneten reducirenden oder oxydirenden Bleichmitteln (z. B. schwefliger Säure als Gas, in wässeriger Lösung oder in Form von Bisulfit, ferner Wasserstoffsuperoxyd) unterwirft. Seidengewebe, welche in der Küpe (Gährungsküpe oder kalten Küpe) gefärbt worden sind, werden bedruckt mit einer Aetzfarbe von folgender Zusammensetzung:

1. 75 Th. Britishgum-Wasser,
   20 „ gelbem (neutralem) Chromat,
   10 „ Bichromat und
   12 „ Wasser

oder

2. 75 Th. Traganthwasser von 6 Proc.,
   30 „ Bichromat und
   12 „ Ammoniak von 20 Proc.

Die Waare passirt dann das gebräuchliche warme Aetzbad, bestehend aus Schwefelsäure und Oxalsäure, wird gespült und macht alsdann einen Bleichprocess durch. Dieser kann bewirkt werden durch:

1. wässerige schweflige Säure von 4° B., oder
2. eine Bisulfitlösung von 5° B., oder
3. eine Atmosphäre von gasförmiger schwefliger Säure

oder

4. eine Lösung von:
   5 Th. technischem Wasserstoffsuperoxyd,
   5 „ Wasser und
   0,2 „ Ammoniak von 20 Proc.

In diesen Bleichbädern bez. der Atmosphäre von schwefliger Säure verweilt der Stoff mehrere Stunden und wird dann gut gespült.

Zur Erzeugung rother Farben wird das mit Indigo gefärbte Seidengewebe bedruckt mit

600 Th. Traganthwasser,
610 „ Wasser,
60 „ Indulinscharlach und
300 „ saurem chromsaurem Natron (in Pulver);

man dämpft 5 Minuten im Mather-Platt und ätzt darauf 3 bis 8 Minuten bei 55 bis 57° im Oxalsäureschwefelsäurebad (50 g Oxalsäure und 50 g Schwefelsäure von 66° im Liter). Alsdann bleicht man den Stoff in der im Hauptpatent beschriebenen Weise.

Nach Kalle (J. 1901) druckt man auf die mit Türkischrothöl präparirten Gewebe die aus Indigosalz oder fein vertheiltem Indigo mit viel Alkali und einer der üblichen Verdickungen hergestellte alkalische Druckfarbe neben den aus Alizarin- oder anderen Beizenfarbstoffen bereiteten Druckfarben auf, trocknet, unter möglichster Fernhaltung der Luft mit trockenem Dampf zur Vermeidung eines Feuchtwerdens der Gewebe bis zur völligen Fixirung der Beizenfarbstoffe, dämpft, dann wäscht man, säuert und stellt fertig. — 1. Rothblaues Muster auf weissem Grunde:

Roth:
680 g saure Stärkeverdickung,
75 „ Alizarin SX,
100 „ Rhodanthonerde 12° Bé.,
35 „ essigsaurer Kalk 13° Bé.,
25 „ Olivenöl,
20 „ oxalsaures Zinn,
65 „ Wasser;

Hellblau:
400 g Dextrinverdickung,
20 „ Indigosalz T,
30 „ Bisulfit 38° Bé.,
550 „ Natronlauge 40° Bé.,

auf geölten Stoff drucken, trocknen, 1 Stunde dämpfen, kreiden, waschen, säuern, waschen, seifen, waschen. — 2. Hell- und dunkelblaues Muster auf weissem Grunde:

Dunkelblau:
600 g saure Stärkeverdickung,
50 „ Alizarinblau S,
250 „ Wasser,
100 „ essigsaures Nickel 8° Bé.;

Hellblau:
wie in Beispiel 1,

drucken, weitere Behandlung wie oben. — 3. Violettblaues Muster auf weissem Grunde:

Violett:
440 g saure Stärkeverdickung,
400 „ Gallocyaninteig 20 Proc.,
100 „ Türkischrothöl,
40 „ essigsaures Chrom 14° Bé.,
20 „ gelbes Blutlaugensalz;

Blau:
400 g Dextrinverdickung,
40 „ Indigopaste 20 Proc.,
550 „ Natronlauge 40° Bé.,
10 „ Wasser,

auf geölten Stoff drucken, weiteres Verfahren wie bei Beispiel 1. — 4. Blaues Muster auf rothem Grunde:

Blau:
250 g Dextrinverdickung,
40 „ Indigosalz T,
60 „ Bisulfit 38° Bé.,
550 „ Natronlauge 45° Bé.,
100 „ Wasser,

drucken auf türkischroth gefärbten Stoff, sonst wie oben.

Anilinschwarz. Man druckt ein mit Stärkekleister verdicktes Gemisch von salzsaurem Anilin, Kaliumchlorat und Kupfersulfid auf. Die bedruckten Zeuge kommen nun in die warme Hänge, einen auf etwa 30° geheizten feuchten Raum (S. 177). Hier findet

zunächst eine Oxydation des Schwefelkupfers und in demselben Maasse die Oxydation des Anilins zu Anilinschwarz statt. In neuerer Zeit hat man das Schwefelkupfer durch Vanadverbindungen (Vanadsäure, Vanadiumchlorid) ersetzt; ausserdem finden noch Ferro- und Ferricyankalium Verwendung. Man druckt ein Gemisch dieser Salze mit Anilinsalz und Kaliumchlorat auf und entwickelt in der warmen Hänge. Die Schwarzbildung aus Anilinsalzlösungen mit Chlorat und Metallsalzen findet nur dann statt, wenn erstere einen starken Säureüberschuss enthalten. Im Zeugdruck müssen aber überschüssige Mineralsäuren streng vermieden werden, da sie in der späteren warmen Hänge zur Zerstörung der Faser führen. Man wendet daher meist einen Ueberschuss von freiem Anilin an, und ersetzt häufig noch einen Theil des salzsauren Anilins durch das weinsaure Salz. Ein solches Gemisch bildet selbst bei längerem Stehen kein Anilinschwarz, die Bildung desselben geht erst von Statten, wenn die Masse auf der Zeugfaser bis zu einem gewissen Grade eintrocknet. Das dargestellte Schwarz wird bei der Behandlung mit Säure in das dunkelgrüne Salz übergeführt. Für das auf der Faser erzeugte Schwarz ist dieses „Nachgrünen" ein grosser Uebelstand. Durch energischere Oxydation oder Nachchromiren wird dieses Nachgrünen meist beseitigt.

Geätzt wird Anilinschwarz für Weiss: 10 k gebrannte Stärke mit 6 *l* Wasser und 16 k essigsaurem Calcium von 16° B. gekocht, dann 5 k essigsaures Natrium und 5 k Natronlauge von 22° B. hinzugefügt. Für Gelb: 10 k Chromgelb (Teig), 6 k Albuminwasser, 2 k essigsaures Natrium, 0,3 k Natronlauge von 20° B. Für Roth: 16 k Zinnober, 2 k Glycerin, 2 k Wasser, 2 k essigsaures Natrium, 8 k Albuminwasser.

Rhodanzinn als Aetze und Reserve auf Albuminfarben empfiehlt Block (J. 1896):

3500 g Zinnsalz,
2800 „ Rhodankali,
7 *l* Wasser,
8 k Dextrin, trocken, hierzu
2250 g Zinksulfat.

Farbige Aetzungen auf Anilinschwarz.

Anilinschwarz-Präparation.

130 g gelbes Blutlaugensalz,
500 cc Wasser,

72 g chlorsaures Natron,
500 cc Wasser,

220 g Anilinsalz,
500 cc Wasser,

auf 2,4 *l* stellen.

Stammätze:

1800 g essigs. Magnesia 30° Bé.,
1800 „ Dextrin lösen durch gelindes Erwärmen im Wasserbad,
160 cc Glycerin 28° Bé.,
840 „ Zinkacetat 22° Bé.,
1200 g Zinkweisspaste.

Aetzfarbe:

Den Farbstoff in
80 cc kochend heissem Wasser gelöst, dazu
340 g Stammätze.

Drucken, matherplattiren, breit durch 5 g calc. Soda und 5 g Marseiller Seife im Liter bei 40° nehmen, waschen, trocknen, appretiren (J. 1901).

Eisfarben. Um gefärbtes Paranitranilin oder Azophorroth weiss und bunt auszuätzen, bedruckt man dasselbe mit den entsprechend verdickten Aetzfarben, dämpft kurze Zeit, zieht sodann durch ein entsprechendes Säurebad (Salzsäure von 1 bis 2° Bé.),

wäscht und trocknet. Die Dauer des Dämpfens beträgt 5 bis 10 Minuten. Am vortheilhaftesten erwies sich bei Versuchen im Grossen ein kräftiges Dämpfen im Mather-Platt-Dampfkasten nach vorhergehenden Verhängen der Waare in der Warmhänge.

Aetzweiss.

40 g Weizenstärke, fein gepulvert,
20 „ Dextrin,
1000 „ Aetzweiss PN.
} Am Wasserbade in einem Emailletopf erwärmen, kaltrühren und passiren.

Aetzgelb.

50 g Weizenstärkepulver,
30 „ Dextrin,
1000 „ Aetzgelb PN.

Aetzgrün.

50 g Weizenstärkepulver,
30 „ Dextrin,
800 „ Aetzblau PN,
200 „ Aetzgelb PN.

Aetzblau.

50 g Weizenstärkepulver,
30 „ Dextrin,
1000 „ Aetzblau PN.

Weissreserve.

300 g Kaliumsulfit kryst. werden in
750 „ dickem Gummiwasser durch Erwärmen im Wasserbad gelöst.

Naphtolgrundirung für Roth.

250 g Naphtol R,
500 cc Natronlauge 22° Bé.,
750 g Türkischrothöl
in 10 *l*.

Naphtolgrundirung für Blau.

200 g β-Naphtol,
360 cc Natronlauge 22° Bé.,
800 g ricinölsaures Ammon,
150 „ Natriumacetat kryst.
in 10 *l*.

Rothfärbebad.

560 g Azophorroth PN werden in 4 *l* Wasser gelöst. Man filtrirt, wäscht den geringen Rückstand mit 2 *l* Wasser nach, fügt unter Rühren eine Mischung von
250 cc Natronlauge 22° Bé. und
2750 „ Wasser zu und verdickt vor dem Färben etwa mit 1 *l* Weizenstärke-Traganth-Verdickung.

Blaufärbebad.

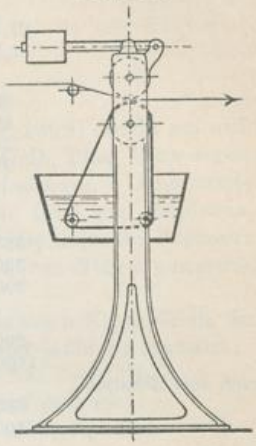
83 g Dianisidinsalz werden in
50 cc Salzsäure 22° Bé. und
1500 „ warmem Wasser gelöst, sodann werden 3 k Eis und unter gutem Rühren
140 „ Nitritlösung (290 g im Liter) zugegeben. Nach 20 Minuten fügt man
200 „ Kupferchloridlösung 40° Bé. zu, verdünnt mit Wasser auf 9 *l* und verdickt vor dem Färben mit 1 *l* essigsaurer Weizenmehl-Traganth-Verdickung.

Zum Weiss- und Buntätzen von Nitranilinroth und anderen unlöslichen Azofarbstoffen drucken die Höchster Farbwerke (J. 1898) Aetzfarben, welche Lösungsmittel für den zu ätzenden unlöslichen Azofarbstoff und Zinnoxydulsalze als Reductionsmittel enthalten, auf und bringen die Aetze in üblicher Weise durch Dämpfen zur Wirkung. Als Lösungsmittel dienen: Glyceride flüchtiger und nicht flüchtiger Säuren, z. B. Acetine, Chlorhydrine, Tartrine, Tartracetine, schwer flüchtige Alkohole (z. B. Amylalkohol, Glycerin), organische Säuren, z. B. Lävulinsäure, Diäthylweinsäure und Ester organischer Säuren, z. B. Lävulinsäureester, Citronensäure-Triäthylester.

Zum Reserviren von Nitrosofarben unter Paranilinroth druckt man nach Angabe derselben Farbwerke (J. 1899) auf die mit β-Naphtol grundirte Waare die Nitrosofarbe, dämpft im Mather-Platt-Dämpfkasten 1 bis $1^1/_2$ Minuten, um das Blau

zur Entwickelung zu bringen, färbt am Foulard (Fig. 127) mit dem Diazobade aus, wäscht, führt durch ein Brechweinsteinbad, wäscht und seift gründlich. Zur Erzielung lebhafter und gut reservirter Farben wird die bedruckte und gedämpfte Waare mit der rechten Seite nach oben direct, ohne durch das im Färbetrog befindliche Färbebad zu laufen, unter die Walzen geführt. Die Zufuhr des Entwickelungsbades geschieht durch den endlosen Sack, welcher über 2 Leitrollen im Färbetrog und zwischen beiden unbombirten Walzen kreist. Der Sack soll stets straff angespannt und faltenlos sein und wird am besten aus sehr dickem Filz angefertigt. Derselbe liefert so viel Entwickelungsbad, dass selbst sehr dicke, zweiseitig gerauhte Stoffe egal durchgefärbt werden können. Die Reserven sind nach dem Dämpfen schon so gut fixirt, dass sie weder auf die Pressionswalzen abladen, noch das Entwickelungsbad durch abfallenden Farbstoff beschmutzen. Nachdem die Waare das Farbbad verlassen hat, lässt man dieselbe zur vollen Entwickelung des Roths einige Meter in der Luft laufen und geht dann direct in eine Rollenwaschkufe, die mit Spritzröhren ausgerüstet, die überschüssige Diazoverbindung durch Waschen entfernt. Nach gutem Waschen wird in üblicher Weise durch Brechweinstein geführt, gut gewaschen und bei 60° etwa 10 Minuten geseift. Nitrosobase M kann allein, oder mit Oxynaphtol verwendet werden. Im ersteren Falle findet die Blaubildung mit dem β-Naphtol statt und empfiehlt es sich dann, das Blau durch Zusatz geringer Mengen Methylviolett und Methylenblau zu schönen. Mit Oxynaphtol erhält man sehr lebhafte indigoartige Töne, welche ausserdem in beliebiger Weise geschönt werden können. Combinirt man mit dem Nitrosoblau Auramin und Brillantgrün, so erhält man lebhaft Olive.

Fig. 127.



Naphtolgrundirung:

250 g β-Naphtol R,
500 cc Natronlauge 22° Bé.,
200 g Paraseife PN
10 *l*.

Entwickelungsbad:

140 g Paranitranilin extra werden diazotirt, die Diazolösung mit
300 „ Natriumacetat kryst. abgestumpft und mit Wasser auf 10 *l* eingestellt.

Blaureserve:

300 g	Nitrosobase M 50proc. Teig	schwach erwärmen,
460 cc	Wasser	
160 g	Oxalsäure kryst.	
600 „	wässerige Tanninlösung 1 : 1	
6000 „	saure Stärkeverdickung,	
180 „	Oxynaphtol	schwach erwärmen,
160 „	Oxalsäure kryst.	
1600 cc	Wasser	
25 g	Krystallviolett O	schwach erwärmen.
15 „	Methylenblau DB pat.	
400 cc	Wasser	
100 „	Essigsäure 8° Bé.	
10 k.		

Zum Aetzen von Paranilinroth empfehlen Casella & Cp. (J. 1898) eine neue Zinnsalzätze, welche sehr gute Resultate beim Weiss- und Buntätzen von Para-

nitranilinroth geben soll und die Eigenschaft besitzt, mitgefärbte Diaminfarben gleichzeitig zu ätzen. Die Faser soll nicht angegriffen werden. Das Färben erfolgt, indem man das Gewebe mit Betanaphtol grundirt und mit Nitrazol C (oder Paranitranilin C in der üblichen Weise diazotirt), entwickelt.

Betanaphtolgrundirung:

22,5 g Betanaphtol } im Liter.
2,5 „ Nüancirsalz }

Nitrazol-Entwickelung:

80 g Nitrazol C für 1 *l* werden unter Zusatz von
40 cc Natronlauge 20° Bé. und
35 g essigsaurem Natron in
95 cc Wasser gelöst.

Aetzdruck:

1. Weiss: Aetze PC.

585 g Stammätze in
320 „ Zinnsalz mit
200 „ Gummilösung, 1:1 gemischt, einrühren.

Stammätze:

200 g Weizenstärke mit
1100 cc essigsaurem Ammoniak 11° Bé. kurze Zeit kochen;

nach dem Erkalten

830 g Zinnsalz und
100 „ Citronensäure zusetzen.

Nach dem Drucken 5 Minuten dämpfen bez. zweimal den Mather-Platt passiren, absäuern in $^1/_4$° Bé. Salzsäurebad, waschen und seifen.

Bunte Aetzen lassen sich durch Zusatz geeigneter basischer Farbstoffe zu obiger Aetze erzielen.

32 g Farbstoff in
120 cc Essigsäure $7^1/_2$° Bé. lösen, mit
60 g Gummilösung 1:1 erwärmen; kalt
60 „ Tanninlösung und
500 „ Aetze PC zufügen.

Tanninlösung:

1 Th. Tannin in
1 „ Essigsäure $7^1/_2$° Bé. lösen und
1 „ Glycerin zusetzen.

Nach dem Drucken etwa 5 Minuten dämpfen bez. durch den Mather-Platt führen; durch ein Antimonbad (10 g Antimonsalz im Liter) nehmen, waschen und seifen.

Reserven unter Paranilinroth. Richard (J. 1901) beizt mit folgender Mischung:

3125 g β-Naphtol R, }
6250 „ Aetznatron 22°, } auf 1 hl,
6250 „ Paraseife }

trocknet in der Hotflue und druckt die Reserven auf.

Grüne Reserve:

1750 g Echtdampfgrün (Thann),
1100 „ Beize für Grün,
500 „ Thioflavin T,
8910 „ Stärke-Traganth-Verdickung,
700 cc Kaliumsulfat 45°.

Schwarze Reserve:

3500 g Echtdampfgrün,
2880 „ Grünbeize,
840 „ Violett 90,
8120 „ Verdickung.

Hellblaue Reserve:
2000 g Chromblau (Bayer),
4000 „ Chromacetat,
10 *l* Verdickung,
6000 g Kaliumsulfit.

Dunkelblaue Reserve:
2000 g Alizarinblau SB,
3000 „ Chromacetat,
10 *l* Verdickung,
3000 g Kaliumsulfit.

Tanninreserven unter Eisfarben. Köchlin (J. 1899) druckt auf nicht präparirte Baumwolle für das Weiss 250 g Tannin pro Liter; für Gelb, Blau, Grün werden basische Farbstoffe zugemischt, für Schwarz ein Blauholzdampfschwarz. Dann dämpft man 2 Stunden, pflatscht mit 2 Walzen mittels Naphtol (für Roth und Bordeaux), trocknet und färbt mit p-Nitrodisazobenzol für Roth bez. Diazonaphtalin für Bordeaux. Nach dem Färben wird gewaschen, bei 60° $^1/_4$ Stunde geseift, von Neuem gewaschen und getrocknet.

Eine der gebräuchlichsten und ältesten Eisfarben ist das aus α-Naphtylamin und β-Naphtol entstehende Bordeauxroth: α-Naphtylamin wird unter Kühlung diazotirt:

$$C_{10}H_7NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl = C_{10}H_7N\,.\,NCl + NaCl + 2\,H_2O,$$

diese Diazoverbindung auf mit β-Naphtolnatrium geklotzten Stoff gedruckt:

$$C_{10}H_7N\,.\,NCl + C_{10}H_7ONa = NaCl + C_{10}H_7N\,.\,NC_{10}H_6OH.$$

Die Combination der verschiedenen Amine mit β-Napthol ist sehr mannigfaltig; bewährt haben sich: p-Toluidin ein volles Gelborange, m-Nitranilin ein feuriges röthliches Gelb, α-Naphtylamin ein Bordeauxroth, β-Naphtylamin ein Türkischroth. Imprägnirt man statt mit β-Naphtol mit α-Naphtol, so erhält man eine Reihe von anderen Nüancen, die jedoch dadurch alle in's Bräunliche gezogen werden, und ebenso kann man die Diazoverbindungen in verschiedenen Verhältnissen mischen, je nach dem gewünschten Tone; so erhält man z. B. aus α-Naphtylamin und β-Naphtylamin mit β-Naphtol schöne Kirschroths.

Die Höchster Farbwerke (J. 1898) erzeugen mit diazotirten Diamidocarbazolen, mit oder ohne Zusatz von Kupfersalzen, braune bis braunschwarze Färbungen: 20 g Diamidocarbazol werden in 20 cc Salzsäure von 22° Bé. und 100 cc heissem Wasser gelöst. Die Lösung wird abgekühlt, 200 g Eis, hierauf 30 cc Salzsäure von 22° Bé. und 52 cc Natriumnitritlösung (290:1000) zugegeben, filtrirt und auf 500 cc eingestellt. — 160 g krystallisirtes Kupferchlorid, 42,6 g krystallisirtes Kupferacetat, 80 g Nitrit, 66 cc Essigsäure 8° Bé., werden in 1 *l* Wasser gelöst. — Druckfarbe I: 500 g Traganthschleim 60:1000, 500 cc Diazolösung, 50 g Natriumacetat. — Druckfarbe II: 400 g Traganthschleim 60:1000, 500 cc Diazolösung, 100 cc Kupferlösung, 50 g Natriumacetat. — Naphtolgrundirung: 30 g β-Naphtol, 50 cc Natronlauge von 22° Bé., 30 g ricinusölsaures Natrium. — Druckfarbe I und II wird auf den mit der Naphtolgrundirung präparirten Stoff gedruckt und dieser dann gewaschen.

Andere Druckfarben. Für Alizarinblau verwendet man 120 g einer Lösung, welche 100 g Stärke in 1 *l* Wasser enthält, 15 bis 20 g Alizarinblau S und 30 bis 40 g Lösung von essigsaurem Chrom (10° B.). An Stelle von Stärke kann man auch Traganth oder Gummi als Verdickungsmittel benutzen. Der bedruckte Stoff wird 10 bis 20 Minuten ohne Druck gedämpft, wobei sich das Blau vollständig entwickelt. Der Stoff wird ausgewaschen, geseift und getrocknet. Bei Anwendung der Bisulfitverbindung des Alizarinblaus wird die Farbe vollständig ausgenutzt. Die erzeugte Blau-

färbung ist äusserst widerstandsfähig gegen Licht, Seife und Chlor. Thatsächlich hat das lösliche Alizarinblau Indigo bereits vielfach verdrängt.

Alizaringrün S für Kattundruck. 200 g Alizaringrün (18° B.) mit 20 cc Chromacetat von 20° B. und 750 g Stärkeverdickung geben ein dunkles Grün. — Mit 100 g Alizaringrün S (18° B.), 25 g Chromacetat (20° B.) und 875 g Stärkeverdickung wird gedruckt, getrocknet, durch eine Stunde ohne Druck gedämpft, mit einer 0,3proc. Seifenlösung bei 75° geseift, gewaschen und getrocknet.

Bei Verwendung von Gallocyanin (aus Gallussäure) kocht man

150 g Weizenstärke,
1 *l* Gallocyaninpaste,
0,75 „ Traganthschleim,
0,25 „ Essigsäure 7° Bé.,
0,25 „ Türkischrothöl

zur Druckfarbe. Nach dem Kaltrühren fügt man hinzu $^1/_8$ *l* essigsaures Chrom von 20° Bé. und 60 g gelbes Blutlaugensalz. Diese Farbe wird aufgedruckt, gedämpft und in üblicher Weise weiter behandelt.

Nitrosoblau MRS hält nach Angabe der Höchster Farbwerke (J. 1898) ein $^1/_4$stündiges Kochen mit einer Lauge von 2 g Seife und 0,5 g Soda im Liter gut aus. Die Reservirbarkeit des neuen Blau ist ebenfalls sehr gut. Das Blau wird erzielt durch die Verwendung des Resorcins an Stelle des Dioxynaphtalins (Oxynaphtols) bez. Naphtols in Combination mit Nitrosodimethylanilin. (Das Diäthyl- und Aethylbenzylanilin ist weniger geeignet.) Durch Mischung des Resorcins mit Dioxynaphtalin oder Naphtol oder durch Zusatz blauer und violetter basischer Farbstoffe (Methylenblau, Methylviolett u. s. w.) lässt sich das Blau nüanciren.

6000 g saure Stärke,
200 „ Nitrososalz M (salzsaures Nitrosodimethylanilin),
200 „ Glycerin,
{ 120 „ Oxyphenol (Resorcin),
{ 1000 cc Essigsäure 6° Bé.,
{ 80 g Oxalsäure,
{ 1800 cc Wasser,
{ 600 g essigsaure Tanninlösung 1 : 1.

Buntdruck mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbengrund erhält man nach Rolffs (J. 1901) dadurch, dass man auf Waare, welche mit Naphtollösung präparirt ist, Farbe aufdruckt, welche als wesentlichste Bestandtheile verdickte Lösungen von basischen Farbstoffen und Gerbstoffe und ausserdem die bei Tanninfarben üblichen Zusätze, wie etwa Glycerin oder Acetin oder Acetylweinsäure u. dgl. enthält. Nach dem Aufdrucken der Druckfarbe wird die bedruckte Waare gedämpft, dann an der Klotzmaschine in Lösungen von Diazoverbindungen ausgefärbt, gespült, dann durch ein Metallsalzbad, am besten eine Antimonlösung, genommen, gewaschen und geseift. Das Erhitzen bez. Dämpfen kann auch in vielen Fällen, besonders wenn die aufgedruckten Farben keine concentrirte Farbstofflösung enthalten, ganz unterbleiben. Das nach dem Druck folgende Eintrocknen der Farbpaste auf der Waare genügt in manchen Fällen schon zur hinreichenden Fixirung des Gerbstoff-Farbstoff-Lackes. Der Gerbstoff wirkt an den bedruckten Stellen schützend gegen die Einwirkung der Diazoverbindungen auf das Naphtol, so dass an den bedruckten Stellen die Bildung des Naphtolazofarbstoffs verhindert wird. Deshalb wendet man zweckmässig in der Druckfarbe mehr Gerbstoff an als zur Ueberführung des basischen Farbstoffs in den Farbstoff-Gerbstoff-Lack erforderlich ist. An Stelle des Gerbstoffs können Gallussäure, Pyrogallol, Salicylsäure oder ähnlich wirkende Verbindungen benutzt werden. Folgende Vorschriften für Druckfarben haben sich bewährt:

I.	600 g	basischer Farbstoff,
	5000 „	Essigsäure 7° Bé.,
	600 „	Acetin,
	50 „	Weinsäure,
	1250 „	Tannin,
	7500 „	saure Stärkeverdickung
	15 000 g.	
II.	450 g	basischer Farbstoff,
	3150 „	Essigsäure 7° Bé.,
	375 „	Glycerin,
	750 „	Aethylweinsäure,
	900 „	Tannin,
	9375 „	saure Stärkeverdickung
	15 000 g.	

Der Druck von Indanthren (J. 1901) auf Baumwollstoff kann erfolgen: durch Aufdruck von Indanthren S mit Natronlauge und Zinnoxydul und nachheriges Dämpfen; ferner durch Aufdruck von Indanthren S mit Eisenvitriol und Zinnsalz und darauf folgenden Durchzug durch Natronlauge. — Man bedruckt den (zweckmässig geölten) Stoff mit einer Farbe aus

100 g Indanthren S,
40 „ Zinnoxydulpaste 50 Proc. (oder 20 g Zinnsalz, gelöst in 20 g Wasser),
550 „ Natronlauge 45° Bé. und
310 „ Verdickung,

trocknet und dämpft 5 bis 10 Minuten in einem Indigodämpfapparat mit feuchtem und luftfreiem Dampf; zum Schluss wird gewaschen und geseift.

Die gebräuchlichen Zinnätzen auf mit Diaminfarbstoffen hergestellten Färbungen sind die saure (essigsaures Zinnoxydul) und die alkalische Zinnätze (Zinnoxydulhydrat-Chlorammonium). Das Aetzvermögen des essigsauren Zinns ist ungenügend und es kann nur in denjenigen Fällen, wo ein längeres Dämpfen nothwendig ist, zum Buntätzen gebraucht werden, während es beim Weissätzen nur in Verbindung mit Zinnsalz und essigsaurem Natron genügende Resultate liefert. Das so herstellbare Weiss wird aber bekanntlich bei längerem Dämpfen gelb. Die Wirkung der alkalischen Zinnätze, welche ein längeres Dämpfen erlaubt, ohne das Weiss gelb zu machen, beruht darauf, dass Zinnoxydul und Chlorammonium beim Erwärmen unter Bildung von Zinnchlorür und Ammoniak in Reaction treten.

$$Sn(OH)_2 + 2\,NH_4Cl = SnCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Die allmähliche Entstehung des Zinnsalzes unter Freiwerden von Ammoniak schliesst jede schädliche Einwirkung desselben auf die Faser aus. Folgende Zinnätze hat sich nach Pomeranz (J. 1898) am besten erwiesen:

90 Th. weisse Stärke,
30 „ hellgebrannte Stärke,
500 „ essigsaures Zinnoxydul 30° Bé.,
110 „ Salmiak,
100 „ citronensaures Ammoniak,
120 „ Essigsäure 8° Bé. und
50 „ Glaubersalz, kryst.

Essigsaures Zinnoxydul 30° Bé.

475 g Solvaysoda werden in
2,5 *l* Wasser gelöst, dann kommt portionsweise hinzu
1 k Zinnsalz, in
2,5 *l* Wasser gelöst.

Der anfangs weiss ausgefallene Niederschlag wird allmählich dunkler und endlich braunschwarz; es entsteht Zinnoxydul, welches gut abfiltrirt in 2 *l* Essigsäure 8° Bé. gelöst wird. Die

weingelbe Lösung zeigt 30° Bé. — Citronensaures Ammoniak 24° Bé.: eine Lösung von Citronensäure 30° Bé. wird mit 25proc. Ammoniak neutralisirt.

Aetzdruck auf Baumwollstoff. Nach Stein (J. 1899) wird geklotzt mit Thonerdemordant, gefärbt mit 10 Proc. Alizarin-Heliotrop R in Teig (Bayer). Geätzt mit:

113 g	Weizenstärke,
371 „	Traganthschleim 65 : 1000,
311 „	Wasser und
60 „	chlorsaures Natron, kochen, lau, hierzu
7 „	Ferricyankalium, pulv., kalt,
130 „	Citronensäurelösung 5° Bé.
1000 g.	

Man dämpft 1/2 Stunde ohne Druck, wäscht, seift, wäscht wiederum und trocknet.

Basische Farbstoffe mit Kaliumsulfit geätzt. Nach Angabe der Elberf. Farbenfabr. (J. 1898) lassen sich Auramin II, Methylenblau BB, Türkisblau BB, G, Methylgrün, Diamantfuchsin, Pyronin G, Rhodamin B, G, S, Chinagrün, Neugrün BI u. s. w. mit Kaliumsulfit ätzen; folgende Farbstoffe sind zum Buntätzen geeignet: Rhodulinroth B, G, Brillant-Rhodulinroth B, Safranin FF extra. Kaliumsulfitätze:

550 g	Kaliumsulfit 45° Bé.,
220 „	Dextrin,
100 „	Wasser,
130 „	essigsaures Natron,
50 cc	Natronlauge 40° Bé.

Chloratätzungen von Tanninfarben. Der gebleichte Baumwollstoff wird am Jigger (S. 176) bei 60° mit Tannin und hierauf kalt mit Brechweinstein oder mit einem anderen geeigneten Antimonsalz vorgebeizt und mit Farbstoff ausgefärbt. Die getrockneten Stücke bedruckt man mit der entsprechend coupirten Chloratätze, trocknet hierauf sehr gut, aber nicht zu scharf und dämpft dann dieselben im Mather-Platt mit möglichst heissem Wasser 1 bis 3 Minuten. Hierauf zieht man die gedämpfte Waare 1/2 Minute lang durch ein lauwarmes (45°) Sodabad (5 g Soda im Liter), wäscht gründlich, trocknet und gibt je nach Bedarf noch Trockenchlor.

Chloratätze:

220 g	Dextrin werden mit
50 „	Wasser in
560 „	chlorsaure Thonerde 25° Bé. angeteigt, am Wasserbade schwach erwärmt und kalt zugesetzt
150 „	chlorsaures Natron,
20 „	rothes Blutlaugensalz.

Chlorsaure Thonerde:

I.	400 g	schwefelsaure Thonerde werden mit
	260 „	Wasser heiss gelöst;
II.	600 „	chlorsaures Baryum krystallisirt in
	700 „	kochendem Wasser.

Man lässt beide Lösungen etwas erkalten, vermischt dieselben, kühlt ab und trennt die gelöste chlorsaure Thonerde von dem Barytniederschlag durch Abfiltriren. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 25° Bé. (J. 1901).

Aetzen auf der Faser fixirter Farbstoffe geschieht nach Kalle (J. 1901), indem man die gefärbten Gewebe mit einer Aetzfarbe bedruckt, die als ätzendes Mittel Aluminiumpulver und Bisulfit (vornehmlich Kaliumbisulfit) enthält, bedruckt und hierauf dämpft. — I. Auf ein in der üblichen Weise mit 5 Proc. Tuchscharlach gefärbtes Seidengewebe druckt man folgende Weissätze auf: 250 g

Britishgum-Verdickung verkocht mit 520 g Wasser, nach dem Erkalten mit 200 g Kaliumbisulfit und 30 g Aluminiumpulver verrührt. Nach dem Drucken 5 bis 10 Min. dämpfen und hierauf spülen; man erhält ein weisses Muster auf rothem Grunde. — II. Auf ein in der üblichen Weise mit 2 Proc. Naphtaminblau 5 B gefärbtes Baumwollgewebe druckt man die unter Beispiel I angegebene Weissätze, dämpft 10 Minuten und spült. Man erhält ein weisses Muster auf blauem Grunde. — III. Auf ein in der üblichen Weise mit 3 Proc. Echtscharlach B gefärbtes Wollstück druckt man die unter Beispiel I angegebene Weissätze. Nach dem Dämpfen und Spülen erhält man ein weisses Muster auf rothem Grunde. — IV. Auf ein Baumwollstück, welches vorher mit 3 Proc. Naphtaminblau 2 B ausgefärbt wurde, druckt man folgende Buntätze auf. 30 g Chromin G werden in 490 g Wasser gelöst, mit 250 g Britishgum verdickt und hierauf mit 200 g Kaliumbisulfit und 30 g Aluminiumpulver verrührt. Nach dem Drucken 20 Minuten gedämpft und gewaschen. Man erhält ein gelbes Muster auf blauem Grunde.

Auf mercerisirter Waare kann man sehr schöne Wirkungen erzielen durch Aufdruck kleiner Figuren in Anilinschwarz und Ueberfärben mit Benzidinfarbstoffen. Empfohlen werden folgende Modetöne zum Ueberfärben über kleine Anilinschwarzfiguren, auf mercerisirter Baumwollstückwaare (J. 1898):

Salmfarbe.

0,087	Proc.	Chrysophenin,
0,08	„	Congo-Orange G,
0,04	„	Geranin G,
10	„	Glaubersalz.

Meergrün.

0,2	Proc.	Brillant-Benzoblau 6 B,
0,08	„	Chrysophenin,
10	„	Glaubersalz.

Modegrau.

0,2	Proc.	Brillant-Benzoblau 6 B,
0,04	„	Brillant-Geranin B,
10	„	Glaubersalz.

Mode.

0,2	Proc.	Benzobraun NB,
0,04	„	Benzo-Echtschwarz,
10	„	Glaubersalz.

Gelbgrün.

0,2	Proc.	Chrysophenin,
0,05	„	Brillant-Benzoblau 6 B,
10	„	Glaubersalz.

Modeblaugrau.

0,2	Proc.	Benzo-Echtschwarz,
0,07	„	Benzo-Schwarzblau 5 G,
10	„	Glaubersalz.

Wolldruck. Nach Casella (J. 1899) werden die Stücke mittels Wasserstoffsuperoxyd gebleicht; die Waare wird breit durch die Bleichflotte geführt, welche je nach gewünschter Reinheit des „Weiss“ Wasserstoffsuperoxyd 12 Vol. mit 2 bis 10 Th. Wasser verdünnt enthält. Nach dem Durchzug bleibt die Waare 24 Stunden aufgerollt liegen, worauf sie nach vorhergehendem Waschen durch ein mit 2 bis 10 Th. Wasser verdünntes Bad von Natriumbisulfit 38° Bé. geführt wird; hierauf lässt man wieder einige Zeit aufgerollt liegen, säuert und wäscht. Zum Chloren führt man die Stücke durch ein Bad mit Chlorkalk und Säure. Das Ansatzbad besteht aus 20 hl Wasser, 40 *l* Chlorkalklösung 7° Bé., 20 *l* Salzsäure 19° Bé. Nach jedem Stück wird nachgebessert mit 2,5 *l* Chlorkalklösung 7° Bé. und 1,5 *l* Salzsäure 19° Bé. mit 1,5 *l* Wasser verdünnt. Nach dem Durchzug wird gewaschen und getrocknet. — Das Drucken erfolgt in der allgemein üblichen Weise. Das Dämpfen wird so vorgenommen, dass man die Waare zunächst mit schwach angefeuchteten Tüchern aufrollt, je nach Bedarf feucht liegen lässt und nach dem Abwickeln 1 Stunde ohne oder mit schwachem Ueberdruck dämpft. Nach dem Dämpfen wird gewaschen und getrocknet. — Für Schwarzdruck auf Roth wird Naphtolblauschwarz angewendet und mit Säuregrün getönt. Die chlorpräparirten Stücke werden nass, wie sie von der Präparation kommen, mit 2 Proc. Brillantcochenille 4 R unter Zusatz von 10 Proc. Weinsteinpräparat gefärbt.

Druckfarbe:

45 g	Naphtolblauschwarz und
30 „	Säuregrün extra conc. in
340 cc	Wasser lösen, mit
420 g	Dextrin kochen;
15 „	oxalsaures Ammoniak und nach dem Erkalten
30 „	Oxalsäure, in
120 cc	Wasser gelöst, zugeben.
1000 g.	

Weissätze EZII: 600 cc essigsaures Zinn 18° Bé., 180 g Weizenstärke, 240 g weisses Dextrin, 36 g Citronensäure zusammen kochen; 360 g Zinnsalz und nach dem Erkalten 45 g essigsaures Natron zusetzen. Nach dem Drucken etwa 10 Minuten dämpfen und waschen. Zum Buntätzen findet z. B. nachstehende essigsaure Zinnätze EI Anwendung: 600 cc essigsaures Zinn 18° Bé., 150 g Weizenstärke, 45 g Dextrin zusammen kochen; nach dem Drucken 1 Stunde ohne Ueberdruck dämpfen und waschen.

Zum Bedrucken von Seide haben sowohl basische, wie saure und beizenziehende Farben ihrer Reinheit und glänzenden Tons halber die natürlichen Farbstoffe beinahe gänzlich verdrängt. Die Fixirung erfolgt durch Dämpfen. Als Verdickungsmittel benutzt man Mehl, Stärke, weisses Dextrin, gelbes Dextrin, meistentheils jedoch Gummiarten. Die basischen Anilinfarben werden mit etwas Essigsäure oder Weinsäure gelöst, mit Gummi verdickt, gedruckt, eine Stunde gedämpft und gewaschen. Bei schwerer löslichen Farbstoffen setzt man wohl auch etwas Alkohol und Soda, bei schwer vertheilbaren Glycerin hinzu. Die Resorcinfarbstoffe, wie Eosion, Rhodamin, Rose bengale u. s. w., werden mit Gummi gelöst, mit etwas Essigsäure bez. Alkohol und Alaun versetzt und in gleicher Weise wie die basischen behandelt. Die sauren Farben sowohl aus der Azo-, Benzidin- wie Rosanilingruppe werden mit Stärke oder Gummi verdickt und mit Schwefelsäure oder Oxalsäure angesäuert (J. 1896).

Beurtheilung gefärbter und bedruckter Stoffe. Die Prüfung auf Lichtechtheit besprechen Perger (J. 1891), Hummel (J. 1891, 1893 u. 1896), Lehne (J. 1893 u. 1896), Kitschelt (J. 1894). Nach Scheurer (J. 1898 u. 1899) müssen, um einen Typ für Belichtungsversuche zu gewinnen, folgende Bedingungen eingehalten werden: 1. Wahl einer Faser von stets gleicher Zusammensetzung, die keine Nebenerscheinungen zulässt. Dafür ist Baumwolle am geeignetsten, Wolle ausgeschlossen. 2. Wahl eines direct färbenden Farbstoffes. Beizen geben je nach ihrer Natur und Qualität zu empfindliche Differenzen; ein Ueberschuss von Beize erhöht im Allgemeinen die Echtheit. 3. Die gewählte Farbe muss eine mittlere Echtheit besitzen. Dementsprechend wählte Scheurer als Farbstoff den Indigo in drei Stärken: Dunkelblau, Mittelblau, Hellblau. „Echt" entspricht einer Küpenfärbung von 4 Zügen, „Halbecht" einer solchen von 2 Zügen, „weniger echt" einer solchen von einem Zuge, „unecht" Allem, was weniger echt ist als die letztgenannte Küpenfärbung. Mit „echt" werden diejenigen Farbstoffe bezeichnet, bei denen eine helle Färbung so echt ist, wie die dunkle Küpenfärbung. Dazu gehört z. B. Alizarinroth auf Thonerdebeize. Die meisten Farbstoffe, darunter der Indigo selbst, entsprechen nicht diesem Echtheitsgrade.

Zur Erkennung der Farbstoffe auf der Faser haben Lenz (J. 1887), Martinon (J. 1887), Hummel und Lepetit (J. 1888) Anleitungen gegeben. Letztere verwenden als Reagentien: Schwefelsäure 66° B., Salzsäure 21° B., 10proc. Natronlauge, conc. Ammoniak, gleiche Theile conc. Salzsäure und Zinnchlorür (vgl. J. 1892).

Die Prüfung auf Reibechtheit erfolgt durch Reiben mit der Hand auf weissem Papier. — Zur Prüfung auf Schweissechtheit wird die Probe in 0,2proc. Essig gelegt und zwischen Pergamentpapier getrocknet; die Behandlung wird mehrfach wiederholt. — Chlor- oder Bleichechtheit wird von Farben gefordert, welche zu bunten, im Stück zu bleichenden Tisch- und Tücherzeugen Verwendung finden und haben solche Farben demnach den verschiedenen Arbeiten des Chlor-Bleichprocesses Widerstand zu leisten. — Die Prüfung auf Bleichechtheit erfolgt durch Behandeln der Proben in Chlorkalk und Salzsäure. Doch ist auch vorheriges Auskochen zu empfehlen, weil jetzt vielfach Küpenblau und Türkischroth mit Benzidinfarben unter- oder überfärbt werden. Wenn solche auch im Chlorbad verschwinden, so ist es doch eine

Täuschung, durch welche die Farbe heller ausfällt, als zu erwarten war. Das gefärbte Garn wird mit gleicher Menge weissem Garn zu einem Zopf verflochten und dieser $^1/_2$ bis 1 Stunde mit Wasser gekocht. Benzidinfarben machen sich hierin durch Bluten bemerkbar. Dann stellt man das Muster $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf ein klares, kaltes Chlorkalkbad von 20° B., spült gut und bringt es in verdünnte Salzsäure (auf 1 *l* Wasser 3 g Salzsäure von 20° B.), spült nochmals gut und trocknet (J. 1887, 780; 1891, 1142).

Zur Bestimmung des Baumwollengehaltes im Wollengarn hat der Bundesrath am 6. Febr. 1896 folgende Anleitung gegeben: „In einem 1 *l* fassenden Becherglase übergiesst man 5 g Wollengarn mit 200 cc 10proc. Natronhydratlösung, bringt sodann die Flüssigkeit über einer kleinen Flamme langsam (in etwa 20 Minuten) zum Sieden und erhält dieselbe während weiterer 15 Minuten in einem gelinden Sieden. In dieser Zeit wird die Wolle vollständig aufgelöst. Bei appretirten Wollengarnen hat der Behandlung mit Natronhydrat eine solche mit 3proc. Salzsäure voranzugehen; hierauf ist die zu untersuchende Probe so lange mit heissem Wasser auszuwaschen, bis empfindliches Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird. Nach der Auflösung der Wolle filtrirt man die Flüssigkeit, trocknet bei gelinder Wärme und lässt die hygroskopische Masse vor dem Verwiegen noch einige Zeit an der Luft stehen.“ Nach Versuchen von Hunger (J. 1898) wird jedoch Baumwolle durch 2-, 4-, 10proc. Natronlauge angegriffen. — Kapff (J. 1898) behandelt mit 2proc. Natronlauge, Remont (J. 1881) mit Natronlauge von 1,02 spec. Gew., Losseau (J. 1898) mit 1proc. Lösung.

Veränderungen substantiver Baumwollfärbungen beim Lagern. Nach Osterfeld (J. 1899) verändern sich manche Färbungen von substantiven Baumwollfarbstoffen beim längeren Liegen auf Lager. Diese Veränderungen haben zum Theil ihre Ursache in der Alkali- bez. Säureunechtheit der zum Färben verwendeten Farbstoffe. So kommt es vor, dass blaue Färbungen aus Benzoazurin bei längerem Liegen in einer Ammoniak enthaltenden Luft roth werden. Diese Nüancenveränderung lässt sich jedoch durch einfaches Spülen mit schwach angesäuertem Wasser wieder beseitigen. Auch bei säureempfindlichen Farbstoffen, wie Congoroth und Benzopurpurin treten Nüancenveränderungen ein. In diesem Falle geht das Roth in Blauschwarz über. Diese Erscheinung tritt z. B. auf, wenn mit diesen Farbstoffen gefärbte Waare bei überseeischem Transport in Räumen lagert, zu denen die Verbrennungsgase aus der Feuerung (schweflige Säure) Zutritt haben. Dieselbe Erscheinung tritt auf, wenn derartige Garne z. B. mit Stärke geschlichtet werden und die Stärke durch Gährung in Säure-Producte übergeht. Derartige Waare kann in manchen Fällen wiederhergestellt werden, indem man in die Lagerräume offene Schalen mit Salmiakgeist stellt, wodurch das ursprüngliche Roth wieder zu Tage tritt. — In der letzten Zeit ist besonders beim Färben mercerisirter Futterstoffe öfter beobachtet, dass, sobald helle oder dunklere Farben aus einer Mischung von mehreren Farbstoffen hergestellt sind, schon nach achttägigem Lagern es vorkommt, dass die Stücke theilweise ganz, theilweise nur in den Falten ihren Ton derart verändert haben, dass man annehmen möchte, der eine oder der andere der verwendeten Farbstoffe sei an der Luft vollständig zerstört worden. Während die gelben, violetten, blauen, grünen und schwarzen Farbstoffe diese Erscheinung nur sehr selten oder gar nicht zeigen, tritt sie häufiger auf bei Orange (Toluylenorange R und auch G), Roth (Benzopurpurin 1 B, Brillant-Congo, Congo 4 R, Congorubin, Diamin-Scharlach, Erica, vor allem aber Hessisch-Purpur und Hessisch-Brillant-Purpur), sowie bei Braun (Baumwollbraun, Benzobraun, Congobraun, Toluylenbraun). Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung ist noch nicht festgestellt.

Appretur.

Appretiren, Herrichten, nennt man die verschiedenen Verfahren, welche angewendet werden, einem Gewebe oder Garn ein gefälliges Ansehen, Glanz, Steifigkeit u. dgl. zu geben. Dies geschieht theils durch rein mechanische Behandlung: Pressen, Glätten zwischen Walzen (Kalander), Plätten, rauhen mit Kardendisteln u. dgl. Manche Stoffe werden vorher „gesengt“, da durch das Bearbeiten der Stücke in der Farbe ein Theil der kleinen Fäserchen und Härchen gelockert wird, welche die Waare rauh und faserig erscheinen lassen. Dies geschieht auf der Senge mit Koksfeuerung oder mit Doppelschlitzbrenner (Fig. 128 S. 230), durch welche die vorher auf dem Cylinder gut nachgetrocknete Waare gewöhnlich 2- bis 3mal rechts und einmal links hindurchgezogen wird. Ein Gemisch aus Leuchtgas und Luft, welches in den Schlitzbrenner einströmt, muss so geregelt sein, dass es mit hellblauer, nicht leuchtender und nicht russender

Flamme brennt. Durch ein Paar Bürstenwalzen, welche zugleich an der Maschine mit angebracht sind, werden die leicht anhaftenden Funken abgelöscht.

Zum Tränken der leichten Stoffe mit der Gummilösung beschickt man den Trog der Gummirmaschine (Fig. 129) mit einem Ansatz, der aus Traganthschleim, Stärke, Leim, Dextrin, Glycerin u. dgl. hergestellt wird. Je nach der erforderlichen

Fig. 128.

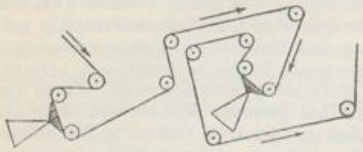
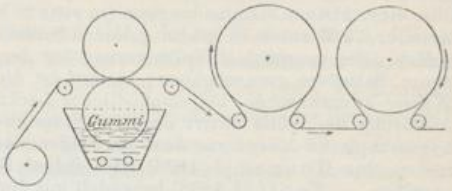


Fig. 129.



Steifheit der Waare wird Leim und Dextrin in grösseren oder geringeren Mengen zugesetzt, wie auch die Temperatur der Masse je nach Empfindlichkeit der Farben zwischen 30 und 50° schwankt. Ein geringer Zusatz von Olivenöl oder Ricinusöl wird gern bei dunklen Farben der Masse zugegeben, wodurch der Baumwolle bei der späteren Behandlung ein grösserer Glanz verliehen wird. Die untere Walze taucht in die Gummimasse ein und überträgt diese auf die mit der rechten Seite nach oben ziehende Waare, so dass nur die Baumwolle getränkt wird. Es folgt das Trocknen, wobei die gestärkte Seite nicht mit den Trockencylindern in Berührung kommen darf.

Zum Gummiren der schweren Atlasstoffe wird der Gummikleister direct auf die Waare aufgetragen. Man wählt zu einem Ansatz z. B.:

2 k Gummitraganth in 150 *l* Wasser,
150 „ Leim,
150 „ Dextrin,
200 „ Ricinusöl.

Nachdem der Brei gut gekocht ist, wird derselbe durch ein leinenes Tuch gepresst, um die schmutzigen Bestandtheile, welche sich im Traganth vorfinden, zurückzuhalten. Die Waare läuft mit dem Rücken nach oben über einen gepolsterten Gummirtisch, auf dem sich ein Abstreichmesser befindet, das so eingestellt ist, dass es die Waare nur leicht berührt. Die noch warme Masse wird nun auf die Rückseite des Stoffes gebracht, und von dem Messer beim Einrücken der Maschine gleichmässig abgestrichen. Auch hier erfolgt ein sofortiges Trocknen auf der Cylindertrockenmaschine (J. 1896).

Als Beispiel einer viel Arbeit und Maschinen erfordernde Herrichtung möge die Herstellung von Baumwollsammet in der Lindener Fabrik erwähnt werden: Die aus rohem Garn einfach gewebten Schussflorsammete werden zunächst roh besonders appretirt, um die sehr langwierige Arbeit des Aufschneidens der Schussflorfäden zu ermöglichen. Dieses Aufschneiden geschieht mit einem feinen Messer, welches immer nur eine Rille auf einmal aufschneidet. Solcher Rillen sind bis 1200 in der Breite, so dass das Messer bis 1200mal mit der Hand durch die ganze Länge des auf einem Tische ausgespannten Stückes geführt werden muss. Diese Arbeit beschäftigt auf den Handtischen einen Arbeiter je nach der Art der Waare 6 bis 10 Tage für eine Webe von 120 bis 90 m Länge, in der Lindener Fabrik auf den neuerdings verwendeten Apparaten, auf denen das Stück mit grosser Geschwindigkeit mechanisch gegen das mit der Hand geführte Messer bewegt wird, 2 bis 3 Tage. Diese Fabrik beschäftigte früher bei dieser Arbeit des Aufschneidens über 1000 Personen, jetzt mit den erwähnten Apparaten, zu deren Betrieb annähernd 900 Pf. nöthig sind, nur noch bis zu 300 Personen. — Nach dem Aufschneiden der Schussflorfäden muss die Appretur wieder entfernt und müssen die Stücke getrocknet werden; dann ist das Auflockern und Aufrichten der Florfäden durch 5- bis 60maliges Bürsten, das Egalisiren des aufgebürsteten Flors durch 3- bis 18maliges Sengen und durch mehr-

maliges Scheren erforderlich, um die rohe Waare zum Bleichen oder Färben fertig zu bringen. Es sind bei vielen Farben in feinen Qualitäten Schussflorsammet bis zu 20 Durchzüge durch Bleichelaugen, Wäschebottiche und Cysternen, Centrifugen, Farbebäder und Trockenmaschinen u. s. w. nöthig, ehe sie richtig entwickelt sind. Nach dem Färben kommt bei dem Schussflorsammet zur Egalisirung und Aufrichtung des im Färben verdrückten Flors und zur Erzeugung des Glanzes eine abermalige vielseitige Aufarbeitung durch Wachsmaschinen, Bürste- und Schermaschinen, Glättemaschinen, im Ganzen bei feinen Qualitäten bis zu 45 Durchzüge.

Man kann die Appreturgrundstoffe nach der Appretur, welche sie dem Gewebe verleihen, in drei Hauptgruppen eintheilen. 1. Verdickungs- und Steifungsmittel; hierzu gehören: Kartoffelmehl und die verschiedenen Stärkesorten, Dextrin, Gummi arabicum, Senegalgummi, Traganthgummi, Leim, Gelatine, Caragheenmoos, Leinsamen, Pflanzenleim (Product, erhalten aus Kartoffelmehl, durch Behandlung mit Natronlauge und nachträglicher Neutralisation mit Schwefelsäure). — 2. Als Mittel zum Füllen und Griffigmachen der Waare dienen verschiedene neutrale Salze, wie: Kochsalz, Natriumsulfat, Natriumphosphat, Magnesiumsulfat. — 3. Mittel zum Weich- und Geschmeidigmachen sind: Glycerin, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid und Calciumchlorid.

Die Stärke wird mit Wasser zu Kleister gekocht, oder auch mit Natronlauge behandelt, dann neutralisirt (Apparation). Für weisse Stoffe wird die Stärke meist „gebläut“ mit Ultramarin u. dgl. Zwei im Handel als „Pflanzenleim“ vorkommende Präparate hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

Wasser	50,17 Proc.	61,49 Proc.
Chlorcalcium	16,49 „	18,43 „
Chlormagnesium . .	4,31 „	7,44 „
Stärke	29,03 „	12,64 „

Auch Gemische mit Fetten u. dgl. werden verwendet. Sog. „Lucon“ besteht z. B. aus

8 Proc. Wasser,
54 „ Stärke (zum Theil dextrinirt),
5 „ Fett (Talg),
25 „ Talk, Thon und Sand,
8 „ wasserfreier Soda.

Auch andere Beschwerungsmittel, für billige Kattune z. B. grosse Mengen Bittersalz, ferner zum Glätten Stearin, Wachs werden verwendet.

Für Satin u. dgl. wird z. B. folgende Schlichte empfohlen:

10 k Weizenstärke,
10 „ Sagomehl,
4 „ Unschlitt,
1½ „ Marseiller Seife,
200 g kohlensaures Natron,
100 „ essigsaures Natron,
1 *l* Türkischrothöl, 60proc.

Ferner Glanz-Appretur für leichte Croisés:

Graufarben.

200 *l* Wasser,
6 k Weizenstärke,
15 „ Kartoffelstärke,
10 „ China Clay,
5 „ Senegalin,
1 „ Talg,
0,6 „ Palmöl,
0,4 „ weisses Wachs,
100 g Stearin.

Schwarz- und dunkelfarben.

200 *l* Wasser,
6 k Weizenstärke,
15 „ Kartoffelstärke,
5 „ Senegalin,
1,5 „ Talg,
0,5 „ Wachs,
0,5 „ Palmöl,
100 g Stearin.

Zur Appretur bedruckter Baumwollstoffe werden besonders Stärke und Dextrin verwendet (J. 1899, 1055):

Appretur von schwarzem Shirting, 100 *l* Appreturmasse.

10 k	Dextrin,	
10 *l*	Wasser,	
1 k	Talg,	
½ „	Wachs,	
2 *l*	Blauholzextract,	der fertigen Masse zugesetzt,
300 g	Kupfervitriol,	der fertigen Masse zugesetzt,
200 „	doppeltchromsaures Kali (Chromkali)	der fertigen Masse zugesetzt,

werden unter Umrühren zusammen gekocht; die geschmolzenen Fette zeigen sich sobald das Kochen und Umrühren aufgehört hat, an der Oberfläche; man stellt den Dampf ab und lässt unter Umrühren 50 *l* kaltes Wasser zufliessen; gleichzeitig werden in einem anderen Gefäss 9 k Kartoffelstärke mit 10 *l* Wasser angerührt und alsdann durch ein Haarsieb der vorhin gekochten und wieder abgekühlten Masse zugegeben und mit 10 *l* Wasser, falls man mit indirectem Dampf arbeitet, nachgespült; darauf kocht man das Ganze und erhält 20 Minuten im Kochen. Die Appretur ist nunmehr zum Gebrauch fertig.

Zur Erzeugung eines seideartigen Glanzes auf Wolle will Deissler (J. 1896) dieselbe pressen, Baumwolle soll nach Brodbeck (J. 1893) und Ungnad (J. 1898) mit einer Lösung von Seide, nach Jenny (J. 1898) mit Nitrocellulose überzogen werden (vgl. Glanzwolle S. 161, Mercerisiren S. 152).

Zum Wasserdichtmachen führt man das mit Aluminiumacetat geklotzte und abgepresste Gewebe durch eine Seifenlösung, wäscht und trocknet. Bessere Resultate erhält man, wenn man nach dem Klotzen trocknet und dann durch kochende Seifenlösung zieht, wobei man eine hoch basische Aluminiumseife erhält. Das Verfahren hat den Vorzug, dass das Aluminiumsalz auf der Faser unlöslich fixirt ist, bevor die Waare in das Seifenbad kommt. Auch Aluminiumacetat mit Gerbsäure wird empfohlen (J. 1899).

Für Loden und Tuche wird das Tränken mit essigsaurer Thonerde empfohlen (J. 1896). Man bereitet zwei Lösungen, die eine aus 1 k Alaun in 35 *l* warmem Wasser, die andere aus 1 k Bleizucker in der gleichen Wassermenge. Beide Lösungen werden zusammen gegossen. Nach einiger Zeit wird die oben stehende Flüssigkeit abgezogen und die zuvor fertig appretirte Waare damit getränkt, indem man entweder den Stoff in die Lösung einlegt, oder ihn auf der Waschmaschine mit derselben behandelt. Letzteres ist vortheilhafter, indem der Walzendruck eine innigere Vereinigung des Stoffes mit der Lösung bezweckt. Bei blossem Einlegen muss der Stoff 2 bis 3 Stunden in der Lösung verbleiben, dann wird ausgerungen oder ausgequetscht und ohne zu spülen getrocknet. Die trockene Waare ist gut auszuklopfen. Um das Stauben derselben zu verhüten, kann man der Thonerdelösung etwas Hausenblase zufügen. In dieser Weise imprägnirte Stoffe sind durchaus wasserdicht, ohne indessen ihre Porosität oder Luftdurchlässigkeit verloren zu haben.

Ferner löst man fett- oder ölsaure Thonerde (Aluminium-Oleat, -Stearat o. dgl.) entweder rein oder mit Fetten, Oelen, Harzen, Wachs gemischt zu 0,5 bis 1 Proc. in Benzol, tränkt mit dieser Lösung die Faser- oder Gewebestoffe und lässt das Benzol verdunsten. Das Verfahren eignet sich besonders für wasserempfindliche Gewebestoffe, wie appretirte oder in bestimmter Weise gefärbte Stoffe und Seidenstoffe (J. 1896).

Segeltuch wird mit Alaun und holzessigsaurem Kalk getränkt (J. 1898).

Papierfabrikation.

Als Rohstoffe der Papierfabrikation[1]) dienen die unter dem Namen Lumpen, Hadern[2]), Stratzen bekannten Abfälle von gewebten Stoffen; die besten sind die leinenen, weil sie das festeste und dauerhafteste Papier liefern. Für den Papierbedarf reichen die Lumpen längst nicht mehr aus. Als Lumpenersatz dienen besonders das Stroh, das Espartogras (Alfafaser von *Macrochloa tenacissima*) (J. 1881 u. 1886), beide sind durch Holzschliff und Sulfitcellulose grösstentheils wieder verdrängt; auch Torf (J. 1899 u. 1900) kann kaum in Betracht kommen[3]), so dass Holz jetzt der wichtigste Rohstoff für Papier ist.

Deutschland lieferte i. J. 1899 270 000 t Holzzellstoff und etwa 300 000 t Holzschliff. Da etwa 40 000 t solcher Stoffe mehr aus- als eingeführt wurden, so verarbeitete Deutschland selbst etwa 530 000 t. Diese 530 000 t Holzstoffe ergeben annähernd 500 000 t Papier. Von den etwa 800 000 t Papier und Pappen, welche das Deutsche Reich 1899 erzeugte, bestanden mehr als 60 Proc. aus Holz. In Schweden, Norwegen und Finland entwickelte sich in den letzten 20 Jahren eine grosse Papierstofferzeugung, die etwa ebenso viel liefern dürfte wie Deutschland. Für Oesterreich-Ungarn, Russland, Frankreich, England und die anderen europäischen Länder zusammen kann man eine ähnliche Erzeugung von Papierstoffen aus Holz annehmen. — Im J. 1896 betrug die Papierproduction in der ganzen Welt 1,5 Millionen t, von welchen mehr als die Hälfte für den Druck von Büchern und Zeitungen verwendet wurde, und zwar verbrauchte England pro Jahr und Kopf seiner Einwohner 6,5 k, Amerika 5,7 k, Deutschland 4,4 k, Frankreich 4,2 k an Papier.

Holzschliff wurde zuerst von Keller in Hainichen (Sachsen) 1840 durch Zerfasern von Holz mittels Mühlsteinen erhalten. Holzschliff dient zur Erzeugung geringerer Papiersorten, weil seine Fasern zu kurz sind. Ausserdem erschwert der Harzgehalt die Bleiche. Papier aus Holzschliff vergilbt leicht (J. 1886, 939).

Wichtig ist dagegen der auf chemischem Wege hergestellte Zellstoff (Cellulose), zu dessen Herstellung namentlich Holz von Coniferen verwendet wird. Die von Rinde, Aesten u. dgl. befreiten Baumstämme werden zerkleinert in schmiedeisernen Kesseln mit Aetznatronlauge von 1,085 spec. Gew. bei 6 bis 10 Atm. Druck 2 bis 3 Stunden lang gekocht (J. 1890), dann wird der Inhalt in Behälter entleert, aus welchen die braune Lauge abfliesst. Hierauf wird die Holzmasse mit heissem Wasser ausgelaugt und endlich in der Waschmaschine gewaschen. Das beim Kochen des Holzes sich entwickelnde Terpentinöl wird zuweilen in geeigneten Kühlapparaten gewonnen; die Gewinnung des Vanillin's, dessen Vorhandensein sich in dem ausgewaschenen Zellstoff noch durch den Geruch zu erkennen gibt, ist dagegen noch nicht gelungen. Der so erhaltene Holzstoff ist von hellgrauer Farbe und so vollständig zerfasert, dass eine weitere Behandlung im Holländer nicht nöthig ist. Das Bleichen geschieht im Bleichholländer. Die Kochlaugen werden eingedampft und geglüht.

Das basische Futter für Schmelzöfen von Schacht (J. 1901) besteht aus einer Mischung von Magnesia-Eisen-Thonerdesalze haltigem Aetzkalk mit wasser-

---

1) Geschichte. Schon mindestens 600 Jahre v. Chr. ist Papier aus der Papyrusstaude in Aegypten hergestellt, welches zur Zeit der römischen Kaiserherrschaft allgemein verbreitet war. Im 11. und 12. Jahrhundert hörte die Fabrikation desselben auf und wurde durch die des Baumwollpapieres verdrängt. Briquet behauptet in seinem Buche: Recherches sur les premiers papiers, dass es niemals Baumwollpapier, sondern nur Leinen- und Hanfpapier gegeben hat. Das Leinenpapier reicht bis zum 10. Jahrhundert zurück. Die Anwendung der Wasserzeichen ist in Westeuropa gegen Ende des 13. Jahrhunderts entstanden, und dieser Brauch ist nicht nach dem Orient gedrungen. Wasserzeichenpapiere sind also stets europäischen Ursprungs (J. 1887).

2) Hadernkrankheit durch Milzbrandbacillen (J. 1896). — E. Hoyer: Die Fabrikation des Papieres (Braunschweig 1886).

3) Carissofaser (J. 1896), Arundo Donax (J. 1892) wurden ebenfalls vorgeschlagen.

freiem Theer. Im Betriebe sättigt sich das Ofenfutter mit Schmelzsalzen, und bei den Ofentemperaturen entsteht eine unschmelzbare, dichte Steinmasse, die von Feuer, Laugen und Schmelzen, nach vorliegenden Erfahrungen, auch dauernd nicht gelöst, zerstört und verändert wird und Laugen und Schmelzen nicht verunreinigen kann. Das Futter macht Boden und Wangen bez. den Mantel des Schmelzofens auf viele Monate, ja auf Jahre widerstandsfähig gegen die auflösende Wirkung der feuerflüssigen, ätzalkalischen Schmelzen, welche die bisher angewendeten Scharmotten, Specksteine u. s. w. schnell lösten und sich selbst verunreinigten.

In der Aschaffenburger Fabrik durch Eindampfen der Natronlaugen und Glühen erhaltener Rückstand hatte z. B. nach Müller (J. 1890) folgende Zusammensetzung:

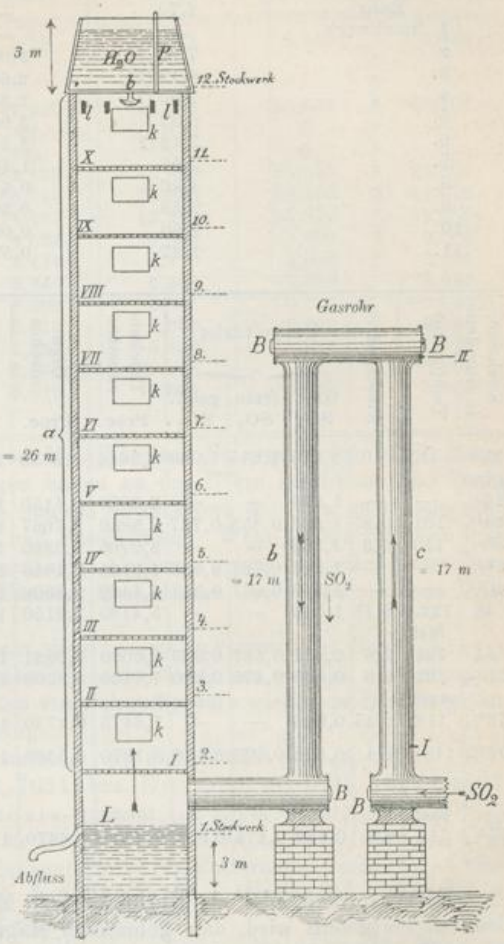
Kohlensaures Natrium	70,89 Proc.	In Wasser löslich.
Schwefelnatrium	14,45 „	
Schwefelsaures Natrium . . .	4,87 „	
Kieselsäure	2,35 „	
Eisen und Thonerde	Spuren	
In Wasser unlöslicher Rückstand	6,18 Proc., welcher aus Schwefelsäure, Thonerde und Sand bestand.	

Die Verwendung von Schwefligsäure zur Herstellung von Zellstoff wurde von Mitscherlich eingeführt. Derselbe behandelt das zerkleinerte Holz unter Druck mit einer sauren Lösung von Calciumsulfit, welche dadurch erhalten wird, dass in einem Thurme über Stücke von kohlensaurem Calcium von oben Wasser und von unten Schwefligsäure eingeleitet wird. Oder es wird Schwefligsäure in Kalkmilch geleitet. Das von der Rinde befreite zerkleinerte Holz wird zunächst in dem innen verbleiten Kochkessel gedämpft, dann wird die saure Calciumsulfitlösung eingeführt. Nun wird auf 108° und dann allmählich auf 118° erwärmt. Wird eine abgelassene Flüssigkeitsprobe mit Ammoniak versetzt, so fällt der noch vorhandene schwefligsaure Kalk als Niederschlag zu Boden, die Salze, welche sich im regelrechten Verlaufe des Processes bilden, werden aber nicht niedergeschlagen. Aus dem Niederschlage kann das Verhältniss der wirksamen Lösung leicht bestimmt werden. Ist der Niederschlag nur etwa $^1/_{16}$ des Volumens der Probelösung, so ist der Zeitpunkt zum Abkochen der Schwefligsäure gekommen. Hierdurch sinkt die Temperatur und auch der Druck lässt gleichzeitig nach. Ist der Niederschlag im Probeglase nur $^1/_{32}$ der Probe, so ist der Process vollständig beendet und die Lösung muss schnell abgelassen werden.

Ein derartiger Laugenthurm war nach Harpf (J. 1891) durch 10 hölzerne, in etwa gleichen Abständen übereinander angebrachte Einzelroste I bis X in ebenso viele Abtheilungen getheilt, zu welchen letzteren man von aussen und oben durch verschliessbare Oeffnungen, Klappen *k* (Fig. 130), welche mit Papier abgedichtet wurden, gelangen konnte. Alle Abtheilungen wurden für sich mit Kalktuff bez. Dolomit gefüllt. Der Vortheil, der dadurch erreicht wurde, bestand darin, dass, falls bei Betriebsstörungen eine theilweise Verstopfung des Thurmes eintrat, der Ort dieser Verstopfung durch Oeffnen der in verschiedener Höhe befindlichen Klappen *k* leicht festgestellt werden konnte. Ferner bildete der ganze Thurm auf diese Weise nicht eine einzige gleichmässige Kalksäule, sondern dieselbe wurde immer durch die bei den Klappen bleibenden Hohlräume unterbrochen. Der Gasstrom hatte daher mehr Raum für seine Aufwärtsbewegung. Es zeigte sich, dass, wenn der Thurm nur regelmässig alle 4 Wochen einmal in seinen unteren 6 Stockwerken ausgepackt und gereinigt wurde, die oberen Stockwerke jahrelang unberührt bleiben konnten, und dass dann die Störungen im Betriebe sehr gering waren. Vom Wasserbottich (12) strömt das Wasser durch eine Brause in das Innere des Thurmes. Ein Holzpflock *p* verschliesst ein Loch im Boden des Wasserbottichs; durch Herausziehen dieses Pflockes kann man den Thurm spülen. Durch *l* sind die im Thurm angebrachten Abzugslöcher bezeichnet, welche man mit

Holzkeilen beliebig verschliessen kann, um so den Gasstrom regeln zu können. Die Lauge sammelt sich im unteren Theile des Thurmes an, setzt dort trübende Bestandtheile ab und fliesst durch das Bleirohr links in eine Rinne, aus der sie in grosse Sammelbottiche geleitet wird. Das aufsteigende eiserne Rohr *c* und das absteigende Thonrohr *b* waren mit Reinigungsthüren *B* versehen.

Fig. 130.



Gasproben wurden bei I, später bei II entnommen, ferner aus den einzelnen Abtheilungen und den Austrittslöchern *l* (s. 1. Tabelle S. 236). Die in die Luft entweichenden Gase enthielten somit noch 1,27, bei einem spätern Versuche sogar 2,47 Proc. Schwefligsäure. Die Procentzahlen betreffs des Gases im 3., 4. und 6. Stockwerke stimmen nicht mit der übrigen Reihe und lassen sich möglicherweise durch Schwankungen im Gasstrom, hervorgerufen durch Arbeiten bei den Oefen, erklären. Auch die Lauge im 5. Stockwerke war bedeutend stärker als in den unteren Stockwerken, und Verf. hält es, da der Kalk in den unteren Räumen schon ziemlich aufgezehrt war, nicht für unmöglich, dass diese Lauge in denselben wieder Kalk und dadurch selbstverständlich auch schweflige Säure verloren hat. Bekannt ist es ja auch, dass die Thürme in den unteren Stockwerken beim Reinigen grosse Mengen krustenförmiger Kalksalze, theils Gyps, theils Monosulfit, enthalten. In den Thürmen selbst dürften auch verschieden starke Laugen herunterfliessen, je nachdem sie in den Hohlräumen, welche die Kalkstücke lassen, mit mehr oder weniger starker SO_2 in Berührung kommen, dieselben mischen sich dann selbstverständlich in dem untersten Sammelraum.

Harpf untersuchte ferner in einer nach Mitscherlich eingerichteten Fabrik die Laugen; die letzte Versuchsreihe ergab: s. 2. Tabelle S. 236.

Während des Kochens wird nach Mitscherlich die Schwefligsäure durch einen Teil des Sauerstoffes der organischen Stoffe höher oxydirt zu Schwefelsäure, welche sich unter normalen Verhältnissen mit den Basen, welche vorher mit der Schwefligsäure vereinigt waren, verbindet. Bei schlechter Führung des Processes würde sich freie Säure in der Lösung bilden und auf die Faser zerstörend einwirken. Neben der freien Säure und ihrer Verbindung bilden sich aus den incrustirenden Substanzen Verbindungen mit Gerbsäure. Für die regelrechte Ausführung des Processes ist es Hauptbedingung, dass die Schwefligsäurelösung frei von polythionsauren Salzen sei, da durch letztere die Kochung missglückt. Zu gleicher Zeit nimmt die Temperatur stark zu und die dem Kessel entnommenen Proben zeigen eine abnorm schnelle Abnahme von Schwefligsäure. Die Polythionsäuren entstehen gewöhnlich in Folge der Gegenwart freier Schwefeldämpfe während des Röstprocesses. Um sie zu vermeiden, muss man Sorge tragen, dass die Schwefligsäure frei von solcher Säure oder ihren Salzen erzeugt wird (vgl. J. 1892, 1013).

	Vol.-Proc. SO_2	Sulfitlauge (Gewichtsproc.) Gesammt-	freie	gebundene SO_2
Rohr	7,70	—	—	—
1. Stockwerk	—	—	—	—
2. "	7,28	3,056	2,608	0,448
3. "	8,19 (?)	2,662	2,208	0,454
4. "	7,90 (?)	2,848	1,984	0,864
5. "	6,32	3,968	2,688	1,280
6. "	7,18 (?)	1,344	0,832	0,512
7. "	5,59	1,488	0,784	0,704
8. "	4,36	0,672	0,426	0,246
9. "	2,58	0,304	0,192	0,112
10. "	1,90	0,082	0,049	0,033
11. "	1,27	0,520	0,520	0

Kochzeit in Stunden	Temperatur °	Atmosphären	Lauge titrirt: Ges. SO_2	freie SO_2	gebd. SO_2	Trockensubstanz Proc.	Organisches Proc.	Asche Proc.	Proc. CaO	Proc. MgO	Proc. SO_3	Anmerkung
0 Beginn	31,5	0	2,275	1,245	1,030	2,5614	0,2639	2,2975	0,983	0,015	0,146	0 = Sulfitlauge.
13½	—	—	1,864	—	—	2,3800	0,4150	1,9650	—	—	0,157	
23½	101	0,85	1,580	0,853	0,727	2,5830	0,7067	1,8763	—	0,016	0,145	
30¼	110	1,2	1,533	—	—	3,0705	1,3360	1,7345	—	—	—	
37½	—	—	1,264	0,727	0,535	4,0125	2,4040	1,6085	—	—	—	
40½	—	—	1,185	0,667	0,518	4,4460	2,8300	1,6160	—	—	—	
48	122,5 fast	2,15	1,043	—	—	5,4180	3,9150	1,5030	—	—	0,110	Wenig Druck.
54	125	2,6	0,822	0,437	0,385	6,6080	5,0831	1,5249	—	0,012	—	Dampf abgestellt.
61½	123 stark	2,6	0,695	0,475	0,220	7,2400	5,8300	1,4100	—	—	—	Kocher ohne Dampf.
72¼	118	2,45	0,664	—	—	7,8475	6,2730	1,5745	—	—	—	25./4. um 8¼ Uhr früh wieder Dampf gegeben.
76½	118,5	2,4	0,632	0,506	0,126	8,1070	6,5360	1,5710	—	0,015	0,141	25./4. um 12¼ Uhr mittags Dampf abgest. 3 Uhr nachm. übergetriebene Uebertreiblauge.
77¾	fast 117	0,9	0,569	0,474	0,095	8,2788	6,6670	1,6118	0,752	0,011	0,118	Um 4¼ Uhr abgelassen.

Ekman verwendet als Kochflüssigkeit Magnesiumsulfitlösung, welche dadurch hergestellt wird, dass gebrannter Magnesit in Thürmen der Einwirkung von Schwefligsäure und Wasser ausgesetzt wird. Die Zellstoffkocher werden innen mit Cement (J. 1893), Steinzeug (J. 1897), Steinplatten (J. 1899) u. dgl. überzogen, um sie vor dem Angriff der Schwefligsäure zu schützen.

Vier verschiedene Kocherlaugen der Sulfitcellulosefabriken enthielten nach Wichelhaus (J. 1895) (g im Liter): s. Tabelle S. 237.

Der Gehalt an schwefliger Säure einerseits, die Menge der organischen, leicht veränderlichen Stoffe andererseits sind so gross, dass man diese Laugen nicht ohne besondere Reinigung in öffentliche Wasserläufe ablassen darf[1]). Die schweflige Säure

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer und der Flussverunreinigung (Berlin 1902) S. 397.

Aussehen und Geruch	gelb, leicht getrübt, Geruch nach schwefliger Säure	dunkelgelb, klar, Geruch nach schwefliger Säure	gelb, fast klar, Geruch nach schwefliger Säure	braungelb, klar, Geruch stechend, nach SO_2
Freie schweflige Säure . . . . g	2,56	2,212	2,940	2,560
Sauerstoff verbraucht für oxydirbare Stoffe, welche neben schwefliger Säure vorhanden waren . . . g	52,200	52,795	50,561	69,106
Suspendirte Stoffe { Cellulose . . .	Sp.	0	0	—
Suspendirte Stoffe { Mineralisches .	Sp.	0	0	—
Gesammtrückstand des klaren Wassers	82,835	88,632	85,345	93,852
hiervon { verbrennlich	68,344	75,040	69,366	81,272
hiervon { mineralisch	14,491	13,592	15,979	12,580
Chlor in Verbindung	0,024	0,009	0,030	0,005
Schwefelsäure-Verbindung . . .	3,434	4,370	4,022	2,259
Schwefligsäure-Verbindung . . .	5,840	6,308	5,380	0,960
Kieselsäure	0,002	0,001	0,010	0,004
Eisenoxyd und Thonerde . . .	0,010	0,000	0,002	0,005
Kalk	7,176	8,432	7,341	6,709
Magnesia	0,004	Spuren	—	0,006
Alkalien	0,019	0,021	0,032	0,002

oxydirt sich und führt zum Angriff von Metalltheilen, die organischen Stoffe lassen Pilze entstehen. Diese Pilzwucherungen bilden an den Ufern der Flüsse und Bäche gelbe bis rothbraune Polster; sie setzen sich am Strauchwerk der Ufer, an Halmen und Zweigen in langen, fluthenden Zöpfen und Büscheln an. Wenn sie mit fauligem oder zur Fäulniss geneigtem Wasser in Berührung bleiben, gehen sie selbst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Fäulniss über, lassen aber wieder andere Pilze entstehen.

Zahlreiche Versuche wurden gemacht, diese Laugen zu verwerthen. Nach Golzern (J. 1893) wird die Sulfitlauge mit Kalkmilch neutralisirt, der gefällte schwefligsaure Kalk in Wasser vertheilt durch Einleiten von Schwefligsäure wieder zu Bisulfit gelöst, wie schon Drewsen (J. 1892) vorschlug.

Versucht wurde ferner die Herstellung von Gerbmitteln (J. 1894, 1061; 1897, 1065), von Dextrin (J. 1896, 1031) bez. Dextron (J. 1895, 1027; 1897, 1068), Papierleim, Gela Lignosin genannt (J. 1896, 1030; 1897, 1067), Klebmittel (J. 1900), Bindemittel für Presskohlen[1]) (J. 1894, 1060); Goldschmidt (J. 1898) will sogar mit Benzoylchlorid ein Futtermittel ausfällen — alles bis jetzt ohne finanziellen Erfolg (vgl. J. 1898, 1110). Dorenfeld (J. 1899 u. 1901) will die Laugen eindampfen und verbrennen.

Harpf gibt (J. 1898) folgende Berechnung. In einer norddeutschen Mitscherlich-Cellulosefabrik befanden sich zwei Kocher zu 120 cbm Inhalt. Dieselben wurden für eine Kochung gefüllt mit je 65 Rm Holz und 85 cbm Kochlauge; 1 Rm Holz gab nun bei der betreffenden Betriebsform rund 130 k lufttrockenen Stoffes; auf 1 k fertigen Stoffes kamen somit 10 *l* Lauge; die Fabrik erzeugte nun monatlich etwa 1000 hk Cellulose, folglich pro Tag 33 oder nehmen wir rund 30 cbm Ablauge. Dieselbe enthielt nun 10 Proc. Trockensubstanz, 8 Proc. Verbrennliches und 2 Proc. Asche, d. h. in der Tagesmenge von 30 cbm Ablauge waren enthalten 30 hk Trockenrückstand, 24 hk

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2. (Braunschweig 1901).

Organisches und 6 hk Asche. Die betreffende Fabrik ist nun noch keine besonders grosse. Der Verwerthung der Ablaugen steht somit heute noch immer die ungeheure Menge derselben sowie die Masse Wasser, welche darin enthalten ist, hindernd im Wege.

Fig. 131 zeigt Fasern von Weisstanne im Längsdurchschnitt, Fig. 132 im Querschnitt, wie sie nach der Behandlung mit Ekman's Verfahren unter dem Mikroskop erscheinen. — Fig. 133 zeigt die stark angegriffenen Fasern von Leinen- *(L)* und Baumwolllumpenpapier *(B)*, Fig. 134 Holzschliff aus Nadelholz mit den leicht erkennbaren Tüpfelzellen und Markstrahlen, welche in dem auf chemischem Wege hergestellten Zellstoff nur schwer zu erkennen sind (Fig. 135), während Figur 136 Strohstoff zeigt, dessen Oberhautzellen *o* namentlich sehr verschieden sind von Esparto (J. 1886, 944).

Fig. 131.

Fig. 132.

Unorganische Beschwerungsstoffe sind der

Fig. 133.

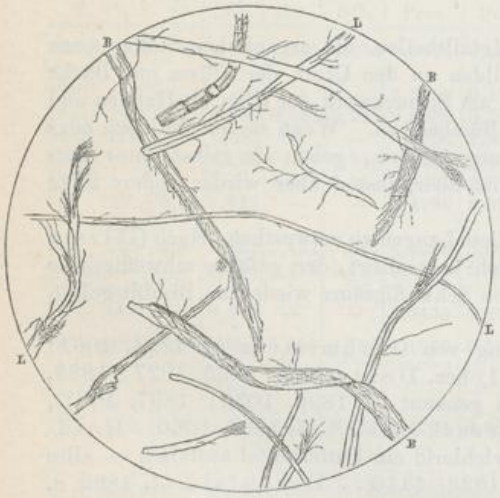
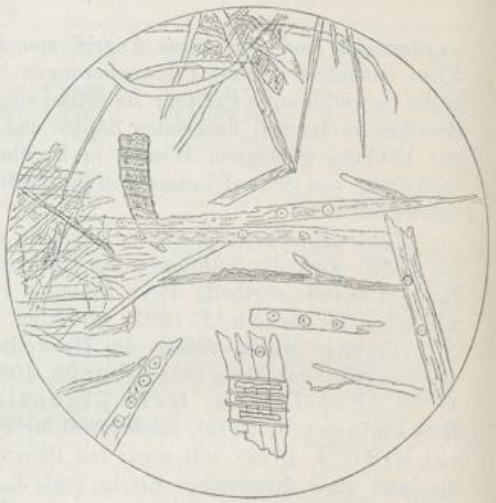


Fig. 134.



Thon, geschlemmter Porzellanthon oder Porzellanerde, *Chinaclay* (J. 1881), ferner feingemahlener ungebrannter Gyps — zuweilen gefälltes Calciumsulfat —, welches unter dem Namen Annaline (von der Annenmühle bei Osterode a. H.) oder Milchweiss in den Handel kommt. Baryumsulfat wird seit 1850 in den Papierfabriken angewendet.

Die Verfertigung des weissen Papieres geschieht nur noch selten durch Handarbeit (Hand- oder Büttenpapier), sonst mit Hilfe von Maschinen.

Das Bleichen geschieht mit Chlorgas oder mit Chlorkalk meist im Holländer. Um das von der Bleiche im Papierstoff zurückgebliebene Chlor zu beseitigen, setzt man beim darauf folgenden Waschen etwas Soda, oder besser Antichlor zu, da nament-

lich der letzte Rest von Chlor durch blosses Waschen kaum beseitigt werden kann. Als Antichlor hat man hauptsächlich Natriumsulfit, Zinnchlorür, Natriumthiosulfat verwendet:

$$2\,Na_2S_2O_3 + Cl_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaCl.$$

Fig. 135.

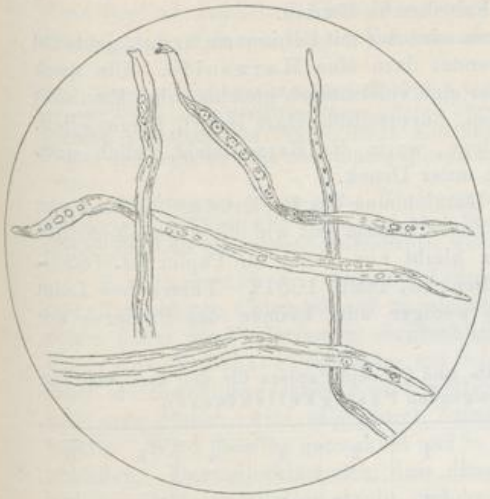
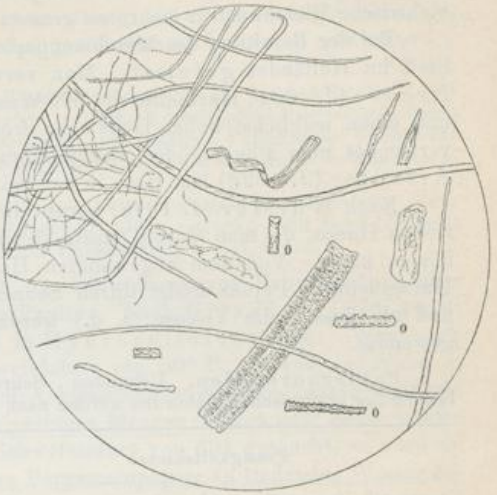
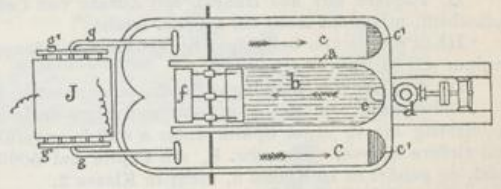


Fig. 136.



Bei der elektrischen Bleiche (vgl. S. 144) von Kellner ist der Holländer durch Längswände *a* (Fig. 137 u. 138) in drei Abtheilungen zerlegt. Der zu bleichende Faserstoff wird durch Pumpe *d* in den Mittelraum *b* befördert. Er fliesst den geneigten, siebartig durchlochten Boden entlang und gelangt am Ende desselben unter das in ständiger Drehung befindliche Schaufelrad *f*. Von diesem wird er erfasst und den seitlichen Abtheilungen *cc* zugetrieben. In einer dieser Abtheilungen wird die elektropositive Zersetzungslösung durch das gelochte Rohr *g* der zu bleichenden Masse zugeführt, während in der anderen Abtheilung die elektronegative durch ein ähnliches Rohr *g* wirkt. Der Bleichstoff durchfliesst auf schrägen Böden die seitlichen Abtheilungen bis zu deren in der Gegend der ursprünglichen Einlaufstelle liegenden tiefsten Stellen und tritt dort durch die Oeffnungen c^1 in einen Sammelbehälter, aus welchem er mittels der Pumpe *d* wieder nach dem Mittelraum geschafft wird. Inzwischen haben sich die beiden Ionen wieder verbunden; die wiederhergestellte Zersetzungsflüssigkeit sammelt sich unter dem Siebboden *e* und wird durch Pumpe *i* mittels des Rohres *r* nach

Fig. 137.



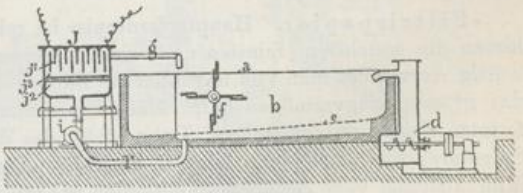


Fig. 138.

dem elektrolytischen Apparat j zurückgeführt. Dort fliesst sie, bevor sie zu den aus Platin, Kohle oder Zink bestehenden Elektroden gelangt, durch ein Sieb j^2. Die aneinandergereihten Anoden und Kathoden j^1 sind in ihrem oberen Theil durch kurze Scheidewände j^3 getrennt, und die so gebildeten, nach unten offenen Abtheilungen stehen abwechselnd mit dem einen oder dem andern der Rohre g^1 in Verbindung, welche beiderseits längs des Behälters j angebracht sind (vgl. J. 1889 u. 1892). Die elektrische Bleiche ist in mehreren grossen Fabriken in Betrieb.

Bei der Bereitung des Maschinenpapieres wird der mit Ultramarin o. dgl. gebläute Stoff im Holländer geleimt. Man verwendet dazu eine Harzseife. Um nach Dreher (J. 1901) Harzseife, die mit Wasser eine vollkommen gleichmässige Emulsion und einen möglichst hohen Gehalt an freiem, unverseiftem Harz liefert, herzustellen, verwendet man Phenol oder dessen Homologe, worin die Harze leicht löslich sind. Arledter (J. 1898) löst Harz in der Seife unter Druck.

Nach Wurster (J. 1878) beruht die Harzleimung des Papieres auf Fällung von freiem Harze, da man durch Zusatz freier Säure ebenso gut wie mit Aluminiumsulfat leimen kann. Von dem angewandten Harz bleibt nur wenig im Papier (J. 1893). Harzgeleimtes Papier leidet durch Sonnenlicht (J. 1896, 1031). Thierischer Leim und als Ersatz die Viscose (s. d.) werden weniger zum Leimen des Papieres angewendet.

Papiernormalien. Urkunden-, Schreib- und Concept-Papiere für den amtlichen Gebrauch der preussischen Behörden werden nach folgenden Festigkeitsklassen

Festigkeitsklasse	1	2	3	4	5	6
a. Mittlere Reisslänge mindestens km	6	5	4	3	2	1
b. Mittlere Dehnung in Proc. der ursprünglichen Länge mindestens	4,5	4	3	2,5	2	1,5
c. Widerstand gegen Zerknittern (J. 1887) . .	6	6	5	4	3	1

und Stoffklassen beurtheilt:

I. Papiere nur aus Hadern, nicht mehr als 2 Proc. Asche.

II. Papiere nur aus Hadern mit Zusatz von Cellulose, Strohstoff, Esparto, aber frei von Holzschliff, mit nicht mehr als 5 Proc. Asche.

III. Papiere von beliebiger Stoffzusammensetzung, jedoch ohne Zusatz von Holzschliff, mit weniger als 15 Proc. Asche.

IV. Papiere von beliebiger Stoffzusammensetzung und mit beliebigem Aschengehalt.

Jedes Papier muss leimfest und ohne freie Säure sein. — Ein Papier, welches nicht gleichzeitig die in einer Spalte unter a und b angeführten Festigkeitszahlen besitzt, gehört in eine tiefere Klasse. Wenn z. B. ein Papier bei 5000 m Reisslänge nur 3 Proc. Dehnung aufweist, so gehört es in Klasse 3, nicht in Klasse 2.

Filtrirpapier. Haupterforderniss ist reines Wasser. In früherer Zeit wurden hierzu die weichsten, feinsten und reinsten weissen Leinenlumpen genommen. Gegenwärtig verwendet man viel ungebleichte Baumwolle, da diese bei richtiger Behandlung das grösste Saugvermögen hat. Nach Entfernung von Fett und Harz werden die entfetteten Fasern ausgewaschen. Dann erhält das Wasser einen Zusatz von 3 Proc. reiner Salzsäure, und das Ganze wird 6 bis 8 Stunden durchgearbeitet, damit sich von den Mineralstoffen oder Aschenbestandtheilen nahezu alles löst. Die ausgelaugte und sorgfältig ausgewaschene Baumwolle darf beim Verbrennen nur einen kaum merklichen Rückstand geben. Das Zerkleinern der Fasern geschieht mit Bronze-Messern und -Schienen, am besten in Cementholländern, welche in Folge längeren Gebrauchs nicht mehr laugen, oder in eisernen, die mit starken Bleiplatten ausgelegt sind. Die vom Fabrikationswasser nach dem Verdunsten desselben im Papier zurückbleibenden Mineralstoffe müssen durch Auslaugen mit 3proc. Salzsäure wieder entfernt werden. Ver-

nünftigerweise wird neuerdings das Papier oft gleich in Scheiben von Grösse der gebräuchlichsten Filter geschnitten. Die sich ergebenden Abfälle sind werthvolles Material für den Fabrikanten, während sie für den Verbraucher werthlos sind. Wo dies geschieht, werden die Filter selbst mit Salzsäure ausgelaugt, und wird bei jeder Filtergrösse auch das Gewicht der Asche angegeben (J. 1891).

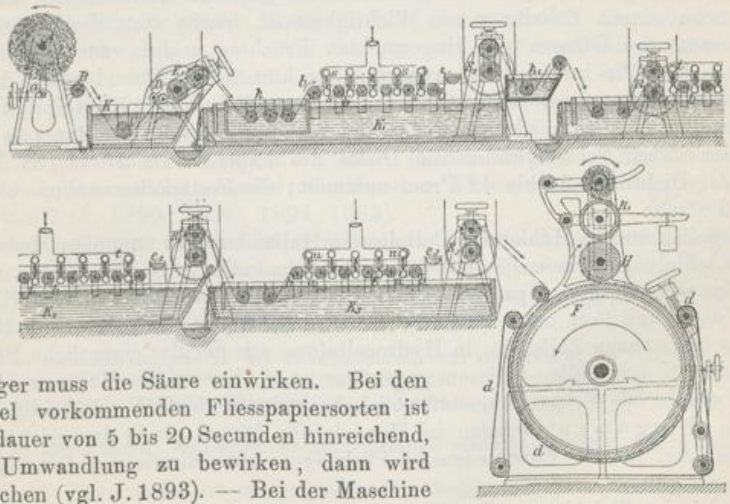
Nach Wolf (J. 1898) werden Holzzellstoff oder andere Pflanzenfaserstoffe in einen Brei verwandelt. Dieser Brei wird gleichmässig auf ein Sieb ausgebreitet und, ohne abgepresst zu werden, im Vacuum oder bei gewöhnlichem Luftdruck getrocknet.

Pappe wird erhalten durch Schöpfen von Bogen von der Dicke der herzustellenden Pappe — geschöpfte oder geformte Pappe, durch Vereinigen von frisch geschöpften Papierbogen durch Pressen — gekautschte Pappe, durch Aufeinanderleimen von fertigen Papierbogen — geleimte Pappe und nach Art des Maschinenpapieres auf der Pappmaschine mit Cylinder — Maschinenpappe.

Dachpappe (Stein- oder Theerpappe) ist mit heissem Steinkohlentheer oder einer Mischung von Theer und Pech oder auch Stearinpech (J. 1901) getränkte, mit Sand bestreute und an der Luft getrocknete Rollenpappe, welche zur Dachdeckung u. dgl. dient.

Pergamentpapier entsteht durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder einer Lösung von Chlorzink auf ungeleimtes Papier. Nach Girard (J. 1876, 1066) gehen dabei die Papierfasern oberflächlich in Hydrocellulose über. Wird nach Guignet (J. 1891) Filtrirpapier mit Schwefelsäure von 50° B. getränkt, so bildet es einen durchsichtigen Gallert; nach völligem Auswaschen ist diese colloidale Cellulose in Wasser löslich, wird aber durch Zusatz geringer Mengen Säuren oder Salze wieder gefällt. Wird dieselbe getrocknet und in Schwefelsäure von 60° getaucht, so wird sie unlöslich. Daraus erklärt sich, dass dünnes Pergamentpapier an siedendes Wasser zuweilen colloidale Cellulose abgibt, dickeres Pergamentpapier aber nicht, weil dieses mit concentrirterer Säure hergestellt ist. Pergamentpapier gleicht gewöhnlichem Papier, dessen Poren mit colloidaler Cellulose gefüllt. Je dicker oder fester das Papier ist,

Fig. 139.



desto länger muss die Säure einwirken. Bei den im Handel vorkommenden Fliesspapiersorten ist eine Zeitdauer von 5 bis 20 Secunden hinreichend, um die Umwandlung zu bewirken, dann wird ausgewaschen (vgl. J. 1893). — Bei der Maschine zum Pergamentiren von Papier von Fritsch (J. 1885) gelangt das Papier von der zur Regelung seiner Spannung von einer Bandbremse *a* (Fig. 139) umfassten Rolle *A* zuerst über die Walze *B* in den mit Schwefel-

säure gefüllten Kasten K, in welcher es durch eine Glaswalze C gehalten wird, und zwischen den beiden Glasstäben D zu der ersten Presse E_1, wo die überschüssige Säure ausgedrückt wird. Die Walzen dieser Presse sind schräg gelagert, damit die ausgedrückte Säure schnell in den Kasten K zurückfliesst, ohne lange an dem Papiere entlang zu laufen. Von der Presse E_1 geht das Papier in einen in der grossen Kufe K_1 besonders angebrachten, mit Wasser gefüllten Kasten k, um die an dem Papier noch haftende Säure möglichst abzuwaschen. Das Wasser bleibt in dem Kasten k, bis es etwa 20° Säuregehalt zeigt, und wird dann zur Wiedergewinnung der Säure abgelassen und durch frisches Wasser ersetzt; dabei ist jedesmal die Maschine abzustellen. Weiterhin wird das Papier über eine Reihe Holzwalzen b geleitet und dabei von unten und oben aus den Spritzrohren s mit frischem Wasser abgespült, um nach dem Breithalter e_1 zur zweiten Presse E_2 zu gelangen, wo ein Abdrücken der verdünnten Säure bez. des etwa gebildeten gallertartigen Ueberzuges stattfindet. Das Papier geht dann durch den mit einem alkalischen Bade gefüllten Kasten K_1, um die noch anhaftende Säure zu neutralisiren, und zum zweiten und dritten Waschen zur Kufe K_2 und den Spritzrohren t bez. zur Kufe K_3 mit den Spritzrohren u. Nach dem Durchgange durch die dritte Presse E_3 wird das Papier auf den mit Dampf geheizten Trockencylinder F übergeführt, um welchen es von einem endlosen Filze d gehalten wird. Ueber dem Trockencylinder sind die Glättwalzen H, H_1 angebracht, von welchen die obere Walze H_1 geheizt wird, um das Schwitzen derselben und in Folge dessen entstehende Roststreifen zu verhüten. Das fertige Pergamentpapier wird dann aufgerollt. Zu den Presswalzen E_1, E_2 und E_3 sind sog. Antideflectionswalzen benutzt, welche mit einem geeigneten Gummiüberzug versehen sind. Die Ingangsetzung der Pressen sowie der zur sicheren Bewegung der Papierbahn etwa eingeschalteten Triebwalzen R und R_1 soll, um die Geschwindigkeit leicht regeln zu können, in bekannter Weise durch ausdehnbare Riemenscheiben o. dgl. erfolgen (vgl. auch J. 1895, 1031).

Pergamentpapier wird, mit Wasser befeuchtet, weich und schlaff, lässt Flüssigkeiten nur mittels Dialyse hindurch und fault nicht. Es dient zuweilen als Material für Schriftstücke, deren Erhaltung von Wichtigkeit ist, häufig statt der Thierblase zum Verschliessen von Gläsern mit eingemachten Früchten u. dgl., zur Verbindung der Theile von Destillir- und anderen Apparaten, zu künstlichen Wurstdärmen (das Leimen des Pergamentpapieres geschieht mit einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak oder Chromleim). Lüdicke fand, dass bei der Ueberführung des Papieres in Pergamentpapier durch Schwefelsäure die Dicke des Papieres um 35 bis 37 Proc. abnimmt, die Dichte um 32 bis 42 Proc. zunimmt; die Festigkeitszunahme beträgt das 4,5- bis 3,8fache.

Bei andauerndem Mahlen der Cellulose in Holländern mit stumpfen Messern erhält man eine schleimige Masse, die mit den noch in ihr enthaltenen Faserresten ein Papier liefert, das dem Pergamentpapier in seiner Durchsichtigkeit und Undurchdringlichkeit gegen Wasser und Fett nahe kommt. Es wird behauptet, dass sich beim Mahlen ein Theil des zerriebenen Zellstoffes in Hydrocellulose, aus der das eigentliche Pergamentpapier besteht, umwandle. Diesem gegenüber ist es aber um die Hälfte wohlfeiler, so dass es dasselbe als Verpackungsstoff von Lebensmitteln ziemlich vollständig verdrängt hat. Als „Pergamyn“ werden im Handel sehr dünne, glasig durchsichtige Sorten bezeichnet, die, in den verschiedensten Färbungen, zum Einwickeln feinerer Waaren dienen.

Farbiges Papier. Durch die ganze Masse hindurch gefärbte Papiere erhält man bei Verwendung farbiger Lumpen (naturfarbige Papiere, wie das braune Packpapier) oder der aus halbweissen Lumpen bereitete Ganzstoff wird in

der Bütte gefärbt (im Zeug gefärbte Papiere wie das Zucker- und Nadelpapier). Zur Fabrikation der letzteren nimmt man z. B. auf 50 k trockene Papiermasse:

Gelb: 2,5 k Bleiacetat und 0,45 k Kaliumbichromat;
Blau: 2,5 k Eisenvitriol und 1,5 k Ferrocyankalium oder Ultramarin;
Grün: 3 k Blau und 1,05 k Gelb.

Die noch immer gebräuchlichsten Mineralfarben sind Ocker, Chromgelb und Chromroth, Berliner Blau, Ultramarin, Graphit und Kienruss. Sie müssen in sehr fein vertheiltem Zustande der Masse entweder im Ganzzeug-Holländer oder in einer mit Rührwerk versehenen Kufe zugesetzt werden (J. 1894).

Anilinfarblacke zur Papierfärbung im Stoff. Der Papierstoff wird mit der Farbstofflösung vermischt, dann das Fällungsmittel zugesetzt. Von den bekannteren Anilinfarben fällt Tannin: Fuchsin, Ceresin, Geranium, Methylviolett, Brillantgrün und Solidgrün, von denen die Methylviolette am meisten Veränderungen im Ton erleiden. Es darf als bekannt vorausgesetzt werden, dass die Gerbstofflösungen an der Luft bald schimmeln, und nicht zu lange vorräthig gehalten werden sollen. Um die Fällung vollkommen zu machen, setzt man eine kleine Menge essigsauren Natrons zu, welches man gleich mit der Gerbsäure auflöst. Bei Anwendung dieser Flüssigkeit lässt sich z. B. Grün mit $^1/_3$ der bezeichneten Menge in gleich starker Färbung darstellen wie sonst. — Bleizucker fällt Ponceau, Tropäolin, und die meisten andern gelben Anilinfarben, die unter verschiedenster Bezeichnung vorkommen, besonders vollkommen aber Wasserblau. Bleiessig fällt Eosin, Erythrosin, Orange, Naphtolgrün, auch gelbe und braune Anilinfarben, die auch von Bleizucker unvollkommen ausgeschieden werden (J. 1891).

Zum Färben fertiger Papiere trägt man Lösungen von Farbstoffen (Saftfarben o. dgl.) oder Mineralfarben mit Dextrinlösung, mit Alaun versetztem Leim u. dgl. gemischt mittels eines Schwammes oder einer Bürste auf das Papier auf, wenn nur eine Seite gefärbt werden soll, oder zieht den Bogen ohne Weiteres durch die Farbenbrühe. Bei gemusterten Buntpapieren, Tapeten u. dgl. verfährt man wie beim Zeugdrucke und wendet auch entsprechende Druckmaschinen an.

Neuerdings verwendet man besonders Anilinfarben. Direct aus alkalischem Bade (Seifenbade) färbende Anilinfarben sind die Marken: Congo; Congo RG; Congo 4R; Brillantcongo; Benzopurpurine; Rosazurine; Deltapurpurine; Hessisch Purpur; Azoorseille; Chrysamine; Congogelb; Brillantgelb; Chrysophonine; Hessisch gelb; Azoblau; Azoviolett; Heliotrop; Rosazurin BB; Congo Corinth; Benzobraun; Violettschwarz; Benzoschwarzblau. — Auf Tannin- und Antimonverbindungen sind anwendbar: Fuchsin; Cerise; Grenadin; Safranin; Rhodamin; Chrysoïdin; Auramin; Phosphin; Malachitgrün; Aethylgrün; Brillantgrün; Victoriagrün; Victoriablau; Neublau; Methylenblau; Muskarin; Neutralblau; Baseler Blau; Wasserblau; Methylviolett B; Krystallviolett; Hofmann's Violett; Bismarckbraun. — Auf Thonerde- oder Zinnbeizen sind anwendbar: Eosine; Erythrosine; Phloxin; Rosabengale; Alizarine; Victoriablau B (J. 1890, 1154; 1894, 1063).

Die Lichtechtheit der Papierfärbungen ist im Allgemeinen geringer als die der mit den gleichen Farbstoffen hergestellten Färbungen auf der Baumwoll- oder Wollfaser. Dies hängt wohl mit der leichten Zersetzlichkeit der Papiermasse zusammen. Nach Last (J. 1896):

Roth: Fuchsin ist, wie in der Textilfärberei, sehr lichtunecht, es verblasst nach kurzer Zeit vollkommen. Safranin erweist sich als lichtechter. Diaminscharlach und ähnliche substantive Farbstoffe sind minder lichtecht. Gut lichtechte rothe und Rosafärbungen liefern die Croceïne.

Gelb: Metanilgelb, Tropäolin OO sind ziemlich schlecht lichtecht, bedeutend besser ist Directgelb.

Orange: Chrysoïdin ist minder lichtecht; bedeutend besser sind: Mikadoorange, Diaminorange.

Blau: Für lebhafte Blau's kommen vor Allem Methylenblau, Neumethylenblau und Meldola's Blau in Betracht, die hervorragend lichtecht sind und in dieser Beziehung Berlinerblau weit übertreffen. Wasserblau ist sehr schlecht lichtecht, Alkaliblau etwas besser. Victoria-

blau ist sehr schlecht im Licht. Für dunkles Blau eignen sich besonders Echtblau, Indoïn, Methylindon.

Violett: Sehr gut lichtecht: Neutralviolett. Recht gut lichtecht: Diaminviolett; minder gut: Rhoduline, Tanninheliotrop.

Schwarz: Naphtylaminschwarz und Brillantschwarz, beide gut lichtecht; auch mit directen Farbstoffen, 3.6. Diamintiefschwarz OO, Oxydiaminschwarz N lassen sich sehr lichtechte Färbungen erzielen.

Farblacke [1]) für Papierfabriken werden besonders mit Theerfarbstoffen hergestellt. Der Farbstoff wird je nach seiner Löslichkeit in heissem Wasser, Essigsäure oder Natronlauge gelöst; sodann einer bestimmten Menge von Thonerdehydrat beigemengt, tüchtig mit demselben vermischt und mit dem geeigneten Fällungsmittel auf dem Träger (Kaolin, Schwerspath u. dgl.) fixirt. Um ein gesättigtes Pigment zu erhalten, empfiehlt es sich, je nach der Ergiebigkeit des Farbstoffes 5 bis 25 Proc. Anilinfarbstoff zu verwenden. Sehr schöne und auch ziemlich lichtbeständige Lacke bekommt man von den rothen Azofarbstoffen, wie Ponceau, Croceïnscharlach u. s. w., während für die andern Pigmente den basischen Theerfarbstoffen der Vorzug zu geben ist. Die basischen Anilinfarben lassen sich auf dem Träger mittels Tannins und Brechweinsteins vollständig niederschlagen und auch sehr lichtecht fixiren (J. 1892, 1024). Weber (J. 1892 u. 1895) bespricht die Theorie der Farblacke.

Tinte. Die gewöhnliche schwarze Schreibtinte besteht wesentlich aus gerb- und gallussaurem Eisen, welches durch arabisches Gummi oder dergleichen im Wasser schwebend erhalten wird.

Nach Dieterich (J. 1889) sind Eisenoxydtinten besser als Oxydultinten. 60 g Tannin werden in 540 cc Wasser gelöst. Dann werden 40 g Eisenchloridlösung (= 4 g Eisen) gemischt mit 1 g Schwefelsäure und 400 cc Wasser zugegeben. Das Gemisch wird 10 bis 15 Minuten lang gekocht, dann 30 g Zucker und 10 g Anilin-Wasserblau 1 B zugegeben. — Die blaue Gallus-Tinte fliesst gesättigt blau aus der Feder, trocknet sehr rasch und wird auf dem Papier intensiv blauschwarz. Die Copien sind scharf, anfänglich blau und werden bald schwarz.

Das K. Preuss. Staatsministerium stellt folgende Grundsätze für amtliche Tinten-Prüfung auf:

Klasse I: Eisengallustinte, eine nach dem Trocknen schwarze Schrift liefernde Flüssigkeit, welche mindestens 30 g Gerb- und Gallussäure, die lediglich Galläpfeln entstammt, und 4 g metallisches Eisen im Liter enthält.

Klasse II: Tinte, welche schwarze Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Alkohol und Wasser nicht ausgezogen werden können.

Jede Tinte muss leicht fliessen und darf selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Für die Eintheilung der Tinten schlagen Schluttig und Neumann (J. 1890) folgenden Wortlaut vor:

Klasse I: Eisengallustinte, welche beim Aufbewahren in 25 cc Probe mindestens 14tägige vollkommene Haltbarkeit besitzt, pro Liter wenigstens 6 g metallisches Eisen enthält, sowie ebenso schnell und intensiv nachdunkelnde und gegen Licht, Luft, Wasser und Alkohol gleich widerstandsfähige Schriftzüge liefert wie eine ihr gleichgefärbte Tinte (Typus für Eisengallustinten) von der Zusammensetzung: 23,4 g Tannin (rein und trocken), 7,7 g krystallisirte Gallussäure, 30 g Eisenvitriol, 10 g Gummi arabicum, 2,5 g HCl (entspr. Salzsäure) und 1 g Carbolsäure im Liter.

Klasse II: Tinte, welche intensive Schriftzüge liefert, die nach achttägigem Trocknen durch Wasser und Alkohol nicht abgewaschen werden können, und welche beim Aufbewahren in 25 cc Probe mindestens 3 Tage lang unverändert bleibt.

---

1) Vgl. Jennison: Die Herstellung von Farblacken, deutsch von Rübenkamp (Dresden 1901).

Jede Tinte muss leicht fliessen, darf gutes Papier nicht durchschlagen und selbst unmittelbar nach dem Trocknen nicht klebrig sein.

Die meisten farbigen Tinten sind Anilinfarben.

Geeignete Stoffe für Tintengefässe sind Glas, Porzellan oder gut glasirtes Steingut, nicht aber unglasirtes Steingut, Thon, Serpentin oder unedles Metall. Das Glas sei alkaliarm. Vielleicht ist ihm das Porzellan wegen seiner Undurchsichtigkeit und grösseren Widerstandsfähigkeit vorzuziehen. Denn es ist mehr als wahrscheinlich, dass der vorläufige Farbstoff sehr vieler Tinten unter länger andauernder Belichtung auch in der flüssigen Tinte leidet, nicht allein erst nach ihrem Eintrocknen auf dem Papier, und dass das Licht unter Umständen auch auf die übrigen Bestandtheile vieler Tinten auf die Dauer ungünstig wirken wird. Serpentin ist zu verwerfen, weil es nicht indifferent gegen die meisten Tinten bleibt und von saueren Flüssigkeiten, wenn auch langsam, angegriffen wird. Das Gleiche gilt für unedles Metall. Die Form der Tintenfässer sei derart, dass der Luftzutritt möglichst beschränkt, die der freien Luft ausgesetzte Oberfläche der Tinte daher möglichst klein sei.

Geheimtinten enthalten meist Kobaltchlorür (J. 1900, 531), auch Vanadin (J. 1899).

IV. Abschnitt.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

Stärke.

Die Zusammensetzung der Stärke entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$ oder nach Mylius $C_{24}H_{40}O_{20}$, nach Nägeli $C_{36}H_{62}O_{31}$. Nach Dafert (J. 1886) besteht die Stärke der Hauptmenge nach aus Stärkekörpern, welche zum Theil untereinander verschieden sind (Stärkecellulose, Granulose, Dextrin), wenig Zucker, Proteïnstoffe, Amide, Fett, Asche; darnach hätte die Stärke als Gemenge gar keine chemische Formel (vgl. J. 1887). — Die Stärke des Handels enthält 14 bis 18 Proc. Wasser (J. 1901, 274).

Das Stärkekorn besteht aus zahlreichen, aneinander gelagerten Schichten [1]). Bei der mikroskopischen Prüfung zeigen sich die Grenzen der Schichten als Linien, bald mehr, bald weniger deutlich ausgeprägt, welche um die Centralhöhlung herumlaufen. (Vgl. J. 1887, 862.) Spec. Gewicht = 1,53. In kaltem Wasser, in Alkohol und Aether, ätherischen und fetten Oelen ist Stärkemehl unlöslich, mit heissem Wasser bildet es Kleister. Nach Symons (J. 1883) und Lintner (J. 1889) sind zum Quellen und Verkleistern der verschiedenen Stärkekörner folgende Temperaturen erforderlich:

	Wenig gequollen	Völlig gequollen	Kleister
Kartoffelstärke	50°	60°	65°
Weizenstärke	50	60	80
Haferstärke	50	60	85
Reisstärke	65	70	80
Maisstärke	55	65	75

Zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes in Kartoffeln ist das Verfahren von Baumert (J. 1900) empfehlenswerth.

Kartoffelstärke [2]). Die Kartoffeln, mit etwa 20 Proc. Stärke, bilden für Deutschland den wichtigsten Rohstoff der Stärkefabrikation (J. 1890, 803). Die Kartoffeln werden gewaschen und dann zerrieben. Die Reibe für Kartoffelstärkefabriken ist meist eine Aussenreibe, welche aus einer schnell kreisenden cylindrischen Trommel besteht, deren Aussenmantel eine Reibefläche bildet, welche gegen einen stellbaren feststehenden Reibeklotz arbeitet und hierdurch die Kartoffeln zerreibt. Die Innenreibe, auch Champonnois'sche Reibe genannt, bildet einen feststehenden, hohlen Cylinder, an dessen Innenfläche die Reibeblätter befestigt sind und in dem eine mit Flügeln ver-

1) Vgl. besonders A. Meyer: Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895).

2) Vgl. O. Saare: Die Fabrikation der Kartoffelstärke (Berlin 1897). — L. v. Wagner: Die Stärkefabrikation, 2. Aufl. (Braunschweig 1886).

sehene Welle sich schnell dreht, so dass nicht die Trommel reibt, sondern die Kartoffeln durch die sich schnell drehenden Flügel gegen den Hohlcylinder gerieben werden.

Zum Auswaschen des Stärkemehls verwendet man meist Bürstensiebe (J. 1891, 818). Die erhaltene Stärkemilch fliesst in Absatzbehälter (J. 1890), meist aber durch Rinnen. Hundhausen (J. 1895 u. 1896) legt über den festen Boden der Rinne in einigem Abstande einen Filterboden ein und saugt zwischen beiden die Luft fort, also die Masse darüber an. Dadurch wird der Fluss der Brühen gleichmässig gehalten, und namentlich das Absetzen wesentlich verstärkt. Gegen die Arbeit mit der Schleuder hat man dabei den Vortheil geringeren Maschinenkraftbedarfs, sowie des Wegfalls der bei der Schleuder so ausgiebig verlangten Handarbeit, und ausserdem kann man auf der Rinne genau absondern, je nachdem man die Waare dem oberen, mittleren oder unteren Theil entnimmt. Ferner kann man mit der Raffination sofort auch die Entwässerung verbinden und aus den rein geschlämmten Massen das Wasser weiter absaugen, was in wenigen Minuten geschehen ist, da die vorangegangene Saugung schon in diesem Sinne mitwirkte. Dann kann die Masse sofort zum Trocknen gebracht werden.

Für die Herstellung von Dextrin oder Stärkezucker wird die so erhaltene sog. grüne Stärke mit noch etwa 35 Proc. Wassergehalt unmittelbar verwendet; die übrige wird getrocknet. Dieses geschieht auf einem Tuch ohne Ende oder auf Horden; die Temperatur des Trockenraumes soll 30 bis 33° nicht übersteigen (J. 1891). Hundhausen empfiehlt eine Rotationsmaschine. Um rotirende Heizcylinder sind aus Stoff Züge gespannt, welche eine gleichmässige Führung des Trockengutes in dünner Schicht über die erwärmten Flächen und eine concentrirte Luftführung über und durch dasselbe gestatten. Solcher Cylinder sind mehrere übereinander gebaut, zu beiden Seiten befindet sich ein Heizröhrensystem, und das Ganze ist in einem isolirten Kasten aufgebaut. Das Trockengut tritt oben ein, durchläuft durch seinen eigenen Vorschub einen Cylinder nach dem anderen und tritt unten marktfähig getrocknet aus, um maschinell zum Lagerboden zu wandern.

Zur Desodorisirung der Stärke und Trennung von Eiweiss empfiehlt Hellfrisch (J. 1896) Behandlung mit Chlor haltigem Wasser. Nach Siemens & Halske (J. 1898) besitzt die nach den gegenwärtig in der Technik üblichen Verfahren hergestellte Kartoffelstärke, rohe oder auch schon mit Schwefligsäure gebleichte Handelsstärke, einen eigenthümlichen Geruch nach ätherischem Oel, welcher beim Aufschliessen der Stärke zu Traubenzucker auftritt und auch die Ursache des widerlichen Geschmacks und Geruchs der Dextrine bildet, welche aus solcher Handelsstärke hergestellt werden. Die vollständige Beseitigung dieses schlechten Geruchs und Geschmacks der Kartoffelstärke wird durch Chlor unter Anwendung von Wärme erreicht. Dasselbe wird in der Weise ausgeführt, dass man Kartoffelstärke in Milchform in geeigneten, mit Rührwerk versehenen Gefässen in der Wärme, bei 45°, mit Chlor oder Chlorwasser behandelt, wodurch eine sehr rasche und anhaltende Veränderung der Stärke schon nach kurzer Einwirkung dahin erfolgt, dass herausgenommene Proben beim Kochen mit Schwefelsäure oder einer anderen Säure keinen ätherisch-widerlichen, dextrinartigen Geruch mehr zeigen. — Ferner wird zur Herstellung geruchloser löslicher Kartoffelstärke (J. 1899) entweder die gewaschene Grünstärke in Milchform mit einer freies Chlor enthaltenden verdünnten Lösung von Salpetersäure versetzt (die Lösung für die Stärkemilch wird so gewählt, dass nach dem Schleudern auf 10 hk späterer trockener Handelsstärke 1,5 k Salpetersäure von 64 Proc. und 300 g freies Chlor kommen), 1 bis $1^1/_2$ Stunde unter Umrühren wirken gelassen, geschleudert und getrocknet und die Trocknung bei Temperaturen von 75 bis 80° so lange fortgesetzt, bis herausgenommene, ausgewaschene Proben in siedendem Wasser klar löslich und geruchlos sind. — Es können auch andere Säuren verwendet werden (vgl. S. 251).

Von den Abfällen der Kartoffelstärkefabriken ist die „Pülpe“ am besten als Viehfutter zu verwenden. Das Fruchtwasser sollte, wegen seines hohen Gehaltes an Stickstoff, Kali und Phosphorsäure, zur Berieselung angewendet werden [1]).

Weizenstärke. Zur Gewinnung der Stärke aus Weizen nach dem sog. Sauerverfahren (Halle'sches Verfahren) übergiesst man den Weizen in Quellbottichen mit Wasser und lässt ihn weichen, dann zerquetscht man die Körner zwischen Walzen und verdünnt mit Wasser, zieht das milchige Wasser von den zurückbleibenden Hüllen ab und schlämmt so lange ab, bis das Wasser klar abläuft. Die Stärkemilch fliesst in Sammelbottiche; es lagert sich eine Schicht ziemlich reiner Stärke ab, darüber eine Lage durch Kleber verunreinigter Stärke. Nach einigen Tagen ist das darüber stehende Wasser sauer und ein Theil des Klebers in den entstandenen Säuren gelöst worden. Nach mehrmaliger Wiederholung wird die Stärke mit frischem Wasser angerührt, absetzen gelassen und getrocknet.

Weizenschrot rührt man mit Sauerwasser, d. h. dem von einer vorhergehenden Operation herrührenden, sauer gewordenen Wasser zu einem dünnen Brei ein und überlässt die Masse in Bottichen der Gährung. Durch die so entstandenen Säuren löst sich der Kleber, während Stärkemehl und Hülle ungelöst zurückbleiben. Je nach der Temperatur sind 12 bis 30 Tage erforderlich, um allen Kleber zu lösen. Die Stärke wird ausgewaschen, die Stärkemilch in Absatzbehälter gelassen.

Besser ist das Verfahren ohne Gährung. Man knetet Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig und theilt denselben in etwa 1 k schwere Stücke, welche ausgewaschen werden. Die ausgewaschene Stärke wird durch Wasser von dem zurückbleibenden Kleber getrennt und in die Absatzbehälter geführt.

Nach Keil (J. 1899) verrührt man das Mehl mit Wasser, in welchem 0,2 Proc. Calciumhydrat enthalten ist, und bringt die Mischung in den Apparat (Fig. 140 u. 141).

Fig. 140.

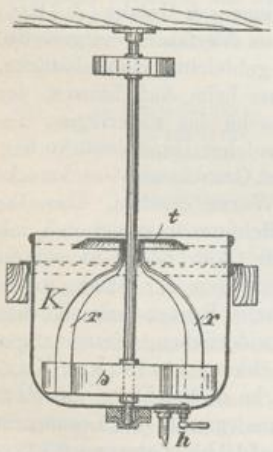
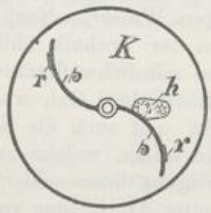


Fig. 141.



Dieser besteht aus einem emaillirten oder stark verzinnten Bottich K, in welchem ein Rühr- und Knetwerk gelagert ist. Dasselbe besteht aus S-förmig geformten Schaufeln s, welche nach oben zu, gegen die Welle hin mit weiteren Rührschaufeln r verbunden sind. Am oberen Ende dieser ist ein tellerförmiger Ansatz t, um das Aufsteigen der zuletzt teigförmigen Masse über diese Höhe zu begrenzen. In diesem Apparat, dessen Schaufelvorrichtung sich mit steigender Geschwindigkeit dreht, wird die Beschickung (25 bis 50 k) innerhalb 30 bis 45 Minuten durchgearbeitet und bildet nach dieser Zeit ein salbenartiges, dickflüssiges Gemisch, indem damit die Lösung des Klebers von der Stärke beginnt; nun wird die Masse durch Hahn und Rohr h in die Centrifuge geleitet, wo sofort die völlige Ausscheidung der Stärke, und zwar an der Wand der Trommel in reinem, festem Zustande beginnt. Der zurückbleibende Kleber ist teigförmig und enthält die im Mehl vorhandenen Nährstoffe. Zum vor-

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung (Berlin 1902).

bereitenden Einteigen von z. B. 25 k Weizenmehl werden 25 *l* Wasser, in welchem 0,2 Proc. Calciumoxydhydrat klar gelöst enthalten ist, verwendet. Die an sich geringe Menge des Aetzkalkes lässt eine sofortige Verwendung des gewonnenen Klebers als Zusatz für alle Teig- und Backwaaren unbedenklich zu. — Nach Baumert (J. 1900) ist das Verfahren brauchbar. — Man verwendet den Kleber auch als Aleuronat-Brot, ferner als Klebmittel, Wiener Leim, Schusterleim genannt (vgl. J. 1895, 789).

Reisstärke. 1000 k Reis werden mit etwa 2 cbm verdünnter Natronlauge übergossen; die darin enthaltene Menge Natronhydrat beträgt 1 bis 1,25 Proc. vom Gewichte des Reises. Der weiche Reis wird auf Mühlen unter Zusatz von dünner Natronlauge nass vermahlen. Die beim Mahlen zugesetzte Lauge wird in derselben Stärke wie zum Einmaischen genommen, enthält also im Liter 3 bis 5 g Aetznatron. Man lässt sie aus einem hochliegenden Behälter durch ein Rohr in regelmässigem dünnen Strahle in den Schüttelrumpf einfliessen, in welchen der Reis fällt. Auf 1 hk Reis kommen beim Mahlen 2 hl Lauge. Die Lauge löst beim Mahlen Proteïn, da das Proteïn beim jetzigen Verfahren durch den Einmaischprocess nur schlecht entfernt wird. Das Mahlgut gelangt durch Pumpen in hochgelegene Behälter, von wo es den Sieben bez. den Centrifugen zuläuft (vgl. J. 1890, 809; 1895, 793).

Man verwendet wagrechte Schüttelsiebe oder liegende Cylinder; als Siebmaterial dient Drahtgewebe oder besser feinste Seidengaze; die Schüttelsiebe werden wenig mehr angewendet, jedenfalls sind Cylindersiebe vorzuziehen. In das höher gelegene Ende des Cylinders wird die zu siebende Flüssigkeit eingeleitet; das Filtrat, welches die Wandung des Cylinders durchdringt, sammelt sich in einem den Cylinder umgebenden Holzkasten. Das offene Cylinderende ragt über den Holzkasten hinaus in einen anderen Behälter; in dieses fallen die groben Theile. Die Welle des Cylinders ist hohl, mit vielen kleinen Löchern versehen und mit einer Druckwasserleitung verbunden. Wird nun während des Betriebes der Abschlusshahn geöffnet, so spritzt das Wasser in vielen kleinen Strahlen gegen die innere Wandung des Cylinders und hält dadurch dieselbe rein. Auch befördert das Wasser die Bewegung der groben Theile nach der Auswurfsöffnung. Der so entstehende Abfall dient als Viehfutter. — Die beim Sieben mit durchgegangenen feinen Proteïntheile, sowie die durch Natron angegriffene, specifisch leicht gewordene Stärke wird durch weitere Behandlung mit Schleudern von der Prima-Stärke getrennt. Die Stärke lagert sich direct an der Trommelwand ab und dann erst der Kleber, zugleich mit diesem auch solche Stärke, die durch irgend welche Ursachen verändert und dadurch specifisch leichter geworden ist. Der auf der Stärkeschicht sitzende Kleber wird mit einem geeigneten Schaber abgekratzt, dann wird die Stärke für sich herausgenommen. An der Wandung der Trommel befinden sich gewöhnlich 6 bis 8 radial stehende, 12 bis 16 cm breite Bleche, durch diese wird der Inhalt der Trommel in 6 bis 8 Theile geschieden, um die abgesetzte Stärke leichter herausnehmen zu können. — Die einmal geschleuderte Stärke enthält noch viel Proteïn und der abgekratzte Kleber noch viel Stärke. Beide Producte werden mit Wasser aufgerührt und wiederum ausgeschleudert, um aus dem Kleber noch Stärke zu gewinnen und die Stärke vom Kleber zu reinigen. Absatzbehälter wirken ähnlich wie Schleudern. Die Stärke lagert sich am Boden ab, während der Kleber noch suspendirt bleibt und dann mit der Flüssigkeit abgezogen wird. Das Aufrühren und Absetzenlassen der Stärke muss auch mehrmals wiederholt werden. Das gewöhnliche Verfahren zum Formen der Stärke ist, dass man die aus den Schleudern oder Filterpressen kommende reine Stärke mit Wasser oder dünner Natronlauge (0,1 bis 0,3° B.) aufrührt und in Filterapparate bringt, in denen sie vom überschüssigen Wasser

befreit wird. Die aus den Formapparaten kommenden feuchten Stücke werden in Vortrockenkammern bei 50 bis 60° so weit getrocknet, dass der Feuchtigkeitsgehalt nur noch 25 bis 28 Proc. beträgt. Es hat sich dann eine etwa 10 mm dicke Kruste gebildet, die sich durch Abschaben mit einem Messer leicht entfernen lässt. Das zurückbleibende Stück kann nun fertig getrocknet werden; der jetzt noch in dem Stücke befindliche Wassergehalt entweicht in Dampfform aus dem Innern, wobei die Strahlenbildung entsteht. — Die Menge der beim Schaben entfallenden sog. Schabestärke beträgt 22 bis 30 Proc. der Gesammtstärke je nach der Arbeit. Die Schabestärke wird mit Wasser aufgerührt und geschleudert, oder durch Filterpressen geschickt. Sie kann dann direct wieder mit der zum Formen gehenden reinen Stärke vermischt werden. — Da die Stärke gewöhnlich einen Stich ins Gelbe zeigt, den auch die sorgsamste Verarbeitung nicht wegbringen kann, so setzt man etwas Ultramarin zu. Berliner Blau lässt sich nicht verwenden, wenigstens dann nicht, wenn, wie in den meisten Fällen, die Stärke freies Natron enthält. Zuweilen werden auch Anilinfarben genommen, diese müssen natürlich alkalibeständig sein. In den Trockenkammern verbleiben die Stücke 14 Tage bis 3 Wochen, je nach der angewendeten Temperatur, die zwischen 30 bis 50° schwankt; die Strahlenbildung ist nach dieser Zeit bis ins Innere vollendet. Der Feuchtigkeitsgehalt der fertigen Strahlen ist durchschnittlich 12 Proc.; das Innere zeigt vielleicht 14 Proc., während die äusseren Strahlenenden nur 8 bis 9 Proc. haben. Wenn Strahlenstärke längere Zeit der Luft ausgesetzt ist, so zeigt sie unter normalen Verhältnissen etwa 15 Proc. Feuchtigkeit; dieser Gehalt gilt auch als handelsüblich.

Abfälle kleberhaltiger Reisstärkefabrikation dienen bis jetzt nur zu Futter- und Düngezwecken. Der Kleber, der aus der alkalischen Lösung abgeschieden wird, kann in fast reinem Zustande erhalten werden, so dass er 15 bis 16 Proc. Stickstoff enthält, berechnet auf Trockensubstanz. Viel weniger stickstoffreich sind die Abfälle aus den Schleudern mit etwa 6 bis 7 Proc. Stickstoff, die Rückstände aus den Sieben enthalten 3 bis 4 Proc.

Da bei Reisstärke das Mehlendosperm fast ganz fehlt, so sind die Stärkekörner des Reis fast ausnahmslos scharfkantig (3-, 4-, 5-, 6-eckig), fast krystallartig, oft spitzwinklig. Tschirch (J. 1885) fand, dass die grössten Körner 8,5 Mikromillim. nicht überschritten, die meisten besitzen eine Grösse von 4,5 bis 6 Mikromillim.

Maisstärke. Amerikanischer Mais hat im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	10,8 Proc.
Proteïde	10,0 „
Oel	4,3 „
Rohfaser	1,7 „
Asche	1,5 „
Kohlenhydrate (ausschliessl. roher Faser) darin 60 bis 65 Proc. Stärke.	71,7 „

Der Hauptträger des Oelgehaltes des Maiskornes ist dessen Keim. Dieser wird bei der Stärke- und Glykose-Fabrikation, sowie bei der Herstellung gewisser Maismehlsorten ausgeschieden und aus demselben ein auch in rohem Zustande goldgelbes Oel gewonnen, dem jedoch der dem Mais eigenthümliche Geruch in mehr oder weniger ausgesprochener Weise anhaftet.

Nach dem in Amerika üblichen Verfahren wird Mais in Wasser von 60 bis 65° 3 Tage lang eingeweicht, das Wasser täglich durch kühleres gewechselt (bis 35°), dann wird gemahlen und die Stärke ausgewaschen. Zur Entfernung der Eiweissstoffe liess man die Rohstärke früher gähren, jetzt behandelt man sie meist mit Natronlauge

(0,1proc.) oder mit Schwefligsäure, wäscht und trocknet (J. 1894, 803). — Nach Brösler (J. 1895) wird der geputzte Mais in Schwefligsäure haltigem Wasser eingeweicht, dann durch Walzen zerkleinert, zur Entfernung der Keime gesiebt, nochmals in Schwefligsäure haltigem Wasser eingeweicht und durch Siebe die Rohstärkemilch abgeschieden. Man lässt die Stärke zusammen mit der noch vorhandenen Klebersubstanz absetzen, rührt dann wieder mit Wasser an und lässt nach Verlauf von 15 bis 20 Minuten die die Stärke schwebend enthaltende Flüssigkeit ablaufen, indem man die obersten Stopfen des Absatzbehälters öffnet, dann die zweite u. s. w.; die Klebersubstanz hat sich dann abgesetzt. Diese Behandlung wird dreimal wiederholt, wodurch drei verschiedene Stärkesorten erhalten werden, welche nach Archbold (J. 1887) enthalten:

	I	II	III
Stärke	98,5	92,88	90,33
Kleber-Cellulose	—	2,38	4,25
Asche	0,3	0,60	0,65
Wasser	1,2	4,14	4,77

Im Handel als Nahrungsmittel kommt die Maisstärke unter den Bezeichnungen: Maismon, Panin, Sirona, Maispuder, Maizena, Mondamin vor; die beiden letzten stammen aus Amerika und reagiren meist alkalisch, die deutschen dagegen sauer (J. 1901, 274).

Wulkan (J. 1901) will zur Trennung des Eiweiss die Stärke mit schwach alkalischem Alkohol behandeln. Zur Erzielung fester Brocken ist die Trocknung langsam und bei allmählich steigender Temperatur auszuführen. Man wird daher mit 20 bis 25° beginnen und die Temperatur allmählich auf 35 bis 40° steigern.

Stärke aus Rosskastanien zu gewinnen ist wiederholt versucht, bis jetzt erfolglos; ob das Verfahren von Cross (J. 1900) sich bewährt, fragt sich.

Arrow-root oder Pfeilwurzelmehl ist das Stärkemehl der Wurzeln von *Maranda arundinacea* und *M. indica*, zweier in Westindien wachsenden Cannaceen.

Cassavastärke aus den Wurzelknollen von *Jatropha Manihot* oder *Manihot utilissima* und *M. Aipin*, welche in Westindien und Südamerika, namentlich in Brasilien gebaut werden. Tapioka ist lediglich Cassava-Sago.

Sago. Auf den Molukken und Philippinen bereitet man aus dem Marke der Sagopalme (*Sagus Rumphii*) den Sago. Der Sago von Guadeloupe rührt (nach Wiesner) von *Raphia farinifera*, gewisse ostindische Sorten angeblich von *Caryota urens* her. Die Stämme werden gespalten, das herausgenommene Mark wird mit Wasser durchknetet und die Stärke dann auf Sieben von Cocospalmenfasern ausgewaschen, dann durch Metallsiebe gekörnt. — Ein grosser Theil des gegenwärtig im Handel vorkommenden Sago ist aus Kartoffelstärke dargestellt.

Zur Herstellung von löslicher Stärke wird nach Fol (J. 1901) im handelsüblichen Sinne trockene Stärke verschiedener Art oder eben solches Kartoffelmehl mit festen organischen oder anorganischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Borsäure, so lange einer Temperatur von etwa 80° ausgesetzt, bis eine herausgenommene Probe sich in heissem Wasser klar löst, worauf man aus der erkalteten Masse die Säure und Dextrin durch Ausziehen mit kaltem Wasser entfernt und den Stärkerückstand bei niederer Temperatur trocknet (vgl. S. 247).

Dextrin.

Dextrin [1]), Gommeline, Stärkegummi oder Leiokom wird durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke oder durch Rösten derselben erhalten (vgl. J. 1890, 799).

Zur Herstellung des sog. Röstgummi wird Stärke erhitzt, bis sie eine gelbbraune Farbe annimmt. Benutzt man Getreidestärkemehl, so geschieht das Rösten in drehbaren Cylindern aus Kupfer- oder Eisenblech, bis es sich aufbläht und einem scharf

1) Von Biot wegen der starken Rechtsdrehung so benannt.

gebackenen Brot ähnlich riechenden Dampf entwickelt. Für Kartoffelstärke verwendet man entsprechende Oefen, besser einen flachen Kessel mit doppeltem Boden, in dessen Zwischenraum sich Oel befindet (J. 1894, 803).

Nach Heuzé verdünnt man 2 k Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit 3 hl Wasser und rührt in diese verdünnte Säure 1000 k Stärke, worauf die Masse in Kuchen geformt an freier Luft getrocknet wird. Nach dem Trocknen erhitzt man sie bei langsam steigender Temperatur, bis bei etwa 80° alle Säure entwichen ist. Hierauf wird die Masse gemahlen, gesiebt und wieder in den Trockenapparat zurückgebracht, in welchem die Temperatur nun bis auf 100 bis 110° gesteigert wird. In $1^1/_2$ Stunde ist alle Stärke in Dextrin übergeführt.

Nach Krieger (J. 1894) wird über 120 k Maisstärke ein Gemisch von 400 cc conc. Salpetersäure und 2 *l* Wasser zerstäubt, dann wird sorgfältig gemischt und, je nach der gewünschten Farbe 4 bis 14 Stunden auf 150° erhitzt.

Nach Schumann (J. 1888) wird Stärke mit verdünnter Säure unter Druck gekocht, dann eingedampft. Oder die mit Wasser und 1 Proc. Säure versetzte Stärke wird nach 24 Stunden kalt stehen gelassen, dann abgewaschen und nun erst auf 160 bis 170° erhitzt. — Nach Bergé (J. 1891) wird Stärke trocken in einer Atmosphäre von Schwefligsäureanhydrid unter Druck auf 120 bis 190° erhitzt, je nachdem das Stärkegummi nur in heissem oder schon in kaltem Wasser löslich sein soll.

Die Herstellung von Dextrin mittels Ozon (J. 1894, 797) hat wenig Aussicht.

Nach Liesegang (J. 1900) gibt eine Mischung von 800 g Dextrin und 200 g salpetersaurem Kalk beim Umrühren mit 1 *l* kalten Wassers sofort eine sehr gut klebende Masse. Die leichte Löslichkeit in kaltem Wasser macht das mit Kalksalzen vermischte Dextrin sehr geeignet zur Darstellung von Aquarellfarben. Durch Erhöhung des Zusatzes von Kalksalz gelangt man schliesslich zu einer Masse, welche auch in dünnen Schichten nicht austrocknet.

Ueber die Chemie des Dextrins gehen die Ansichten noch weit auseinander. Hier genüge, dass Hönig und Schubert (J. 1886, 610) aus Stärke beim Behandeln mit Schwefelsäure 16 verschiedene Dextrine erhalten haben. Ob das wirklich einheitliche Verbindungen sind, ist fraglich (vgl. J. 1889, 870; 1890, 822). Ob Amylodextrin, Erythrodextrin und Achroodextrin bestimmte Verbindungen sind, steht auch noch nicht fest (vgl. J. 1895, 795; 1896, 773).

Dextrin dient an Stelle des arabischen Gummi im Zeugdruck (S. 213), zum Appretiren und Steifen von Zeugen (S. 231).

Stärkezucker.

Dextrose, Kartoffelzucker, Traubenzucker, Glykose, $C_6H_{12}O_6$, findet sich neben Rohrzucker im Honig und neben Lävulose in Obstsorten.

Zur Darstellung der Dextrose wird in Deutschland Kartoffelstärke verwendet, in Amerika Maisstärke (zu künstlichem Honig). Die mit Wasser angerührte Stärke lässt man in Kochfässer, welche verdünnte Schwefelsäure enthalten, in ununterbrochenem Strahle einfliessen und leitet dabei gespannte Wasserdämpfe in die kochende Flüssigkeit. Die saure Lösung wird mit Kreide neutralisirt, filtrirt und im Vacuumapparat auf 40° B. verkocht und erstarren gelassen. Man erhält auf diese Weise einen ziemlich harten, durchscheinend weiss aussehenden Stärkezucker von eigenthümlich süssem, an Zucker und an Stärke zugleich erinnernden Geschmack. Die mittlere Zusammensetzung ist nach Virneisel (J. 1890) jetzt:

68	Proc.	Dextrose und	45	Proc.	Dextrose
12	„	Dextrin	40	„	Dextrin
0,2	„	Asche	0,2	„	Asche
20	„	Wasser	15	„	Wasser.

Allihn empfiehlt die Anwendung von 1proc. Schwefelsäure bei 108°, welche in 4 Stunden, oder bei 114°, welche in 3 Stunden etwa 90 Proc. Stärke in Zucker überführt. Es würde sich unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen, wenn das Reactionsproduct so weit eingedampft wird, dass es nach dem Erkalten erstarrt, ein Zucker ergeben, welcher auf 10 Th. reinen Traubenzucker 1 Th. unverzuckerte Substanz (Dextrin) enthält.

Der so erzeugte Stärkezucker enthält somit ausser Wasser 20 bis 40 Proc. unkrystallisirbare und unvergährbare Stoffe von gummiartiger Natur. Um hieraus einen reinen Stärkezucker mit krystallischem Gefüge herzustellen, empfiehlt Soxhlet die Verflüssigung und Entfernung der genannten Stoffe unter Zuhilfenahme von Aethyl- und Methylalkohol und die Krystallisation von Traubenzucker durch Herstellung eines passend concentrirten gereinigten Syrups, welchen man bei einer Temperatur von mehr als 30° erstarren lässt. Man schmilzt festen Stärkezucker im Wasser- oder Dampfbad und mischt den erhaltenen Syrup mit 70 bis 80 Proc. Weingeist von 80° Tr. oder reinem unverdünntem Holzgeist. Diese dünn syrupöse Masse wird mit gepulvertem Stärkezucker gemischt und an einem nicht zu kalten Ort 8 Tage lang der Erstarrung überlassen, während welcher Zeit die Masse oft umgerührt werden muss. Dasselbe kann auch mit noch nicht erstarrtem Syrup, welcher für die Gewinnung von festem Stärkezucker dargestellt wurde, geschehen und kann man auch den einen oder den anderen Syrup so weit erstarren lassen, dass er sich noch kneten lässt, und ihn dann mit den angegebenen Mengen Weingeist oder Holzgeist mittels passender Vorrichtungen innig mischen. Der Wassergehalt der Flüssigkeit muss so gross sein, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung eines flüssigeren Theiles erfolgt. Für einen stark eingedampften Zuckersyrup kann man einen mehr verdünnten Spiritus und für einen dünneren Syrup einen stärkeren Spiritus anwenden. Der auf die beschriebene Weise erhaltene Krystallbrei wird mit Hilfe einer sehr kräftigen Filterpresse oder hydraulischen Presse stark ausgedrückt und in einer Centrifuge geschleudert. Ein weiteres Aussüssen oder Ausdecken mit den Verdünnungsflüssigkeiten ist sehr empfehlenswerth. Alle diese Operationen werden, so weit als möglich, in geschlossenen Gefässen ausgeführt, um Alkoholverluste durch Verdampfung zu vermeiden. Der Alkohol wird von den trockenen und pulverigen Presskuchen oder den geschleuderten Massen durch Abdestilliren im Vacuum getrennt und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Der entgeistete Syrup wird mit Wasser gemischt, mit Knochenkohle entfärbt und in der Vacuumpfanne bei einer Temperatur von nicht mehr als 60° eingedampft (J. 1883 u. 1884).

Nach Krieger (J. 1894) wird Stärkemilch, welche 16,5 Proc. Stärke enthält, für je 100 Th. Stärke mit 1,5 Th. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang bei 3 Atm. erhitzt, dann wird über Knochenkohle filtrirt, auf 41,5° B. eingedampft, mit einigen Traubenzuckeranhydridkrystallen versetzt und nach dem Krystallisiren ausgeschleudert. — Nach Nagel (J. 1896) wird die Verzuckerung durch Einpressen von Luft beschleunigt. Malinsky schlägt Fluorwasserstoff vor.

Nach neueren Angaben ist das Erhitzen unter Druck zur Gewinnung von reinem Traubenzucker erforderlich. Die günstigste Krystallisationstemperatur liegt bei 30 bis 40°; bei niedrigerer Temperatur tritt die Krystallausscheidung wohl rascher ein, die Krystalle sind aber klein, undeutlich, und lassen sich daher schlecht ausschleudern. Bei höherer Temperatur werden die Krystalle zwar gross und gut ausgebildet, sie sind aber merklich gefärbt, es bleibt auch viel Zucker in der Mutterlauge gelöst, welcher für das Erstproduct verloren geht. Wichtig ist, dass nur reine, gut ausgebildete Krystalle zur Anregung der Krystallisation verwendet werden, da sonst die Krystallisation ungleichmässig vor sich geht. Bei Erzeugung des Anhydrides dürfen nur Anhydrid-, bei Herstellung des Hydrates nur Hydratkrystalle in die Füllmasse ein-

gerührt werden. Noch vor Kurzem war man der Ansicht, dass nur das Anhydrid gut schleuderbar sei; in letzter Zeit wird aber auch das Hydrat in rein krystallisirter Gestalt gewonnen und in den Handel gebracht, jedoch muss bei letzterem darauf geachtet werden, dass die Füllmasse auch während des Schleuderns nicht auskühlt, da sonst die Masse erstarrt. Zu bemerken ist, dass sehr reine Säfte, die jedoch nur auf dem Wege der Raffination gewonnen werden können, sich auf „Korn" kochen lassen. Die Füllmasse wird auf 38 bis 42° B. eingedampft und in geeigneten Gefässen bei der angegebenen Temperatur der Krystallisation überlassen, nachdem eine geringe Menge reiner Krystalle in die Füllmasse eingeführt wurde. Die Krystallisation des Erstproductes währt je nach der Reinheit des Saftes 3 bis 10 Tage, und zwar krystallisirt das Anhydrid rascher als das Hydrat. Es lassen sich aus der Füllmasse 60 bis 70 Proc. der verwendeten Stärke als Erstproduct gewinnen. Die Mutterlauge gibt bei wiederholter Eindampfung und Krystallisation auch noch ein Zweit-, u. U. auch ein Drittproduct, jedoch sind diese Producte meist gelb gefärbt und von geringerer Reinheit (J. 1899).

Zur Herstellung von Stärkezucker aus Mais wird dieser durch Walzen gebrochen, in einem Troge mit Wasser verrührt und die aufschwimmenden Keime entfernt, dann in Quellbottichen 24 Stunden mit zwei- bis dreimal zu erneuerndem Wasser gequellt. Die Quellbottiche haben doppelten Boden und unter dem obersten eine Bleischlange zum Einleiten von Schwefligsäure. Für 18 hk Mais sind drei über einander angeordnete Bottiche von je 20 hl Inhalt erforderlich, die innerhalb 24 Stunden umsichtig gefüllt werden mit je 6 hk. Auf 18 hk Mais ist die Schwefligsäure von 12 bis 15 k Schwefel (bei grösserer Fabrikation weniger) nöthig. — Das Quellgut wird nach der Quellung zur Entfernung der überschüssigen Schwefligsäure mit reinem Wasser gewaschen und in einen liegenden eisernen Cylinder mit Rührwerk und 12 bis 14 Dampfzuströmungen am Boden gebracht. Mit diesem in Verbindung steht eine Centrifugalpumpe, welche die Masse unten absaugt und oben wieder in den Cylinder einführt. In den Kochapparat wird der Brei von 6 hk Mais und 8 hl Wasser gebracht und 14 Minuten gut durchgerührt, dann bringt man ihn durch Dampfzuströmung auf 3 Atm., setzt die Mischpumpe in Gang und hält ihn $2^1/_2$ Stunden bei 3 Atm. Die Stärke ist dann in lösliche Stärke übergegangen, in der die Fasertheile schwimmen. — Die Masse kommt zur Dextrinbildung in den ersten Verzuckerungsapparat, welcher fast wie ein Henzedämpfer construirt, aber innen mit Kupfer verkleidet ist. Man füllt ihn mit $^2/_3$ der Masse (von 6 hk Mais), fügt 6 k Salzsäure (1 Proc. vom Mais) hinzu, fügt das letzte Drittel zu und dämpft langsam bis auf 2,5 Atm., welchen Druck man 45 Minuten hält. Der erhaltene Dextrinsaft wird mit kohlensaurem Calcium in hölzernen Quirlbottichen neutralisirt, dann heiss (nicht unter 80° sinkend) durch grobes Tuch in Filterpressen abgepresst und in Holzbottichen mit Schwefligsäure gesättigt. Es wird nun filtrirt, und man erhält dann einen klaren Saft von 5° B., zusammengesetzt aus 7 Proc. Dextrin, 0,8 Proc. Dextrose, 2,2 Proc. nicht bestimmter Stoffe und 90 Proc. Wasser. — Durch eine zweite Verzuckerung wird dieser Saft in Stärkezucker verwandelt, und zwar fügt man wieder 1 Proc. Salzsäure zu und kocht in einem gleichen Apparat wie oben 3 Stunden bei 2,5 bis 3 Atm. Es wird dann neutralisirt, durch Knochenkohle filtrirt, auf 20° B. im Apparat mit sog. Trippeleffect concentrirt, wieder durch Knochenkohle filtrirt und im Vacuum auf 42° B. eingedickt. Die verschiedenen Säfte sollen folgende Zusammensetzung haben:

	5° B.	20° B.	42° B.
Dextrose	9,00	33,50	83,00
Dextrin	1,00	1,03	3,05
Asche	0,50	1,20	3,25
Organische Substanz	1,50	0,70	1,21
Wasser	88,00	63,57	9,49

100 k Mais von 65 Proc. Stärke sollen 60 k festen Zucker geben (J. 1890).

In Amerika umfassen die Glykose-Sorten diejenigen Producte, bei deren Herstellung die Hydrolyse weniger vollständig ist, sie bestehen zum grossen Theile aus Dextrin, Dextrose, geringen Mengen von Maltose und Wasser. Man verarbeitet sie zu einem dickflüssigen, weissen Syrup, der als Tafelsyrup, zur Verfälschung von Melasse und Honig und zur Herstellung von Conditorwaaren ausgedehnte Verwendung findet. Unter Traubenzucker versteht man, im Unterschied von Glykose, das feste Product, bei dessen Herstellung die Hydrolyse einen höheren Grad erreicht hat. Es besteht hauptsächlich aus Dextrose und wird vornehmlich von den Bier- und Alebrauereien als Malzsubstitut gebraucht.

Nach Calmette (J. 1901) werden die grob zerstossenen Körner (wenn es sich um Mais handelt) oder die enthülsten Körner (wenn es sich um Reis handelt) in einem Kochapparat mit dem doppelten Gewicht Wasser, welches mit Salzsäure (1 Th. auf 200 Th. Körner) angesäuert ist, durch Dampf eine Stunde lang auf 100°, eine weitere Stunde auf 110° und eine dritte Stunde auf 120° erhitzt. Das erhaltene Gemenge soll durch Mucedineen völlig verzuckert werden.

Bondonneau (J. 1895) will feinzerriebene Kartoffeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser waschen, dann in bekannter Weise verzuckern und zur Krystallisation bringen. — Dextrose aus Holz s. Spiritus.

Traubenzucker dient zur Bereitung von Wein (nach dem Verfahren von Gall und Petiot), selten auch von Bier. Auch wird er anstatt des Honigs in der Conditorei, auch zum Verschneiden des indischen Syrups und des Honigs verwendet, ferner in der Bonbonsfabrikation, für Apfelkraut, Marmeladen u. s. w. (J. 1894), sowie endlich zur Herstellung der Zuckercouleur.

Invertzucker wird in neuerer Zeit vielfach angewendet in der Schaumweinfabrikation, zum Gallisiren von Wein, für Backwerk u. dgl. Er wird hergestellt durch Invertiren von Rohrzuckerlösungen mit Kohlensäure (J. 1887, 877; 1890, 825). Invertzucker ist als ein Gemenge (oder Verbindung?) von Dextrose und Lävulose anzusehen.

Maltose. Die durch Einwirkung von Malzauszug auf Stärkekleister entstehende Maltose bildet eine aus feinen Nadeln bestehende, in Wasser lösliche Krystallmasse von schwach süssem Geschmack, welche durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Dextrose übergeht. Die Maltose ist direct und vollständig gährungsfähig.

Zur Darstellung reiner Maltose werden 2 k Kartoffelstärke mit 9 *l* Wasser im Wasserbade verkleistert; nachdem der Kleister auf 60 bis 65° abgekühlt ist, rührt man den bei 40° bereiteten Aufguss von 120 bis 140 g lufttrocknem Malz in den Kleister ein und erhält eine Stunde auf der angegebenen Temperatur; hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtrirt heiss und dampft in flachen Schalen zur Syrupdicke ab. Diesen Syrup kocht man postenweise mehrere Male mit 90proc. Alkohol aus. Nachdem man eine Portion ein- oder zweimal mit 90proc. Weingeist ausgekocht hat, laugt man dieselbe mit absolutem Alkohol aus, um eine kleine Probe eines reinen und schnell krystallisirenden Auszuges zu bekommen. Der mit absolutem Alkohol erhaltene Auszug wird zur dünnen Syrupdicke eingedampft und in dünner Schicht der Krystallisation überlassen. Der Syrup krystallisirt gewöhnlich nach einigen Tagen. Die so erhaltene braune Krystallmasse dient dazu, um die später zu erhaltenden Syrupe zum Erstarren zu bringen. Die mit 90proc. Alkohol bewerkstelligten Auszüge werden, nachdem der Alkohol zum grossen Theile abdestillirt ist, zum dicken Syrup verdampft und in diesen nach dem Erkalten eine geringe Menge bereits krystallisirter Maltose eingeführt. Nach 3 bis 5 Tagen ist der dunkelbraune Syrup zu einer steifen Krystallmasse erstarrt. Die Beseitigung des den Krystallen anhaftenden braunen Syrups gelingt

nicht durch Abpressen, wohl aber durch Waschen mit Methylalkohol. In Methylalkohol löst sich der noch nicht krystallisirte Syrup in jedem Verhältniss, ebenso reine Maltose in Syrupform; krystallisirte Maltose hingegen ist in Methylalkohol sehr schwer löslich (vgl. J. 1888, 921).

Maltose für Bierbrauereien, Spiritusfabriken u. dgl. wollte Dubrunfaut durch Verzuckern von Mais, Kartoffeln u. dgl. mit Malzauszug herstellen. Das Patent wurde mit 200 000 Mk. bezahlt. Das Verfahren ist wieder aufgegeben. (J. 1885, 831; 1886, 611; 1887, 611.)

Die Einwirkung von Diastase auf Stärke wird verschieden aufgefasst (J. 1885 u. 1888). Syniewski (J. 1899) unterscheidet bei der Hydrolyse der Kartoffelstärke eine Carbinol- und Carbonylhydrolyse, je nachdem bei Anlagerung der Elemente das Wasser eine Anhydridbindung zwischen zwei Carbinolgruppen oder zwischen zwei Gruppen, von denen wenigstens die eine eine CO-Gruppe ist, gelöst wird. Das einfachste, durch Carbinolhydrolyse gebildete Product ist das Amylogen, $C_{54}H_{96}O_{48}$. Das Molecül der Stärke und aller zwischen ihr und dem Amylogen stehenden carbinolhydrolytischen Producte besteht aus einer grossen, vorläufig nicht bestimmbaren Anzahl von Amylogenmolecülen, die untereinander zwischen Carbinolgruppen anhydridartig verbunden sind. Die Zusammensetzung aller dieser Körper lässt sich durch die allgemeine Formel $(C_{54}H_{96}O_{48})n-(3n-x)H_2O$ ausdrücken. Bei der Hydrolyse eines Amylogens werden zunächst nacheinander alle Maltosemolecüle abgespalten; der zurückbleibende Dextrinrest wird bei längerer Einwirkung des Malzauszuges in Isomaltose und Glukose gespalten, und schliesslich liefert auch die Isomaltose Glukose. Bei der diastatischen Hydrolyse des Amylogens entstehen Zwischenproducte; die Hydrolyse lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underset{\text{Amylogen}}{C_{18}H_{27}O_{12}\,.\,O_3(C_{12}H_{23}O_{11})_3} + 2H_2O = \underset{\text{Dextrinrest I}}{C_{18}H_{30}O_{14}\,.\,O_2(C_{12}H_{23}O_{11})_2} + \underset{\text{Maltose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

$$\text{Dextrinrest I} + H_2O = \underset{\text{Dextrinrest II}}{C_{18}H_{31}O_{15}\,.\,O\,.\,C_{12}H_{23}O_{11}} + \underset{\text{Maltose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

$$\text{Dextrinrest II} + H_2O = \underset{\text{Dextrinrest III}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + \underset{\text{Maltose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

$$\text{Dextrinrest III} + H_2O = \underset{\text{Isomaltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\text{Isomaltose} + H_2O = 2\,\text{Glukose.}$$

Die diastatische Zersetzung der aus vielen Amylogenmolecülen bestehenden carbinolhydrolytischen Producte aus der Stärke liefert viele Zersetzungsproducte von Dextrincharakter, von denen diejenigen, welche die Dextrinreste I, II und III enthalten, als typisch gelten können.

Rübenzucker.

Zur Gewinnung des Zuckers aus Rüben[1]) werden diese zunächst von anhängender Erde, allen überflüssigen Theilen u. s. w. befreit, was theils durch Putzen und Ausschneiden, theils durch Waschen geschieht. Das Waschen wird neuerdings erheblich durch die sog. Rübenschwemmen erleichtert.

Die Saftgewinnung geschah früher allgemein durch Zerreiben der gewaschenen Rüben und Auspressen des Saftes. In Frankreich und Belgien arbeiten einige Fabriken nach dem System der unterirdischen Saftleitung oder der Centralfabriken. Die Saftgewinnung erfolgt

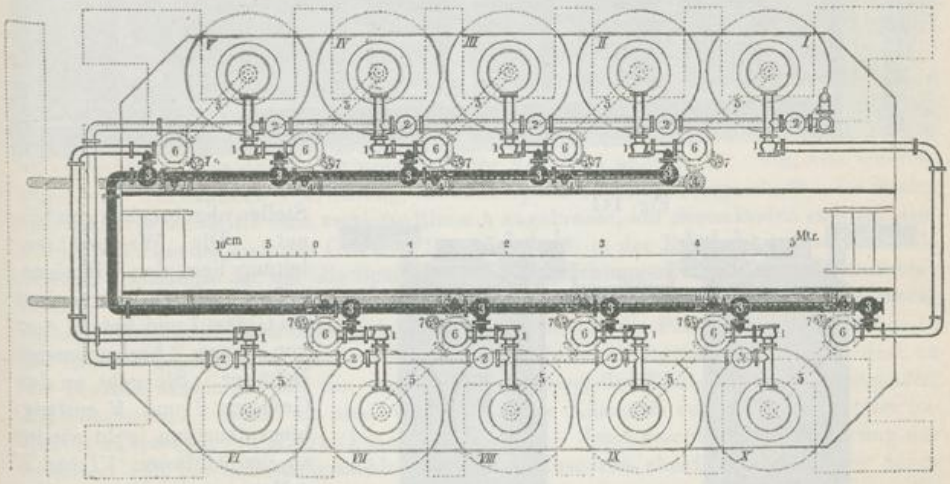
1) Nachdem Marggraf in Berlin das Vorhandensein von krystallisirbarem Zucker in der Rübe nachgewiesen hatte, errichtete sein Schüler Achard im J. 1799 zu Cunern in Schlesien die erste Rübenzuckerfabrik, aber mit wenig Erfolg. 1836/37 lieferten die 122 Fabriken Deutschlands erst 1408 t Rübenzucker, jede im Durchschnitt also nur 11 t. Um 1800 schätzte Alexander v. Humboldt die gesammte für Europa in Betracht kommende Erzeugung an Zucker (damals ausschliesslich Rohrzucker) auf nur 200 000 bis 250 000 t; 1850 betrug die statistisch zu ermittelnde Weltproduction etwa 1 500 000 t, weniger als die heutige Production Deutschlands (s. d.). — Vgl. Stammer: Lehrbuch der Zuckerfabrikation, 2. Aufl. (Braunschweig 1887); Stohmann: Handbuch der Zuckerfabrikation, 3. Aufl. (Berlin 1885); die 4. Aufl. ist von Rümpler bearbeitet (Berlin 1899); H. Claassen: Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes (Magdeburg 1901); E. O. v. Lippmann: Die Entwickelung der deutschen Zuckerindustrie von 1850 bis 1900 (Leipzig 1900).

inmitten der Rübenfelder durch Reiben und Anwendung der Walzenpresse; aus der Reiberei wird der mit etwa 1 Proc. Kalk versetzte Saft durch in die Erde versenkte eiserne Saftröhren der Centralfabrik zugeführt. Wie die Pressen, so ist auch die Saftgewinnung durch Schleudern in Deutschland durch die Diffusion verdrängt; ebenso auch die Saftgewinnung durch Auslaugen des Rübenbreies (Macerationsverfahren). Das Diffusionsverfahren von Robert in Seelowitz (1863) besteht darin, dass man die dünnen Rübenschnitzel mit Wasser auslaugt. Der Rübensaft diffundirt durch die Zellenwandung hindurch, während die Nichtzuckerstoffe colloïdaler Art in den Zellen zurückbleiben. Jetzt arbeiten in Deutschland sämmtliche Fabriken nach dem Diffusionsverfahren.

Die gewaschenen Rüben werden durch Schnitzelmaschinen in dünne, schmale Streifen geschnitten; diese Schnitzel werden, meist durch Transportband, in die Diffuseure gefüllt. Um den Inhalt auf der geeigneten Temperatur zu erhalten, schaltet man Wärmapparate (Calorisatoren) ein.

Eine Diffusionsbatterie mit 10 Gefässen und Saftwärmern (von der Halle'schen Maschinenfabrik) zeigt Fig. 142 im Grundriss, Fig. 143 im Längsschnitt und Fig. 144 im Querschnitt. Vom Boden eines jeden Diffuseurs *I* bis *X* geht das Abflussrohr 5 aus und mündet im unteren Theile des Saftwärmers, wo es in die sieben

Fig. 142.



Wärmeröhren sich theilt. Am Kopfende eines jeden Saftwärmers ist ein rechtwinklig gebogenes Rohr, der Uebersteiger *a* (Fig. 144) angesetzt, welcher den Saftwärmer mit dem nächstfolgenden Gefässe verbindet. An der Biegung trägt der Uebersteiger das liegende Absperrventil 1. Die Form des Uebersteigers ergibt sich aus dem Grundriss Fig. 142, sein Eintritt in den Hals der Gefässe aus Fig. 144. Die Verbindung der sich gegenüberstehenden Gefässe *V* und *VI*, sowie die der Gefässe *X* und *I* ist so hergestellt, dass der Saftwärmer rechts neben dem Gefässe *V* steht, das von diesem sich abzweigende Uebersteigrohr ist bedeutend verlängert und macht dabei drei rechtwinklige Biegungen, ehe es in das gegenüberstehende Gefäss *VI* eintritt; das Ventil 1 des Uebersteigers liegt gerade vor dem Gefäss *VI*. Auf ganz gleiche Weise ist Gefäss *X* und *I* verbunden. Der Saftwärmer steht rechts neben *X*, das verlängerte Uebersteigrohr macht drei knieförmige Biegungen, bis es in den Hals des Gefässes *I* mündet; das Ventil des Uebersteigers liegt gerade vor dem Hals von *I*. Dicht unter dem

Uebersteigrohr befindet sich die Wasserröhrenleitung *b* und die Scheidepfannen-Röhrenleitung *c*. Beide liegen in einer Ebene; um beide in Fig. 143 sichtbar zu machen, ist die die Wasserröhrenleitung verdeckende Scheidepfannen-Röhrenleitung an einzelnen

Fig. 143.

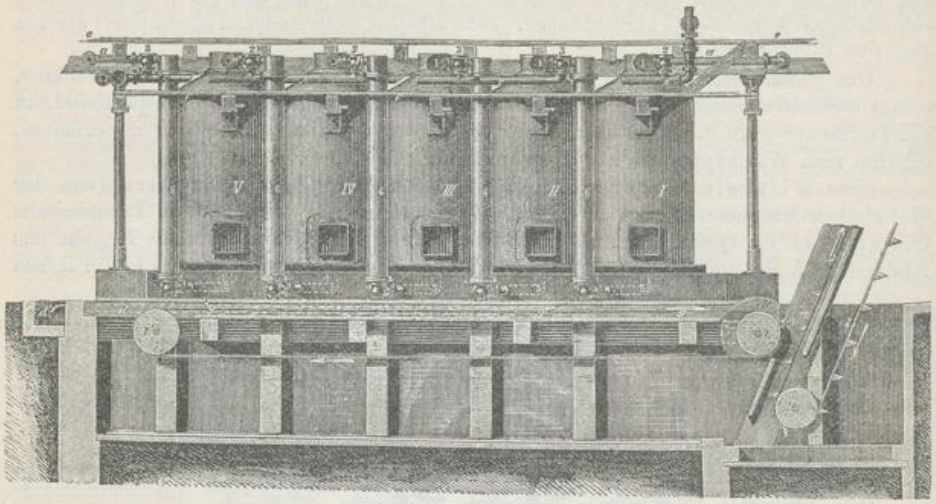
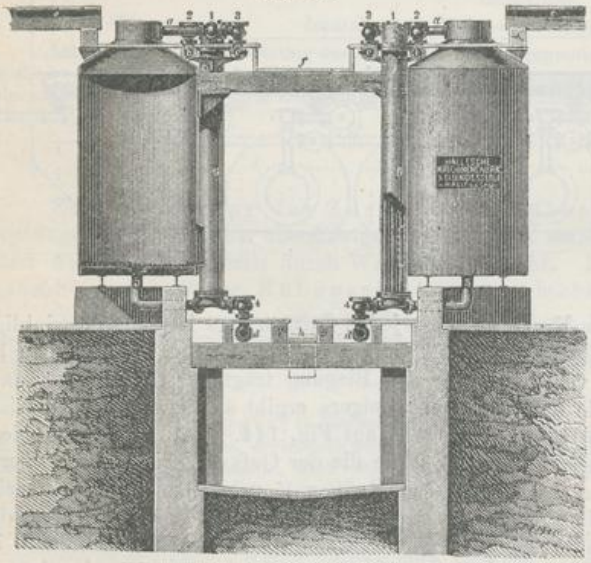


Fig. 144



Stellen abgebrochen gezeichnet. Die Wasserröhrenleitung liegt den Diffusionsgefässen zunächst, sie beginnt bei Gefäss *I* und kommt dort von einem hochstehenden Behälter. Sie geht an den Gefässen *I* und *V* entlang, biegt dann um, geht wieder an den Gefässen *VI* bis *X* entlang und endet am Gefäss *X*. Die Scheidepfannenleitung nimmt ihren Anfang neben dem Saftwärmer von Gefäss *I*, geht an *I* bis *V* entlang, biegt hier um, geht von Gefäss *VI* bis *X* und ist hier in einem, in der Zeichnung nicht mehr sichtbaren Rohr bis zu den Scheidepfannen verlängert. Die Wasserröhrenleitung hat vor jedem Gefäss ein stehendes Ventil 2, durch welches es möglich ist, die Zuleitung zu jedem Gefäss herzustellen und zu unterbrechen. Die Verbindung mit den Gefässen wird dadurch bewirkt, dass ein von der Hauptröhre abgezweigter kurzer Rohrstutzen

in den Schenkel des knieförmigen Uebersteigers einmündet, welcher in das Diffusionsgefäss eintritt.

Auf ähnliche Weise ist die Scheidepfannenleitung mit jedem Gefässe verbunden, mit dem Unterschiede jedoch, dass diese mit dem unteren Theile der Gefässe verbunden ist, während die Wasserleitung mit dem oberen Theile der Gefässe in Verbindung steht, weil die Bewegung der Säfte so zu erfolgen hat, dass das Wasser oben eintritt und die Säfte von unten verdrängt, sie durch den nächsten Saftwärmer aufsteigen lässt und sie dann, entweder durch den Uebersteiger dem folgenden Gefässe, oder der Scheidepfanne zuführt. Dies wird dadurch erreicht, dass von dem Uebersteiger, gleich nach seinem Austritt aus dem Saftwärmer, ein kurzes Rohrstück abzweigt, welches mit der, in Fig. 142 schwarz gehaltenen, Scheidepfannenleitung verbunden ist. Dieses Rohrstück wird durch das stehende Ventil 3 geöffnet oder abgesperrt.

Zur Ableitung des Schnitzelwassers dienen die unterhalb an der vorderen Seite der Saftwärmer liegenden beiden Röhrenleitungen *d* in Fig. 142 chraffirt dargestellt, von denen die eine vor den Gefässen *I* bis *VI* liegt, bei *I* anfangend und neben *V* in einer offenen Rinne *d'* endigend, die zweite Röhre nimmt ihren Anfang vor Gefäss *X* und endet neben *VI* in derselben Rinne (Fig. 143 u. 144); durch kurze Rohrstutzen, die durch die Ventile 4 dicht verschliessbar sind, stehen die Schnitzelwasser-Röhren mit dem unteren Ende der Saftwärmer in Verbindung. Die Heizung der Saftwärmer erfolgt durch in den Mantel derselben oben bei 7 einströmenden Dampf.

Die oberen Mannlöcher der Gefässe sind von einer an beiden Reihen entlang laufenden Plattform *e* leicht zugängig, eine zweite von Querbalken getragene *f* befindet sich zwischen den beiden Reihen der Gefässe, etwas tiefer als *e*, um die Ventile 1, 2, 3 zu erreichen. Eine dritte *g* ist unterhalb der Ventile 4 angebracht. Von hier werden, durch eine mechanische Vorrichtung, die erschöpften Schnitzel fortgeschafft. Zu diesem Behufe ist in der Mitte eine vertiefte Rinne *h* angebracht, auf deren Boden sich ein denselben bedeckendes endloses Gewebe (Transportband) in der Richtung der beiden Pfeile bewegt. Dasselbe ist um die Spannwalzen *i i'* geschlungen, von denen *i* durch eine seitlich angeordnete Riemenscheibe in Bewegung versetzt wird. Die aus den Mannlöchern herausgezogenen Schnitzel fallen zunächst auf die Plattform *g* und werden in die Rinne *h* gekehrt, wo sie von dem endlosen Gewebe mitgenommen werden und, an der Walze *i* angelangt, auf ein, sich in der Richtung der Pfeile aufwärts bewegendes, Paternosterwerk *l* fallen, um hier, von den kleinen Kästen *m* aufgenommen, weiter befördert zu werden. (Vgl. Stohmann a. a. O.) — Jetzt geschieht die Zuführung der Schnitzel von der Schnitzelmaschine zu den Diffuseuren ebenfalls selbstthätig durch einen, in einer Rinne laufenden Gurt.

Das Wasser tritt in das Gefäss ein, dessen Inhalt bereits mehrfach ausgelaugt ist und somit an das Wasser den letzten Rest der löslichen Bestandtheile abgibt. Im zweiten Behälter trifft die so erhaltene dünne Lösung reichere Schnitzeln und so fort, bis dieselbe schliesslich die frischen Schnitzeln trifft.

Zur Erklärung des Arbeitsganges sei eine Batterie von nur 4 Gefässen angenommen; I sei frisch gefüllt, Inhalt von IV bereits mehrfach ausgelaugt.

1. Die in IV befindliche schwache Lösung wird durch Wasser, besser durch Pressluft, nach III gedrückt, dadurch die aus III nach II, aus II nach I.

2. Diffuseur IV wird von den erschöpften Schnitzeln entleert. Lösung aus III wird durch Pressluft nach II, die aus II nach I, die in I befindliche concentrirte Lösung nach der Scheidepfanne gedrückt. IV wird gefüllt; dann wird Lösung aus III nach II, aus II nach I, aus I nach IV gedrückt.

3. III wird entleert. Lösung aus II wird nach I, aus I nach IV, aus IV zur Scheidepfanne gedrückt. III wird neu gefüllt, dann Lösung aus II nach I, IV und III gedrückt.

4. II wird entleert, Lösung aus I nach IV und III, aus III zur Scheidung. II neu gefüllt, dann Lösung aus I nach IV, III und II. Der Kreislauf beginnt dann von Neuem.

Nach Versuchen von Herzfeld (J. 1890 u. 1891) gehen beim Diffusionsverfahren zunächst neben Zucker viel Salze in den Saft, nämlich diejenigen Krystalloide, welche im Saft gelöst sind. Gleichzeitig lösen sich auch feste Bestandtheile (anorganische und organische) des Rübenmarkes; je länger die Erwärmung in der Batterie dauert, je mehr Gefässe also heiss gehalten werden, und je langsamer der Saft circulirt, desto schlechtere Säfte wird man deshalb erhalten. Ob gerade diese ursprünglich unlöslichen Bestandtheile fabrikativ die Säfte sehr verschlechtern, bedarf des Beweises.

Köhler (J. 1896) fand bei einer Diffusionsdauer von 2 Stunden folgende Zunahme des Zuckergehaltes des Diffusionssaftes:

Von je 1000 hk täglicher Verarbeitung sind beständig 83 hk unter Druck.
Je 1 Gefäss mit 80°, 75°, 70°, 65°, 60°, 55°, 50°.
Frische Schnitzel: 16,6 Brix, 14,2 Zucker, 85,5 Quotient, 13,6 Alkoholpolarisation.

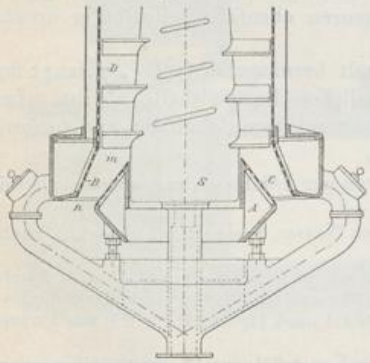
Diffuseur-Nummer	Brix Proc.	Zucker Proc.	Quotient
1	0,4	0,14	35,0
2	0,6	0,39	65,0
3	1,4	0,86	61,4
4	1,9	1,62	85,3
5	3,8	3,17	83,5
6	6,0	4,87	81,2
7	7,9	6,60	83,4
8	10,3	9,11	88,4
9	13,3	11,43	83,7
10	14,8	12,80	86,5

Ausgelaugte Schnitzel = 0,31 Proc. Zucker.

Neuerdings wird empfohlen mit heissem Druckwasser in der Diffusion zu arbeiten (J. 1900, 294); eine Anfangstemperatur über 62° erhöht den Futterwerth der Schnitzel. Jelinek (J. 1901) füllt den mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseur mit heissem Saft.

Die ausgelaugten Schnitzel werden gepresst, um den Wassergehalt auf etwa 90 Proc. zu ermässigen. Die dazu verwendete Spindelschnitzelpresse von Selwig & Lange (J. 1901) z. B. ist dadurch gekennzeichnet, dass die der Form des Kegels im Wesentlichen angepasste Verlängerung siebartig durchbrochen ist, zum Zweck, eine Vergrösserung der wasserdurchlässigen Fläche des Mundstückes und eine Wasserabführung nach aussen bis zum Austritt des Pressgutes aus der Presse zu ermöglichen. In Fig. 145 bezeichnet *S* die Pressspindel, *A* den inneren feststehenden, verstellbaren, mit gelochtem Belag versehenen Kegel *C*, *D* den Mantel der Presse und *B* die sich nach unten conisch erweiternde perforirte Verlängerung. Der innere Kegel *A* und der äussere Kegel *B* bilden das Mundstück der Presse, in welchem die Schnitzel die stärkste Zusammenpressung erfahren. Man kann demselben durch entsprechende Verlängerung beider Kegel nach unten zu eine wasseraufnehmende Oberfläche von bedeutender Grösse geben und dadurch die Leistung der Presse erhöhen. Die Verhältnisse werden so gewählt, dass der ringförmige Querschnitt der im Mundstück befind-

Fig. 145.



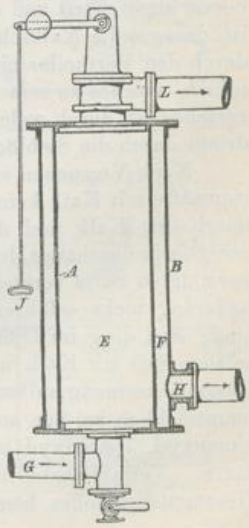
lichen Schnitzel bei ihrem Austritt aus der Presse, also bei *n*, etwa gleich $^2/_3$ bis $^3/_4$ des oberen Querschnittes bei *m* ist.

Die gepressten Schnitzel werden verfüttert. Um sie einige Zeit aufbewahren zu können, werden sie in Gruben oder Haufen mit Erde bedeckt (eingesäuert), verlieren aber dadurch an Werth, weil unter starker Milchsäurebildung ein Theil des Eiweiss zersetzt wird (J. 1901, 733). Die Schnitzel werden daher neuerdings in vielen Fabriken getrocknet. Dieses geschieht nach Büttner & Meyer dadurch, dass man die ganz nassen Schnitzel direct mit den heissesten Feuergasen von etwa 400° zusammenbringt, die in diese Trommel treten. Indem Feuergase und Schnitzel denselben Weg nehmen, durchziehen sie allmählich drei Trommeln und werden schliesslich durch Sauggebläse abgesaugt. Durch Stellung desselben hat man es in der Hand, den Schnitzeln einen beliebigen Trockengehalt zu geben. Es ist bemerkenswerth, dass das Rührwerk, welches die Schnitzel befördert, nicht vorwärts, sondern rückwärts gestellt ist, so dass die schwereren feuchten Schnitzel immer zurückgeworfen werden. Dadurch wird bewirkt, dass nur leichte, d. h. gut getrocknete Schnitzel aus dem Apparat herauskommen, welche vom Luftstrom mitgerissen werden. Auf diese Weise erzielt man ein ganz gleichmässiges Material je nach der Stärke des Luftstromes. Andere Schnitzeltrockner sind mit Dampfheizung versehen. Eine Untersuchung der Schnitzel ergab:

	Frisch	Getrocknet
Wasser	92,32 Proc.	5,34 Proc.
Eiweiss (nach Stutzer)	0,75	7,34
Nichteiweissartige Stickstoffsubstanz (als Proteïn berechnet)	0,06	1,04
Rohfett	0,11	0,90
Stärke und andere in Zucker überführbare Kohlenhydrate	2,90	56,62
Nicht näher bestimmte stickstofffreie Extractstoffe (Differenz)	0,82	2,65
Rohfaser	2,69	20,67
Reinasche	0,32	5,10
Sand	0,03	0,34
In 100 Th. Gesammtstickstoffsubstanz sind verdaulich	—	52,26

Saftreinigung. Den Rübensaft lässt man zur Abscheidung mechanischer Unreinigkeiten, Schnitzelreste u. dgl. durch einen sog. Pülpefänger fliessen. Nach Mick (J. 1891) tritt z. B. der Diffusionssaft unten durch das Rohr *G* (Fig. 146) in einen geschlossenen Siebcylinder *A*, der mit einem Mantel *B* umgeben ist. Der entpülpte Saft fliesst durch das Rohr *H* ab. Die aufgefangenen Schnitzel, welche sich (da sie unter Druck stehen) oben im Siebcylinder ansammeln, können durch das Rohr *L* (nach Oeffnung eines Ventils, das durch den Griff *J* geregelt wird) zweckmässig dem in Füllung begriffenen Diffuseur zugeleitet werden.

Fig. 146.



Der Saft wird nun durch Dampfschlangen auf 80 bis 90° erhitzt; die Eiweissstoffe gerinnen, werden aber nur in wenigen Fabriken durch Filtriren abgeschieden. Stutzer (J. 1899) empfiehlt die Abscheidung des Eiweisses durch Schwefligsäure. In weitaus den meisten Fabriken wird sofort Kalkmilch zugesetzt. Der Kalk sättigt die in dem Safte enthaltenen freien Säuren, scheidet stickstoffhaltige Stoffe aus oder zersetzt dieselben unter Ammoniakentwickelung.

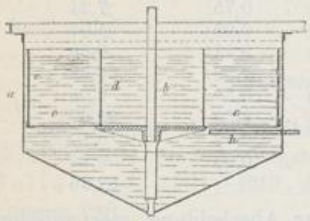
Den Stickstoff der Rübensäfte im Laufe ihrer Verarbeitung bestimmte Wendeler (J. 1900):

	Auf 100 Th. Zucker berechnet							
	Proc. Ges.-N.	Proc. Albumin-N	Proc. Propepton-N	Proc. Pepton-N	Proc. Ges.-Proteïn-N	Proc. Ammoniak-N	Proc. restlicher N	scheinbarer Reinheits-Quot.
Diffusionssaft	0,789	0,072	0,029	0,044	0,145	0,013	0,631	89,2
Dünnsaft v. d. Scheidesaturation .	0,595	0,043	0,006	0,013	0,062	0,003	0,530	91,8
Dünnsaft v. d. II. Saturation . .	0,593	0,040	0,007	0,013	0,060	0,006	0,527	92,3

Die Menge des zuzusetzenden Kalkes ist von der Beschaffenheit der Rüben abhängig; in der Regel setzt man dem Saft von 100 k Rüben etwa 1 bis 2 k Kalk zu, doch nimmt man neuerdings auch selbst bis 3,5 Proc. Kalk.

Um die Verdünnung des Saftes durch das Wasser der Kalkmilch zu vermeiden, verwendet man vielfach die sog. Trockenscheidung, bei welcher der Saft aber kräftig bewegt werden muss, damit keine örtliche Ueberhitzung erfolgt. Nach Röhrig (J. 1900) steht z. B. in dem Behälter *a* (Fig. 147) des Trockenscheidungsapparates eine senkrechte Welle *b*, welche an ihrem unteren Ende Rührschaufeln trägt (nicht gezeichnet), um den von unten eingeführten Rohsaft in lebhaftere Bewegung zu bringen. Oberhalb ist an der Welle *b* der ringförmig gestaltete Siebteller *c* befestigt, welcher an seinem inneren und äusseren Umfange je einen cylindrischen Siebmantel *d* bez. *e* trägt, so dass durch diese drei Siebkörper ein ringförmiger Behälter gebildet wird, in welchen man den gebrannten Kalk einschüttet. An dem feststehenden Behälter *a* ist mittels geeigneter Arme *f* ein Vertheiler *g* so befestigt, dass er in der erforderlichen Höhe über dem Siebteller steht. Dieser feste Vertheiler wird durch eine in der Bewegungsrichtung des Siebtellers ansteigende Platte gebildet, welche vorn derart zugeschärft und ausserdem auch in der wagrechten Ebene derart schräg gestellt ist, dass sie die Kalkschicht so leicht durchdringt, dass ein Verschmieren des Siebtellers durch den Vertheiler nicht hervorgerufen wird. Unter dem Siebteller sitzt ein Dampfrohr *h*, welches an seinem Ende geschlossen, nach oben aber mit einer Reihe von Löchern versehen ist, durch welche der eingelassene Dampf austritt. Der ausströmende Dampf dringt durch die Sieblöcher hindurch und macht diese frei.

Fig. 147.

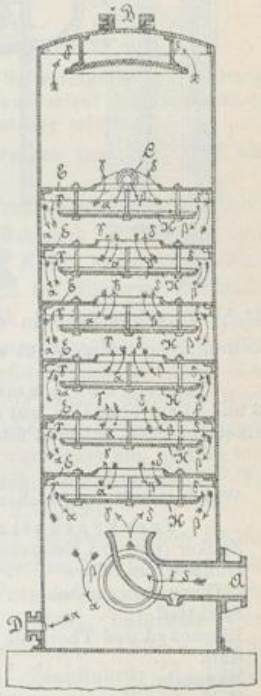


Nach Versuchen von Weisberg (J. 1899) findet bei der Behandlung der Diffusionssäfte mit Kalk keine Zuckerzersetzung statt. Nach Andrlik (J. 1900) werden durch den Kalk und die folgende Saturation hauptsächlich solche Bestandtheile beseitigt, die überhaupt durch Kalk fällbar sind oder mit ihm unlösliche Salze geben; im gereinigten Safte verbleiben durchweg solche Bestandtheile, die durch Kalk keine Veränderung mehr erfahren, namentlich organische Säuren, deren Calciumsalze löslich sind; sind diese im Diffusionssafte in reichlicherer Menge vertreten, so lässt sich ein solcher Saft mit Kalk und durch Saturation nicht mehr reinigen, als seine chemische Zusammensetzung zulässt. Die Reinigung der Säfte durch Kalksaturation bezieht sich hauptsächlich bei den anorganischen Bestandtheilen auf Magnesia, Phosphorsäure, Calciumoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, Kieselsäure und einigermaassen auch Schwefelsäure. Von stickstoffhaltigen Verbindungen wurden durchschnittlich 47 Proc. des Gesammtstickstoffes beseitigt, wovon insbesondere der Stickstoff der Eiweisskörper

(87 Proc. des Gesammtstickstoffes der Eiweisskörper) beseitigt wurde, und beim Verdampfen entwich Ammoniakstickstoff (67 Proc. des gesammten Ammoniakstickstoffes), unverändert in Bezug auf die Menge blieben im grossen Ganzen die übrigen Stickstoffformen, soweit sie durch die Analyse verfolgt werden können. Es wurde beinahe sämmtliche Oxalsäure, Rübenfarbstoff und Fett beseitigt. Invertzucker und andere Fehling'sche Lösung reducirenden Bestandtheile wurden so zerstört, dass sie nicht mehr reduciren.

Nach Einwirkung des Kalkes wird fast immer Kohlensäure eingeleitet, um den überschüssigen Kalk zu fällen. Die Kohlensäure liefert der mit Koks gefeuerte Kalkofen, in welchem der zur Scheidung des Saftes erforderliche Kalk gebrannt wird. Die Kohlensäure wird zunächst gewaschen. Einen wirksamen Waschapparat zeigt Fig. 148; die Kohlensäure steigt in der Pfeilrichtung $\delta\gamma$ nach oben, um bei B zu entweichen, das Waschwasser tritt bei C ein, fliesst in der Pfeilrichtung $\alpha\beta$ über die Ringe E und Schalen K und bei D nach Aussen.

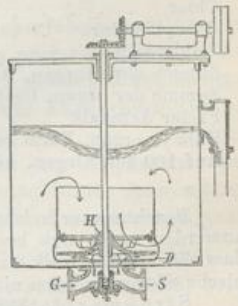
Fig. 148.



Die Kohlensäure wird nun in den heissen Saft eingepumpt. Man verwendet meist cylindrische Gefässe, in welche die Kohlensäure durch am Boden liegende Siebrohre eintritt. Damit die Kohlensäure möglichst ausgenutzt wird, setzt man oft Rührer oder auch Siebböden u. dgl. ein.

Die Mischturbine für Saturationsgefässe von Müller (J. 1898) besteht aus einer rotirenden Scheibe D (Fig. 149), welche mit radialen Flügeln oder Schaufeln besetzt und mit einer mitrotirenden Prellplatte H versehen ist. Der in einem Vorwärmer gekalkte Rohsaft und das Saturationsgas treten unterhalb der Mischturbine durch die Rohrstutzen S und G ein, werden durch die Prellplatte H äusserst fein vertheilt, während gleichzeitig die oberen Schaufeln oder Flügel der Mischturbine den Saft in stetigem Kreislauf erhalten. Um die grossen Mengen Schaum zu beseitigen, werden sie durch ein Ueberlaufrohr zugleich mit dem Saft in ein zweites Saturationsgefäss abgeleitet, in welchem bei niedriger gehaltener Saftalkalität der Schaum bald zerfällt. — Schwager (J. 1899) empfiehlt, die Säfte in dünner Schicht über Rieselstufen laufen zu lassen.

Fig. 149.



Ist der Kalk fast neutralisirt, so wird der heisse Saft von dem Schlamm in Filterpressen o. dgl. Vorrichtungen abfiltrirt und der Schlamm ausgewaschen. Bei dem Filter von Philippe (J. 1891) z. B. hat der feste Deckel B (Fig. 150 S. 264) des Behälters A lange schmale Oeffnungen C. Jede derselben kann durch einen beweglichen hohlen Hut G (Fig. 151) geschlossen werden; derselbe ist an einem Ende geschlossen, am anderen Ende mit einer Oeffnung versehen, in welche eine Ausflussröhre J eingefügt ist, die in eine Rinne K mündet. Die Taschen D, welche die Rahmen E enthalten, haben nur oben eine Oeffnung, wo sie mit einem weichen Stück F versehen sind. Dieses Stück erhält die Tasche und den Rahmen an dem

Deckel *B* in sicherer Weise aufgehängt und dient ausserdem dazu, einen festen Verschluss zwischen den Taschen *D* und den damit in Verbindung stehenden Hüten *G* herzustellen. Die luftdichte Verbindung wird durch eine Verschraubvorrichtung *H* hergestellt, welche auf Querstücke wirkt, von denen je eines auf zwei Hüten aufliegt. Jedes Filterelement wird durch die Oeffnung *C*, welche für dasselbe in dem Deckel *D* bestimmt ist, in den Behälter *A* hinabgelassen. Dieses Filterelement bleibt durch die überstehenden Ränder des eigenthümlichen Gewebestücks *F* an dem Deckel aufgehängt. Dann werden die Hüte *G* auf die überstehenden Ränder gesetzt und durch die auf die Querstücke wirkende Schraube *H* luftdicht verschlossen. — Um den Apparat in Gang zu setzen, braucht man nur das Regelungsventil zum Eindringen der zu filtrirenden Flüssigkeit zu öffnen, welche unter Druck das Gewebe durchdringt und filtrirt in das Innere der Taschen gelangt, in die Hüte emporsteigt und von da durch das Rohr *J* nach aussen in die Sammelrinne *K* abläuft, von wo aus dieselbe an ihren Bestimmungsort abgeleitet wird.

Fig. 150.

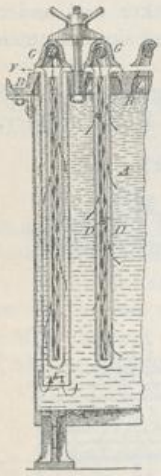
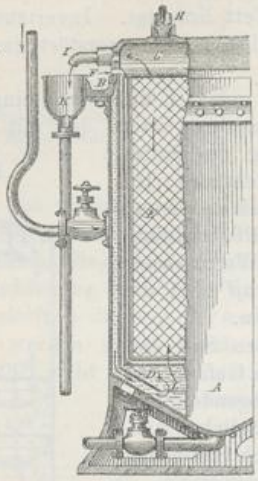


Fig. 151.



Folgende Schlammanalysen von Köhler (J. 1891) beziehen sich (mit Ausnahme von 3 und 4) auf normalen, gut filtrirbaren, körnigen Schlamm; Proben 3 und 4 entstammen dagegen einem weichen, schlecht filtrirbaren Schlamme:

	Nr. 1	2	3	4	5	6	7
Wassergehalt des frischen Schlammes	49,85	51,96	50,90	51,26	37,17	42,55	46,36
Trockensubstanz:							
Zucker (pol. mit Essigsäure)	1,19	3,33	3,40	6,00	5,88	2,26	1,31
Unlöslich in Säure	4,21	1,89	3,93	2,70	3,49	5,26	4,76
Darin anorganisch	1,37	0,27	1,39	0,48	1,44	0,74	2,37
Stickstoff	0,32	0,31	0,28	0,32	0,25	0,25	0,25
Eisenoxyd und Thonerde	1,68	2,50	3,68	2,73	6,23	1,13	5,00
Kalk	45,50	46,56	50,99	40,47	40,73	46,26	53,09
Magnesia	1,76	1,15	1,15	1,40	1,72	2,59	0,79
Kali	0,21	0,20	0,25	0,32	0,38	0,36	0,30
Natron	0,14	0,08	0,07	0,10	0,19	0,17	0,18
Schwefelsäure	1,07	0,93	1,06	1,27	1,12	0,93	1,75
Chlor	0,08	0,05	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04
Phosphorsäure	1,66	1,54	1,55	1,51	2,69	3,25	2,21
Kohlensäure	27,80	30,08	30,00	29,83	25,19	28,33	30,67
Summe der anorgan. Bestandtheile	79,59	80,86	86,52	75,44	73,59	82,67	91,40
Summe der organ. Bestandtheile	20,41	19,14	13,48	24,55	26,50	17,33	8,60
Freier Aetzkalk	0,59	1,56	1,40	—	2,94	3,23	3,47
Kalk in organ. Form gebunden	6,7	4,2	8,7	—	1,8	2,5	6,8
Auf 100 Th. Organ. kommen Stickstoff	1,57	1,62	2,08	1,30	0,91	1,44	2,90

Beachtenswerth ist, dass in dem Schlamm Nr. 4 kein freier Aetzkalk vorhanden war; ausserdem ergab sich bei der Berechnung der an organische Säuren gebundenen Kalkmenge, dass sämmtlicher Kalk an Schwefelsäure, Kohlensäure und Phosphorsäure gebunden ist, an organische Säuren dagegen nicht.

Strohmer (J. 1898) gibt folgende Schlammanalysen:

	1. Saturation	2. Saturation
Wasser	43,74	52,71
Kieselsäure und Sand	0,19	0,06
Eisenoxyd und Thonerde	1,49	0,24
Kohlensaures Kali	0,44	0,11
Kohlensaures Natron	0,23	0,12
Kohlensaurer Kalk	41,67	40,82
Schwefelsaurer Kalk	0,66	0,55
Schwefligsaurer Kalk	0,12	0,14
Phosphorsaurer Kalk	1,46	0,07
Chlorcalcium	0,04	0,04
Kalk an organ. Säuren gebunden	0,27	0,26
Aetzkalk	1,07	1,18
Kohlensaure Magnesia	0,67	0,40
Zucker	2,00	0,10
Organischer Nichtzucker	5,95	3,20

Komers (J. 1898) zeigte, dass die Pentosane durch die Saftreinigung zum weitaus grössten Theil aus den Säften entfernt werden und dass im weiteren Verlauf der Fabrikation, also auf der Verdampfstation, die Pentosane nicht die geringste Zersetzung erleiden.

Der Schlamm wird wegen seines Gehaltes an Phosphorsäure und Stickstoff als Düngemittel verwendet.

Auch Phosphorsäure wurde zum Entkalken und zum Neutralisiren des alkalisch reagirenden Saftes angewendet. Das Calciumphosphat scheidet sich in Flocken aus und kann durch Filtriren durch eine dünne Schicht gekörnter Kohle getrennt werden. Häufig verwendet man Schwefligsäure, welche vielfach im flüssigen Zustande bezogen wird. Sie dient in der Regel dazu, den mit Kalk geschiedenen und mit Kohlensäure zum grössten Theile gesättigten Saft völlig zu neutralisiren und die dunkle Färbung des Saftes (J. 1899, 733) zu bleichen. Zwar erfolgt eine Inversion des Zuckers schon durch kleine Mengen freier Schwefligsäure bei 80° rasch, und im Allgemeinen bei steigender Temperatur und Concentration rascher, aber die Gegenwart eines Ueberschusses organischer Salze hindert diese Reaction oder verzögert sie, indem nur schwächere organische Säuren freigemacht werden, die den Zucker nicht angreifen. Es empfiehlt sich nur in alkalischer Lösung zu arbeiten (J. 1898 u. 1899).

Die Reinigung der Zuckerlösungen durch Elektricität ist zwar schon häufig vorgeschlagen [1]), neuerdings von Baudry (J. 1900), die praktischen Erfolge sind aber fraglich; dasselbe gilt von Ozon (J. 1899 u. 1900). Vorgeschlagen sind ferner Calciumcarbid (1898 u. 1899), eine Zinn-Natron-Paste (J. 1900), unlösliche Permanganate und Manganate (J. 1900 u. 1901), Hydroschwefligsäure (J. 1898 u. 1899), verkupfertes Zinkpulver (J. 1901), Eisenfluorid (J. 1901), Zinnfluorür (J. 1901), Zinkoxyd (J. 1898), welche aber keine nennenswerthe Verbreitung gefunden haben. Das Ranson'sche Verfahren mit Schwefligsäure und Zink ist ebenfalls von zweifelhaftem Erfolg (J. 1898).

Die Filtration über Knochenkohle ist in den Rohzuckerfabriken allgemein verlassen. Statt dessen wird der Saft nach der ersten Filtration nochmals mit Kohlensäure und Schwefligsäure saturirt, dann filtrirt (nachdem u. U. etwas Kalkmilch zugesetzt war). Die Verwendung von Holzwolle zur Filtration der Zuckerlösungen ist von zweifelhaftem Werth (J. 1896, 787; 1900, 311).

Saftconcentration. Die wichtigste Verbesserung in den Apparaten zum Verkochen des Zuckersaftes ist die von Howard i. J. 1812 eingeführte Anwendung des luftverdünnten Raumes, in welchem die Verdampfung bekanntlich bei weit niedrigerer

1) J. 1877, 717; 1884, 1329; 1885, 696; 1890, 868; 1891, 864; 1892, 786; 1893, 801; 1894, 427; 1895, 388 u. 809; 1896, 341; 1898, 783; 1899, 345 u. 752.

Temperatur erfolgt, als unter dem gewöhnlichen Luftdruck. Die Druckverminderung wird dadurch erreicht, dass durch Luftpumpen ununterbrochen Luft und Dämpfe abgesaugt werden; zwischen Vacuumapparat und Luftpumpe ist eine Kühlvorrichtung eingeschaltet, in welcher durch eingespritztes Wasser der Wasserdampf verflüssigt wird, so dass die Pumpe nur wenig Wasserdampf mehr zu beseitigen braucht.

Die Vacuumapparate sind mit Schlangenrohren versehen, durch welche der Heizdampf strömt [1]), häufiger kreist der Saft durch Rohre, welche von Dampf umgeben sind. So bezeichnet nach Schwager (J. 1901) in Fig. 152 u. 153 *a* die Heizrohre, *c* den oberen Verdampfraum, *d* den unteren Theil des Verdampfapparates. Die Flüssigkeit, welche an den Heizrohren in dem Theil *e* durch Auftrieb aufsteigt, sinkt durch das Umlaufrohr *b* nieder und circulirt durch den Apparat. Das Umlaufrohr *b* wird von einem concentrischen Rohr *e* umgeben, welches einen ringförmigen Zwischenraum *f* frei lässt. Dieser Zwischenraum *f* ist oben durch die Rohrplatte gegen den oberen Verdampfraum *c* abgeschlossen und soll von der neu einzudampfenden Flüssigkeit durchflossen werden. Zu diesem Zwecke mündet ein Speiserohr *g*, welches in das Umlaufrohr *b* hineinragt, in den ringförmigen Raum *f*, so dass die zu verdampfende Flüssigkeit, bevor sie durch den unteren Raum *d* in die Heizrohre *a* gelangt, den Zwischenraum *f* durchfliessen muss, hier das Innenrohr *b* umspült und dessen Inneres kühlt. Im Gegensatz hierzu ist jedes der Heizrohre *a* aussen von Heizdampf umgeben. Wird die Flüssigkeit in der zu verdampfenden Menge fortgesetzt durch das Rohr *g* in den Verdampfer eingeleitet, so fliesst sie durch den ringförmigen Raum *f* zwischen den Doppelmänteln *b* und *e* in den Unterraum *d*, und von hier unter Auftrieb in die Rohre *a*, in welchen sie theilweise verdampft und durch den dabei entwickelten Dampf beschleunigt zur Oberfläche befördert wird. In dem Oberraume *c* angelangt, gibt die Flüssigkeit ihren in den Röhren *a* entwickelten Dampf ab, welcher durch den Dom *h* und das Abdampfrohr *i* entweder zum Heizraum des nächst verbundenen Verdampfers oder zum Condensator entweicht. Die durch Abgabe dieses Dampfes, sowie auch durch Nachverdampfung an der Oberfläche gekühlte und dadurch specifisch schwerer gewordene Flüssigkeit fliesst durch das Umlaufrohr *b* vom Oberraum *c* zum Unterraum *d* ab; hier mischt sie sich mit der aus *g* und *f* neu hinzutretenden Flüssigkeit und wird mit dieser, nach Maassgabe der Druckhöhe in *e*, unterstützt durch die Beheizung des conischen Bodens, in die Heizrohre *a* gefördert, in welchen sie wieder den bereits erwähnten Auftrieb zum Oberraum *c* erfährt, um von hier gekühlt dem Abtrieb zum Unterraum *d* durch das Umlaufrohr *b* zu folgen.

Fig. 152.

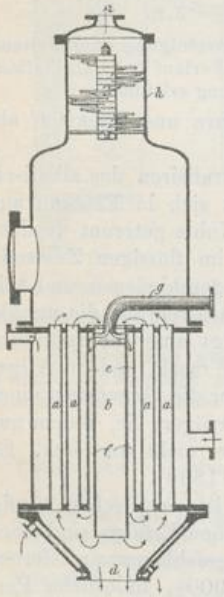
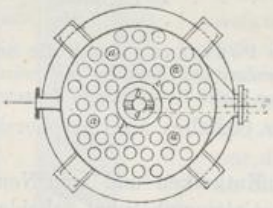


Fig. 153.

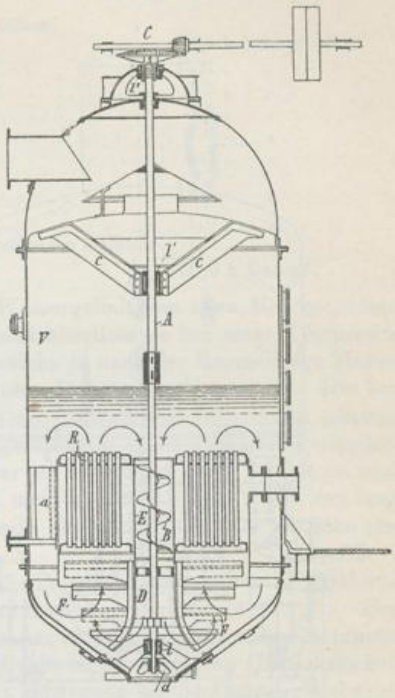


Der Vacuumapparat von Märky (J. 1898) ist mit Rührwerk versehen. Dieses besteht aus einer, mit der Rührwelle *A* (Fig. 154) verbundenen und mit dieser rotirenden, sich nach unten hin erbreiternden Röhre *D*, welche sich oben an das Rohr *E* des inneren Röhrenheizkörpers *R* möglichst dicht anschliesst und unten bis nahe an den

1) Zuweilen mit sog. Stufenheizung J. 1896, 791; 1898, 801.

Apparatboden reicht. Mit dieser Röhre D sind einzelne Rührarme F verbunden, welche aufsteigend schief gestellt sind und mit D gleichzeitig rotiren. Wird das Rührwerk in Drehung gesetzt, so wird die kochende Masse durch die Rührarme F vom Boden des Apparates gegen die Rohre des Heizkörpers R und durch diese nach oben gefördert. Beim Austritt ergiesst sich die Masse wieder durch das Rohr E des inneren Röhrenheizkörpers R, und die sich daran anschliessende (und mit der Rührwelle A rotirende) Trompete D, und weiter über Bord des Heizkörpers selbst nach abwärts.

Fig. 154.



Bei dem Verdampfapparate mit liegenden Heizröhren von Wellner und Jelinek (J. 1888) wird der Boden durch zwei schief gegeneinander zulaufende Wände gebildet. Fig. 155 u. 156 (S. 268) zeigen einen liegenden Vacuumapparat, welcher eine Ablassöffnung seiner ganzen Länge nach besitzt; dieselbe ist 50 cm breit. Es ist die unterste Abtheilung die erste, dann folgt die mittlere als zweite und die oberste als dritte Heizung. Der Dampf bewegt sich wagrecht nach aufwärts. Die zweite und dritte Abtheilung verbinden die Verbindungsventile α und β, und in der lothrechten Scheidewand ist das Verbindungsventil γ angebracht. Die eine Heizhälfte wird durch den Stutzen M mit Saftdampf aus dem ersten Verdampfkörper oder mit Retourdampf, die zweite durch den Stutzen N mit Saftdampf aus dem zweiten Verdampfkörper versehen. Das Verbindungsventil γ wird in folgender Weise verwendet. Soll das ganze System, also beide Hälften, mit Dampf z. B. aus dem zweiten Verdampfkörper, was zu Beginn des Sudes üblich ist, geheizt werden, so wird das Ventil N und γ geöffnet, soll dagegen Dampf aus dem ersten Verdampfkörper benutzt werden, so werden die Ventile M und γ geöffnet. Soll jede Hälfte mit anderem Dampf geheizt werden, so wird γ geschlossen und M und N geöffnet u. s. w. Soll mit der Kornbildung früher begonnen werden, als die dritte — oberste — Abtheilung mit Saft bedeckt ist, so wird diese durch Schliessung der Ventile α und β ausser Verbindung mit den ersten zwei Abtheilungen gesetzt und die Verbindung erst hergestellt, bis der Saft die entsprechende Höhe erreicht hat. Liegende Rohre x, welche im Untertheil unterhalb der eigentlichen Heizkammer angebracht und an ihren Enden mittels eigener Gussstücke derart verbunden sind, dass der durchströmende Dampf in denselben drei Gänge zu machen, genöthigt ist, sind von dem darüber liegenden Heizsystem vollkommen unabhängig und werden wegen der grösseren darüber lastenden Füllmasseschichte mit Dampf von höherer Spannung geheizt.

Fig. 157 (S. 268) zeigt einen Dreikörperapparat (schematisch) ABC mit Heizröhrensystem abc. Rohr D führt den Heizdampf um das Röhrenbündel a, welches durch eine Pumpe G mit dem Safte gespeist wird. Die beim Kochen frei werdenden Dämpfe gehen durch Rohr D in den zweiten Körper, um dessen Heizröhrensystem b zu heizen, und die aus den Säften daselbst entwickelten Dämpfe ziehen durch Rohr E

in den dritten Körper C, um daselbst in gleicher Weise zum Heizen des Röhrenbündels c ausgenützt zu werden. Die im letzten Körper entwickelten Dämpfe werden

Fig. 155.

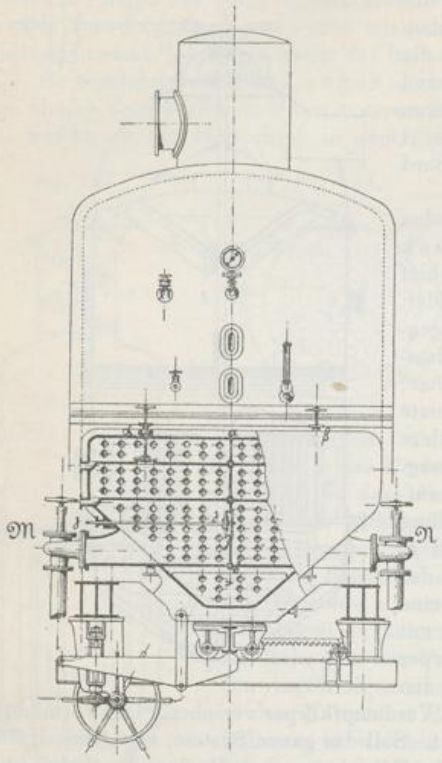
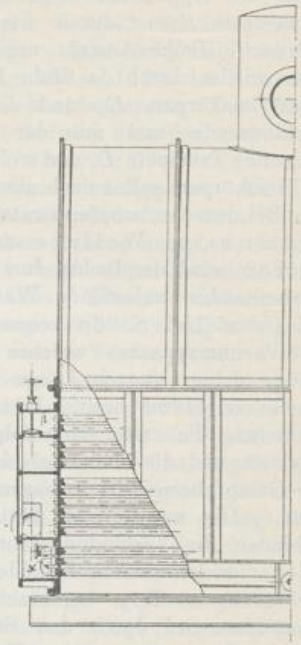
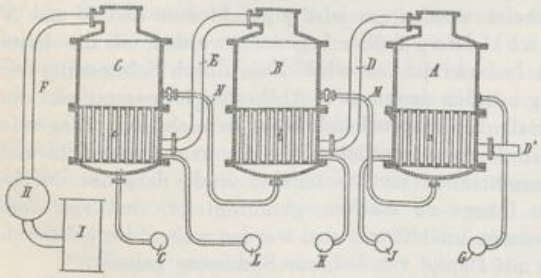


Fig. 156.



durch ein Rohr F in den Condensator H vermittels einer Pumpe I abgesaugt, welche im Körper C ein Vacuum herstellt. Die um die Heizröhrensysteme a, b, c herum circulirenden Dämpfe werden durch Pumpen I, K, L abgezogen. Zwischen den Körpern C, B, A entstehen Druckdifferenzen, durch welche das Uebersteigen des Saftes von A nach B und weiter nach C mit Hilfe der durch Ventile oder Hähne absperrbaren Rohre M, N bewirkt wird. Die Sirupe werden aus dem Dicksaftkörper C durch eine Pumpe O abgezogen (J. 1896).

Fig. 157.



Neuerdings dampft man den gereinigten Saft (Dünnsaft) zunächst in einem Saftdampfkörper durch Kesseldampf unter Druck von 1 bis 1,5 Atm. bis auf etwa 16° Brix ein, um gleichzeitig Heizdampf für die Vacuumapparate zu erhalten und saugt den so vorconcentrirten Dünnsaft dann in den ersten der 3 oder 4 Vacuumkörper über.

Der in diesem Mehrkörperapparat auf 50 bis 60° Brix concentrirte Saft (Dicksaft) wird nun nochmals filtrirt (u. U. auch saturirt), dann zur „Füllmasse" eingekocht.

Der Dampfverbrauch in Zuckerfabriken beträgt nach Pokorny (J. 1898) für 100 k Rüben 83 k Dampf von 154°, nach Rydlewski (J. 1899) nur 53 k. Saillard (J. 1901) gibt an:

Dampf für 100 k Rüben.

Diffusion		8,5 k Dampf
1. Saturation		13,0 „ „
2. „		5,5 „ „
3. „		3,0 „ „
Anwärmung bis zur Verdampfstation		1,6 „ „
Dicksaft vor der Filtration		1,2 „ „
Verkochen: a) für I. Product	14,50	15,2 „ „
b) „ Nachproduct	0,70	
Anwärmung der zurückgeführten Abläufe		1,0 „ „
„ und Maischen der nicht zurückgeführten Abläufe		1,0 „ „
		50,0 k Dampf

Früher füllte man allgemein die auf einen Wassergehalt von etwa 10 Proc. blank eingekochten Füllmassen in grosse Kästen aus und überliess sie bei einer Temperatur von 30 bis 40° der langsamen Krystallbildung, welche je nach der Reinheit der Massen eine Zeitdauer von einigen Wochen bis zu mehreren Monaten beanspruchte. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden alsdann durch Centrifugiren von dem Sirup getrennt und der Ablauf, welcher in Folge der Zuckerausscheidung einen erheblich geringeren Quotienten zeigte als die Füllmasse, aus welcher er entstanden war, wurde je nach seiner Reinheit entweder noch einmal verkocht und in der gleichen Weise der langsamen Krystallisation unterworfen, oder er wurde als Melasse aus dem Betriebe ausgeschieden.

Diese Methode der Nachproductenarbeit erfuhr eine völlige Umwälzung durch das Verfahren von Wulff der „Krystallisation in Bewegung". Dasselbe beruht darauf, dass man den blank abgekochten auszukrystallisirenden Producten fertig ausgebildete Zuckerkrystalle zugibt und die in Krystallisatoren (Bockmaischen) befindlichen Massen durch ein Rührwerk in steter Bewegung hält, während gleichzeitig abgekühlt wird. Durch diese Operation gelingt es, die Abläufe von den Füllmassen II. Products, welche man früher etwa 6 Wochen lang auskrystallisiren liess, innerhalb einer 6- bis 8tägigen Rührdauer auf denjenigen Quotienten zu bringen, welchen sie sonst erst nach Monaten erreichten (J. 1890 u. 1891).

Ein fernerer wesentlicher Fortschritt ist das sog. Aufkornkochen, bei welchem die Krystallbildung schon im Vacuum erzielt wird. Um ein möglichst gutes und gleichmässiges Korn zu erzielen und das Verkochen zu beschleunigen, ist es nöthig, den Säften oder Füllmassen eine gleichmässige und genügende Bewegung in den Kochapparaten zu geben. Bei sehr reinen Säften genügt im Allgemeinen die Bewegung, welche durch die an den Heizflächen sich entwickelnden und aufsteigenden Dampfblasen bewirkt wird. Je mehr jedoch die Massen eingedickt werden, desto weniger Dampfblasen werden gebildet und desto geringer wird die Bewegung. Bei Säften niedriger Reinheit tritt die Zähflüssigkeit, welche die Dampfblasen am Aufsteigen verhindert, bereits zu einem Zeitpunkt ein, wo die Füllmasse noch nicht fertig gekocht ist. Solche Massen müssen daher zu leicht, d. h. zu wasserhaltig abgelassen werden, wodurch die Ausbeute an Zucker erheblich beeinträchtigt wird. Häufig kommt es auch vor, dass die Säfte sich überhaupt nicht oder nur schwierig auf Korn verkochen lassen, weil die bis zur Fadenprobe eingedickten Säfte bewegungslos daliegen; solche Säfte muss man dann blank ablassen, wodurch erst recht eine geringe Zuckerausbeute erhalten wird. Dieser Uebelstand wird gehoben durch die Anbringung von Circu-

lationsrohren, Schraubenschnecken oder Rührwerken (S. 267) oder nach Claassen (J. 1896) durch Einlassen von Dampf in den untersten Theil des Kochapparates.

Will man durch Eindampfen von Zuckersäften Zuckerkrystalle herstellen, und sollen solche Krystalle möglichst gross ausfallen, so darf man zunächst nur eine beschränkte Menge Zuckersaft in das Vacuum einlassen und durch Verdampfung zur Krystallisation bringen, so dass also zunächst verhältnissmässig wenig Krystalle entstehen. Bei weiterem, mehrfach wiederholten Einziehen von Saft und bei sonst sachgemässer Handhabung erhält man dann als fertige Waare verhältnissmässig wenige und grosse Krystalle, weil die aus der ersten Füllung stammenden Krystalle sich auswachsen, ohne dass eine weitere Neubildung von Krystall-Individuen stattfindet. Die genügend eingedampfte Masse lässt man in passend tiefer aufgestellte Mischvorrichtungen einfliessen, in denen durch „Krystallisation in Bewegung" die Ausscheidung der Zuckerkrystalle vollendet wird. Von hier gelangt die Masse in Schleuderapparate (Centrifugen), um die Zuckerkrystalle als Erstproduct von dem Sirup zu trennen. Dieser gibt nach weiterem Abdampfen und Schleudern das zweite Product, zuweilen auch noch ein drittes.

Als Endproduct, welches, unter Einhaltung aller für die Krystallisation günstigen Bedingungen, durch weiteres Eindicken und Krystallisirenlassen keinen Zucker mehr ergibt, erhält man die Melasse. Dass neben der chemischen Theorie der Melassenbildung auch eine mechanische (durch Viscosität) anzunehmen ist, erscheint nach Claassen (J. 1898) nur ganz ausnahmsweise möglich. Die Viscosität verlangsamt nur die Krystallisation, hindert sie aber nicht, und umgekehrt krystallisiren geringwerthige Sirupe unter Bedingungen, welche die Viscosität erheblich vermindern (z. B. bei höherer Temperatur), keineswegs reichlicher aus. Bedingungen für gute und rasche Krystallisation sind 1. genügende Mengen Anregekrystalle, 2. richtige Temperatur, 3. richtige Concentration. Um in jedem Krystallisationsstadium möglichst wenig viscöse Muttersirupe zu haben, hat man die Temperatur genügend hoch zu halten und für eine möglichst geringe Uebersättigung dieser Sirupe zu sorgen. — Nach Versuchen von Schukow (J. 1900) üben mit der Erhöhung der Temperatur sämmtliche untersuchte Salze auf die Löslichkeit des Zuckers im Wasser einen stärkeren Einfluss aus, indem sie diese Löslichkeit steigern, d. h. die melassebildende Fähigkeit dieser Salze wächst mit der Temperatur. Mit dem Wachsen der Temperatur wächst die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im Wasser zu steigern. Bei Chlorkalium, Chlornatrium und Bromkalium wächst die Steigerungsfähigkeit der Löslichkeit des Zuckers im Wasser mit der Anhäufung des Salzes in der Lösung und zwar desto mehr, je grösser die Anhäufung der Salze ist. Chlorcalcium folgt ebenfalls dieser Regel, nur fängt bei demselben die Löslichkeit des Zuckers bei einem etwas grösseren Salzgehalt der Lösung, als bei den anderen Salzen, zu wachsen an. Salpetersaures Kalium gehorcht derselben bei 70° gleichfalls, bei 50° jedoch wächst seine auflösende Fähigkeit nur bis zu einer gewissen Grenze des Salzgehaltes; bei 30° wirkt das salpetersaure Kalium in allen untersuchten Concentrationen aussalzend. Die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im Wasser zu steigern, wächst mit der Anhäufung des Nichtzuckers in der Lösung, und zwar mit der Menge des Nichtzuckers in steigendem Maasse. Die Aenderung der Menge des organischen Nichtzuckers bei einer und derselben Menge gleich zusammengesetzter Asche scheint die Löslichkeit des Zuckers wenig zu beeinflussen. Schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium beeinflussen auch bei 70° die Löslichkeit des Zuckers sehr wenig.

Zur Vermeidung von Nachproducten und Melasse wurde vorgeschlagen, die Abläufe des ersten Productes in die Diffusionsgefässe zurückzuführen (Mannoury) oder den Sirup dem Scheidesaft zuzusetzen. Zscheye (J. 1898) setzt den Sirup dem

mit 2,5 bis 3 Proc. Kalk vermischten Diffusionssafte zu und saturirt dann. Nach Löblich (J. 1898) wird der Ablauf vom ersten Product, welcher eine Reinheit nicht unter 76° besitzen muss, mit dem Rohsaft zusammen nochmals allen Reinigungsprocessen unterzogen und auf erstes Product verarbeitet. Auf diese Weise soll fast sämmtlicher Zucker, welcher bisher gewöhnlich in drei Producten oder aus der Melasse in besonderen Entzuckerungsanlagen gewonnen wurde, als sog. erstes Product erhalten werden. Böcker (J. 1899) will den ausgeschleuderten Sirup aus der 1. Füllmasse mit schwefligsaurer Thonerde, Kalk und Chlorbaryum reinigen, dann dem Diffusionssafte zusetzen. — Nach Lippmann (J. 1899) wird durch diese Verfahren kein erstes Product erhalten; diese Arten Zucker sind fast durchgehends viel schlechter als die gewöhnlichen, sie lassen sich nur schwierig verarbeiten, bieten schon bei der Affination grosse Hindernisse und belasten die Raffinerien mit Unmassen schmierigen und zähen Sirupes.

Zuckerraffinerie. Der Rohzucker enthält nach dem Schleudern noch etwas Melasse, welche ihm einen unangenehmen Geruch und Geschmack verleiht. Die Abscheidung derselben zur Gewinnung von sog. „Consumzucker" geschieht durch Abwaschen der Zuckerkrystalle oder durch Umkrystallisiren.

Krystallzucker wird erhalten durch Abwaschen bez. Decken von gutkrystallisirtem Rohzucker in der Schleuder. Das Decken mit Wasser geschah, indem man in die Schleudertrommel Wasser einspritzte, welches gegen die die Trommelwand bedeckende Zuckerschicht hingeschleudert wurde; wegen der grossen Zuckerverluste ist dieses Verfahren aufgegeben. Beim Decken mit Dampf lässt man Dampf von schwacher Spannung einströmen, welcher gegen die Zuckermasse hin geschleudert und hier zu Wassertröpfchen verflüssigt wird, welche nun in derselben Weise wie die Wasserdecke wirken. Bei der Dampfnebeldecke wird bis auf 50° abgekühlter und mit viel Luft gemischter Dampf in die Trommel geführt. Das Waschen der Krystalle mit einer gesättigten Zuckerlösung (Klärsel) geschieht vielfach zur Herstellung von Hut- oder Brotzucker; man hat Schleudern, in denen 24 Zuckerbrote auf einmal hergestellt werden. Das hierbei ausgeschleuderte Gemenge von Sirup und Klärsel wird dem Dicksaft zugesetzt.

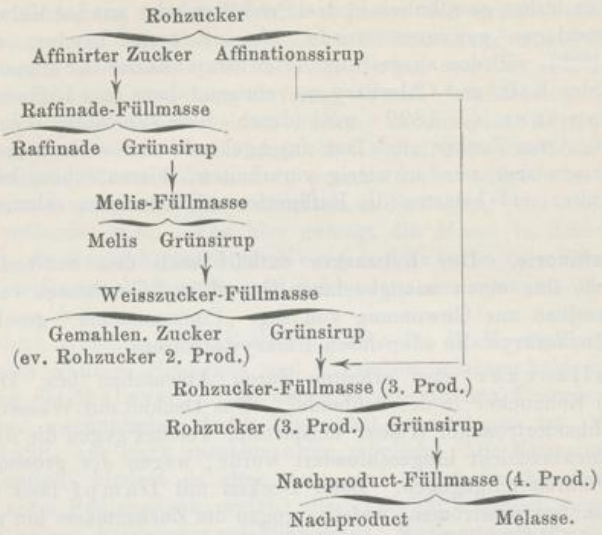
Melis, die gebräuchlichste Sorte von Verbrauchzucker, erhält man aus dem Rübensafte oder durch Zuckerzusatz (Einwurf) zu dem aus dem Saft gewonnenen Kochklärsel; im ersten Falle heisst der gewonnene Verbrauchzucker auch Saftmelis, im zweiten Einwurfmelis oder schlechtweg Melis. Da der Melis meist eine schwach gelbliche Färbung besitzt, so unterwirft man die Masse nach Beendigung des Kochens einer Bleiche, indem man der Füllmasse eine kleine Menge mit reiner Zuckerlösung abgeriebenes Ultramarinblau zugibt.

Der Melis wird auch als Würfelzucker und als Pilé in den Handel gebracht. Ersterer wird direct aus der Füllmasse erhalten, indem man aus derselben durch Schleudern u. dgl. Platten darstellt, welche in würfelförmige, gleichmässig grosse Stücke übergeführt werden, welche nach dem Trocknen als Verbrauchzucker Verwendung finden. Pilé ist ein in Oesterreich fabricirter und für den italienischen Markt bestimmter grob krystallisirter Melis, welcher im feuchten Zustande in einem Brechwerke gröblich zerkleinert, dann getrocknet wird. Farin ist ein gemahlener Verbrauchzucker, den man aus den verschiedensten Producten, die nicht wohl in der ursprünglichen Form in den Handel gebracht werden können, herstellt. Doch gewinnt man auch Farin direct aus Füllmasse, welche zur Fabrikation von Melis oder Würfelzucker nicht genügend rein ist.

Zur Herstellung von Raffinadezucker wird Rohzucker in Schleudern gedeckt, dann in heissem Wasser zu Dicksaft gelöst, der nach Erfordern mit Kalk, Kohlensäure oder Schwefligsäure u. dgl. gereinigt und über Knochenkohle filtrirt wird; nach Soxhlet wird — statt der Knochenkohlefiltration — der Saft mit etwa 0,3 Proc. Holzschleif-

mehl und Kieselguhr gemischt, dann durch Filterpressen filtrirt. Die reine Zuckerlösung wird nun auf Korn gekocht, geschleudert und nach Bedarf in Hutform, Würfel u. dgl. gebracht.

Lippmann (J. 1898) gibt folgende Betriebsübersicht einer Zuckerraffinerie:



Die Affination des Rohzuckers geschieht mittels der Wasserstaubdecke, und ohne Hinzunahme besserer Sirupe, so dass der Rohzucker glatt in Affinationssirup und affinirten Zucker getrennt wird, dessen fernere Verarbeitung aus dem Schema leicht ersichtlich ist. Die Weisszucker-Füllmasse ergab gemahlenen Zucker oder auch Deckzucker, oder wurde, falls ersterer nicht mit Vortheil zu verkaufen war, auch nur auf Rohzucker (sog. 2. Product) abgeschleudert; ihr Grünsirup vereinigte sich mit dem Affinationssirup zur Rohzucker-Füllmasse, die ihrerseits Rohzucker (sog. 3. Product) und einen Sirup lieferte, der, nochmals eingekocht, gewisse, je nach seiner Qualität sehr wechselnde Mengen Nachproduct, sowie Melasse ergab; das Nachproduct gelangte zeitweilig, bei günstiger Conjunctur, zum Verkaufe, diente aber zumeist als Einwurf in die Rohzucker-Füllmasse; der Rohzucker III wurde dem Betriebe wieder zugeführt, ebenso der Rohzucker II, und zwar der Affination. Auf die Deckkläre ist hier keine Rücksicht genommen; der dem Grünsirup nachfolgende Feinsirup (d. i. der Ablauf während des Deckens) kehrte stets in das betreffende Stammproduct zurück, als z. B. der Raffinaden-Feinsirup in die Kläre für Raffinade, und mit ihr in die Raffinaden-Füllmasse.

Kandis. Zur Darstellung von Kandiszucker lässt man reine „blank" gekochte Zuckerlösung langsam krystallisiren; durch die Krystallisirgefässe sind Fäden gezogen, an denen sich die Krystalle ansetzen. Nach Hilgers (J. 1899) bringt man die mit der Zuckerlösung von 34 bis 39° B. gefüllten Krystallisationskästen mit einer Temperatur von 105° in einen luftdicht verschliessbaren, liegenden Cylinder und erzeugt nach 2 Stunden eine Luftverdünnung von 30 bis 40 cm am Vacuummeter. Hierdurch wird aus dem Cylinder die warme Luft abgesaugt und der Zuckerlösung Gelegenheit gegeben, sich schnell und ganz gleichmässig abzukühlen, ohne dass eine eigentliche Verdampfung eintreten könnte, da sich auf der Zuckerlösung schnell eine dies verhindernde Krystallisationshaut bildet. Die Krystallisation ist schon in 5 bis 6 Tagen

beendigt, und man erhält bis 10 Proc. mehr an Kandis. Ferner bildet sich kein Invertzucker, da die sonst übliche anhaltend hohe Temperatur der Kandisstuben vermieden wird.

Melasseentzuckerung. Die Entzuckerung der Melasse hat in Deutschland seit Einführung der Fabrikatsteuer und wesentlichen Herabsetzung der Ausfuhrprämien sehr viel an Bedeutung verloren. Früher entzuckerten von den deutschen Zuckerfabriken mittels

	1883/84	1885/86	1887/88	1888/89
Osmose	115	78	84	45
Elution	46	51	48	40
Fällung	4	4	3	2
Substitution	13	10	9	5
Strontianit	4	4	3	2
Ausscheidung	2	16	20	20
Mannoury	—	1	1	—
Gesammtzahl	184	164	168	114

In den Fabriken mit Rübenverarbeitung sind 1890/91 an Melasse verarbeitet worden mittels:

Osmose	60 024 t
Elution und Fällung	72 486
Substitution	7 341
Ausscheidung	38 586
Strontianverfahren	1 571
anderer Verfahren	19
Zusammen	180 027 t

1900/01 wurden dagegen in Rohzuckerfabriken an Abläufen entzuckert nur noch mittels:

Osmose	3 260 t
Elution und Fällung	925
Ausscheidung	16 686

in Raffinerien durch das Strontianverfahren 246 187 t.

Die Rübenmelasse, der letzte Sirup der Rübenzuckerfabrikation, hat etwa folgende mittlere Zusammensetzung (J. 1900):

Wasser	22,5 Proc.
Asche	7,1 „
Organische Substanz	70,4 „
Gesammtzucker (als Rohrzucker)	51,7 „
Invertzucker	0,2 „
Polarisation	50,2 „
Inversions-Polarisation	—14,7 „
Gesammtstickstoff	1,64 „
Eiweissstickstoff	0,12 „
Nichteiweissstickstoff	1,52 „
Proteïn, durch Tannin fällbar	0,75 „

Osmose beruht auf Diffusion durch Pergamentpapier in Filterpressen ähnlichen Apparaten. Die Salze der Melasse diffundiren sehr rasch, die Saccharose weit langsamer, die übrigen Stoffe in der Melasse entweder nicht oder sehr langsam. Die Behandlung wird unterbrochen, wenn ein Theil der Salze entfernt ist, so dass ein Theil der Saccharose beim Verdampfen krystallisirt; die von den Zuckerkrystallen in der Schleuder getrennte Melasse hat annähernd die nämliche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Melasse. Diese zweite Melasse wird abermals durch Osmose entsalzt u. s. f., bis durch die dialytisch nicht zu trennenden Stoffe eine mit Colloïden dergestalt verunreinigte Melasse bleibt, dass von einer weiteren Verarbeitung derselben abgesehen werden muss. Das Osmosewasser von gelblichbrauner Farbe enthält alle diffundirten

Stoffe, zumal Salze, jedoch auch wechselnde Mengen von Zucker; es enthält 3,5 bis 6,5 Proc. Trockensubstanz und findet als Rieselwasser für Wiesen oder auch als Düngemittel Anwendung.

Eine österreichische Fabrik erzielte z. B. folgende Ergebnisse mit der Osmose:

Sirup vor der Osmose . .	75,44° Sacch.	51,38° Polar.	24,06 Nicht.	68,10 Quot.
„ nach „ . .	37,26	28,25	9,01	75,82
Osmosewasser	2,33	0,65	1,68	27,89

8199 hk verarbeiteter Sirup gaben 7017 hk osmosirte Füllmasse, daher Sirupverlust 1182 hk. Die Ausbeute an Rohzucker von durchschnittlich 94° Polarisation betrug 1869 hk oder 22,8 Proc. des in Arbeit genommenen Sirups; die durchschnittliche Leistung eines Osmogens in 24 Stunden 1485 k. An Pergamentpapier wurde 1 Bogen für je 540 k Einkaufsirup verbraucht.

Elution. Die von Scheibler i. J. 1865 angegebene Elution (von *eluere*, auswaschen) beruht auf der Bildung eines dreibasischen Calciumsaccharates und Auslaugung dieser Verbindung mit Alkohol von etwa 30 Proc., in welchem der grösste Theil des Nichtzuckers sich löst, so dass ein ziemlich reines Saccharat zurückbleibt. Das Verfahren ist in Deutschland wieder verlassen.

Beim Substitutionsverfahren wird nach Steffen Melasse mit Wasser verdünnt und mit Kalkbrei von 30° B. versetzt. Die Verdünnung mit Wasser soll so bemessen werden, dass die gebildete Zuckerkalklösung beim Erhitzen auf 100° einen Niederschlag ausscheidet, Melasse mit 47 bis 50 Proc. Zucker z. B. mit der 6fachen Wassermenge. Der verdünnten Melasse wird nun so viel Kalk zugesetzt, als sich bei der entsprechenden Temperatur darin auflöst. Hat sich der Kalk nach etwa 8 Stunden gelöst, so wird die erhaltene sog. Ansatzlauge in geschlossenen Kochgefässen auf etwa 110° mittels Dampf erwärmt, so dass sich der unlösliche Zuckerkalk abscheidet, worauf der gesammte Inhalt der Kochgefässe durch Filterpressen getrieben wird, welche mit Vorrichtungen zum Auslaugen der Kuchen mittels 110° heissen Wassers versehen sind. Man packt dann die Kuchen in Presstücher, in welchen dieselben mittels einer hydraulischen, mit Dampf geheizten Presse bei einem Drucke von 100 bis 150 Atm. nachgepresst werden. Die Ansatzlauge darf während des Filtrirens sich nicht unter 100° abkühlen, weshalb die Filterpressen vor dem Einlassen von Flüssigkeit mit Dampf angewärmt werden müssen. Die aus den Pressen ablaufende Mutterlauge wird abgekühlt und die dem ausgefällten Zuckerkalk entsprechende Menge Zucker in Form von Melasse und Kalk als Kalkbrei wieder zugefügt. Die so behandelte Mutterlauge rührt man bei gewöhnlicher Temperatur etwa 3 Stunden weiter, bis die Flüssigkeit mit Kalk gesättigt ist. Es ist dann die Mutterlauge durch „Substitution“ von Melasse und Kalk der ursprünglichen Ansatzlauge im Procentgehalt an Zucker und Kalk gleich. Man erhitzt nun die Mutterlauge in den Kochgefässen, worauf ebenso wie vorhin bei der Erwärmung der Ansatzlauge sich unlöslicher Zuckerkalk ausscheidet, welcher abfiltrirt und abgepresst wird. Die darin enthaltene Zuckermenge entspricht dem gesammten Zucker, welchen man in der Melasse der Mutterlauge substituirte. Nun wiederholt man Substitution und Fällung mit derselben Mutterlauge so lange, bis die letztere durch die sich anhäufenden Nichtzuckerstoffe und Salze, nach 20- bis 25facher Wiederholung, nicht mehr zu verwenden ist.

Zum Ausscheidungsverfahren[1]) verdünnt man die Melasse mit kaltem Wasser in einem mit Rührwerk versehenen Behälter. Die Temperatur dieser Lösung soll 35° nicht übersteigen, die Concentration derselben 6 bis 12 Proc. Zuckergehalt entsprechen. Von dieser kalten Zuckerlösung lässt man eine bestimmte Menge in ein mit

1) Vgl. J. 1884, 803 u. 812; 1886, 666; 1888, 879; 1891, 882; 1899, 779; 1900, 333.

Rührwerk versehenes Gefäss, Ansatzmaische genannt, fliessen und fügt auf je 100 Th. Zuckergehalt mittels eines Messcylinders 50 bis 100 Th. Kalkmehl, je nach der Beschaffenheit desselben, zur Bildung von Zuckerkalklösung hinzu, welche sehr rasch geschieht. Nun wird das Ganze durch Filterpressen gedrückt, um die Lösung von nicht gelöstem Kalk zu trennen. Die von den Pressen ablaufende Zuckerkalklösung, Ansatz genannt, fliesst in Sammelbehälter. Da diese Flüssigkeit, welche sich bei der Kalkzugabe erwärmt haben kann, zu einer neuerlichen Kalkbehandlung bei Temperaturen unter 35° dienen soll, so wird dieselbe mittels Kühlvorrichtung auf die möglichst tiefste Temperatur gebracht. Der in die Sammelbehälter gelangte kalte Ansatz wird nun in ein zweites Gefäss gebracht, dann wird das nöthige Kalkmehl eingerührt. Auf 100 Th. Zucker in der Lösung genügen für mittlere Kalksorten und bei Temperaturen unterhalb 35° meistentheils 65 Th. Kalkmehl zum Ausscheiden des Zuckers. Hat man kurze Zeit das erforderliche Kalkmehl in den Ansatz eingerührt, so fällt der Zucker sofort aus. Den Brei drückt man mittels Pumpe in eine zweite Gruppe von Auslauge-Filterpressen und trennt hier den ausgeschiedenen Zuckerkalk von der Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit, welche nun geringe Mengen Zucker, aber fast sämmtlichen Nichtzucker enthält, geht als Abfallflüssigkeit fort, oder man lässt sie noch ein zweites Mal denselben Weg laufen, welchen der Ansatz gemacht hat, und gibt auf 100 Th. Zucker in dieser Flüssigkeit ebenfalls etwa 65 Th. Kalkmehl in der Zuckerkalkmaische zu, fängt den Niederschlag in den Filterpressen auf und lässt dann diese ablaufende Restflüssigkeit als Abfall fortlaufen. Zum Entfernen der dem Zuckerkalke noch anhaftenden Flüssigkeit wird derselbe in den Filterpressen mit kaltem Wasser gereinigt und kann man das letzte dünne Auslaugewasser ebenfalls zum Verdünnen in der Melassemaische benutzen. Der in den Filterpressen zurückbleibende Zuckerkalk wird in Rübenzuckerfabriken zur Scheidung für rohe Rübensäfte verwendet, gemeinschaftlich saturirt und auf bekannte Weise gemeinsam auf Zucker verarbeitet.

Strontianverfahren. Dubrunfaut machte schon 1849 den Vorschlag, Zucker aus der Melasse mittels Strontian oder Baryt abzuscheiden (J. 1863, 451), während die Zuckerraffinerie in Dessau Strontianit mit Erfolg verwendete; ihr Verfahren wurde aber nicht bekannt. Scheibler (J. 1881 u. 1882) erhielt dann verschiedene Patente auf dieses Verfahren. Lässt man Bistrontiumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} . 2SrO$, mit kaltem Wasser in Berührung, so scheidet sich in kaltem Wasser schwer lösliches Strontianhydrat in Krystallen ab, während eine verhältnissmässig wenig Strontian enthaltene Lösung von reinem Zucker verbleibt, aus welcher der Rest des Strontians leicht mit Kohlensäure ausgefällt werden kann. In einer mit einem Rührwerk und Heizschlange versehenen Pfanne wird eine bei späteren Operationen erhaltene Waschflüssigkeit, die 10 bis 13 Proc. krystallisirtes Strontianhydrat enthält, zum Sieden erhitzt und durch Zufügung von krystallisirtem Strontianhydrat auf einen Gehalt von etwa 20 bis 25 Proc. gebracht. Die Menge dieser Flüssigkeit soll sich zu der zu verarbeitenden Melasse wie 3 zu 1 verhalten. Alsdann gibt man ungefähr die Hälfte der Melasse hinzu, verstärkt das Kochen, fügt demnächst unter beständigem Rühren das noch fehlende Strontianhydrat zu, um zuletzt nach geschehener Auflösung desselben die zweite Hälfte der Melasse ebenfalls einzutragen. Schliesslich wird durch weiteren Zusatz von Strontianhydrat die Alkalinität der Flüssigkeit auf 12 bis 14 Proc. gebracht und ist die Operation dann nach kurzem Aufkochen beendet. Das Verhältniss von Strontianhydrat und Melasse ist so zu bemessen, dass auf 1 Th. Zucker der Melasse $2^1/_2$ Th. krystallisirtes Strontianhydrat kommt und die Flüssigkeit schliesslich die angegebene Alkalinität bewahrt. Nach beendeter Ausscheidung ist das Bistrontiumsaccharat so rasch wie möglich von der Lauge, welche neben dem Ueberschuss des

Strontianhydrates alle fremden Bestandtheile der Masse enthält, zu trennen. Die siedend heisse Flüssigkeit, sammt dem Niederschlage, wird durch ein am Boden der Pfanne befindliches Ventil in eine Rinne und von dieser auf Filter geleitet. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit siedend heisser Lösung, welche 10 Proc. reines Strontianhydrat enthält, übergossen. Mit dem Aufgiessen der Strontianlösung wird fortgefahren bis der Niederschlag in seiner ganzen Masse nur noch eine ganz schwach gelbliche Farbe zeigt. Die Waschflüssigkeit wird durch eine Rinne der Zersetzungspfanne zugeführt und dient dann, nachdem sie mit Strontianhydrat angereichert ist, zur neuen Bildung von Saccharat.

Neben dieser Waschflüssigkeit erhält man daher bei der Filtration einerseits gewaschenes Saccharat und andererseits braune, noch viel Strontian gelöst enthaltende Lauge. Die braune Lauge fliesst in eiserne Kasten und scheidet beim Erkalten eine reichliche Menge von Strontiankrystallen ab, die, von der Mutterlauge getrennt, in den Betrieb zurückkehren und zur Anreicherung der Waschflüssigkeit in der Zersetzungspfanne dienen. Die Mutterlauge enthält noch eine gewisse Menge von Strontianhydrat und ausserdem Strontiansalze, die zusammen wiedergewonnen werden, indem man mit Kohlensäure saturirt und dabei etwas Potasche zufügt. Die endlich verbleibende, von dem ausgeschiedenen kohlensauren Strontian getrennte Flüssigkeit wird entweder als Dünger verwerthet, oder eingetrocknet und nach dem Verbrennen der organischen Substanz auf Potasche (Schlempekohle) verarbeitet. Der kohlensaure Strontian wird durch Glühen in Strontian umgewandelt.

Das auf den Filtern zurückbleibende gewaschene Strontiumsaccharat wird in eine Strontian enthaltende Zuckerlösung und Strontianhydrat zerlegt und zu diesem Behufe in eisernen Kasten mit einer in der Kälte gesättigten Strontianlösung übergossen. Diese Kasten werden auf Wagen, welche auf Schienen laufen, einem Kühlhause zugeführt, in welchem die Temperatur auf weniger als 10° erhalten wird, indem während der wärmeren Jahreszeit durch Eismaschinen gekühlte Luft eingeführt wird (vgl. J. 1899, 778). Die zur Zerlegung des Strontiumsaccharates erforderliche Zeit schwankt, je nach der Temperatur des Kühlhauses, zwischen 24 und 72 Stunden. Ist die Zersetzung beendet, so ist die ganze Masse des Saccharates in ein zusammenhängendes Haufwerk von Strontianhydratkrystallen, durchtränkt von einer an Zucker reichen Flüssigkeit, umgewandelt. Durchschnittlich wird so die Hälfte des in dem Saccharat enthaltenen Strontians als Hydrat wiedergewonnen, während die andere Hälfte in Lösung bleibt. Die von den Strontiankrystallen abgesonderte Flüssigkeit, sammt Waschwasser, kommt zur Saturation. Die erforderliche Kohlensäure wird dem Strontianit-Brennofen entnommen. Die Einleitung derselben beginnt bei einer Temperatur von 60° und wird fortgesetzt, bis der Saft nur noch eine Alkalinität von 0,04 bis 0,06 Proc. Strontiumoxyd zeigt. Der Saft sammt dem Niederschlag wird durch Filterpressen getrieben und der in den Pressen zurückbleibende Schlamm von kohlensaurem Strontian mit heissem Wasser gewaschen. Die ersten Waschwasser gehen zum Zuckersaft, die späteren, an Zucker armen, können, nachdem sie völlig erkaltet sind, zum Waschen der Strontiankrystalle, und in der Centrifuge zum Decken verwandt werden. Die aus den Filterpressen abfliessende Zuckerlösung wird zum zweiten Male, und nun bei Siedehitze, saturirt, um den letzten Rest des Strontians zu entfernen. Nachdem der hier abgeschiedene kohlensaure Strontian in einer Filterpresse vom Saft gesondert ist, hat man eine Zuckerlösung, deren Reinheit 99 und mehr beträgt und die ohne Weiteres auf Consumwaare verarbeitet wird.

Der in den Filterpressen verbleibende Schlamm von kohlensaurem Strontian, und zwar sowohl der, welcher aus der reinen Zuckerlösung, sowie der, welcher von der oben erwähnten braunen Mutterlauge stammt, ist auf Strontianhydrat zu verarbeiten. Zu

diesem Zweck werden die Schlammmassen mit Sägspänen o. dgl. und Theer gemischt und in Maschinen zu Ziegeln gepresst. Die Ziegel werden getrocknet und dann in Mendheim'schen Ringöfen, zusammen mit dem zur Ergänzung der Abgänge erforderlichen Strontianit, gebrannt. Die Zersetzung des kohlensauren Strontians erfordert eine sehr hohe Temperatur. Das gebrannte Material wird mit Wasser oder einer dünnen Strontianlösung übergossen, wobei es zu einer Schlammmasse zerfällt, die von den aus unvollkommen gebrannten Stücken oder fremden Bestandtheilen bestehenden Massen abgelassen und unter beständigem Umrühren zum Kochen erhitzt wird, wobei das Strontianhydrat sich löst und bald eine krystallisationsfähige Lauge bildet, die, nachdem sie sich geklärt hat, in Krystallisirbehälter abgelassen wird.

Das später von Scheibler (J. 1883 u. 1885) angegebene Monostrontiumzucker-Verfahren hat sich nicht bewährt.

Das Entzuckern von Melasse mit Baryumhydrosulfit (J. 1896, 1897 u. 1899) findet mit Recht wenig Beifall (J. 1899, 778), desgl. die Entzuckerung mit Bleisaccharat nach Wohl (J. 1896, 1900 u. 1901) und Kassner (J. 1898); Gifte in Zuckerfabriken sind bedenklich.

Viel wichtiger ist die Verwendung von Melasse zur Herstellung von Spiritus (s. d.), ferner zu Viehfutter, meist vermischt mit Mehl, Häcksel, Biertreber, Torfmull o. dgl. (J. 1899, 781; 1900, 340; 1901, 332).

Für die Betriebsaufsicht in Zuckerfabriken ist zunächst festzustellen der Zuckergehalt der gelieferten Rüben, da jetzt dieser für den Preis derselben zu Grunde gelegt wird. Zunächst wird von einer Anzahl Rüben der Schmutzgehalt festgestellt, dann wird von jeder Proberübe mittels Bohr- oder Fräsmaschine eine kleine Probe der Rübe genommen, die Einzelproben werden gemischt, mit Spiritus oder auch wohl (nach Pellet) mit Wasser ausgelaugt, die Lösung wird mit Bleiessig geklärt, dann der Zuckergehalt mittels Polarisationsapparat bestimmt; die übrigen Saftbestandtheile[1]) werden im Fabrikbetriebe nicht besonders bestimmt. Ferner ist die Aufmerksamkeit des Chemikers auf folgende Punkte zu richten: 1. Die Invertzuckerbildung im rohen und geschiedenen Saft lässt sich heute in der allereinfachsten Weise titrimetrisch ausführen, und man wird dadurch sofort ein Bild gewinnen sowohl über die Qualität des Rübenmaterials, als auch über die Qualität der Scheidung, und darüber, ob an dieser Station richtig gearbeitet worden ist. Wichtiger ist 2. die colorimetrische vergleichende Prüfung der Säfte auf ihren Eisengehalt; Proben von dunklen Säften hatten fast immer einen abnorm hohen Eisengehalt. Dies kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein: entweder sind die Rüben schon an und für sich schlecht gewesen, oder die Säfte sind auf der Batterie umgeschlagen und dadurch hat sich das Eisen gelöst. Das Sauerwerden wird hier dadurch verdeckt, dass Kalk hinzukommt. Oder es hat im späteren Betriebe ein Umschlagen der Säfte stattgefunden, was besonders in der Nacht bei den Schwefligsäure benutzenden Fabriken trotz schärfster Controle geschieht. — 3. Sollte der Chemiker immer Zeit haben, eine Nachscheidung im Laboratorium auszuführen, um zu prüfen, ob die Saturation vollständig ist, und um festzustellen (besonders im Anfange der Betriebszeit), ob die Alkalitäten, welche augenblicklich als maassgebend angenommen werden, auch richtig sind oder geändert werden müssen. — 4. Die Alkalitätsbestimmung ist eines der allerwichtigsten Controlmittel für einen normalen Betrieb; sie wird in vielen Fabriken nur bis zum Dicksaft ausgeführt; die Alkalität der Füllmassen und der festen Zucker wird nicht mehr bestimmt. Damit verliert der Fabrikant jede Controle darüber, wie weit man in der Verdampfstation vom Dicksaft aus normal arbeitet. Es kann jetzt vorkommen, dass ein Fabrikleiter erst dadurch, dass der Handelschemiker Invertzucker gefunden hat, erfährt, dass er sauren Zucker erzeugt hat. Wenn er regelmässig die Alkalität bestimmen lässt, wird er finden, dass sie in dem festen Zucker allmählich herabgeht und er wird rechtzeitig Einhalt thun können. — 5. Wichtig ist die Bestimmung der Kalkasche in allen Producten, um zu sehen, ob man viele organische Kalksalze hat, oder ob man normal arbeitet (J. 1891, 895). — Bei Untersuchung von Zucker ist wichtig ausser der Zuckerbestimmung durch Inversion bez. die des Invertzuckers, die Raffinose, die Asche.

---

1) Vgl. E. O. v. Lippmann: Chemie der Zuckerarten (Braunschweig 1895).

Statistik. Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen den Saft mittels		An Rüben wurden verarbeitet	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Producte	Zur Darstellung von 1 k Rohzucker waren an Rüben erforderlich
		Zahl	mit zusammen Pferdestärken	Diffusion	anderer Verfahren	t	t	t	k
1871/72	311	1921	18 162	52	259	2 250 918	35	186 442	11,96
1875/76	332	2300	23 325	157	175	4 161 284	45	358 048	11,62
1881/82	343	3046	35 476	324	19	6 271 947	82	599 722	10,46
1882/83	358	3365	40 515	343	15	8 747 153	92	831 995	10,51
1883/84	376	3715	46 158	368	8	8 918 130	99	940 109	9,49
1884/85	408	4196	56 119	402	6	10 402 688	107	1 123 030	9,26
1885/86	399	4188	57 194	395	4	7 070 316	107	808 104	8,75
1886/87	401	4276	58 770	397	4	8 306 671	114	985 627	8,43
1887/88	391	4292	58 325	387	4	6 963 960	116	910 698	7,65
1888/89	396	4363	60 313	393	3	7 896 183	118	944 504	8,36
1889/90	401	4509	63 753	398	3	9 822 635	128	1 213 689	8,09
1890/91	406	4716	68 691	403	3	10 623 319	134	1 284 485	8,27
1891/92	403	4879	73 211	400	3	9 488 002	145	1 144 367	8,29
1892/93	401	5122	81 596	401	—	9 811 939	157	1 171 843	8,37
1893/94	405	5256	87 421	405	—	10 644 351	168	1 316 664	8,10
1894/95	405	5324	94 952	405	—	14 521 029	181	1 766 805	8,23
1895/96	397	5320	97 977	397	—	11 672 816	196	1 537 522	7,63
1896/97	399	5446	105 788	399	—	13 721 601	199	1 738 884	7,90
1897/98	402	5563	114 211	402	—	13 697 891	216	1 755 228	7,80
1898/99	402	5630	120 465	402	—	12 150 642	214	1 627 071	7,48
1899/1900	399	5645	126 349	399	—	12 439 301	221	1 691 257	7,37
1900/1901	395	5738	128 772	395	—	13 253 908	227	1 874 715	7,07

Der zu der verarbeiteten Rübenmenge unverhältnissmässigen Zunahme an Maschinenkraft entspricht die etwa 7fache Rübenmenge für eine Arbeitsschicht, also Ersparniss an Handarbeit.

Der Netto-Ertrag der Zuckersteuer betrug im J. 1900/01 115 691 000 Mark. 100 k Rohzucker kosteten 1892/93 noch 30,63 Mark, 1901/02 nur 13,31 Mark (vgl. J. 1902).

Die Rübenzuckerproduction betrug in t:

Betriebsjahr	Deutschland	Oesterreich-Ungarn	Frankreich	Russland	Belgien	Holland	Andere Länder
1897/98	1 844 399	821 693	811 185	730 000	234 000	126 000	169 000
1896/97	1 821 223	927 890	742 827	720 000	280 000	156 000	190 000
1895/96	1 637 057	781 085	659 606	717 000	220 000	103 000	163 000
1894/95	1 827 973	1 044 570	747 989	601 000	240 000	80 000	157 000
1893/94	1 336 001	834 005	548 198	647 000	220 000	72 000	108 000
1892/93	1 230 834	793 057	554 768	450 000	166 000	65 000	90 000
1891/92	1 198 025	774 498	616 263	560 000	180 000	37 000	80 000
1890/91	1 332 000	778 000	659 454	544 000	205 000	72 000	80 000
1889/90	1 261 000	799 000	754 761	526 000	173 000	56 000	87 000
1884/85	1 147 000	650 000	294 035	405 000	115 000	40 000	21 000
1879/80	415 000	420 000	277 911	300 000	75 000	24 000	8 000
1874/75	256 000	230 000	451 000	180 000	90 000	24 000	7 000
1869/70	217 000	180 000	289 000	130 000	46 000	13 000	3 000
1864/65	171 000	130 000	149 000	70 000	25 000	4 000	1 000

Ferner: Production und Productions-Schätzungen.

	1901/02	1900/01	1899/00	1898/99
Deutschland	2 293 300	1 974 800	1 795 500	1 722 400
Oesterreich	1 288 100	1 083 300	1 096 100	1 042 000
Frankreich	1 080 300	1 100 200	918 500	782 000
Russland	1 104 700	893 500	897 800	755 000
Belgien	325 000	320 000	270 000	209 000
Holland	204 000	178 100	169 900	150 000
Schweden	121 400	115 500	81 300	60 000
Dänemark	57 500	50 800	41 000	32 200
Andere Länder	200 000	175 000	110 000	41 800
Europäischer Rübenzucker zus.	6 674 300	5 891 200	5 380 100	4 794 400
Ver. Staaten Rübenzucker (W. & G.)	163 100	76 900	72 900	32 500
Rohrzuckerernten (Willett & Gray)	3 839 100	3 484 500	2 880 900	2 995 400
Zusammen	10 676 500	9 452 600	8 333 900	7 822 300

Rohrzucker.

Das Zuckerrohr *(Saccharum officinarum)* ist eine perennirende Pflanze aus der Familie der Gräser. Aus der Wurzel steigen mehrere walzenrunde, mit Knoten versehene Halme empor, welche eine Höhe von 2,5 bis 6 m und eine Dicke von 4 bis 6 cm erreichen. Man pflanzt das Zuckerrohr durch Stecklinge fort. Zuckerrohr enthält etwa 90 Proc. Saft mit 12 bis 20 Proc. Rohrzucker [1]).

Das geschnittene Zuckerrohr muss so schnell als möglich verarbeitet werden, da sonst der Rohrzuckergehalt rasch abnimmt. Die zum Auspressen des Rohres dienenden Walzenpressen bestehen aus drei hohlen gusseisernen Walzen, welche wagrecht in einem gusseisernen Gestelle liegen. Die Pressrückstände (Bagasse) dienen als Brennstoff. In den alten Siedereien versetzt man 100 Th. Saft mit etwa 0,15 Th. Kalk und verdampft in offenen Pfannen. Die meisten Fabriken arbeiten jetzt mit Vacuumapparaten. Der Rohrsaft ist dunkel- und hellbraun gefärbt, besitzt etwa 17 bis 21° Brix, 13 bis 18 Proc. Zucker, 0,7 bis 2,3 Proc. Glykose; er reagirt stark sauer; je grösser der Säuregehalt, desto mehr Glykose ist vorhanden, je geringer der Glykosegehalt, ein desto höherer der Rohrzuckerprocentsatz und besserer Quotient ergibt sich.

In Argentinien z. B. bestehen die Zuckerrohrpressen, Mühlen oder „trapiches" aus drei oder mehr eisernen Walzen, durch welche das Rohr hindurchgepresst wird, so dass der Saft ausfliesst und der zerrissene Rückstand „el bagazo", möglichst trocken zurückbleibt. Die Rückstände wandern direct oder auch vorgetrocknet unter die Dampfkessel. Die Pressen sind sehr stark construirt, jetzt alle mit Dampfkraft getrieben und manchmal auch mit hydraulischem Druck verbunden. Das ausgepresste Rohr kommt in den meisten Anlagen noch durch eine zweite, in einigen sogar eine dritte Hochpresse. Der Rohsaft geht über ein Sieb in einen Kasten, wo er mit Schwefligsäure behandelt wird. Alsdann wird der Saft in doppelwandigen Scheidepfannen (defecadoras) mit wenig Kalkmilch aufgekocht. Nach der defecacion gelangt der gereinigte Saft in Klärpfannen (clarificadores), wo durch stärkeres Kochen ein grosser Theil der Albuminate u. s. w. als Schaum abgeschieden und durch Schaumlöffel abgehoben wird. Nach weiterer Klärung durch Absetzenlassen wandert der Saft in die Verdampfstationen und wird endlich im Vacuumapparat auf Zuckerkorn eingedickt.

1) Rohrzucker ist in Ostindien und China schon seit den ältesten Zeiten bekannt. In Europa benutzte man in früheren Zeiten statt seiner den Honig, und obschon Rom und Griechenland Kunde vom Zucker hatten, kam er doch bei dem geringen Verkehr mit Indien nicht oder nur als Seltenheit dorthin, zuerst zur Zeit Alexanders des Grossen.

Die Füllmasse gelangt zuerst in grosse eiserne Kasten und alsdann in die Centrifugen. Die Behandlung in Vacuum- und Schleuderstation richtet sich nach dem Product, welches hergestellt werden soll. Man unterscheidet gewöhnlich hier drei Zuckersorten: 1. Rohzucker, welcher direct in die Raffinerie gesandt wird (azúcar para refinéria), 2. kleines Korn, mit Wasser und Dampf gedeckt (terrones), 3. grösseres Korn, mit Wasser gedeckt und in der Zuckermühle gemahlen (primera molida). Die beiden letzten Sorten kommen direct als Consumzucker, also unraffinirt, in den Handel. — Der Ablauf vom ersten Product wird später je nach den Marktverhältnissen auf zweites u. U. auf drittes Product verarbeitet. Die Endmelasse geht in die Alkoholbrennerei (Rum), welche mit jeder Zuckerfabrik verbunden ist. Bei den jetzigen hohen Steuersätzen ziehen es allerdings viele Fabriken vor, die Melasse unverwerthet zu lassen.

Es fehlt also gänzlich die Filtration der Säfte. Der nicht belangreiche Kalkniederschlag, Schaum und andere Rückstände werden durch Absetzenlassen bez. Abheben ausgeschieden. In vielen Fabriken ist demnach auch kein einziger Filtrirapparat vorhanden. Es gibt aber andere Anlagen, welche in der Betriebsmethode in diesem oder jenem Stadium gewisse Modificationen eintreten lassen. In einigen „ingenios" saturirt man den Saft nach dem Zusatz mit Kalk durch schweflige Säure, um alsdann eine Filtrirvorrichtung einzuschalten; andere verwenden Zusätze von Phosphorsäure, Baryt und andere Chemikalien. Immerhin macht sich vielerorts das Bestreben bemerkbar, nach irgend einem Klärzusatz die Säfte durch eine Filtrirstation gehen zu lassen. In den letzten Jahren hat sich dieserhalb die Anzahl der aufgestellten Filterpressen wesentlich vermehrt und es dürften mit der Zeit noch weitere Fabriken dazu übergehen, Filtrirstationen einzurichten. Auch in der Behandlung der Rückstände sind verschiedene Methoden üblich. Einige behandeln den bagazo zwischen der ersten und zweiten Presse mit Dampf, andere trocknen das ausgepresste Rohr vor dem Verfeuern an der Sonne oder in künstlichen Trockeneinrichtungen. Die Dampfkesselfeuerungen, in welchen die Rückstände verbrannt werden, müssen auf Holzfeuerung eingerichtet sein, da Kohle in diesen Gegenden zu theuer wäre. Der Holzverbrauch ist sehr stark, da kein Werk mit der alleinigen bagazo-Verfeuerung auskommt (J. 1901). Bei Einführung des Diffusionsverfahrens würde der Umstand schwer ins Gewicht fallen, dass dann der bagazo als gutes Brennmaterial fortfällt und dass auch bei der starken Verdünnung der Säfte zur Verdampfung viel mehr Heizkraft verbraucht werden müsste.

Auf Cuba wird das Rohr zweimal gepresst. Die Art der Behandlung des Saftes ist bedingt durch die Absicht, einen Zucker von 96° Polarisation und von dunkler Farbe zu erzeugen. Alle Processe, welche nur eine grosse Reinheit oder hellere Färbung hervorbringen, sind, wenn sie früher angewandt wurden, gegenwärtig in fast allen Fabriken aufgegeben worden. Die meisten beschränken sich jetzt darauf, den Saft in Defecaderes mit Kalk zu neutralisiren, ihn im Dreikörperapparat bis auf etwa 27° Bé. und im Vacuum bis zum Krystallisationspunkt zu kochen und die Masse entweder sofort heiss oder nach dreitägiger Abkühlung in Karren nach vorheriger Behandlung im mezclador (triturador) in Centrifugen ohne Zusatz von Wasser auszuschleudern. Die Rückstände aus den Defecaderes (cacbaza) werden, nachdem sie vorher verdünnt und wieder aufgekocht worden sind, in Filterpressen von ihrem Saft befreit, das dann mit dem gewöhnlichen Saft zusammen behandelt wird. Die Filtrirung des gewöhnlichen Saftes ist ebenso wie seine Schwefelung nicht mehr üblich. Die Klassification desselben wird nur noch in sehr wenigen Fabriken und zwar manchmal vor dem Kochen im Dreikörper, manchmal nachher vorgenommen. Auf den meisten Fabriken lässt man die Füllmasse vor dem Ausschleudern erkalten, weil sie dann eine grössere Menge auskrystallisirten Zucker liefert. — Aus den Centrifugen fällt der Zucker durch eine untere Oeffnung auf einen Elevator, der ihn in den Vorrathsraum führt. Die Melasse wird sofort gekocht und bleibt dann gegen zwei Wochen in Karren stehen, ehe sie ausgeschleudert wird. Ein drittes Product wird nicht hergestellt. Die Melasse als zweites Product wird vielmehr in der Regel an Branntweinfabriken verkauft und nur sehr selten in der Zuckerfabrik selbst destillirt. Die schlechten Preise, die für sie im letzten Jahre

gezahlt wurden, haben einen Fabrikanten, in dessen nächster Nähe keine Destillirfabrik sich befindet, veranlasst, die Melasse über die Bagasse auszugiessen und mit dieser zu verbrennen. Von manchen grossen Fabriken wird die ganze Melasse nach Nordamerika verkauft. Nur auf einer Fabrik wird der Saft ausser durch Presse auch durch Diffusion dem Rohr entzogen (J. 1901).

Saftanalysen einer Fabrik in der Provinz Matanzas ergaben im Durchschnitt der ganzen Ernte von 1900:

	Bé.	Dichtigkeit	Brix	Wasser Proc. des Saftes	Nichtzucker Proc. des Saftes	Saccharose Proc. des Saftes	Glukose Proc. des Saftes	Proc. Reinheit	Glukose Proc. der Saccharose
Rohsaft (guarapo) . .	10,4	1,076	18,22	81,78	2,35	15,87	0,92	87,25	5,79
Dicksaft (meladura) . .	27,3	1,228	49,34	50,66	5,43	43,91	2,47	89,07	5,62
Füllmasse (masa cocida) .	49,0	1,501	92,34	7,46	10,27	82,07	4,26	88,87	5,19
Melasse (miel)	41,70	1,397	77,24	22,76	—	49,97	10,80	64,68	21,60

Saftgehalt des Rohres	88,34 Proc.
Zuckergehalt des Rohres	14,10 „
Rohsaft, gewonnen aus dem Rohr . . .	72,06 „
Dicksaft Proc. des Rohres	13,52 „
Zucker I. Kl. 96° Pol. Proc. des Rohres .	9,44 „
Melasse Proc. des Rohres	4,08 „

Schätzung der Colonialzuckerernten
am 4. Sept. 1902, nach Willet & Gray, New-York (in Tons).

	1901/02	1900/01	1899/00
Vereinigte Staaten, Louisiana	300 000	270 000	147 164
Portorico	85 000	80 000	35 000
Hawaii	310 000	321 461	258 521
Cuba (Ernte)	840 000	635 856	308 543
West-Indien:			
Trinidad (Ausfuhr)	45 000	45 000	41 000
Barbados (Ausfuhr)	44 000	52 000	50 000
Jamaika	30 000	30 000	27 000
Antigua und St. Kitts	25 000	25 000	18 000
Martinique (Ausfuhr)	38 500	31 867	30 000
Guadeloupe	35 000	35 000	40 000
St. Croix	13 000	13 000	12 020
Haiti und San Domingo	45 000	45 000	45 000
Kleinere Antillen (oben nicht angeführte)	8 000	8 000	8 000
Mexiko (Ernte)	100 000	95 000	78 000
Central-Amerika:			
Guatemala (Ernte)	9 000	9 000	12 000
San Salvator (Ernte)	5 000	5 000	5 000
Nicaragua (Ernte)	3 500	3 500	4 000
Costa Rica (Ernte)	1 500	1 500	1 000
Süd-Amerika:			
Britisch Guyana, Demerara (Ausfuhr) . .	105 000	95 000	80 000
Holländisch Guyana, Surinam (Ernte) . .	6 000	6 000	6 000
Venezuela	3 000	3 000	2 000
Peru (Ausfuhr)	105 000	105 000	100 381
Argentinische Republik (Ernte)	115 000	114 252	91 507
Brasilien (Ernte)	215 000	190 000	192 700
Amerika . .	2 486 500	2 219 436	1 582 816

		1901/02	1900/01	1899/00
Asien:	Britisch-Indien (Ausfuhr)	15 000	15 000	10 000
	Siam (Ernte)	7 000	7 000	7 000
	Japan	—	—	2 000
	Java (Ernte)	767 130	709 928	721 993
	Philippinen (Ausfuhr)	94 000	55 400	62 785
	Asien	883 130	787 328	803 778
Australien und Polynesien:				
	Queensland	120 858	92 554	124 070
	Neu-Südwales	18 000	19 000	15 500
	Fidschi-Inseln (Ausfuhr)	30 000	33 000	31 000
	Australien	168 858	144 554	170 570
Afrika:	Egypten (Ernte)	95 000	94 880	98 500
	Mauritius	150 000	175 267	157 025
	Réunion	35 000	35 000	35 000
	Afrika	280 000	305 147	290 525
Europa:	Spanien	28 000	28 000	33 215
	Gesammtproduction	3 846 488	3 484 465	2 880 904

Ahornzucker wird besonders im Staate Vermont gewonnen; ferner in Ohio, nördlichem Theil von New-York und Michigan. In neuester Zeit hat man auch in den bergigen Gegenden von Pennsylvania, Virginia, West-Virginia und Maryland demselben Aufmerksamkeit zu schenken begonnen, es wird aber der gesammte Jahres-Ertrag auf nicht mehr als 5000 t Zucker geschätzt. Der Zucker wird aus dem Stein-Ahorn gewonnen, in den westlichen Gegenden zapft man wohl auch den weichen Ahorn an, doch hat der daraus gewonnene Zucker eine dunkle Farbe und besitzt auch nicht das charakteristische Aroma in so ausgesprochener Weise, wie die andere Art.

Die Sorghumzuckergewinnung, auf welche in den Vereinigten Staaten viel Mühe und Kosten verwendet wurden, hat wenig Aussicht auf Erfolg.

Milchzucker wird durch Eindampfen und Krystallisirenlassen von Molke gewonnen (S. 285). Neuerdings wird empfohlen, Molke in Rübenzuckerfabriken zu verarbeiten. Die Verarbeitung der sich nach nach dem Durchschnitte mehrerer Analysen aus

93,50 Proc. Wasser,
0,20 „ Fett,
1,00 „ Proteïnstoffe,
4,80 „ Milchzucker,
0,50 „ Asche

zusammensetzenden, grüngelblich gefärbten, einige freie Säuren und lösliche Salze enthaltenden Molke auf Zucker erfolgt in einer der Verarbeitung des Rübensaftes entsprechenden Weise und erstreckt sich zunächst auf die möglichst vollständige Beseitigung der Nichtzuckerstoffe. Zu diesem Zwecke wird dieselbe vorerst auf 75 bis 85° erhitzt und sodann mit 6 bis 10 Proc. Kalkmilch von 20° B. versetzt, wodurch die freien Säuren gebunden, die löslichen Salze in unlösliche übergeführt und mit den Proteïnstoffen den sich bildenden Peptonen und dem Fette gefällt werden; gleichzeitig geht der sog. Extractionsfarbstoff in den Kalkschlamm über, so dass der Scheidungsprocess ganz in bekannter Weise verläuft. Das Aussaturiren mit Kohlensäure, die Abtrennung des Schlammes mittels der Presse, sowie die weitere Behandlung der Zuckerlösung erfolgt ebenfalls in der in den Rohzuckerfabriken üblichen Weise. Demnächst ist die Zuckerlösung auf 17 bis 20° B. einzudampfen, auf Kornzucker zu verkochen und letzterer in gewöhnlicher Weise auf der Centrifuge abzutrennen. Die Kosten betragen etwa:

1 hl Molke zu 2,5 Pfg.	2,50 Mark
Verdampfung für 1 hl	0,24 „
Sonstige Unkosten für 1 hl Molke	0,50 „
	3,24 Mark

Ausbeute an Milchzucker im Mittel = 3,4 Proc.

Brot.

Zur Herstellung von Brot verwenden die germanischen und slavischen Völker vorwiegend Roggen, Romanen und Engländer Weizen und die Amerikaner Mais. In einigen Gegenden Deutschlands (z. B. Westfalen) wird Roggen lediglich geschroten und sammt den Hülsen zu Brot verbacken. Dieses dunkle Brot (Pumpernickel, auch manches Soldatenbrot) wird aber wegen der unverdaulichen Hülsen nur unvollkommen im Körper ausgenutzt (J. 1891), so dass es vorzuziehen ist, die Kleie beim Mahlen abzusondern. Nach Analysen von Weinwurm (J. 1890) erzielt man beim Mahlen folgende Vertheilung der Bestandtheile des Kornes.

Gattung der Probe	Wasser	Proteïnsubstanz	Amidosubstanz	Rohfaser	Fett	Stickstofffreie Extractivstoffe	Asche	Gesammtstickstoff	Proteïnstickstoff	Amidostickstoff	Verdaulicher Stickstoff	Unverdaulicher Stickstoff	Gesammte verdauliche organische Substanz
Weizen	13,37	10,69	2,93	1,90	1,98	80,41	2,09	2,24	1,71	0,53	2,09	0,15	87,05
Weizenmehl Nr. 0 . .	12,56	8,38	3,06	Spuren	0,83	87,26	0,47	1,89	1,34	0,55	1,83	0,06	98,68
„ „ 1 . .	12,54	8,32	3,06	„	0,92	87,20	0,50	1,88	1,33	0,55	1,82	0,06	98,56
„ „ 2 . .	12,48	8,87	2,95	„	0,97	86,69	0,52	1,95	1,42	0,53	1,88	0,07	98,47
„ „ 3 . .	12,50	8,94	2,89	„	1,05	86,57	0,55	1,95	1,43	0,52	1,89	0,06	98,39
„ „ 4 . .	12,50	8,75	3,17	„	1,10	86,45	0,53	1,97	1,42	0,57	1,92	0,05	98,27
„ „ 5 . .	12,48	8,94	3,00	„	1,15	86,36	0,55	1,97	1,43	0,54	1,91	0,06	98,14
„ „ 6 . .	12,39	9,38	3,00	0,02	1,17	85,87	0,56	2,04	1,50	0,54	1,94	0,10	97,60
„ „ 7 . .	12,35	9,82	3,06	0,09	1,28	85,01	0,74	2,12	1,57	0,55	2,04	0,08	97,10
„ „ 8 . .	12,41	10,06	3,22	0,06	1,30	84,55	0,81	2,19	1,61	0,58	2,09	0,10	96,68
„ „ 9 . .	10,64	15,02	2,55	1,55	4,02	74,20	2,66	2,86	2,40	0,46	2,67	0,19	88,36
Weizenkleie	12,37	13,44	3,17	9,79	3,46	62,13	8,01	2,72	2,15	0,57	2,15	0,57	44,97
Roggen	11,74	9,38	2,50	1,66	1,94	82,42	2,10	1,95	1,40	0,55	1,74	0,21	85,60
Roggenmehl	12,32	12,87	3,77	1,37	2,65	77,23	2,11	2,74	2,06	0,68	2,50	0,24	88,39
Roggenkleie	10,90	13,25	4,19	4,80	3,72	69,06	4,98	2,87	2,12	0,75	2,36	0,51	63,40

Soll Mehl längere Zeit aufbewahrt werden, so muss es vorher getrocknet, dann in luftdicht verschlossene Kisten gepackt werden.

Durch das Backen[1]) soll die Stärke aufgeschlossen werden, die Oberfläche des Brotes geröstet, um dem Brote den charakteristischen Wohlgeschmack und Haltbarkeit zu ertheilen. Zur Auflockerung des Teiges dient die Gährung, welche man durch Zusatz von Sauerteig oder Hefe einleitet; ein kleiner Theil der Stärke des Mehles wird dabei verzuckert und vergohren. Für je 1 k Brot werden 2,5 g Alkohol und 2,7 g Kohlensäure gebildet (J. 1885); die Kohlensäure wird durch den Kleber am Entweichen gehindert und hebt daher den Teig. Im Backofen dehnt sich die Kohlensäure noch mehr aus; unterstützt von beim Kneten mit eingeschlossener Luft, Alkohol-

1) Vgl. K. Birnbaum: Das Brotbacken (Braunschweig 1878).

und Wasserdämpfen. Aus Weizenmehl und Hefe erhält man das Weissbrot, aus Roggenmehl und Sauerteig das Schwarzbrot. Sauerteig ist der in Gährung begriffene Teig, welcher bis zum nächsten Backen aufgehoben wird und neben Hefe Bakterien und Schimmelpilze enthält, wodurch neben der alkoholischen auch etwas Milchsäuregährung veranlasst wird.

Die gewöhnlichste Art des Backofens besteht aus einem runden oder ovalen, mit Gewölbe überspannten Herde. Vortheilhafter sind die Oefen mit Unterfeuerung, welche bei weniger Brennstoffverbrauch und grösserer Reinlichkeit ein ununterbrochenes Arbeiten gestatten. Beim Ofen von Seidel z. B. ruht der Backraum *A* (Fig. 158 bis 160) auf parallele Kanäle bildenden Steinen, während der eigentliche Backherd durch Steinwürfel in einiger Entfernung von der Sohle gehalten wird, so dass der Hohl-

Fig. 158.

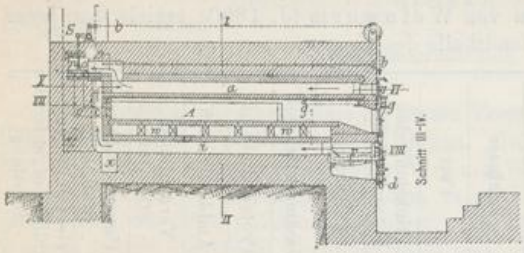


Fig. 160.

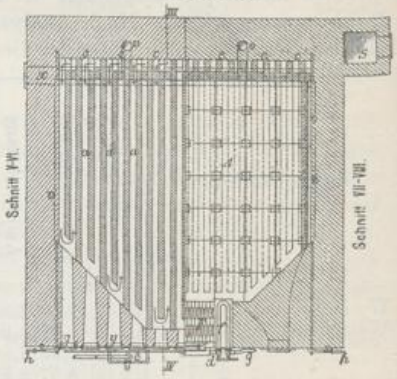
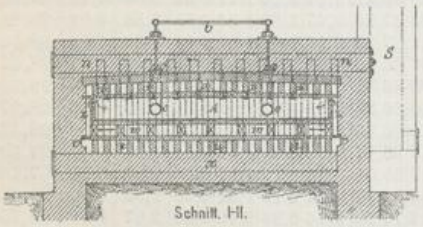


Fig. 159.



raum *w* entsteht. Zu beiden Seiten des Backraumes *A* werden die Kanäle *z* gebildet, durch welche die in dem Raume *w* durch die in den Kanälen *i* hinziehenden Feuergase erhitzte Luft aufsteigt und in den Backraum *A* eintritt. Die Sohle des Raumes *c* ist an beiden Seiten mit einer Oeffnung versehen, die mittels durch Handhebel *h* stellbare Klappen *v* verschlossen werden kann und durch welche die Hitze nach beendigter Feuerung direct in den Hohlraum *w* bez. *A* geleitet werden kann. An die Kanäle *i*, unter welchen sich im hinteren Theile des Ofens ein Reinigungskanal *x* quer hinzieht, schliessen sich die an der Backraumrückwand aufsteigenden Kanäle *c* an, welche bis zu den über der von Längs- und Quereisenträgern getragenen Backraumdecke liegenden Kanälen *a* mit Reinigungsöffnungen *y* führen. Die Kanäle *c* und *a* sind derart eingerichtet, dass die in je zwei Kanälen *i* und *c* hinstreichende Hitze in je einem der Kanäle *a* nach vorn geht, dort umkehrt und in einem zweiten der Kanäle *a* nach hinten streicht, wie linksseitig in Fig. 160 durch Pfeile angegeben ist, um in den in den Schornstein *S* einmündenden Sammelkanal *n* zu entweichen. Von der Wasserpfanne *e* führt ein Rohr *d* nach dem Dampfentwickler *f*. Das Rohr *g* bringt den Dampf in den Backraum *A*, während die in den Sammelkanal *n* ausmündende Dampfableitung *o* durch Kegelventile und Zugvorrichtung *b* geregelt wird.

Die zum Backen geeignete Temperatur des Ofens beträgt 200 bis 225°. Vor dem Einschieben bestreicht man die Oberfläche der Brote mit Wasser, um das Aufspringen

der Kruste in Folge zu schneller Einwirkung der Hitze zu verhindern. Die Wasserdämpfe, womit der Backofen sich nach- und anfüllt, bewirken eine Ueberführung von Stärke in Dextrin an der Oberfläche des Brotes und erzeugen dadurch eine glatte Kruste.

Ammonsesquicarbonat (Hirschhornsalz) wird zuweilen statt Hefe dem Teig zugesetzt, welches in der Hitze des Backofens Dampfgestalt annimmt und somit das Auflockern des Teiges bewirkt. — Natriumbicarbonat und Salzsäure sind von J. Liebig empfohlen worden, um in dem Teige selbst die zum Aufgehen desselben nöthige Kohlensäure zu entwickeln:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$

wobei das zugleich entstandene Kochsalz in dem Teige bleibt. Auf 100 k Schwarzmehl nimmt man 1 k Natriumbicarbonat, 4,25 k Salzsäure von 1,063 spec. Gewicht (= 13 Proc. HCl), 1,75 bis 2,0 k Kochsalz und 79 bis 80 *l* Wasser; man erhält 150 k Brot. — Das gleichfalls von Liebig empfohlene Backpulver von Horsford besteht aus einem Säurepulver (saurem Calciumphosphat gemengt mit saurem Magnesiumphosphat) und einem Alkalipulver (einem Gemisch von 200 g Natriumbicarbonat und 443 g Chlorkalium). Auf 100 k Mehl kommen 2,6 k Säurepulver und 1,6 k Alkalipulver. Reine Kohlensäure dem Teige zuzumischen, um demselben die Beschaffenheit eines durch Gährung gehobenen Teiges zu ertheilen, ist wiederholt versucht, bis jetzt aber noch nicht befriedigend.

100 k Mehl geben, je nach der Beschaffenheit desselben, 125 bis 135 k Brot.

Nach Fleurent (J. 1898) beeinflusst die Backfähigkeit des Mehles weniger die Menge des Klebers als das Verhältniss des Caseïnklebers und Fibrinklebers. Nach Morishima (J. 1898) enthält aber Weizenkleber nur eine Eiweissverbindung, Artolin, der die Zusammensetzung $C_{185}H_{290}N_{50}SO_{58}$ zukommen soll. Neben dem Artolin findet sich ein in Alkohol nicht löslicher phosphorhaltiger Körper, der anscheinend an Basen, namentlich Kalk, gebunden und dem Artolin in wechselnden Verhältnisse beigemengt, die von Ritthausen beschriebenen Körper Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin und Glutencaseïn bildet.

Gutes Roggenbrot besteht aus 16 bis 26 Proc. Rinde und 84 bis 74 Proc. Krume. Die Rinde enthält 17,2 bis 24,6 Proc. Wasser, die Krume 40,5 bis 47,5 Proc. Wasser, der Durchschnitt 35 bis 41,9 Proc.

Roggenbrot wird im menschlichen Körper schlechter ausgenutzt als Weizenbrot. Es empfiehlt sich deshalb, überall wo man eine übergrosse Kothbildung, Ausscheidung von Darmsäften („schlechte Ausnutzung") verhüten will, wo aber wegen des hohen Preises des Weizenmehles dessen ausschliessliche Verwendung ausgeschlossen ist, dem Roggenmehl die billigeren („hinteren", dunkleren) Sorten Weizenmehl zuzusetzen (J. 1898).

Milch, Butter, Käse.

Kuhmilch[1]) enthält je nach Rasse des Thieres, Art der Fütterung u. s. w.:

Trockensubstanz	6,8	bis 17,1	Proc.
Fett	1,4	„ 7,2	„
Albuminate	2,2	„ 6,2	„
Zucker	1,0	„ 5,2	„
Salze	0,1	„ 1,7	„

Die Milch ist ein Gemenge ausserordentlich fein vertheilter, in Wasser unlöslicher Stoffe mit einer wässerigen Flüssigkeit; die weisse Farbe rührt von den Milchkügelchen her. In der Ruhe sammeln sich diese Kügelchen auf der Oberfläche und bilden den Rahm (Sahne), unter welchem sich eine bläuliche durchscheinende Flüssigkeit befindet, welche den Milchzucker, die Salze und das Caseïn gelöst enthält. Lässt man die Milch längere Zeit stehen, so wird ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure umgewandelt, welche letztere das Caseïnnatron zersetzt und Caseïn frei macht, das sich ausscheidet: die Milch gerinnt. Durch längeres Stehenlassen wird aller Milchzucker in Milchsäure umgewandelt (J. 1901, 481). Eine ähnliche Gerinnung der Milch wird bewirkt, wenn man frische Milch mit Lab zusammenbringt. Zur Darstellung des Labs wird der frische Kälbermagen ausgewaschen, zerschnitten, in warmem Wasser eingeweicht und der Milch bei 30 bis 35° zugemischt. Nach zwei Stunden ist diese geronnen; 1 Th. Lab ist hinreichend, um 1800 Th. Milch zum Gerinnen zu bringen (J. 1885). Die von dem ausgeschiedenen Caseïn abfiltrirte Flüssigkeit führt den Namen Molken. Bei sauer gewordener

1) Vgl. F. Stohmann: Die Milch und Molkereiproducte (Braunschweig 1898).

Milch enthalten die Molken wenig Milchzucker, aber viel Milchsäure (saure Molken); bei durch Lab geronnener Milch ist hingegen aller Milchzucker und keine Milchsäure in den Molken enthalten (süsse Molken). Die letztere Flüssigkeit wird abgedampft, um daraus den Milchzucker (vgl. S. 282) krystallisirt zu erhalten.

Milch kann Krankheitskeime enthalten; um diese zu tödten und gleichzeitig die Säuerung der Milch zu verhüten, wird sie erhitzt [1]). Bei dem Milchsterilisirapparate von Gronwald und Oehlmann (J. 1891) sind z. B. in dem Heizbehälter A (Fig. 161) die ringförmigen Sterilisirungskammern $B B^1 B^2$ derartig eingesetzt, dass ihre Wandungen allseitig von dem aus der Düse C ausströmenden Dampfe, welcher durch das Abblaseventil D entweichen kann, umspült werden. Die Sterilisirungskammern, welche unter einander durch die Kanäle ab (Fig. 162) verbunden

Fig. 161.

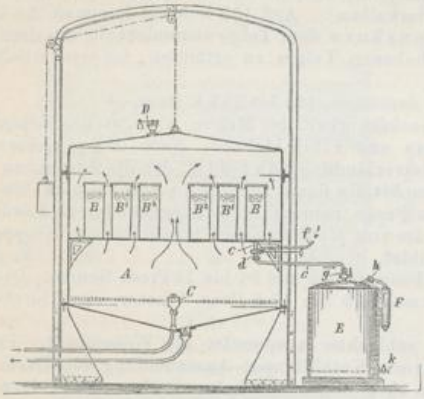
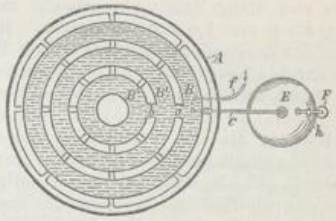
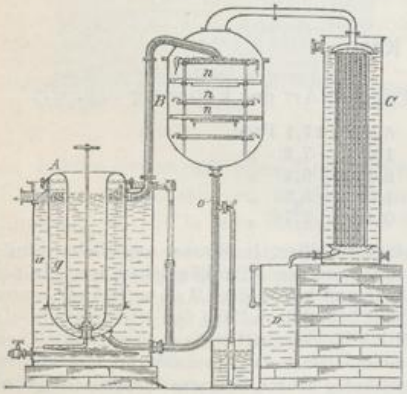


Fig. 162.



sind, werden bei geschlossenem Dreiwegehahn d mit Milch gefüllt, welche mittels Dampfes sterilisirt wird. Gleichzeitig lässt man auch durch Leitung f und c Dampf in bez. durch das Versandtgefäss E und Luftfilter F bei geöffneten Hähnen gh und k strömen. Nachdem das Versandtgefäss mit seinem Luftfilter und seiner Leitung steril gemacht ist, werden die Hähne ghk geschlossen. Nach der Bildung eines durch Dampfcondensation im Versandtgefäss gebildeten Vacuums wird letzteres Gefäss mit der in A sterilisirten Milch durch Oeffnung des Hahnes d gefüllt. — Durch das Verfahren gelang es, eine Dauermilch herzustellen, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich auf mehrere Wochen und Monate in geniessbarem Zustande erhielt. Die Milch erwies sich in vielen Fällen als wirklich keimfrei.

Fig. 163.



Um Milch auf längere Zeit zu conserviren, wird sie im Vacuum abgedampft. Der Apparat zum Eindampfen von Milch von Scherff (J. 1888) setzt sich z. B. zusammen aus dem Mischkochgefäss A (Fig. 163), der Vacuumvorlage B, dem Condensator C und dessen Vorlage D. Die Milch wird in dem ringcylindrischen

1) Marktmilch soll nach Bitter (J. 1890) höchstens 50 000 Keime im Cubikcentim. enthalten. Nach Cnopf enthielt 1 cc Münchener Milch 1000, nach 6stündigem Stehen im Keller bei 12,5° aber 435 000 Keime, Amsterdamer Milch nach Geuns frisch 2 500 000, nach 10 Stunden

Gefäss *a g* durch Wasser, welches dasselbe innen und aussen umgibt, erhitzt, wodurch dieselbe ins Kochen geräth und nach den Vertheilungsböden *n* der Vacuumvorlage überschäumt. Hierbei werden die Dämpfe nach dem Röhrenkühler *C* gesaugt, in welchem sich dieselben niederschlagen und sich in der Vorlage *D* sammeln, während die eingedickte Milch durch Röhre *o* nach dem Milchgefässe zurückfliesst.

Die durch Eindampfen der Milch mit Rohrzuckerzusatz erhaltene condensirte Milch enthielt:

	I	II	III	IV
Wasser	30,3	24,8	26,4	26,8
Fett	4,7	4,7	11,5	10,6
Proteïne	12,6	12,4	12,6	11,1
Asche	2,1	2,4	2,1	1,9
Milchzucker	15,3	15,7	14,4	14,2
Rohrzucker	35,1	38,7	30,0	32,2

Durch Gährung der Kuhmilch mittels besonderer Pilze wird Kefyr (J. 1885 u. 1889), durch Gährung von Stutenmilch Kumis hergestellt (J. 1885). Drei Proben Kumis hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Wasser	91,87	92,38	92,42
Alkohol	3,29	3,26	3,29
Fett	1,17	1,14	1,20
Caseïn	0,80	0,85	0,79
Albumin	0,15	0,32	0,32
Lactoproteïn und Pepton	1,04	0,59	0,76
Milchsäure	0,96	1,03	1,00
Zucker	0,39	0,09	—
Asche, löslich	0,10	0,12	0,12
„ unlöslich	0,23	0,22	0,23

Omeire, d. h. gegohrene Milch, welche die Eingeborenen des deutschen südwestafrikanischen Schutzgebietes bereiten, enthält nur sehr wenig Alkohol. Die frische Milch wird in eine Kalabasse (Kürbisflasche) gefüllt, welche nach der Benutzung am vorhergehenden Tage nicht ausgewaschen wurde, also noch Reste schon vergohrener Milch enthält. Bei warmem Wetter ist schon nach einer Stunde, bei kühlerem nach 2 bis 3 Stunden die „Omeire" fertig. Dieselbe stellt dann eine dickliche, halb geronnene Flüssigkeit dar, etwa von der Art der Buttermilch. Der Geruch ist angenehm weinartig, der Geschmack schwach säuerlich, etwas prickelnd. Es ist ein äusserst angenehmes und dabei natürlich nahrhaftes Getränk (J. 1887). — Laben ist gegohrene Milch, welche in Syrien hergestellt wird (J. 1899).

Butter. Man lässt an kühlen Orten den Rahm aus der Milch sich ausscheiden, schöpft ihn ab und bringt ihn in Butterfässer, in welchen durch anhaltendes Schlagen (das Buttern) die Fettkügelchen zu Klumpen sich vereinigen. Neuerdings wird die Butter bez. der Rahm aus der Milch vielfach durch Schleudern (Centrifugen) abgeschieden.

Butter besteht aus einem Gemenge verschiedener Glyceride (Glycerinäther oder -ester), welche bei der Verseifung in Glycerin und eine Anzahl von Säuren aus der Reihe der Fettsäuren zerfallen. Schmitt (J. 1885) untersuchte zwei Proben Kuhbutter:

---

10 545 000 Keime. Lafar fand im Innern eines Stückes Butter 2 465 000, in den äusseren Theilen 47 250 000 Keime in 1 g. Andere Butterproben enthielten nach Entfernung des äusseren Theiles im g 6 700 000 bis 25 638 000 Keime (J. 1891, 1086).

	I	II
Schmelzpunkt	36,5°	36,5°
Fett	86,25	86,50
Wasser	9,80	10,54
Caseïn	2,225	1,42
Asche	0,10	0,85
Feste, in Wasser unlösl. Fettsäuren (Hehner)	88,57	89,15
Flüchtige, in Wasser lösliche Fettsäuren (als Buttersäure ber.)	4,452	4,45
Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	39,8°	40°

Zusammensetzung des Butterfettes:

Butyrin $[C_3H_5(O.C_4H_7O)_3]$	5 Proc.
Oleïn $[C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3]$	60
Margarin (Tristearin und Tripalmitin)	35

Nach Johnston (J. 1891) ist Butter ein gemischtes Glycerid der Isoölsäure, Palmitinsäure und Caprinsäure.

Ranzige Butter enthält freie Buttersäure; schon 0,2 g freie Säure in 1 k verdirbt den Geschmack. Das Ranzigwerden beruht auf freiwilliger Zersetzung der Glyceride, welche durch Licht und Luft begünstigt wird (J. 1886).

Kunstbutter wird in grossen Mengen hergestellt. Man suchte aus dem durch Erwärmen erweichten Talge das Uebermaass von festem Stearin durch Auspressen zu entfernen, wobei ein weicheres Gemisch von flüssigem Oleïn mit Palmitin und dem Reste des Stearins erhalten wurde. Ein solches Gemenge wurde früher Margarin genannt. Auf diese Weise wurde „Prima Wiener Sparbutter", u. a. seit 1873 von Sarg in Liesing, fabricirt, die aber wenig Beifall fand.

Nach Mège-Mouriès (1869) wird Talg eingeschmolzen, bei 20° langsam abgekühlt, dann abgepresst. Die Presskuchen bestehen aus weissem Stearin, welches an die Kerzen- oder Seifenfabrikation abgegeben wird. Das ausgepresste Oel (sog. Oleomargarin) wird auf 20° abgekühlt und dann mit saurer Milch und etwas Orleanfarbstoff verarbeitet, durch Eis gekühlt, dann noch einmal mit saurer Milch verarbeitet. Endlich werden 2 bis 3 Proc. Kochsalz hineingeknetet. — Oder es werden zu 200 k festem Fett der feingeschnittene Magen eines Schafes oder Schweines und soviel Calciumphosphat und Salzsäure gesetzt, dass ein künstlicher Verdauungssaft gebildet wird, und auf 20 bis 50° erwärmt. Nach einer Stunde steigt eine gelbe Flüssigkeit von butterartigem Geruch an die Oberfläche; diese wird abgezogen und bei 45° mit $^1/_4$ Proc. Kochsalz versetzt, welches die Abscheidung einer geringen Menge eines als Ferment wirkenden Stoffes bewirkt. Nach dem Klären lässt man die Masse bei 25° krystallisiren, presst den flüssigen Theil heraus und mischt ihn im Butterfasse mit 12 bis 20 Proc. Rahm, welchem $^1/_{1000}$ Bicarbonat und $^1/_{100}$ Kuheuter zugesetzt ist. Nachdem $^1/_2$ Stunde gebuttert ist, lässt man abkühlen und fest werden und quetscht endlich durch Walzen aus der Masse alle Milch heraus und formt sie zum Verkauf. — Selbstverständlich soll Kunstbutter auch als solche verkauft werden.

Käse wird aus Caseïn dargestellt. Entweder benutzt man abgerahmte Milch oder man wendet die Milch mit dem Rahm an. Im ersteren Falle erhält man mageren Käse, im zweiten Falle fetten Käse (Schweizer, holländischen, englischen Käse). Wenn bei der Darstellung der fetten Käse noch Rahm hinzugesetzt wird, so erhält man Rahmkäse.

Bei der Käsereifung entstammen die auftretenden freien Fettsäuren dem Fett und nicht den Eiweissstoffen des Käses. Die Fettspaltung geht nicht bei allen Glyceriden des Butterfettes gleichmässig vor sich. Bestimmend für die Auswahl ist einerseits die mit steigendem Moleculargewicht zunehmende Schädlichkeit der frei gewordenen Fettsäuren für die Schimmelpilze, andererseits die leichtere Spaltbarkeit der Glyceride höherer Fettsäuren. Durch die Schimmelpilze werden die frei gewordenen flüchtigen Fettsäuren weiter zerlegt. Bac. fluorescens liquefaciens spaltet die Glyceride sowohl der flüchtigen als der nichtflüssigen Fettsäuren. Bei Penicillium und Mucor liess sich die Ursache der Fettspaltung auf die Gegenwart von Enzymen

zurückführen, welche Monobutyrin sowie Butterfett zu spalten vermögen. Das bei der Käsereifung entstehende Ammoniak ist wenigstens bei Zimmertemperatur ohne Einfluss auf die Fettspaltung (J. 1901).

Benecke (J. 1887) gibt folgende Zusammenstellung über die Hauptbestandtheile der schweizerischen Käsearten:

	Emmenthaler Fettkäse	Emmenthaler Magerkäse	Spalenkäse	Greyerzer Käse	Vacherinkäse	Bellelaykäse	Glarner Schabziger
Wasser	30—37	43—48	28	41	54	40	47
Fett	28—35	6—7	34	27	24	30	7
Fettfreie Trockensubstanz	31—35	47—49	38	33	22	30	46
Gesammtasche	5—7	10—11	7	5	3	5	10
Stickstoffhaltige Substanz	26—31	37—38	31	28	19	26	39
Gesammtstickstoff	3,7—4,4	5,5	4,5	4,2	2,7	3,7	5,9
Kochsalz	1—4	7—8	4	2	2	3	8
Kochsalzfreie Asche	3	3	3	3	1	1	3
Proteïnstoffe	19—25	31	26	23	16	24	32
Stickstoff derselben	2,9—3,7	4,6	4,0	3,6	2,4	3,5	5,1
Eiweisszersetzungsproducte	5—7	6	5	5	3	1	8
Stickstoff derselben	0,6—0,8	0,9	0,5	0,6	0,3	0,2	0,8
Nucleïn	0,15—0,23	0,15	0,28	0,18	0,47	0,22	(0,85)

Nach Adametz unterscheidet sich in bakteriologischer Hinsicht der Hauskäse vom Emmenthaler durch den bedeutend höheren Bakteriengehalt (5 600 000 im Gramm gegen 850 000 beim Emmenthaler), durch die zahlreicheren Bakterienarten (11 gegen 7), durch das grössere Verhältniss der Peptongelatine verflüssigenden zu den nicht verflüssigenden Colonien und durch die stete Gegenwart mehrerer Sarcinaarten (J. 1889).

Fleisch.

Fleisch besteht wesentlich aus der Muskelsubstanz der Schlachtthiere, mit mehr oder weniger Fett und Knochen.

Auf Veranlassung von Liebig wird durch Eindampfen von Fleischbrühe Fleischextract von der *Liebig's Extract of meat Company* in Fray-Bentos und unter dem Namen Buschenthal's Fleischextract in einer Fabrik in Montevideo (in Uruguay) dargestellt. Dieser Extract enthält in 1 k die in heissem Wasser löslichen Bestandtheile von 34 k reinem Muskelfleisch oder von 45 k Fleisch von der Fleischbank. Auch australischer Fleischextract von Tooth in Sydney kommt in grosser Menge nach Europa. — Die ausgelaugten Fleischreste (Fleischmehl) dienen als Futtermittel.

Verschiedene Fleisch- und sog. Bouillonextracte hatten nach Sendtner (J. 1887) folgende Zusammensetzung (s. Tabelle S. 290).

Am Chlorgehalt der Asche hat man einen Maassstab für die Grösse des Kochsalzzusatzes. Zieht man den normalen Chlorgehalt der Fleischextractasche, d. i. 10 Proc. von der gefundenen Aschenmenge ab und berechnet diesen Chlorrest als Chlornatrium, so ergibt sich als Kochsalzzusatz bei Cibils 56,7, Kochs 54,69, Kemmerich 52,68, Maggi 77,83 Proc. Nimmt man diesen Procentsatz der Asche an Chlornatrium in Rechnung, so findet man, dass das Präparat von Cibils zu 10,4, das von Kochs zu 8,68, das von Kemmerich zu 8,99 und das von Maggi gar zu 18,52 Proc. aus zugesetztem Kochsalz besteht.

Um Fleisch und Fleischspeisen unverändert aufzubewahren, hat sich das Einschliessen in luftdicht verschlossene Blechbüchsen nach Appert bewährt. Zubereitete Fleischspeisen (Geflügel, Ragouts u. dgl.) bringt man in Blechbüchsen, welche damit

Nähere Bezeichnung	Wasser	Asche	Organ. Substanz	Stickstoff	In Alkohol von 80 Proc. löslich	In der Asche Chlor
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Pastoril Fleischextract	15,50	26,23	58,27	—	61,74	—
Pisonis' Extract of Meat	17,736	19,68	62,584	—	64,68	—
Kemmerichs Argentin. Fleischextract	18,88	19,46	61,66	—	59,06	—
Cibils Extract. carnis	19,41	26,438	54,152	—	62,865	21,32
Liebigs Extract. Fray Bentos . . .	18,79	23,02	58,19	8,00	61,85	10,00
Saladero Concordia	21,88	15,85	62,27	9,642	58,29	—
Peptone de viande Kemmerich . . .	34,27	7,707	58,023	9,365	28,404	—
Cibils Hermanos (flüssig)	64,127	18,29	17,583	2,10	34,28	44,45
Kochs Pepton-Bouillon	59,58	15,88	24,54	3,657	32,78	43,19
Kemmerichs cond. Fleisch-Bouillon .	62,59	17,06	20,35	3,137	29,32	41,97
Maggis Bouillon-Extract	68,64	23,80	7,56	1,293	25,79	57,23
Bouillon conc. Morris, Canning & Co.	64,24	13,402	22,358	—	29,87	—

angefüllt werden und löthet einen Deckel auf. Hierauf werden die Büchsen in einem Bade mit Salzwasser bis über den Siedepunkt des Wassers je nach ihrer Grösse $^1/_2$ bis 4 Stunden lang erhitzt, um die vorhandenen niederen Organismen zu tödten.

Beim Einsalzen (Pökeln) setzt man dem Kochsalze oft etwas Salpeter zu. Krankheitskeime sterben nicht immer im Salzfleisch ab (J. 1890).

Voigt (J. 1879) hat Fleisch mit 6 Proc. Kochsalz 14 Tage lang sich selbst überlassen. Die von 926 g Fleisch abgegossene Brühe gab 22,48 g Trockensubstanz folgender proc. Zusammensetzung:

Organische Stoffe	19,88,	darin
Eiweiss	9,68	
Extractivstoffe.	10,19	
Asche	80,12,	darin
Kochsalz	71,50	
Phosphorsäure	1,56	

Fleischwaaren u. dgl. werden nach Rüping (J. 1901) zur Conservirung mit einer sowohl gegen Infection, Temperatur- und Witterungseinflüsse, als auch gegen zufällige mechanische Einwirkungen widerstandsfähigen Hülle versehen, indem man dieselben nach vorhergehendem Sterilisiren durch Eintauchen in siedendes Wasser mit einer Mischung aus Leim oder Gelatine und Dextrin überzieht, worauf der Ueberzug mittels einer etwa 5proc. Formalinlösung gehärtet und der Gegenstand bei 30 bis 40° getrocknet wird.

Beim Räuchern des Fleisches wird das Fleisch ausgetrocknet; ferner befindet sich im Rauch Kreosot, Holzessig u. dgl. fäulnisswidrig wirkende Stoffe. Das Räuchern hat vor dem Einsalzen den Vorzug, da von den Bestandtheilen des Fleisches nichts verloren geht.

In neuerer Zeit hat Lamy wieder vorgeschlagen, Fleisch mit Schwefligsäure zu behandeln. Fleischstücke von 2 bis 3 k setzt man 10 Minuten lang der Einwirkung von schwefligsaurem Gase aus, grössere Stücke von 10 k etwa 20 bis 25 Minuten. Die mit Schwefligsäure behandelten Stücke werden einige Zeit der Luft ausgesetzt, damit die Schwefligsäure abdunste, und dann mit einem Ueberzuge versehen (vgl. Conservesalze J. 1889, 1114; 1890, 1087).

Dass niedere Temperatur zu den vorzüglichsten Conservirungsmitteln gehört, ist allgemein bekannt. Von wirthschaftlicher Bedeutung für Europa ist die

Einfuhr von Fleisch aus Australien, welches mit Hilfe von Eismaschinen zum Gefrieren gebracht und auf den grossen Transportschiffen im gefrorenen Zustande erhalten wird.

Kraftnahrungsmittel.

Seit einigen Jahren kommen immermehr, meist stickstoffreiche, concentrirte Nahrungsmittel in den Handel, denen von den Fabrikanten ausserordentlich leichte Verdaulichkeit, Nährwirkung u. dgl. nachgerühmt wird; einige sollen sogar als „Volksnahrungsmittel" dienen (Tropon u. s. w.), was aber nicht zutrifft.

Cosineru (J. 1892) versuchte, das Eiweiss des Blutes durch Reinigung mit Alkohol unter Zusatz von wenig Säure, Alkali oder Alkalicarbonat und nachheriges Behandeln mit Chlor, Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd für Nahrungsmittelzwecke nutzbar zu machen. Cosineru drang hauptsächlich durch Schwierigkeiten finanzieller Natur nicht durch, da damals ein derartiges Nährmittel nicht die Aufnahme gefunden hätte, die später während des Aufblühens der Ernährungstherapie das Tropon von Finkler (hergestellt von den Troponwerken in Mühlheim; J. 1898, 974) fand, welches aus extrahirtem Fleischmehl unter Zusatz von Pflanzenmehl nach einem dem Cosineru'schen ähnlichen Verfahren durch Behandeln mit Säuren unter nachheriger Oxydation zur Entfernung färbender oder riechender Bestandtheile dargestellt wird. Es erschienen auch Mischungen von Tropon mit sogenannten physiologischen Salzen, insbesondere phosphorsauren Salzen, unter dem Namen Nährsalz-Tropon sowie mit dextrinirtem Mehl unter dem Namen Tropon-Sana im Handel. — Nach neueren Angaben von Finkler (J. 1901) werden die eiweisshaltigen Stoffe zunächst durch fortgesetztes Auswaschen mit angesäuertem Wasser von Leim und leimgebenden Stoffen befreit und dann erst durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien in der Wärme in Albumosen übergeführt.

Darstellung von Albumose. Nach Finkler (J. 1901) ist der Leimgehalt derjenigen Stoffe, welche hauptsächlich zur Darstellung von Albumosen Verwendung finden, wie z. B. Fleischmehl, ausserordentlich hoch, unter Umständen 15 bis 20 Proc. Für die Gewinnung des löslichen Eiweisses aus eiweisshaltigen Rohstoffen in löslicher Form ist es nothwendig, nicht nur den Leim, sondern auch die leimgebenden und andere bei der Albumosirung in Lösung gehende Stoffe möglichst vollkommen zu entfernen und erst nach dieser Entfernung die Albumosirung vorzunehmen. Dementsprechend wird das zu albumosirende Material zunächst durch fortgesetztes Auswaschen mit angesäuertem Wasser derart gelockert, dass die lösende Flüssigkeit das leimgebende Gewebe bis in die Muskelfibrillen hinein in Leim umwandelt, selbst auf die Gefahr hin, einen geringen Theil des Eiweisses dabei zu verlieren. Die genügende Beseitigung des Leimes bez. der leimgebenden Stoffe ist erreicht, wenn in den Waschwässern eine Gerbsäurereaction nicht mehr eintritt. Zu gleicher Zeit bleibt die zum Auswaschen verwendete Säure (Salzsäure bez. Mineralsäure) an dem Eiweiss des Ursprungsmaterials hängen, wodurch Acidalbumin, eine Vorstufe der Albumose, sich bildet. Wird nun das so vorbereitete Material mehrere Stunden am Rückflusskühler unter Zusatz einer nöthigen Wassermenge, die zweckmässig innerhalb des zehn- bis zwanzigfachen des Rohmaterialgewichtes gewählt wird, gekocht, oder in der Säurelösung, oder unter Zusatz von Soda bez. einem Alkali, einem erhöhten Druck von 1 bis 2 Atm. für kurze Zeit (z. B. 1 bis $1^1/_2$ Stunden) ausgesetzt, so werden die sämmtlichen Eiweisssubstanzen in lösliche Form übergeführt bez. albumosirt. Bei dieser Behandlung ist nur darauf zu achten, dass die Albumosirung nicht so weit getrieben wird, dass Peptonbildung eintritt.

Soson, von der Eiweiss- und Fleischextract-Compagnie in Altona-Hamburg hergestellt (J. 1899 u. 1901), ist grau-weisslich, äusserst feingepulvert, wenig voluminös, in Wasser unlöslich. In trockenem Zustande ist es geruchlos, auch zeigt es bei Aufnahme kleiner Mengen keinen specifischen Geschmack. Die Analyse ergab neben 3,3 Proc. Wasser und 0,85 Proc. Asche 14,71 Proc. Stickstoff, also 92,5 Proc. Eiweiss. Zur Herstellung werden Fleischmehl, Cadavermehl, Blutmehl, Gluten und andere eiweisshaltige Stoffe dadurch von den riechenden und unangenehm schmeckenden Beimengungen befreit, dass man dieselben mit Alkohol bei einer über dem Siedepunkt desselben liegenden Temperatur unter Druck behandelt.

Somatose ist ein in Albumose umgewandeltes Fleisch, d. h. ein Präparat, welches bezüglich seiner Löslichkeit zwischen dem unveränderten Fleischeiweiss und dem Pepton steht.

Zur Herstellung von geruch- und geschmacklosem Fischmehl werden nach J. Schäfer (J. 1901) geschuppte und ausgenommene Fische in ihrer eigenen Feuchtigkeit unter Druck gedämpft, sodann erkalten gelassen, getrocknet und gemahlen, worauf das so erhaltene Product zwecks Entfernung der Fett-, Leim- und Mineralstoffe mit Citronen- oder Salzsäure enthaltendem Alkohol mehrmals gekocht, dann getrocknet und nochmals gemahlen wird.

Zur Herstellung von albumose- und aschefreiem Pepton werden nach Chemische Fabrik von Heyden (J. 1901) Rohpeptonlösungen mit Ammoniumsulfat, Zinksulfat oder einem anderen albumosefällenden Mittel gesättigt, worauf mittels concentrirter Schwefelsäure und Ferrisalzen die letzten Albumosereste entfernt werden. Aus dem Filtrat wird hierauf durch Ferrisalze unter Abstumpfen der Säure ein Eisenpeptonatniederschlag ausgefällt. Letzterer wird abfiltrirt, mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat gewaschen und unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser verrührt. Durch Baryumhydrat wird das Eisen und die Schwefelsäure abgeschieden, und im Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt. Das Filtrat wird im Vacuum eingedampft, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst und durch Alkohol gefällt. (Nährstoff Heyden.)

Roborin, ein aus frischem Blut vom Berliner Schlachthof hergestelltes Nährmittel, enthält wesentlich Hämoglobin (J. 1901).

Präparate aus Blut siehe S. 52.

Nutrose ist eine von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachte, nach Liebrecht und Röhmann hergestellte Caseïnnatriumverbindung. — 100 g Caseïn, 2,3 g Natronhydrat und 3 g Chlorcalcium werden fein zerrieben und mit Alkohol gekocht. Nach dem Verdrängen des Alkohols und Trocknen erhält man ein feines, weisses, wasserlösliches Pulver (J. 1896).

Caseon, auch Plasmon genannt, eine Caseïnnatriumverbindung, aus Milchcaseïn und Natriumbicarbonat hergestellt. Die aus der Magermilch gewonnenen Eiweissstoffe werden mit der zur Lösung eben erforderlichen Menge Bicarbonat vermischt und bei einer Temperatur bis zu 70° in Knetmaschinen, unter Zuleitung von Kohlensäure, verarbeitet, dann zerkleinert. Es enthält nach Wintgen (J. 1899):

Wasser	10,66
Stickstoffsubstanz	70,51
Fett	4,40
Milchzucker	4,20
Asche	6,96

Nach Ernährungsversuchen kostet 1 k verdauliches Eiweiss in Form von Caseon 9 Mk., in Form von Fleisch 8,75 Mk. (vgl. J. 1900, 123).

Globon von Kornfeld ist ebenfalls mit Natron behandeltes Caseïn.

Eukasin ist eine Ammoniakverbindung des Caseïns (hergestellt von Majert & Ebers in Grünau nach Angabe von Salkowsky).

Sanose ist eine Verbindung oder vielleicht nur eine Mischung von 80 Proc. Caseïn und 20 Proc. Albumose (von der chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin hergestellt).

Sanatogen, von Bauer & Co. in Berlin SO. dargestellt, aus 95 Proc. Caseïn und 5 Proc. glycerinphosphorsaurem Natrium bestehend.

Zur Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Caseïns mit Phosphorsäure bringt die Chemische Fabrik Rhenania (J. 1901) die Lösung des Caseïns in stark verdünnter Phosphorsäure durch ein primäres phosphorsaures Salz zur Ausfällung und befreit den Niederschlag durch Auswaschen mit Phosphatlösung von dem Säureüberschuss. 1 k lufttrockenes oder eine entsprechende Menge frisch abgepresstes feuchtes Caseïn wird mit 300 g einer 25proc. Phosphorsäure in starker Verdünnung in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen gelöst. Zu der Lösung wird so lange primäres Alkaliphosphat gegeben, bis die Fällung vollständig und das Filtrat wasserhell ist. Der Niederschlag wird ausgewaschen und abgepresst.

Zur Herstellung von Milchcaseïn in leichter, trockener und poröser Form wird nach Just (J. 1901) eine durch Auflösen von Caseïn in Alkalien gewonnene Caseïnlösung in sehr dünner Schicht gleichmässig auf eine glatte Metallfläche oder eine andere passende Fläche gebracht, die auf eine genügend hohe Temperatur, am besten 100 bis 105° erhitzt ist. Das Wasser verdampft fast augenblicklich, worauf die zurückbleibende dünne Schicht von getrocknetem Caseïn durch eine Messerschneide oder Bürsten entfernt wird. Zwecks Herstellung eines Pulvers drückt man das so gewonnene Product durch ein feines Sieb.

Zur Darstellung von Albumosen werden nach Angabe der Farbenfabr. Bayer (J. 1900) Eiweissstoffe aller Art bei Temperaturen von 90 bis 105° mit wässerigen Lösungen organischer Säuren behandelt, welche nicht unter 2 Proc. und nicht wesentlich mehr als 4 Proc. Säure enthalten.

Sano, hergestellt von der Sanogesellschaft in Berlin, soll ein durch Hitze dextrinirtes Gerstenmehl sein, welches im Beginn der Verzuckerung durch Fermentwirkung steht. Dasselbe enthält nach Aufrecht (J. 1898):

Wasser	13,72
Proteïnsubstanz	12,46
Fett	1,62
Mineralbestandtheile	1,85
Lösliche Kohlenhydrate	4,07
Cellulose	1,43
Stärke	64,85

Roborat enthält beträchtliche Mengen zum Theil dextrinirter Kohlenhydrate und lässt unter dem Mikroskop deutlich Fruchthaare erkennen. Es ist muthmaasslich ein chemisch behandeltes Pflanzenmehl. — Nutrol, wesentlich ein Gemisch von Stärke und Malzextract.

Zur Gewinnung von Eiweiss aus Pflanzensamen oder deren Abfällen wird nach Wulkan (J. 1901) Pflanzensamen oder Pflanzensamenabfälle, insbesondere Baumwollsamenmehl, zunächst durch Behandlung mit Eiweiss nicht lösenden Säuren, z. B. verdünnter Schwefel-, Salpeter- oder Oxalsäure, von färbenden und schmeckenden Stoffen befreit, hierauf mit Wasser ausgewaschen. Aus dem so gereinigten Rohmaterial werden nun die Eiweissstoffe mit Hilfe einer geeigneten Säure, zweckmässig stark verdünnter Salzsäure, extrahirt und aus der Lösung durch Neutralisation ausgefällt. — Oelkuchen, Lupinen u. dgl. sind ebenfalls vorgeschlagen.

Zur Gewinnung von Hefeneiweiss wird nach Buchner (J. 1900) gereinigte Hefe in einem Glasballon der Einwirkung von Aetherdämpfen ausgesetzt, wodurch der eiweissreiche Inhalt der Hefezellen ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren von den Zellresten wird aus dem Filtrat nach Verdünnen mit Wasser das Eiweiss durch Erhitzen coagulirt und das Coagulum getrocknet, welches dann als Zusatz zu Speisen u. dgl. Verwendung finden kann.

Sitogen, ein sog. Pflanzenfleischextract aus Hefe erzeugt, enthält nach Filsinger (J. 1901) 25,89 Proc. Feuchtigkeit, 74,11 Proc. Trockensubstanz, bestehend aus 13,83 Proc. Mineralstoffen (mit 6,14 Phosphorsäure, 5,16 Natron, 2,44 Kali und 0,09 anderen Mineralstoffen), 11,84 stickstofffreien Extractstoffen und 48,44 Proc. Stickstoffsubstanzen (mit 0,12 unlöslichen Albuminaten, 1,43 Ammoniakverbindungen, 1,68 Albumosen, 45,21 Fleischbasen, Peptonen und ähnlichen Verbindungen). Die untersuchte Probe hatte die Consistenz dicker Fleischextracte. — Weitere Vorschläge zur Hefeverwerthung als Nahrungsmittel s. Brauerei.

Nahrungsmittel und Ernährung.

Das im lebenden Thierkörper kreisende Blut enthält in einer klaren, Albumin und Fibrin bildende Stoffe enthaltenden Flüssigkeit zahlreiche mikroskopisch kleine Blutkörper, welche Hämoglobin enthalten. Dieses nimmt in den Lungen den Sauerstoff der eingeathmeten atmosphärischen Luft auf und wird dadurch hell gefärbt. Das helle Arterienblut gibt auf seinem Kreislauf durch den Körper den Sauerstoff ab, das Hämoglobin der Blutkörperchen nimmt dafür Kohlensäure auf, die das dadurch dunkler gefärbte Venenblut in der Lunge wieder gegen Sauerstoff austauscht. Ein Mensch nimmt mit jedem Athemzuge etwa 0,5 *l* Luft ein, verbraucht davon täglich etwa 750 g Sauerstoff und athmet 320 g Wasserdunst und 900 g Kohlensäure wieder aus.

Die Speisen werden im Munde mit dem von drei Drüsen abgesonderten Speichel befeuchtet, welcher Stärke in Dextrin und Zucker überführt. Sie treffen dann im Magen mit dem von der Magenschleimhaut abgesonderten stark sauren, freie Salzsäure und Pepsin enthaltenden Magensaft zusammen, welcher die Proteïnstoffe der Nahrung zur Aufnahme in das Blut vorbereitet. Im Darm wird die Verdauung durch den alkalisch reagirenden Darmsaft und die zutretende Galle vollendet, worauf dann die für die Blutbildung tauglichen Stoffe von den Lymphgefässen aufgenommen und dem Venenblut zugeführt werden.

Durch den eingeathmeten Sauerstoff werden somit die Körpertheile oxydirt, vom Blut fortgeführt, welches die Kohlensäure in den Lungen, den aus den Proteïnstoffen gebildeten Harnstoff durch die Nieren ausscheidet. Diese Verluste werden durch das Blut ersetzt, dem wir daher durch Nahrungsaufnahme neue Stoffe zuführen müssen.

Die Ernährung hat somit zwei verschiedene Aufgaben, und zwar 1) Aufbau und Erhaltung des Körpers, des Organs, und 2) Zufuhr und Verwendbarmachung von Spannkräften zur Erhaltung der Kraftleistungen des Gesammtkörpers und seiner Organe, d. h. Erzeugung von Wärme, mechanische Arbeit. Die erste Aufgabe haben vorwiegend die Eiweissstoffe zu erfüllen, an der Krafterzeugung betheiligen sich dagegen alle organischen Stoffe, je nach der Summe der in ihnen enthaltenen, bei der Stoffumwandlung im Organismus frei werdenden Spannkräfte.

Ranke (J. 1901) bedurfte, um ein Körpergewicht von 73 k im Mittel aufrecht zu erhalten, im Januar einer Nahrungsaufnahme von 137 g Eiweiss, 162 g Fett, 351 g Kohlenhydrate, während im Sommer im Juli zur Aufrechterhaltung eines Körpergewichtes von 73,5 k im Mittel 135 g Eiweiss, 162 g Fett, 372 g Kohlenhydrate nothwendig waren. Der Wärmewerth stellt sich für den Winter auf 3511 w brutto und 3230 w netto, und im Sommer auf 3588 w brutto und 3301 w netto. Die Nahrungsmenge, welche zu einer dauernden Constanz des Körpergewichtes führte, war also im Sommer nicht niedriger als im Winter, und eine Verminderung des Nahrungsbedürfnisses für die heissen Sommertage gegenüber den Wintertagen existirt also nicht. Eine Verminderung des Nahrungsbedürfnisses in Abhängigkeit von der Temperatur existirt auch für längere Zeiträume aufwärts von 16° nicht. Physiologisch wirksame Temperaturen, die 20° wesentlich überschreiten, haben eine deutliche Verminderung des Appetits und damit der frei gewählten Nahrungsaufnahme zur Folge.

Demuth (J. 1890) berechnet den Nährwerth der Nahrungsmittel nach den von denselben gelieferten Wärmeeinheiten, indem er für 1 g resorbirbares Eiweiss 5700, für Fett 9800 und Kohlenhydrate 4100 cal. einsetzt. Im Durchschnitt kostet 1 g Eiweiss 0,33 Pfg., Fett 0,12 Pfg. und Kohlenhydrate 0,05, somit ein Verhältniss von 1 : 2,4 : 6,6, während König 1 : 3 : 5 annimmt.

Unter Zugrundelegung der Voit'schen Durchschnittszahlen für den täglichen Stoffbedarf und der Demuth'schen Zahlen für den Geldwerth der Nahrungsstoffe stellt sich der Durchschnittspreis der täglichen Nahrung:

118 Eiweiss	× 0,33 Pfg.	= 38,94 Pfg.
58 Fett	× 0,12 „	= 6,72 „
500 Kohlenhydrat	× 0,05 „	= 25,00 „
		70,66 Pfg.

Bei 62 thierischen Nahrungsmitteln stellt die Menge, welche man für 1 Mk. erhält, einen Nährwerth von 78 Pfg., jene, welche man bei den 48 pflanzlichen bekommt, einen solchen von 1 Mk. 22 Pfg. dar. Nichtsdestoweniger hält Demuth den Preisunterschied zwischen rein pflanzlicher Diät und zweckmässig gemischter Kost nicht für sehr gross, dafür letztere aber für zuträglicher. Die schlechtere Ausnutzung der pflanzlichen Nahrung, die beträchtlicheren Kosten für die Heizung des Ofens bei der Herstellung der Pflanzenkost, die nothwendige Abwechselung, so dass man gezwungen ist, zuweilen auch theurere Pflanzenstoffe einzukaufen, diese machen es fraglich, ob der Kostenunterschied zwischen rein pflanzlicher und gemischter Diät sehr ins Gewicht fällt. — Für 1 Mk. erhält man z. B. einen Nährwerth:

Stockfisch	von 408 Pfg.
Wasserrüben	350
Rüben	331
Buttermilch	316
Sauermilchkäse	303
Kartoffeln	240
Erbsen	227
Bohnen	224
Sauermilch	218
Linsen	215
Roggenbrod	158
Kuhmilch	109
Hering	79
Schweinefleisch	60
Kuhfleisch	58
Kalbfleisch	50
Ei	43

Marktpreis und Futterwerth der Futtermittel. Nach dem anfangs September 1901 mitgetheilten Marktpreise rechnet Kellner (J. 1901) im Durchschnitt bei Notirungen

für je 1 k verdauliches	Rohproteïn	24,1 Pfg.
„ „ 1 „ „	Fett	31,4 „
„ „ 1 „ „	Kohlenhydrat	14,3 „

Somit Werthverhältniss: Rohproteïn = 1,69 : Fett = 2,2 : Kohlenhydrat = 1. Wenn man den Futterwerth der 18 zur Berechnung herangezogenen Futtermittel aus dem Durchschnittspreis für je 1 k verdauliches Proteïn, Fett und Kohlenhydrat und aus dem Gehalt an diesen Nährstoffen berechnet, so erhält man folgende Zahlen: siehe Tabelle auf S. 296.

Die derzeitige Preiswürdigkeit der Futtermittel ergibt sich, wenn man den Preis berechnet, welcher für je eine Futterwertheinheit zu bezahlen ist. Die Summe der Futterwertheinheiten, die in einem Futtermittel enthalten sind, findet man, wenn man die verdaulichen Nährstoffe mit den oben berechneten Verhältnisszahlen multiplicirt und die erhaltenen Zahlen addirt. Man erhält so folgende Marktpreise für die verdauliche Futterwertheinheit:

Baumwollsaatmehl	12,4 Pfg.	Weizenkleie, grob	13,7 Pfg.
Erdnussmehl	12,7 „	Getrocknete Biertreber	14,4 „
Cocoskuchen	14,6 „	Malzkeime	12,3 „
Trockenschnitzel	12,6 „	Biertrebermelasse	14,5 „
Melasse	11,7 „	Palmkernmelasse	12,9 „
Palmkernkuchen	12,2 „	Maiskeimmelasse	14,0 „
Maisölkuchen	14,4 „	Torfmelasse	16,7 „
Rapskuchen	16,1 „	Futtergerste	16,7 „
Leinkuchen	17,1 „	Mais	14,6 „
Reisfuttermehl	10,9 „	Futtererbsen	17,7 „
Roggenkleie	14,3 „	Wicken	18,4 „
Weizenkleie, fein	13,3 „	Ackerbohnen	16,7 „

	Gehalt an verdaulichem			Berechneter Futterwerth für 100 k	Mittlerer Marktpreis für 100 k
	Roh-proteïn	Fett	Kohlen-hydrate	Mark	Mark
Baumwollsaatmehl, doppelt gesiebt und entfasert	42,8	9,3	17,3	15,74	13,65
Erdnussmehl, deutsches, gereinigt	40,4	7,8	22,5	15,44	13,75
Cocoskuchen, böhmische	15,8	10,0	40,3	12,73	12,95
Maisölkuchen	15,9	7,6	42,6	12,33	12,45
Palmkernkuchen	13,5	8,1	51,7	13,20	11,30
Rapskuchen aus inländischer Saat	25,2	7,5	23,7	11,84	13,35
Reisfuttermehl	9,5	11,2	52,2	13,30	10,15
Roggenkleie	11,3	2,4	47,4	10,27	10,25
Weizenkleie, feine	12,2	3,4	45,3	10,50	9,75
„ grobe	11,0	2,7	44,8	9,91	9,50
Getrocknete Biertreber	14,4	5,7	32,9	9,97	10,05
Getrocknete helle Maisschlempe	20,6	11,8	31,5	13,20	11,60
Trockenschnitzel	4,3	0,3	64,0	10,30	9,10
Futtergerste	7,1	1,9	63,6	11,41	13,35
Mais	8,0	3,7	66,9	12,66	12,95
Ackerbohnen	22,4	1,2	49,3	12,84	15,00
Wicken	22,9	1,5	50,2	13,18	17,00
Futtererbsen	20,0	1,2	53,4	12,84	15,85

	Verdauliches			Marktpreis für 100 k
	Rohproteïn Proc.	Fett Proc.	Kohlenhydrat Proc.	Mark
Leinkuchen	28,9	7,3	30,1	16,20
Malzkeime	20,0	0,6	48,4	10,25
Melasse	—	—	58,1	6,80
Biertrebermelasse	9,7	2,8	42,9	9,50
Palmkernmelasse	9,6	1,6	54,1	9,50
Maiskeimmelasse	11,5	3,4	46,1	10,20
Torfmelasse	—	—	41,8	7,00

Roggen- und Weizenkleie scheinen derzeit zu den preiswerthen Futtermitteln zu gehören. Untersuchungen über die Verwerthung derselben im Thierkörper haben aber gezeigt, dass ihre verdaulichen Nährstoffe mit denen der ähnlich zusammengesetzten Oelkuchen, der Malzkeime oder des Reisfuttermehles nicht gleichwerthig sind, sondern in ihrer Wirkung um etwa 20 Proc. niedriger stehen. Die Kleien werden zur Zeit zu hoch bezahlt und auch die Trockenschnitzel haben nicht den gleichen Nährwerth wie die der genannten Futtermittel, doch sind sie trotz dieses Umstandes noch preiswürdig. Am höchsten werden unter den geprüften Futtermitteln die verdaulichen Stoffe der Melasse verwerthet, was im Verein mit der kolikmildernden Wirkung dieses Futtermittels viele Landwirthe darüber täuscht, dass sie in manchen Melassemischungen, die Torf, Hirseschalen und ähnlichen Ballast enthalten, die Melasse um 30 bis 40 Proc. höher bezahlen, als dem Marktpreis derselben entspricht. Im Allgemeinen steht der Marktpreis für das verdauliche Proteïn gegenwärtig beträchtlich niedriger als vor einigen Jahren, wo sich das Werthverhältniss der 3 Nährstoffgruppen auf 2,5 : 2,5 : 1 stellte.

V. Abschnitt.

Gährungsgewerbe.

Gährung und Hefe.

Hefe bewirkt die Umsetzung der Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure. Dextrose gibt nach der Zersetzungsgleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2,$$

also theoretisch 51,1 Proc. Alkohol und 48,9 Proc. Kohlensäure; Rohrzucker und Maltose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\,C_2H_6O + 4\,CO_2.$$

Nach Pasteur (1859) werden aber bei der Gährung von 100 Th. Zucker etwa 5 Th. desselben zur Bildung von etwa 0,6 Th. Bernsteinsäure und 3 bis 3,5 Th. Glycerin verbraucht, während etwa 1 Th. Zucker von der Hefe zur Bildung von Zellstoff u. dgl. verwendet wird. Nach Laborde schwankt bei verschiedenen Hefenarten die Menge des gebildeten Glycerins auf 100 g zersetzten Zuckers zwischen 2,5 und 7,75 g. Die Mehrzahl der Hefen gibt eine mittlere Zahl von 3 Proc. Glycerin. Die Menge des gebildeten Glycerins wächst mit der Concentration der Zuckerlösung, ferner mit der Zunahme der natürlichen Acidität durch Zusatz von Weinsäure, desgleichen mit der Temperatur.

Die Hefe *(Saccharomyces cerevisiae)* scheidet sich während der Gährung an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit (Oberhefe) oder am Boden der Gährungsgefässe (Unterhefe) aus. Die Oberhefe ist der Gährungserreger des obergährigen Bieres und des Sauerteiges. Die Unterhefe wirkt bei der Weingährung und des untergährigen Bieres. Die Branntweinbrennerei-Hefe ist meist ein Gemenge von Ober- und Unterhefe.

E. Ch. Hansen unterschied 6 Arten Hefe; die wichtigsten sind: Saccharomyces cerevisiae I. Sie ist eine kräftige Form einer Oberhefe. Die Zellen mit Askosporen (Fig. 164 S. 298) sind, wie bei allen Saccharomyces, sowohl beim durchgehenden als beim zurückgeworfenen Lichte graulich und mehr oder weniger kugelig. Die Grösse derselben wechselt zwischen $2^1/_2$ bis 6 Mikromillim. Gewöhnlich findet man in jeder Mutterzelle 1 bis 4 und nur ganz ausnahmsweise werden 5 beobachtet (Fig. 164 *b*). Die Zellwände der Sporen sind gewöhnlich viel deutlicher als bei den andern Arten. Wie bei allen Arten ist es sehr gewöhnlich der Fall, dass die Askosporen einer gleichen Mutterzelle verschiedene Grössen haben, auch wurde öfters beobachtet, dass dieselbe Mutterzelle zugleich Askosporen entwickelt und einen Sprossen getrieben hat. Die Fig. 164 *c* stellt Zellen mit unentwickelten Askosporen dar, d. h. in dem Entwickelungszustande, welcher angewendet wurde, um zu prüfen, wie viel Zeit die Ent-

wickelung der Askosporen erfordert, wenn die vegetativen Zellen unter den beschriebenen Verhältnissen dem Einfluss einer bestimmten Temperatur unterworfen werden. Fig. 164*a* ist eine eigenthümliche Entwickelungsform, welche häufig vorkommt.

Saccharomyces Pastorianus I. Mit diesem Namen ist eine Hefe bezeichnet, welche Hansen oft in dem Staube der Luft in einer Brauerei von Kopenhagen gesammelt hat. In Würze gezüchtet, erzeugt sie eine Untergährung.

Saccharomyces ellipsoideus I (Fig. 165) wurde mit andern Saccharomyces auf reifen Trauben in den Vogesen gesammelt. In der Bier- und Weinwürze

Fig. 164.

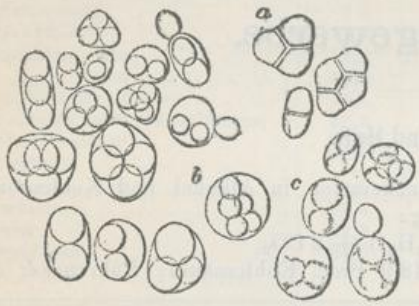


Fig. 165.

gezüchtet, entwickelt sie Zellen, welche den Zeichnungen ähnlich sind, welche Reess und Pasteur von den Sacch. ellipsoideus (das gewöhnliche alkoholische Ferment des Weines, von Pasteur) gegeben haben. Der Durchmesser der Sporen beträgt 2 bis 4 Mikromillim. (vgl. J. 1883).

Inzwischen sind eine Menge Arten, bez. Unterarten und Rassen beobachtet und beschrieben, welche sich verschieden verhalten. So liefern nach Hansen (J. 1890) z. B. einige Unterhefearten das, was die Praktiker schöne Gährungen nennen, eine gut entwickelte Schaumdecke, schöne Kräusen und gute Klärung, andere dagegen nicht. Auch rücksichtlich der Attenuation und der Beschaffenheit der Bodensatzhefe treten deutliche Unterschiede hervor; dasselbe gilt gleichfalls von dem Geschmacke des fertigen Bieres, sowie von dessen Geruch, Haltbarkeit und dem Vermögen, den Schaum zu halten. Während einige ein Bier mit mildem Geschmacke geben, besonders oft mit einem milderen als das entsprechende Bier, welches mit unreiner Hefe dargestellt wurde, findet man dagegen Arten, die ein Product mit einem stärkeren Geschmacke geben, bisweilen wie von Fruchtsäure oder ein wenig bitter. — Fig. 166 zeigt (1 : 750) Zellen der Carlsberger Unterhefe Nr. 1, wie sie im Bodensatze einer Würzecultur vorkommen, welche wenige Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in einem zweihalsigen Kolben gestanden hat, oder in Bodensatzhefe, die am Ende der Hauptgährung aus den Gährbottichen der Brauereien herausgenommen ist. Zwischen den runden und ovalen Zellen findet man viele eiförmige und ganz wenige kurz-wurstförmige; besonders die eiförmige, etwas zugespitzte Zellenform gibt unter den genannten Umständen dieser Art ihren Charakter.

Fig. 166.

Ein wichtiger Fortschritt auf dem Gebiete der Gährungsindustrie ist die Gewinnung bez. Verwerthung reiner Hefe durch Hansen (J. 1883 bis 1891).

Von der verwendeten feuchten Kammer zeigt Fig. 167 einen Schnitt im verkleinerten Maassstabe. Auf der unteren Seite *b* des Deckgläschens *a* wird die Cultur gemacht; *c* ist die Seitenwand der Kammer und *d* eine Wasserschichte auf dem Boden, um die Austrocknung zu verhindern. Alle diese Gegenstände müssen durch eine Flamme gezogen, oder besser bei 150° 2 Stunden lang sterilisirt werden. Der obere Rand des Ringes der feuchten Kammern muss mit Vaselin bestrichen werden[1]). Ein auf 30 bis 35° erhitztes Wasserbad wird bereit gehalten, sowie ein Gestell, um die Chamberland'schen Kolben (Fig. 168) darauf zu setzen. Man braucht deren zwei (jeden zu ungefähr 30 cc), zur Hälfte mit Nährgelatine gefüllt. Ihre Aussenflächen werden durch die Flamme gezogen, dann werden sie unter eine Glocke gestellt bis sie zum Gebrauche kommen. Sie sind mit einer mit Schmirgel eingeschliffenen Glaskappe verschlossen,

Fig. 167.

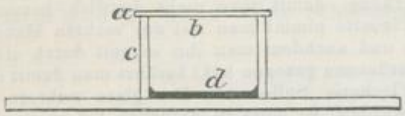


Fig. 168.

deren dünnes Rohr mit sterilisirter Baumwolle gefüllt ist. Als Nährflüssigkeit wird eine 5proc. Lösung von Gelatine in klarer gehopfter Würze (ungefähr 14 Proc. Ball.) genommen. — Zur Züchtung von Reinculturen werden die Kolben, welche die Nährgelatine enthalten, vorsichtig erhitzt, bis ihr Inhalt flüssig wird, und dann ins Wasserbad gebracht. Zum Zwecke der Reincultur sollen junge und kräftig vegetirende Zellen genommen werden. Man verdünnt eine kleine Anzahl derselben im Kolben mit sterilisirtem Wasser, bis dieses leicht getrübt wird, schüttelt alsdann den Kolben, damit die Zellen möglichst gleich darin vertheilt werden, nimmt mit einem Glasstäbchen einige Tropfen heraus und untersucht sie durch das Mikroskop, um den Zellenreichthum der Mischung schätzen zu können. Nachdem dieselben wiederholt genügend geschüttelt worden, taucht man einen ausgeglühten Platindraht ein und bringt ihn schnell wieder in einen der Kolben, welche Nährgelatine enthalten. Die Temperatur der Gelatine darf 35° nicht überschreiten; es genügt, wenn sie sich flüssig erhält.

Nachdem man die besäete Gelatine geschüttelt hat, damit sich die Zellen gleichmässig vertheilen, werden mit einem Glasstäbchen einige Tropfen herausgenommen und unter dem Mikroskop untersucht. Damit die Zellen in der Gelatine so vertheilt sind, dass man mit Gewissheit Reinculturen erlangen kann, müssen die Colonien, die sich später bilden, genug Platz haben, so dass sie nicht miteinander verschmelzen können, oder dass es wenigstens nicht oft vorkommt. Solche Tropfen, wie man sie später anwenden will, werden auf einen Objectträger gebracht, in welchem mit dem Diamanten eine gewisse Anzahl Vierecke eingeschnitten sind. Zeigt die Controle, dass zu wenig oder zu viel Zellen ausgesäet wurden, so müssen im ersten Falle mehr Zellen und im zweiten muss mehr Nährgelatine hinzugegeben werden als man gewollt hat. Dann bringt man schnell einen entsprechenden Theil eingesäeter Nährgelatine (5 Th. Gelatine, 100 Th. gehopfte Würze) auf die Deckgläser, welche sogleich mit einer kleinen Glocke wieder zugedeckt werden. Sobald die Gelatine geronnen ist, befestigt man das Deckglas an dem erwähnten Ringe so, dass die Cultur nach unten gekehrt ist. Sind die Kammern in Ordnung, so werden sie mit schwacher Vergrösserung untersucht. Man muss sich vergewissern, ob die in irgend einer Weise bezeichneten Vegetationsflecken, welche später als Culturen im Grossen dienen sollen, wirklich ganz reine Culturen sind, d. h. ob jede von einer einzigen Zelle herrührt. Man stellt nun die feuchten Kammern in einen Thermostaten mit 24 bis 25°. Unter diesen Bedingungen entwickeln sich Vegetationsflecken, welche mit freiem Auge sichtbar sind, in 2 oder 3 Tagen, je nachdem die Culturen 24 bis 25° oder der gewöhnlichen Zimmertemperatur ausgesetzt wurden. Bei den Saccharomyceten haben die Vegetationsflecken die Form und Grösse ganz kleiner Stecknadelköpfe und eine lichte graugelbliche Farbe.

---

1) Zur Befestigung der Ringe dient eine Lösung von Gelatine in Eisessig, versetzt mit Kaliumdichromat.

Beim Uebertragen der Reinculturen in die Nährflüssigkeit muss die Luft rein und ruhig und die Apparate vollständig sterilisirt sein. Für die Cultur in einer Nährflüssigkeit bedient man sich vielfach der zweihalsigen Kolben von Pasteur ($^1/_8$ Liter, Fig. 169) mit gehopfter sterilisirter Würze (ungefähr 14 Proc. Ball.). Die dünne Röhre wird an ihrer Spitze mit einem Asbestpfropf verschlossen; am geraden Rohr ist ein Kautschukschlauch angebracht, der mit einem Glasstöpsel verschlossen ist. Die Kammern werden mit dem Mikroskope untersucht; man sucht die Vegetationen auf, über deren Entstehung man sich vergewissert hat, so dass man sicher ist, dass die zu verwendenden Colonien von je einer einzigen Zelle herrühren. Alsdann werden mit einem feinen Pinsel und etwas weisser Farbe die ausgewählten Colonien auf dem Deckglase abgegrenzt. Hierauf wird ein Deckglas von seinem Ringe abgehoben und umgelegt, so dass die Flecken nach oben gekehrt sind, und zwar wenn möglich über dunklem Untergrunde, damit jene recht deutlich hervortreten. Mit einer Pincette nimmt man mit der rechten Hand einen Platinfaden und nachdem man ihn schnell durch eine Gas- oder Spiritusflamme gezogen hat, berührt man damit die ausgesuchten Flecken. Sollen vom Deckglase mehrere Proben genommen werden, so muss es natürlich jedesmal mit einer kleinen Glocke zugedeckt werden. Mit der linken Hand nimmt man den Kautschukschlauch des Pasteur'schen Kolbens weg und bringt in demselben Augenblicke mit der andern Hand den angesteckten Platinfaden in die Oeffnung der Röhre, in der man ihn hinabfallen lässt. Die Röhre wird nun so viel geneigt, dass die Flüssigkeit gerade nicht herausläuft, und zu gleicher Zeit in die Flamme gebracht, während sie wieder mit dem Kautschukschlauch überzogen wird. Die Kolben werden in einen Wärmeschrank mit 25 bis 28° gestellt. Im Verlaufe von 1 bis 2 Tagen bemerkt man eine sehr deutliche Entwickelung und nach 2 Tagen ist die Gährung gewöhnlich in vollem Gange und hat sich eine ziemlich grosse Menge Hefe gebildet. Bei vorsichtiger Arbeit erhält man so nach etwa 2 Tagen eine Massencultur. Unter der Bedingung, dass bei der Uebertragung der Zellen in die Kolben jede fremde Ansteckung vermieden worden ist, wird jeder Kolben eine Reincultur enthalten. Sodann wird von jedem Kolben mit aller Sorgfalt eine Probe genommen und mit dem Mikroskop untersucht. Die Kolben, deren Zellen einander gleich sind, enthalten auch meist die nämliche Art. Allein hier muss daran erinnert werden, dass die Unterschiede, welche in den angegebenen Verhältnissen auftreten können, gewöhnlich so geringe sind, dass ein sehr geübtes Auge dazu gehört, um sie zu bemerken. — Neuerdings verwendet man die Tröpfchencultur.

Fig. 169.

Um nun grössere Mengen reiner Hefe zu erhalten, wird der mit Sicherheitsventil q (Fig. 170) und Manometer r versehene Behälter C mittels Luftpumpe tu durch Rohr s mit Luft von 3 bis 4 Atm. Ueberdruck gefüllt. Den mit Probehahn f versehenen Würzecylinder A sterilisirt man mit gespanntem Wasserdampf, wobei die Luft durch Rohr b entweicht und lässt dann durch Hahn g und Baumwollfilter d Luft eintreten. Die Würze führt man in siedend heissem Zustande von der Hauptleitung des Sudhauses in den Cylinder. Die Abkühlung geschieht durch Ueberrieselung mit kaltem Wasser aus dem Ringe e; die für die Lüftung nöthigen Luftmengen lässt man durch das Filter d streichen. — Der Gährungscylinder B wird in derselben Weise wie der Würzecylinder sterilisirt. Er hat ein ähnliches Filter h, ein Glasrohr o, um den Stand der Flüssigkeit beobachten zu können, ein Rohr ih für die entweichende Kohlensäure, einen Rührapparat k, um die Hefe mit der Flüssigkeit mischen zu können, ein Röhrchen l für die Einführung der reinen Hefe und die Entnahme kleiner Proben. Die Hefe wird nur einmal zugesetzt, der Apparat arbeitet dann ein Jahr oder länger, wie man will. In Bezug auf die Hähne ist nur zu bemerken, dass der Abzapfungshahn m so eingerichtet ist, dass die Flüssigkeit selbst die Reinigung besorgt, und dass keine Infection von aussen stattfinden kann, nur muss innen stets Ueberdruck sein. Durch die die beiden Cylinder verbindende Leitung an wird die Würze in den Gährungscylinder übergeführt. Sobald sie in die Nähe des Heferöhrchens l gekommen ist, wird

die Leitung geschlossen, bis die Hefe zugesetzt ist, dann wird bis zu dem Markenstrich, welcher an dem oberen Theil des Glasrohres angebracht ist, angefüllt, umgerührt und 220 *l* sterile Würze sind in dieser Weise mit absolut reiner Hefe in Gährung gebracht. Etwa 10 Tage nachher wird das Bier durch Hahn *m* abgezapft. Während der Abzapfung lässt man Luft durch das Filter *h* einströmen. Sobald etwas Schlamm kommt, hält man ein, giesst Würze zu, rührt um und nimmt von dieser Mischung von Würze und Hefe 27 *l* heraus. Auf's Neue wird Würze zugegossen, abermals umgerührt und von der letzten Mischung 27 *l* genommen. Die Maasse werden durch Theilstriche an dem Glasrohr *o* angegeben. In den herausgenommenen 54 *l* hat man Stellhefe für 8 hl Würze; der Heferest in dem Cylinder genügt, um auf's Neue 220 *l* in Gährung zu bringen, und so geht es unaufhörlich fort.

Nach Bendixen (J. 1899) ist das zur Fortpflanzung der Hefe dienende Gährgefäss *A* (Fig. 171) mittels eines Schlauches und durch den Abflusshahn *a* mit dem

Fig. 170.

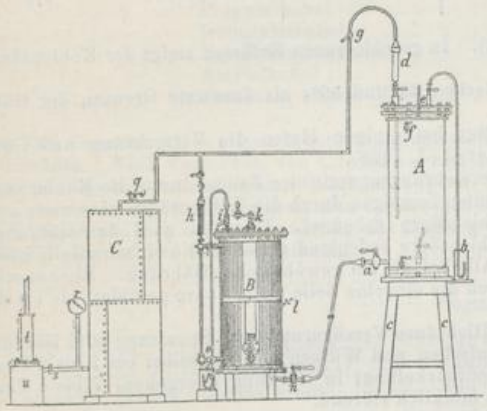
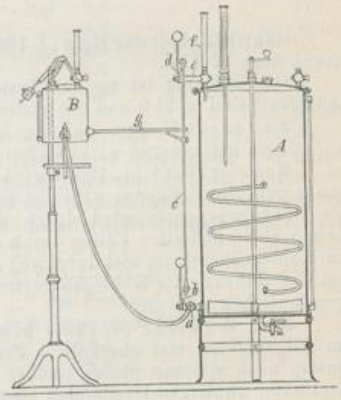


Fig. 171.



Mutterhefengefäss *B* verbunden. Der Hahn *a* ist mittels der Hebel *b c d* an den Hahn *e* des Luftfilters *f* derart angeschlossen, dass beide Hähne gleichzeitig bethätigt werden, so dass, wenn der eine Hahn geschlossen, der andere geöffnet wird. Durch den Druck der Gährungskohlensäure wird Mutterhefe aus dem Behälter *A* in den Behälter *B* übergeführt. Ist das Gefäss *B* gefüllt, so sinkt es und bethätigt dadurch unter Vermittelung der Stange *g* und der Hebel *b c d* die Hähne *a* und *e* derart, dass *a* geschlossen und *e* geöffnet wird. Durch den Hahn *e* entweicht alsdann die Kohlensäure, worauf der Behälter *A* entleert werden kann. — Barbet (J. 1900) empfiehlt einen Gährbehälter mit Platten.

Durch dieses Verfahren der Hefereinzucht ist erreicht, Betriebshefen besonders für Wein (S. 305), Bierbrauereien (s. d.) und Spiritusfabriken (s. d.) von ganz bestimmten Eigenschaften zu gewinnen.

Die Gährungstheorien von Stahl, Liebig, Pasteur, Nägeli u. s. w. gehören der Geschichte an. Nach den Untersuchungen von Buchner ist die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure als eine Spaltung aufzufassen, bewirkt durch ein Enzym, Zymase genannt. Nicht an die Lebensthätigkeit der Hefe ist die Gährung gebunden, sie wird auch von todter ausgeübt (J. 1898, 867). Durch Zerreissen der lebenden Hefezellen und Auspressen bei hohem Druck kann ein zellfreier, Gährung erzeugender Hefesaft gewonnen werden, der auch nach dem Steri-

lisiren noch wirksam ist. Es gelingt auch durch Eintragen von frischem Hefepresssaft in ein Alkohol-Aether-Gemenge die festen Bestandtheile in trockenen Zustand überzuführen, ohne Einbusse an Gährkraft, d. h. ohne Verlust an wirksamer Zymase (vgl. J. 1898, 867; 1899, 815; 1900, 361; 1901, 384).

Concentrirte Zuckerlösungen verzögern die Gährungen, theils direct, theils durch den gebildeten Alkohol. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht die Abnahme der Gährung bei zunehmender Concentration (J. 1888, 986):

Zuckergehalt der Lösung	Gesammtgewicht des gelösten Zuckers	Alkoholgehalt nach Gährung mit 10 g Hefe	Alkoholgehalt nach der Gährung	Gesammtgewicht des gebildeten Alkohols	Durch Gährung zersetzter Zucker
Proc.	g	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.	g	g
30	120	15,4	12,48	49,92	92,7
50	200	7,65	6,18	24,72	45,9
60	240	4,2	3,36	13,44	24,9
70	280	1,0	0,80	3,20	5,9

Gährthätigkeit der Hefe (J. 1891, 963). In geschlossenen Gefässen steigt der Kohlensäuredruck über 12 Atm.

Die Gährung ist am kräftigsten zwischen 20 und 30°; als äusserste Grenzen der Gährthätigkeit sind wohl 0 und 60° anzusehen.

Sauerstoff bez. Lüftung begünstigt bei einigen Hefen die Vermehrung und Gährvermögen, bei anderen wirkt Lüftung hindernd (J. 1898).

Nach Ortloff (J. 1900) wird die Vermehrungsenergie der Zellen durch die Kohlensäure etwas gehemmt. Ebenso wird das Vermehrungsvermögen durch die Kohlensäure gehemmt; auch die Gährungsenergie wird durch die Kohlensäure gehemmt. Dagegen wird das Gährungsvermögen in fast allen Fällen durch die Kohlensäure bedeutend erhöht. Die einzelne Zelle bildet im Kohlensäurestrom fast durchweg mehr Alkohol als bei gewöhnlicher Gährung. Ebenso wird bei der Gährung im Kohlensäurestrom durch die einzelne Zelle mehr Säure gebildet, als bei der gewöhnlichen Gährung.

Nach Wehmer (J. 1901) bewirkt Milchsäure Verzögerung von Sprossung und Gährung im Allgemeinen erst oberhalb 1 Proc., Maischen und Würzen können selbst bei 1 bis 2 Proc. Zusatz noch spontan (unter reicher Hefenentwickelung) in Gährung übergehen, 7 bis 8 Proc. sind unter günstigen Umständen aber schon merklich störend.

Traubenzuckerlösung gährt nach Regnard (J. 1889) nicht mehr, wenn zugesetzt werden 20 Proc. Methylalkohol, 15 Proc. Aethylalkohol, 10 Proc. Propylalkohol, 2,5 Proc. Butylalkohol, 1 Proc. Amylalkohol, 0,2 Proc. Caprolalkohol, 0,1 Proc. Caprylalkohol.

Nach Biernacki (J. 1891) hemmen alle antiseptischen Mittel in grösseren Mengen die Gährung. Die stärksten Desinfectionsmittel, wie Sublimat und Thymol, können die Gährung auch am meisten beschleunigen. Die schwächste aufhebende Concentration und die stärkste beschleunigende Concentration sind bei den verschiedenen Mitteln verschieden. Da die die Gährung fördernde Menge eines Hefegiftes proportional der Hefemenge ist, so ist es möglich, dass bei jeder Concentration eines Hefegiftes die Gährung beschleunigt werden kann:

Mittel	Die schwächste aufhebende Concentration	Die stärkste beschleunigte Concentration
Sublimat	1 : 20 000	1 : 300 000
Kaliumpermanganat	1 : 10 000	1 : 100 000
Brom	1 : 4 000	1 : 50 000
Thymol	1 : 3 000	1 : 20 000
Benzoësäure	1 : 2 000	1 : 10 000
Salicylsäure	1 : 1 000	1 : 6 000
Chinin	1 : 400	1 : 80 000
Carbol	1 : 200	1 : 1 000
Schwefelsäure	1 : 100	1 : 10 000
Borsäure	1 : 25	1 : 8 000

Bei der Vergährung von 100 k Zucker durch die elliptische Hefe bilden sich nach Claudon und Morin

Aldehyd	Spuren
Aethylalkohol	50 615 g
Normalpropylalkohol	2
Isobutylalkohol	1,5
Amylalkohol	51
Oenanthyläther	2
Isobutylenglykol	158
Glycerin	2 120
Essigsäure	205,3
Bernsteinsäure	452

Besonders beachtenswerth ist, dass Normalbutylalkohol und Buttersäure fehlen, welche Ordonneau (J. 1886) im Cognac fand. Ein aus dem Cognac abgeschiedenes Destillat enthielt:

Wasser	18,5
Aethylalkohol	10,5
Propylalkohol	8,3
Isobutylalkohol	3,2
Norm. Butylalkohol	34,5
Amylalkohol	24,1
Essenzen, höhere Alkohole	0,9

Das Cognacfuselöl enthielt sonach thatsächlich Butylalkohol, sowie auf 1 hl Cognac 117,4 g Buttersäure. Nach Versuchen von Claudon und Morin rührt diese Buttersäure von einer durch Bacillus butyricus bewirkten Nebengährung her, durch welche Normalbutylalkohol in Buttersäure verwandelt wird. Vergleicht man die Mengen der höheren Alkohole (ausser Butylalkohol) des Cognacs und des durch Vergährung des Zuckers durch elliptische Hefe erhaltenen Spiritus, so ergibt sich auf 1 hl 100proc. Alkohol:

	Cognac	Gährproducte des Zuckers mit elliptischer Hefe
Propylalkohol	48,1	3,1
Isobutylalkohol	18,5	2,4
Amylalkohol	139,5	80,0
	206,1	85,5

Die elliptische Hefe liefert also erheblich weniger Fuselöl als der fragliche 25jährige Cognac.

Lindet verwendete (1891) 420 *l* Würze, zu deren Herstellung 8 k Mais, 8 k Roggen und 8 k Gerstenmalz für je 1 hl Würze genommen wurden, mit verdünnter Schwefelsäure (26 g H_2SO_4 im Liter) angesäuert und in einem zugedeckten Bottiche mit 750 g Hefe angestellt. Die Gährung dauerte 38 Stunden, während welcher Zeit sich die Temperatur von 20° auf 27° erhöhte und dann wieder auf 20° zurückging, und verlief normal. Die Untersuchung der Proben ergab:

Abschnitte der Gährung Stunden	Gewöhnlichen Alkohol in 100 *l* Würze *l*	Höhere Alkohole in 100 *l* Würze cc	Höhere Alkohole für je 100 *l* gewöhnlichen cc
Von 0 bis 14 Stunden	1,84	6,62	0,36
„ 14 „ 20 „	1,60	8,69	0,54
„ 20 „ 38 „	2,83	25,13	0,88
24 Stunden nach der Gährung	0,28	39,82	14,07

Weitere Versuche bestätigten, dass die höheren Alkohole zum grössten Theile nicht die normalen Producte der Alkoholgährung sind, sondern von mikroskopischen Organismen herrühren.

Presshefe. Bei der Gewinnung von Hefe muss die Maische reich an leicht von der Hefepflanze aufnehmbaren Eiweissstoffen sein. Man maischt z. B. Gerstenmalzschrot mit Roggenschrot und Wasser, erwärmt auf 60° und lässt zur Vollendung der Verzuckerung etwa 1 Stunde lang stehen. Bei 38 bis 45° tritt rasch die Milchsäuregährung ein, wobei gleichzeitig die Peptonisirung der Eiweissstoffe stattfindet. Beträgt nach 20 bis 24 Stunden der Milchsäuregehalt 1 bis 1,5 Proc., so wird auf 18 bis 20° abgekühlt, mit Hefe versetzt und der Gährung überlassen. Aus der gährenden Flüssigkeit nimmt man die Hefe ab, schlägt sie durch ein Sieb und lässt im kalten Wasser absitzen. Die durch Waschen oder Schleudern gereinigte Hefe wird gepresst, bis sie einen steifen Teig bildet, den man zur besseren Entwässerung gewöhnlich mit 4 bis 10 Proc. Kartoffelstärke versetzt. 100 k Roggen geben etwa 15 bis 16 k fertige Hefe (vgl. Spiritus).

Nach Bucheler (J. 1901) werden die in den Kartoffelmaischen selbst vorhandenen organischsauren Salze zur Schaffung eines rein organischsauren Gährsubstrats verwerthet. Durch einen in bestimmten Grenzen sich bewegenden Zusatz von Schwefelsäure bez. Phosphorsäure findet eine Zerlegung dieser organischsauren Salze der Hefemaische statt, die zugesetzte Mineralsäure vereinigt sich mit den betreffenden Basen unter Bildung von Salzen, und freie organische Säuren bleiben zurück. Der Zusatz von Schwefelsäure oder Phosphorsäure ist nämlich so zu bemessen, dass niemals freie Mineralsäure in der Hefemaische vorhanden ist; als Kriterium hierfür dient die Methylviolettreaction. Der erzielte sehr niedrige Säuregrad darf nur durch die frei gemachten organischen Säuren hervorgebracht sein. Fuhrmann (J. 1899) will Melasse verwenden, Moller (J. 1899) Elektricität (?).

Zur Herstellung der Getreidepresshefe sind zwei Verfahren gebräuchlich: die Herstellung der sog. Wiener Hefe nach dem alten Verfahren, wobei die Mutterhefe direct der verzuckerten und gesäuerten Maische zugesetzt und die an die Oberfläche steigende Hefe, nach vollendeter Gährung der Bottiche, abgeschöpft, gesiebt, gewaschen und gepresst wird. Die Wiener Hefe bedingt den höchsten Preis und wird besonders in grossen Mengen nach England ausgeführt. Sie geht nicht so schnell an wie die Lufthefe, die Gährung ist aber sehr anhaltend und gibt das grösste Gebäck. Das zweite Verfahren, die Herstellung der sog. Lufthefe, gibt weit grössere Ausbeuten, die Lufthefe geht schneller an, die Gährung ist aber nicht so andauernd wie bei der Wiener Hefe. Zur Züchtung der Lufthefe wird die dünnere verzuckerte und gesäuerte Maische geläutert, gekühlt, in sehr tiefen Bottichen durch Einblasen von sterilisirter Luft gelüftet und mit Anstellhefe versetzt. Die Gährung vollzieht sich unter heftigem Steigen, ist in kurzer Zeit beendet, und die reine Hefe setzt sich auf den Boden des Bottichs ab, um nach Abziehen der Würze gepresst und gepfundet zu werden. Ausser diesen beiden Reinhefearten ist eine Mischung derselben sehr beliebt, alle drei Sorten werden mit verschiedenen Procenten Kartoffelmehl, zum Theil mit Bierhefe, versetzt in den Handel gebracht [1]). Die Güte einer Presshefe ist bedingt durch die Gährkraft oder das Gährungsvermögen und durch die Energie des Gährungsbeginnes, d. h. durch die Triebkraft (J. 1900).

Wein.

Wein ist das durch alkoholische Gährung aus dem Safte der Weintraube hergestellte Getränk (vgl. S. 314). Man rechnet aber dazu auch die durch Gährung von Obst- und Beerensaft entstandenen Obst- und Beerenweine.

1) Die deutschen Presshefefabriken liefern jährlich etwa 21 000 t Presshefen.

Der Weinstock gedeiht auf dem Festlande Europas noch bis zum 50° n. B. und gibt in besonders günstigen Lagen noch bis zum 51 bis 53° n. B. (Meissen, Grüneberg, Crossen, Guben) trinkbaren Wein. Er erfordert eine mittlere Jahrestemperatur von 10 bis 11° und eine mittlere Temperatur der Sommermonate von 18 bis 20°. Ein Klima mit strengem Winter und heissem Sommer ist dem Weinbau günstiger, als ein Klima mit gemässigtem Sommer und mildem Winter. England mit einer mittleren Jahrestemperatur von 11° ist folglich zum Weinbau gänzlich ungeeignet. Durch Trocknen der Weintrauben erhält man Cibeben und Corinthen.

Das Abbeeren (Ablösen, Rappen) von den Traubenstielen (Kämmen) geschieht mit der Hand oder mit kammartigen Vorrichtungen. Die Kämme enthalten viel Gerbsäure; es ist daher zu empfehlen, die Beeren vor dem Zerdrücken von den Stielen zu trennen, selbst bei rothen Weinen, damit die Weine zarter werden. Wenn die Beeren zu wenig Gerbsäure und zu viel schleimige Bestandtheile haben, ist es dagegen rathsam, die Kämme nicht von den Beeren zu trennen; die Weine klären sich dann schneller und werden haltbarer. Das Zerdrücken der Beeren geschieht oft schon im Weinberg in einer Beute (Bottich, Hotte, Mostelschaff) entweder durch Zerstampfen mit einer hölzernen Keule (dem Moster) oder durch die Traubenmühle, nur noch selten durch Zertreten mit den Füssen. Will man den Saft (Most, Weinmost, Traubensaft) sogleich von den Kämmen, Kernen und Schalen trennen, so wendet man eine an dem Boden und den Seitenwänden durchlöcherte Butte an. Die Weinpressen oder Kaltern (Keltern) sind sehr verschieden eingerichtet. 100 Th. Trauben geben 60 bis 70 Th. Most. Zuerst fliesst von den Pressen der Saft der reifsten Trauben, der später bei stärkerem Pressen abfliessende Theil ist reicher an Säure und Gerbstoff, welche theils von den unreifen harten Beeren herrühren, welche jetzt erst zerdrückt werden, theils aber auch von den Kämmen und Hülsen. Man unterscheidet daher Vorwein, Presswein u. s. w. Soll der Most über den Kämmen und Häuten gähren, so lässt man die ganze Masse beisammen und presst den Saft erst von den Trestern ab, sobald die Gährung mehr oder weniger vorgeschritten ist. Lässt man den Most mit den Schalen gähren, so erhält der Wein, wenn die Trauben blau und roth sind, eine rothe Farbe und aromatische Bestandtheile, welche in den Schalen enthalten sind und erst während der Gährung durch den Alkohol gelöst werden.

Der Zuckergehalt der Weintraube schwankt zwischen 10 bis 30 Proc. Das Verhältniss zwischen Säure und Zucker gestaltet sich in guten Jahren und bei guten Sorten etwa wie 1 : 29, in mittleren Jahren und bei leichten Traubensorten dagegen wie 1 : 16. Wird das Verhältniss zwischen Säure und Zucker ungünstiger, z. B. wie 1 : 10, so sind die Trauben unreif und schmecken sauer. Das Verhältniss zwischen Säure und Zucker im Moste einer und derselben Traubensorte charakterisirt besser als jedes andere Kennzeichen die Jahrgänge (vgl. J. 1884, 957).

Gährung. Die Weinhefe, besonders Sacch. apiculatus, kommt im Boden der Weinberge bis zu 12 cm Tiefe vor und wird durch Insekten auf die Weinbeeren übertragen und gelangt dadurch in den Most (J. 1898, 874). Die Gährung des Traubensaftes wird gewöhnlich anfangs durch Saccharomyces apiculatus hervorgerufen, dann tritt Saccharomyces ellipsoïdeus dazu, sowie Bakterien und Mycodermen. Man sieht daher bei der spontanen Gährung der Moste und Weine in der Praxis, je nach dem zufälligen Grade der Reinheit dieser Gährung meist geringe, manchmal auch erheblichere (bis zu 0,4 Proc. ansteigende) Mengen von Milchsäure u. s. w. auftreten (J. 1901). Durch die Einführung reingezüchteter Weinhefen ist auch für die Behandlung mit Mängeln behafteter oder von Krankheit bedrohter Weine eine feste, natürliche Grundlage geschaffen, welche es dem Fachmann ermöglicht, sein Gut vor Verderben zu schützen, ohne dass er, wie früher, durch unsicheres Probiren Gefahr zu laufen braucht,

die gesetzlichen Grenzen zu überschreiten. — Versuche mit Zusatz bestimmter Hefearten ergaben:

	Ohne besonderen Zusatz vergohren	Mit Burgunderhefe	Mit Beaujolaishefe
Alkohol (Vol.-Proc.)	12,8	12,7	12,6
Extract	28,7	21,15	20,25
Reducirender Zucker	9,61	1,00	1,15
Ablenkung im Polarimeter	2,00	—	—
Gesammtsäure (ausser Kohlens.)	3,28	3,02	3,75
Weinstein	2,96	2,92	2,86
Gerbstoff	1,10	1,10	1,10
Glycerin	3,45	4,45	6,62
Bernsteinsäure	0,89	1,02	1,31
Gesammtasche	2,69	2,51	2,60
Lösliche Asche	1,88	1,92	1,86
Phosphorsäure, in Säuren löslich	0,16	0,13	0,13
Schwefelsäure	0,42	0,42	0,42
Eisen	0,004	0,004	0,004
Alkalinität der Asche	1,08	1,08	1,01

Die Güte des Weines hängt aber auch von dem Erdboden, der Lage, der Rebensorte und dem Klima ab (J. 1891).

Als Gährgefässe dienen hölzerne Gährkufen, seltener solche von Stein, Cement oder gebranntem Thon. Nach Brefeld sind die offenen Gährbottiche nachtheilig, ebenso hält derselbe das in neuerer Zeit vielfach angewendete Lüften des Mostes, wobei man den Most mit einem Schaufelrad oder mit der Babo'schen Mostpeitsche in Bewegung setzt, so dass die Luft eine geraume Zeit hindurch mit ihm in möglichste Berührung kommt, für unvortheilhaft, da die Hefe auch ohne Lüftung des Traubensaftes vollständige Weinbildung bewirke. Dagegen hält Blankenhorn (J. 1878, 903) für weniger hochfeine Weine, namentlich bei hohem Eiweiss- und Zuckergehalt, das Lüften für empfehlenswerth. Handelt es sich um die Herstellung von Traubensaft ohne Trester und Kämme, so beginnt die Gährung bei 9 bis 12° nach und nach und ist nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen im Gange; der Most trübt sich, Kohlensäure entweicht unter Bildung einer Schaumdecke. Den 7. Tag etwa werden die Gährungserscheinungen schwächer, bis nach 10 bis 14 Tagen die Flüssigkeit sich zu klären beginnt, die Kohlensäureentwickelung aufhört und die Schaumdecke verschwindet. Die Hefe, welche bei der Gährung Farbstoffe und Gerbstoffe aufnimmt (J. 1901, 391), hat sich am Boden abgeschieden und der junge Wein, welcher die Hauptgährung überstanden hat, kommt zur Nachgährung (stille oder Jungweingährung) auf die Lagerfässer.

Die Fässer werden bis an den Spund gefüllt und der Spund nur lose bedeckt. Täglich oder alle zwei Tage füllt man nach, damit das Fass immer voll bleibt. Während der Nachgährung setzt sich an den inneren Wänden der Fässer Weinstein und Hefe, ersterer krystallinisch, letztere als Schwamm, als sogenanntes Fassgeläger ab, von welchem der Wein, sobald die Nachgährung vorüber ist, durch Abstechen oder Abziehen desselben getrennt werden muss. Beim Lagern des Weines findet immer noch eine Art Nachgährung (die dritte oder Lagergährung) statt, und der Wein veredelt sich, indem durch die Gährung nicht nur der Alkoholgehalt etwas zunimmt, sondern auch diejenigen Bestandtheile des Weines auf einander einwirken, aus denen sich die Blume oder das Bouquet entwickelt, ferner der Wein durch Abscheidung aller Hefentheilchen sich klärt und noch Weinstein sich absetzt.

Das Schwefeln der Weinfässer ist zur Verhütung von Zersetzungen im fertigen Wein nicht zu umgehen, jedoch soll nicht mehr Schwefel verwendet werden, als erfahrungsgemäss nöthig ist, um den gewünschten Erfolg zu erzielen. Frisch geschwefelter oder in frisch geschwefelte Fässer eingefüllter Wein darf nicht sofort in den Handel kommen. Für verderbende Weine, deren Verderbniss aber die Geniessbarkeit nicht ausschliesst, z. B. Kahmigwerden u. s. w., ist erneutes mässiges Schwefeln allein zulässig. Die Schwefligsäure soll nur als Conservirungsmittel dienen.

Nach dem Gutachten der Wiener medicinischen Facultät vom 19. März 1887 ist eine Maximalgrenze von 8 mg Schwefligsäureanhydrid im Liter Wein festgesetzt. Medicinalweine sollen aber völlig frei von schwefliger Säure sein. In Bezug auf die an Aldehyd gebundene schweflige Säure sollen nur solche Weine zum Consum zugelassen werden, welche nicht über 200 mg Schwefligsäureanhydrid, gebunden an Aldehyd, im Liter enthalten.

Zum Verbessern von Wein ist vielfach die Behandlung mit Elektricität vorgeschlagen. Versuche, welche an der Versuchsstation in Klosterneuburg über die Wirkung des Ozons auf den Wein durchgeführt wurden, haben den Beweis geliefert, dass das Ozon eine sehr tiefgehende Wirkung auf die Eigenschaften des Weines nimmt. Bei vollständig vergohrenen und an Bouquet reichen Weinen ist die Einwirkung eine entschieden ungünstige; bei sehr alkoholischen und extractreichen Weinen erwies sich dieselbe minder ungünstig. Bei ordinären Süssweinen liess sich eine Verbesserung des Geschmacks und starkes Altern feststellen. Weine, welche mit Fehlern, wie Fass- und Schimmelgeschmack, behaftet waren, zeigten nach dem Ozonisiren die Fehler in geringerem Maasse (J. 1899).

Ist in dem Weine die Gährung vollkommen beendigt und aller Zucker zersetzt, so nennt man ihn herb oder trocken, ist in dem Weine noch ein Theil des Zuckers unzersetzt enthalten, so hat man süsse Weine. Wenn der Wein mit den Schalen der blauen und rothen Trauben gegohren hat, so nimmt er Farbstoffe auf und heisst, wenn er dadurch roth gefärbt ist, Rothwein, hellroth Schiller, wenn er nur röthlich ist Bleichert. Rother französischer Wein ist zuweilen petiotisirter Wein, dessen Farbe durch schwere spanische und italienische Weine, ja selbst durch Heidelbeeren, Malvenblumen, Hollunderbeeren unter Alaunzusatz, ja sogar durch Fuchsin erhöht worden ist.

Die Bestandtheile des Weines sind theils solche, die aus den Trauben stammen, theils solche, die bei der Gährung des Mostes und beim Lagern des Weines entstehen. Die aus den Trauben stammenden Bestandtheile des Weines sind folgende:

Wasser,
Zucker (Lävulose, Dextrose, Inosit),
organische Säuren (Weinsäure, Traubensäure, Aepfelsäure, Gerbsäure).
Salze dieser Säuren (Weinstein, weinsaurer Kalk u. s. w.),
stickstoffhaltige Substanzen,
Gummi,
Pectinstoffe,
Fett,
Quercetin,
Farbstoffe,
Vanillin, ätherisches Oel und andere Riechstoffe.
Mineralstoffe (Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Borsäure, Chlor).

Die bei der Gährung des Mostes und beim Lagern des Weines entstandenen Bestandtheile sind folgende:

Aethylalkohol,
höhere Alkohole (normaler Propylalkohol, Isobutylalkohol, Gährungsamylalkohol, Hexylalkohol, Heptylalkohol),
Isobutylenglykol,
Glycerin,
Aldehyde,
Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Capronsäure, Oenanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure),
Bernsteinsäure,
Kohlensäure,
zusammengesetzte Aether [Ester], Essigäther, die Ester der höheren Fettsäuren, welche zusammen als „Oenanthäther“ bezeichnet werden, die Ester der Weinsäure, Aepfelsäure und Kohlensäure,
Fett,
ätherisches Oel,
Ammoniak und flüchtige organische Basen.

Alle diese Bestandtheile können im Weine in verschiedenen Mengenverhältnissen vorkommen, welche von der Zusammensetzung des Bodens, von den klimatischen Verhältnissen, von den die Gährung beeinflussenden Momenten, vom Alter des Weines u. s. w. abhängen (J. 1899).

Weigelt hat aus einer Anzahl Lothringer Trauben des Jahres 1881 Weine hergestellt und diese dann untersucht:

	Mörching	Hayingen	Novéant	Corny	St. Julien bei Metz	Ars an der Mosel	Wallières	Marsal	Barzellona
Alkohol, Gew.-Proc.	6,21	6,28	6,57	7,00	7,27	7,47	7,93	10,46	12,00
Extract	2,118	2,067	2,000	2,078	1,981	2,264	2,787	2,261	2,528
Nichtflüchtige Säure	0,420	0,420	0,495	0,528	0,495	0,480	0,480	0,907	0,412
Flüchtige Säure	0,195	0,117	0,117	0,157	0,170	0,155	0,202	0,135	0,187
Freie Weinsäure	0,026	0,015	0,023	0,028	0,034	0,029	0,033	0,041	0,059
Glycerin	0,638	0,503	0,403	0,244	0,529	0,439	0,380	—	0,773
Mineralstoffe	0,168	0,169	0,156	0,190	0,176	0,206	0,255	0,155	0,205
Schwefelsäure	0,006	0,008	0,004	0,004	0,006	0,009	0,007	0,004	0,126
Phosphorsäure	0,024	0,035	0,026	0,028	0,030	0,047	0,033	0,036	0,031
Polarisation (200 mm Halbschatten)	±0	−0,1	±0	±0	+0,1	−0,2	−0,1	+0,2	−0,2

Elsässer Weine sind meist alkoholarm (J. 1888, 988).

Im Allgemeinen ergeben sich folgende Grenz- und Mittelwerthe der mitteldeutschen Traubenweine. 100 cc enthalten g:

	Höchstwerth	Mindestwerth	Mittel
Alkohol	10,39	6,42	8,98
Extract	3,30	1,86	2,47
Freie Säure	1,01	0,48	0,65
Mineralstoffe	0,35	0,15	0,23
Glycerin	1,34	0,60	0,96
Schwefelsäure	0,082	0,006	0,035
Phosphorsäure	0,065	0,023	0,042
Kalk	0,021	0,006	0,010
Kali	0,125	0,056	0,091
Magnesia	0,021	0,012	0,016

Krankheiten des Weines. Eine der am häufigsten vorkommenden Krankheiten ist das Zähe- oder Langwerden, wobei der Wein schleimig, dickflüssig und fadenziehend wird; diese Krankheit tritt besonders bei an Gerbsäure armen, daher häufiger bei weissen als bei rothen Weinen auf. Bei an Alkohol und Weinsäure reichen Weinen verschwindet das Uebel zuweilen von selbst, ebenso verschwindet es zuweilen durch starkes Schütteln des Weines bei Luftzutritt, oder wenn man durch Zuckerzusatz eine neue Gährung einleitet. Empfohlen wird das Schönen mit spanischer Erde (J. 1898).

Das Sauerwerden des Weines besteht in der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure. Andererseits ist das zuweilen auftretende Verschwinden der Säure bei Gährung und Lagerung des Weines auf Bakterienwirkung zurückzuführen (J. 1900).

Das Bitterwerden der Weine, besonders der Rothweine wird durch einen Bacillus bewirkt. Dieser Krankheit kann durch Erwärmen des Weines auf 60° vorgebeugt werden (J. 1898, 877).

Das Kahmigwerden kommt durch Schimmelpilze in Gestalt einer weissen Haut auf der Oberfläche alkoholarmer Weine (vgl. J. 1887, 969). — Das Umschlagen des Weines zeigt sich durch Verschwinden des Alkohols und Zersetzung der Säure des Weines. Bakteriologische Untersuchungen über das Umschlagen des Weines von Kramer (J. 1890) ergaben, dass das sog. Umschlagen als faule Gährung aufzufassen ist, an welcher sich 9 Arten von Bakterien betheiligen. Zunächst werden die Eiweissstoffe so gespalten, dass Amidosäuren, stickstoffhaltige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe, peptonartige Reste u. dgl. entstehen. — Nun werden aber die erstgebildeten Zerfallsproducte rasch weiter zerlegt, so dass sie wenig bemerkbar werden. So werden die Amidosäuren in Ammoniak und flüchtige Fettsäuren, von denen die letzteren unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasserstoff gespalten werden, zerlegt. — Bei der faulen Gährung des Weines treten folgende flüchtige Fettsäuren auf: Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Butter- und Milchsäure, ferner Propion- und Tartronsäure und vielleicht auch Capron-

säure. Es ist nicht zu zweifeln, dass geringe Mengen der einen oder anderen dieser Säuren vom Eiweissmolecüle bei der Einleitung der faulen Gährung des Weines abgespalten werden, doch kann man annehmen, dass der grösste Theil dieser Säuren primäre und secundäre Zersetzungsproducte der Weinsäure und der Apfelsäure, sowie des Weinsteins, und auf von den Bakterien bedingte Oxydations- und Reductionsprocesse zurückzuführen sind. — Der Fassgeschmack, Fass- und Schimmelgeruch entsteht von alten anbrüchigen Dauben der Lagerfässer oder durch Schimmeligwerden der Fässer in dumpfigen Kellern.

Pasteurisiren. Das von Pasteur vorgeschlagene Verfahren zum Haltbarmachen des Weines, durch welches den meisten Krankheiten vorgebeugt werden kann, besteht in dem Erwärmen des Weines bis zu einer Temperatur von 60°. Zum Erhitzen der Weine im eigenen Gebinde empfiehlt Ballo den Apparat (Fig. 172). Die in der Spirale erwärmte Flüssigkeit steigt durch das Rohr *a* in das Fass und an ihre Stelle tritt durch *b* kalte hinein. Der Umlauf beginnt beim geringsten Temperaturunterschiede in *a* und *b* und dauert bis zur Siedetemperatur. Man sieht, dass der Apparat auf dem Principe der Warmwasserheizung beruht; das Neue daran besteht aber darin, dass das Kalt- und Heisswasserrohr bei ihrem Austritte aus dem Heizkörper sich zu einem einzigen Rohre vereinigen, in welchem die zwei entgegengesetzten Strömungen für gewöhnlich (wenn nämlich das Rohr nicht weit genug sein kann oder sein soll) durch eine dünne Metallwand getrennt sind. Dieses Doppelrohr kann — falls das Kaltwasserrohr bei *c* auf die Art von unten nach oben eintritt, dass die in der Spirale an der Eintrittsstelle erwärmte Flüssigkeit nicht in demselben aufsteigen kann — ziemlich weit in wagrechter Richtung fortgeführt werden, ohne dass dadurch der Umlauf der Flüssigkeit gehemmt wird; Fig. 173 zeigt die Form der verwendeten Pipe.

Fig. 172.

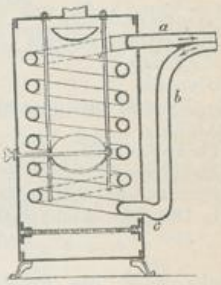


Fig. 173.

Das Klarwerden erfolgt bei den meisten Weinen von selbst, indem sich die hefigen Theile zu Boden setzen, sowie die Gährung beendigt ist. Süsse Weine versetzt man zum Klären oder Schönen mit einem leim- oder eiweissähnlichen Stoff, welcher sich zuerst mit den trübenden Theilen mischt, dann gerinnt oder zusammenzieht und auf diese Weise die unlöslichen Theile entfernt.

Die rothe Farbe des Weines entwickelt sich um so kräftiger, je länger die Schalen der blauen Trauben mit der gährenden Flüssigkeit in Berührung bleiben, wenn die Gährung gemässigt wird; dies geschieht vielfach durch Gyps. Gypszusatz bei der Weinbereitung ist verboten. Andererseits ist Dicalciumphosphat vorgeschlagen (J. 1887, 971).

Gekochte Weine (vini cotti), d. h. solche, welche durch Gährung des über freiem Feuer auf die Hälfte oder ein etwas geringeres Volumen eingeengten und mit wenig frischem Most versetzten Traubensaftes entstehen, ein Verfahren, das in einigen Provinzen des mittleren und südlichen Italiens üblich ist und bezweckt, einen zuckerreicheren Most und daher einen alkoholreicheren und leichter zu conservirenden Wein zu erhalten, hatten folgende Zusammensetzung: siehe Tabelle S. 310.

Die untersuchten Weine waren von dunkelgelber Farbe, klar, ohne ausgesprochenen „Kochgeschmack“, und mit Ausnahme des letzten, welcher ein ausgesprochener Süsswein ist, nicht süss, deutlich nach gutem alten Marsala schmeckend; bisweilen zeigten sie einen Theergeruch (J. 1898).

Rückstände der Weinbereitung. Trotz des Auspressens der Trauben bleibt immer noch eine keineswegs geringe Menge Most in den Trestern, besonders dann, wenn sehr reife oder gar schon etwas eingetrocknete Trauben auszupressen waren. Um diese werthvollen Bestandtheile noch aus den Trestern zu isoliren, lässt man entweder die Maischen vergähren und nimmt nach stattgehabter Gährung das Abpressen vor, da durch die Gährung eine grössere Menge der Zellen zerrissen ist. Oder man

In 100 cc gekochtem Wein g	1895	1887	1875	1873
Spec. Gew.	0,997	0,997	1,001	—
Alkohol, g	12,39	10,21	11,37	8,66
Gesammtsäure	0,75	1,02	1,05	2,46
Flüchtige Säure	0,06	0,06	0,11	0,22
Nicht flüchtige Säure	0,68	0,94	0,91	2,37
Reducirender Zucker	0,92	0,65	1,29	31,02
Polarisation, direct	— 0,60°	— 0,36°	— 1,00°	—
„ nach der Inversion	— 0,60°	— 0,36°	— 1,00°	—
Drehung (Ventzke) gefunden	1,80	1,05	2,90	—
„ „ berechnet	1,12	0,79	1,57	—
Gesammtextract	3,93	3,58	5,18	37,71
Zuckerfreies Extract	3,01	2,93	3,90	6,69
Weinstein	0,19	9,07	0,09	—
Glycerin	0,89	0,75	0,81	1,20
g Glycerin auf 100 g Alkohol	7,2	7,4	7,2	13,9
Asche	0,30	0,24	0,21	0,31
Phosphorsäure	0,0588	0,0387	0,0422	0,1920
Eisenoxyd	0,0033	0,0038	0,0071	0,0031
Ferrotartrat ($C_4H_4O_6Fe$)	0,0071	0,0081	0,0153	0,0061
In 100 g der Asche P_2O_5	19,34	19,26	16,81	61,93
„ 100 „ „ „ Fe_2O_3	1,08	1,60	3,35	1,00

übergiesst die Trester mit Wasser, presst und lässt dann gähren. Der erhaltene Tresterwein enthält nur 3 bis 4 Proc. Alkohol (J. 1896, 880), wenn nicht vorher die entsprechende Menge Zucker zugesetzt wurde [1]) (petiotisirt). Ein Theil der Trester dient zur Erzeugung von Branntwein (Tresterbranntwein) oder zur Essigfabrikation. Die Traubenkerne enthalten fettes Oel. Die Stiele und Kerne geben beim Verkohlen einen schwarzen Farbstoff (Weinrebenschwarz). Das Weingeläger, wesentlich Hefentheile und Weinstein, wird vor seiner Verarbeitung auf Potasche oder Weinstein zur Destillation eines eigenthümlich riechenden Branntweins (Drusenbranntwein) benutzt. Der rohe Weinstein dient zur Herstellung der Weinsäure (S. 17).

Schaumweinfabrikation [2]). Zur Fabrikation des Schaumweins benutzt man vorzugsweise blaue Trauben. Sofort nach der Lese wird der Saft ausgepresst, damit kein Farbstoff aus den Schalen gelöst wird. Nachdem die Hauptgährung vorüber ist, wird das Fass nochmals aufgefüllt und dann verspundet. Gegen Ende December gibt man den Wein in geschwefelte Stückfässer, schönt ihn mit Hausenblase und lässt ihn etwa einen Monat lang liegen, worauf man ihn von Neuem absticht. Gegen Ende Februar schönt man zum zweiten Mal und lässt bis April ablagern, worauf man den Jungwein klar auf Flaschen zieht. Diejenigen Weine, welche sich am besten zur Schaumweinfabrikation eignen, sollen 16 bis 18 g Zucker, 11 bis 12 Vol.-Proc. Alkohol und freie Säure enthalten. Durch Coupiren (Verstechen, Vermischen) verschiedener Weine ist man im Stande, dem zur Fabrikation bestimmten Weine vorstehende Normalzusammensetzung zu

1) Der Zuckerverbrauch zur Weinfabrikation ist in Frankreich ungemein gross; er betrug 1899

für Traubenwein . . 390 772 hk
„ Obstwein . . . 2172 „

entsprechend 4 332 293 hl Traubenwein und 48 146 hl Apfelwein.

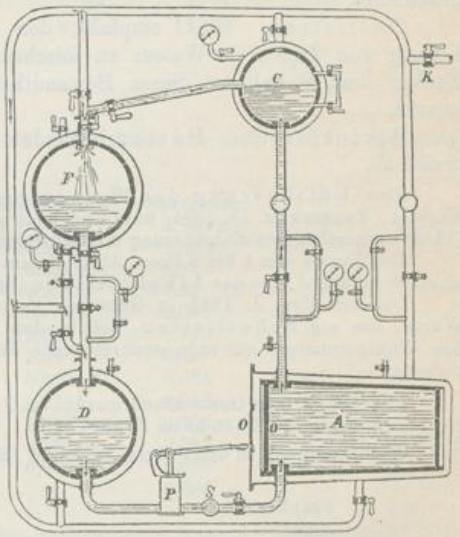
2) Brillat-Savarin gibt in seiner „Physiologie des Geschmacks“ (übersetzt von Carl Vogt, Braunschweig 1865) an, der Champagner sei schon im 14. Jahrhundert bekannt gewesen. Man habe ihn kennen gelernt bei den Bankets, welche Karl VI. von Frankreich dem römischen Kaiser und böhmischen Könige Wenzeslaus zu Rheims im Mai des Jahres 1397 gegeben habe. — Nach anderen Schriftstellern habe der Kellermeister der Abtei von Haut-Villers, Dom Perignon, zwischen 1670 und 1715 den Champagner erfunden.

geben. Der flüssige Inhalt einer Flasche beträgt 800 bis 810 cc, der leere Raum unter dem Pfropfen 15 bis 16 cc. Ehe der Wein auf Flaschen gefüllt wird, giesst man eine gewisse Menge Liqueur in jede Flasche; dieser besteht aus 150 k weissem Kandiszucker, 125 *l* Wein, 10 *l* Cognac. Der Rohzucker des Liqueurs ist nach einiger Zeit in Invertzucker übergegangen (J. 1886, 730). Je nach dem Geschmack und der Art des zu fabricirenden Schaumweines setzt man zu obigem Liqueur zuweilen Portwein, Madeira, Muscatelleressenz, Kirschwasser, Himbeergeist u. dgl.

Nachdem die Flaschen gefüllt, verkorkt und verschnürt sind, legt man sie im Gährraume bei 20 bis 24° so nieder, dass der Hals nach unten geneigt ist, damit die bei der langsamen Gährung entstehende Hefe in den Hals gelangt und sich an dem Kork absetzt. Hat sich aller Absatz auf den Pfropfen abgelagert, so lässt man 40 bis 60 cc Wein sammt Hefe u. dgl. beim Heraustreiben des Korkes aus der Flasche herausschleudern. Der Raum wird zum Theil mit Liqueur ausgefüllt. Durch den Liqueur wird der Wein stärker und milder, strenger oder süsser gemacht, je nachdem es der Geschmack verlangt. Mittels einer Maschine füllt man die Flasche mit moussirendem Weine derselben Art soweit als erforderlich auf, wobei man jeden Verlust an Kohlensäure vermeidet, korkt, schnürt kreuzweise mit Bindfaden fest und legt den geglühten Eisendraht darum.

Die Einrichtung zur Herstellung von Schaumwein in Holzgefässen von Reihlen (J. 1890) besteht aus einer Anzahl neben einander liegender und durch Rohr *S* (Fig. 174) verbundener Entwickelungsgefässe *A*, welche einzeln mit dem Sammelgefäss *C* und andererseits mit einem Transportgefäss *F* und Hilfsgefäss *D* durch eine geeignete Anlage von Rohren in Verbindung stehen. Die genannten Gefässe sind alle doppelwandig und können sowohl in ihrem Inneren, als auch in ihrem Mantelraum mittels bei *K* zugeleiteter Kohlensäure unter den gleichen Druck, z. B. von 8 Atm. gesetzt werden. — Unter der Annahme, dass sich der Apparat bereits im Betriebe befindet, ist das Gefäss *D* innen und aussen mit Kohlensäure, *A* und *C* bis zu einer gewissen Höhe mit Flüssigkeit gefüllt und sowohl innen als aussen unter gleichem Kohlensäuredruck befindlich zu denken. Darauf wird das Transportgefäss *F*, beschickt mit der in Schaumwein zu verwandelnden Flüssigkeit eingeschaltet, sowohl in seinem Inneren, als auch in seinem Mantelraum mit dem in der ganzen Apparatanlage herrschenden Kohlensäuredruck versehen und sodann Hilfsgefäss *D* und Transportgefäss *F* derart mit einander in Verbindung gesetzt, dass die Flüssigkeit aus *F* nach *D* und umgekehrt die Kohlensäure aus *D* nach *F* strömt. Sobald nun die Flüssigkeit eines der Gefässe *A* genügend mit der bei *K* zugeleiteten Kohlensäure gesättigt bez. in Schaumwein verwandelt ist, so wird die Pumpe *P* in Thätigkeit gesetzt und die Rohflüssigkeit aus *D* nach *A* gepumpt, wodurch die gleiche Menge fertiger Schaumwein aus *A* nach *C* übertritt, daselbst die gleiche Menge Schaumwein nach dem Transportgefäss *F* drängt und nun selbst in *C* nach Wunsch eine weitere Sättigung durch Kohlensäure erfährt. Das gefüllte und unter Druck verbleibende Transportgefäss *F* wird ausgeschaltet und durch ein anderes ersetzt, worauf sich der gleiche Vorgang wiederholt. Soll die nach *A* beförderte Flüs-

Fig. 174.



sigkeit durch die von ihr selbst mittels Gährung entwickelte Kohlensäure in Schaumwein verwandelt werden, so ist vorher durch die Mannlöcher *O o* ein Gährungsferment einzuführen. — Das Verfahren dient zur Herstellung billiger Schaumweine.

Kulisch (J. 1898) gibt folgende Analysen deutscher Schaumweine:

In 100 cc sind enthalten g:

Alkohol	9,17	10,14	8,96	9,81
Extract	1,930	2,011	9,44	9,92
Mineralstoffe	0,198	0,153	0,1845	0,154
Freie Säuren	0,638	0,693	0,636	0,654
Flüchtige Säuren	0,061	0,071	0,063	0,061
Zucker vor der Inversion	0,1036	0,117	7,61	8,19
Zucker nach der Inversion	—	—	7,44	8,13

Weinverbesserung und Kunstwein. Sind die Trauben zu sauer, so sucht man dem mangelhaft zusammengesetzten Moste diejenigen Bestandtheile zu geben oder auch zu entziehen, welche er in zu geringer oder in zu reichlicher Menge enthält.

Chaptal empfahl (1800) Zucker (Rohrzucker) in dem geringen Moste aufzulösen. Dieser Zusatz von Zucker, womit zugleich eine Entziehung der freien Säure des zu sauren Mostes durch Marmorstaub verbunden ist, wird als Chaptalisiren bezeichnet.

Gallisiren. Gall empfahl, den Most nach dem Keltern mit so viel einer Lösung von Zucker in Wasser zu mischen, dass sein Gehalt an Säure, Wasser und Zucker dem Gehalt an diesen Bestandtheilen in einem guten Traubenmoste gleichkommt.

Petiotisiren. Pétiot behandelt die Pressrückstände mit Zuckerwasser und presst ab.

Eine Entsäuerung des Weines geschieht durch Calciumcarbonat (Marmorpulver, Kreide), Zuckerkalk (J. 1891, 963) und neutrales Kaliumtartrat. Besser ist die von Liebig (1848) vorgeschlagene Entsäuerung mit neutralem Kaliumtartrat.

Den Zusatz von 1 bis 2 Proc. Alkohol zum Wein in der Absicht, ihn stärker und haltbarer zu machen, nennt man das Alkoholisiren (Spritten, *vinage*).

Der seit dem J. 1852 in Gebrauch gekommene Zusatz von Glycerin zum fertigen Weine, das sog. Scheelisiren, soll in dem Wein, nachdem er die Gährung vollendet, eine den Wohlgeschmack störende unzureichende Süsse auf jeden beliebigen Grad steigern; jetzt verboten.

Statistik. In Deutschland wurden im J. 1898 auf 117 279 ha nur 1 406 818 hl Weinmost gewonnen, gegen 2 775 576 hl im J. 1897.

Weinerzeugung in den Jahren 1897 und 1898 betrug:

	1897	1898
Frankreich	32 350 700 hl	32 282 300 hl
Algerien	4 367 758	5 221 700
Tunis	90 000	120 000
Italien	25 958 500	31 500 000
Spanien	18 900 000	24 750 000
Portugal	2 500 000	2 100 000
Azoren, Canarische Inseln und Madeira	250 000	235 000
Oesterreich	1 800 000	1 900 000
Ungarn	1 200 000	900 000
Russland	2 500 000	3 120 000
Schweiz	1 250 000	1 100 000
Türkei und Cypern	1 800 000	1 600 000
Griechenland und griechische Inseln	1 200 000	1 100 000
Bulgarien	1 090 000	2 600 000
Serbien	920 000	800 000
Rumänien	3 200 000	3 900 000

	1897	1898
Vereinigte Staaten von Amerika	1 147 000	1 300 000
Mexico	60 000	70 000
Argentinische Republik	1 440 000	1 600 000
Chile	2 800 000	2 500 000
Peru	—	1 500 000
Brasilien	390 000	450 000
Uruguay	—	160 000
Bolivia	—	35 000
Kapland	195 000	185 000
Persien	25 000	45 000
Australien	91 000	95 000

Traubenweine in Frankreich (je 1000 hl):

Jahr	Production	Einfuhr	Ausfuhr
1889	23 224	10 470	2166
1890	27 416	10 830	2162
1891	30 140	12 278	2049
1892	29 082	9 400	1845
1893	50 070	5 895	1569
1894	39 053	4 492	1721
1895	26 688	6 356	1696
1896	44 656	8 818	1783
1897	32 350	7 529	1774
1898	32 282	8 625	1636
1899	47 908		
1900	67 352		
1901	57 964		

Apfelwein. Aus Aepfeln hergestellter Most enthielt vor und nach der Gährung in 100 cc

	Apfelmost (filtrirt)	Apfelwein
Alkohol	—	5,80 cc
Extract	16,25 g	2,36 g
Mineralstoffe (Asche)	0,35	0,31
Aepfelsäure	0,33	0,31
Essigsäure	—	0,080
Zucker	12,50	0,750
Pectinstoffe	0,62	Spur
Kalk	0,025	0,024
Magnesia	0,018	0,018
Kali	0,106	0,105
Phosphorsäure	0,024	0,022
Schwefelsäure	0,009	0,680
Glycerin	—	0,680

Weinsäure und Citronensäure waren nicht vorhanden. Danach unterscheidet sich Apfelwein von Traubenwein durch das vollständige Fehlen von Weinsäure und dem damit zusammenhängenden grösseren Kaligehalt. Durch mässigen Zusatz von Weinsäure oder viel Säure haltigem Traubenwein kann ein Product erzielt werden, welches von Traubenwein chemisch schwer zu unterscheiden ist (J. 1890, 961). Es ist beachtenswerth, dass Apfelwein während der Lagerung an Säure verliert (J. 1889, 1018).

Beerenweine. Johannisbeersaft enthält 3,4 bis 7 Proc. Zucker und 1,8 bis 2,2 Proc. Säure (auf Aepfelsäure berechnet), Stachelbeersaft 6,1 bis 7,3 Proc. Zucker und 1,4 bis 1,7 Proc. Säure. Mit der entsprechenden Menge Wasser und reinem Rübenzucker versetzt, vergohren die Säfte rasch und konnten nach 15 Monaten als Obstweine in den Handel gebracht werden. Weisser (I) und rother

Johannisbeerwein (II und III) und Stachelbeerwein (IV) enthielten nun in 100 cc:

	I	II	III	IV
Alkohol, g	11,74	9,95	9,37	12,30
Asche, g	0,29	0,21	0,39	0,21
Säure (Aepfelsäure), g	1,01	0,92	1,09	0,95
Zucker	8,37	9,09	16,88	1,89
Glycerin	0,23	0,40	0,20	0,46
Sonstiger Extract	2,46	1,90	3,12	1,59

Gesetz vom 24. Mai 1901, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken in Deutschland.

§ 1. Wein ist das durch alkoholische Gährung aus dem Safte der Weintraube hergestellte Getränk.

§ 2. Als Verfälschung oder Nachmachung des Weines im Sinne des § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145) ist nicht anzusehen:

1. die anerkannte Kellerbehandlung einschliesslich der Haltbarmachung des Weines, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiss, Gelatine, Hausenblase u. dgl.) von Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure oder daraus entstandener Schwefelsäure in den Wein gelangen; jedoch darf die Menge des zugesetzten Alkohols, sofern es sich nicht um Getränke handelt, die als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, nicht mehr als ein Raumtheil auf einhundert Raumtheile Wein betragen;

2. die Vermischung (Verschnitt) von Wein mit Wein;

3. die Entsäuerung mittels reinen gefällten kohlensauren Kalkes;

4. der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung, sofern ein solcher Zusatz nur erfolgt, um den Wein zu verbessern, ohne seine Menge erheblich zu vermehren; auch darf der gezuckerte Wein seiner Beschaffenheit und seiner Zusammensetzung nach, namentlich auch in seinem Gehalt an Extractstoffen und Mineralbestandtheilen nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des Weinbaugebiets, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, herabgesetzt werden.

§ 3. Es ist verboten die gewerbsmässige Herstellung oder Nachmachung von Wein unter Verwendung

1. eines Aufgusses von Zuckerwasser oder Wasser auf Trauben, Traubenmaische oder ganz oder theilweise entmostete Trauben, jedoch ist der Zusatz wässeriger Zuckerlösung zur vollen Rothweintraubenmaische zu dem im § 2 Nr. 4 angegebenen Zwecke mit den dort bezeichneten Beschränkungen behufs Herstellung von Rothwein gestattet;

2. eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Hefen;

3. von getrockneten Früchten (auch in Auszügen oder Abkochungen) oder eingedickten Moststoffen, unbeschadet der Verwendung bei der Herstellung von solchen Getränken, welche als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen. Betriebe, in welchen eine derartige Verwendung stattfinden soll, sind von dem Inhaber vor dem Beginn des Geschäftsbetriebs der zuständigen Behörde anzuzeigen;

4. von anderen als den im § 2 Nr. 4 bezeichneten Süssstoffen, insbesondere von Saccharin, Dulcin oder sonstigen künstlichen Süssstoffen;

5. von Säuren, säurehaltigen Stoffen, insbesondere von Weinstein und Weinsäure, von Bouquetstoffen, künstlichen Moststoffen oder Essenzen, unbeschadet der Verwendung aromatischer oder arzneilicher Stoffe bei der Herstellung von solchen Weinen, welche als landesübliche Gewürzgetränke oder als Arzneimittel unter den hierfür gebräuchlichen Bezeichnungen (Wermuthwein, Maiwein, Pepsinwein, Chinawein u. dgl.) in den Verkehr kommen;

6. von Obstmost und Obstwein, von Gummi oder anderen Stoffen, durch welche der Extractgehalt erhöht wird, jedoch unbeschadet der Bestimmungen im § 2 Nr. 1, 3, 4.

Getränke, welche den vorstehenden Vorschriften zuwider oder unter Verwendung eines nach § 2 Nr. 4 nicht gestatteten Zusatzes hergestellt sind, dürfen weder feilgehalten noch verkauft werden. Dies gilt auch dann, wenn die Herstellung nicht gewerbsmässig erfolgt ist.

Die vom Bundesrath vorgeschriebenen Bezeichnungen sind auch in die Preislisten und Weinkarten, sowie in die sonstigen im geschäftlichen Verkehr üblichen Angebote mit aufzunehmen.

§ 7. Die nachbenannten Stoffe, nämlich: lösliche Aluminiumsalze (Alaun u. dgl.), Baryumverbindungen, Borsäure, Glycerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Salicylsäure, Oxal-

säure, unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit, unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker, Strontiumverbindungen, Theerfarbstoffe, oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, dürfen Wein, weinhaltigen oder weinähnlichen Getränken, welche bestimmt sind, anderen als Nahrungs- oder Genussmittel zu dienen, bei oder nach der Herstellung nicht zugesetzt werden. Der Bundesrath ist ermächtigt, noch andere Stoffe zu bezeichnen, auf welche dieses Verbot Anwendung zu finden hat.

§ 8. Wein, weinhaltige und weinähnliche Getränke, welchen, den Vorschriften des § 7 zuwider, einer der dort oder der vom Bundesrath gemäss § 7 bezeichneten Stoffe zugesetzt ist, dürfen weder feilgehalten noch verkauft, noch sonst in Verkehr gebracht werden.

Dasselbe gilt für Rothwein, dessen Gehalt an Schwefelsäure in einem Liter Flüssigkeit mehr beträgt, als sich in zwei Gramm neutralen schwefelsauren Kaliums vorfindet. Diese Bestimmung findet jedoch auf solche Rothweine nicht Anwendung, welche als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen. (Vgl. J. 1901.)

Bierbrauerei.

Als Bier bezeichnet man die aus Getreide und Hopfen gebrauten, gegohrenen und in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindlichen Getränke.

Geschichte. Der Schutzpatron der deutschen Bierbrauer, welcher allgemein als der Erfinder des Bieres verehrt wird, Gambrinus, soll König der Tuisker oder Herr von Flandern und Brabant gewesen sein, ein Reich, welches überhaupt nie existirt hat. Gambrinus ist aber Niemand anders gewesen, als der Herzog Johann I., der Ende des 12. Jahrhunderts lebte und im Turnier zu Bar fiel. Erst später wurde aus diesem Jan primus der Bierkönig Gambrinus. — Wenn wir daher auch wohl darauf verzichten müssen, jemals den Erfinder oder das Jahr der Erfindung des Bieres zu erfahren, so steht doch so viel fest, dass das Bier zuerst in Aegypten hergestellt wurde. Herodot und Diodor erzählen übereinstimmend, dass die Aegypter einen aus Gerste bereiteten Wein, welchen sie ξυθος (Zythos) nannten, tranken. Aeschylos und Plinius bestätigen dies. Im Pampyrus Anastasi IV. finden wir die Beschreibung einer pharaonischen Brauerei. Auf die Herstellung des Bieres bezügliche Angaben finden sich ferner im Todtenbuch und auf Grabschriften. Auch im Talmud wird mehrfach vom ägyptischen Bier gesprochen. — Dass zur Herstellung gemälzte Gerste verwendet wurde, wird ausdrücklich gesagt; dass Gährung vorhanden war, zeigt die Berauschung. Statt Hopfen wurden jedoch Safran und andere Gewürze angewandt. — Die Aethiopier brauten ihr Bier aus Gerste und Hirse. — Ob die Griechen selbst Bier gebraut haben, ist zweifelhaft, da sie für das Bier nicht einmal ein eigenes Wort haben; Homer kennt nur den Pramnischen Wein. Auch die Römer verachteten das Bier. Sie besangen und pflegten nur den Wein, zu dessen Aufbewahrung sie bereits Eiskeller anwandten. — Bei den Spaniern war dagegen das Bier ceria oder celia sehr beliebt, ebenso auch bei den Galliern. Wie Plinius ausdrücklich hervorhebt, kannten diese Völker schon das Mälzen der Gerste, des Weizens und die Gährung. Zu Cäsar's Zeiten, sowie später von 92 bis 282, war der Genuss von Wein in Gallien überhaupt streng verboten. Hier bei den Galliern trat nun nach Plinius zuerst das Wort „cervisia" auf, aus welchem im Mittelalter cerevisia gemacht wurde. Abraham a St. Clara leitet den Ausdruck von ceres und vis ab, Georges erklärt das Wort dagegen einfach für gallisch. Da die Römer das Wort cervisia später selbst annahmen, so scheinen sie auch das Bier erst durch die Gallier kennen gelernt zu haben.

In Deutschland wurde zu Cäsar's Zeiten ebenfalls ausschliesslich Bier getrunken, welches aus Gerste und Weizen bereitet war. Erst der Kaiser Probus brachte die Rebe an den Rhein. Wie sehr die alten Germanen den Biergenuss liebten, schildert namentlich auch Tacitus im 22. Kap. der „Germania". Damit stimmt auch die Bedeutung, welche das Bier in der nordischen Sage hat. Die deutsche Bezeichnung Bier (im Althochdeutschen Pior) stammt von dem altsächsischen bere, d. h. Gerste her, wird somit über Holstein durch die Sachsen übernommen sein. Berücksichtigt man nun, dass in Panonien und Illyrien das Bier, sabaia, allerdings nur von den niederen Volksschichten getrunken wurde, dass Thracien und Phrygien bereits 700 v. Chr. ihr „bryton" hatten, welches aus Gerste und Konyze gebraut wurde, dass Xenophon bei den Armeniern Bier fand, welches durch Strohhalme getrunken wurde, weil noch die Gerstenkörner darauf schwammen, und dass auch die Scythen nach Virgil Bier tranken, dass ferner die Herstellung des Bieres bei den Germanen, Galliern und Spaniern Aehnlichkeit mit der der Scythen und Armenier hatte, so kommen wir damit auf Aegypten als die Geburtsstätte des Bieres zurück. Man darf wohl annehmen, dass Armenier und Scythen die Kenntniss des ägyptischen Bieres in das Innere Asiens gebracht haben. Die dortigen Volksmassen schoben

sich nun nach Westen vor, konnten aber auf ihren Wanderungen offenbar nicht an den Weinbau denken, wohl aber unterwegs ihr Bier brauen, welches sie dann auch in ihrer neuen Heimath, Spanien und Gallien, beibehielten. Die Germanen kamen etwas später aus Asien über Skandinavien und Holstein in die deutschen Wälder.

Einen bedeutenden Fortschritt machte die Bierbrauerei durch die Verwendung von Hopfen, welcher schon im 7. Jahrhundert in Italien dem Biere zugesetzt wurde. Er wurde dann im J. 1070 im Magdeburgischen und in Bayern häufig angebaut und wird seit 1240 als Ausfuhrartikel erwähnt. In England wurde der Gebrauch des Hopfens 1400 bis 1450 merkwürdigerweise verboten, dann nochmals im 16. Jahrhundert, und erst im 18. Jahrhundert freigegeben. Unter Ludwig dem Frommen geht die Bierbrauerei namentlich an die Klöster über und erst im 12. Jahrhundert übten auch die Städte das Bierbrauen aus. — Wir finden dann schon einen bedeutenden Bierhandel, namentlich von Bremen, Lüneburg, Hamburg; Einbecker Bier ging nach Alexandria und Kairo. Uebrigens hatte man anfangs nur obergähriges Bier; erst in der zweiten Hälfte des Mittelalters kommt in den bayerischen Klöstern die Untergährung auf. — Die erste allgemeine Blütheperiode des Bieres fällt mit der Renaissancezeit zusammen. Zur Zeit Ludwig's XIV. kam die Brauerei völlig in Verfall, um sich erst in den letzten 50 Jahren mit Hilfe der Chemie zu vorher nie geahnter Vollkommenheit zu entwickeln.

Braugerste soll einen hohen Stärkegehalt haben, keimfähig sein, gleichmässig und schnell wachsen, um ein gutes und gesundes Malz zu erzeugen. Der Brauer verlangt ferner von der guten Braugerste, dass das Stärkemehl des Gerstenkornes möglichst gleichmässig und schnell sich auflöst; zu diesem Zweck muss das Innere des Kornes mehlig, nicht glasig sein (vgl. J. 1890, 1020). Analysen von Braugersten ergaben z. B. nach Prior fürs Jahr 1888 folgende Grenz- und Mittelwerthe:

Gerste aus	Gewicht von 1000 Körnern	Gewicht von 1 hl	Mehlige Körner	Halbmehlige Körner	Speckige Körner	Keimungsenergie	Keimfähigkeit	Wasser	Stickstoff	Mineralstoffe	Phosphorsäure
	g	k	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Bayern.											
Kleinste Zahl	39,34	60,00	0,6	78,4	2,0	33,2	63,0	13,83	1,11	1,81	0,64
Grösste Zahl .	52,93	67,00	18,0	93,6	13,2	97,8	99,2	21,39	1,75	2,79	1,24
Mittelzahl .	44,85	64,32	6,4	87,6	5,9	85,9	94,2	16,49	1,38	2,59	0,84
Deutschland.											
Kleinste Zahl	44,72	62,00	3,0	83,2	3,4	82,0	90,4	13,29	1,33	2,24	0,77
Grösste Zahl .	46,88	67,25	11,2	92,6	12,0	98,0	99,0	17,66	1,54	2,49	0,91
Mittelzahl .	45,79	64,41	5,4	87,9	6,7	90,6	95,8	15,67	1,46	2,39	0,83
Oesterreich.											
Kleinste Zahl	40,98	65,00	1,4	61,2	2,0	87,3	94,3	13,73	1,15	2,21	0,71
Grösste Zahl .	53,61	69,50	34,2	96,6	29,0	97,4	99,4	17,21	1,69	2,56	1,12
Mittelzahl .	45,09	66,69	20,0	73,2	6,7	94,8	97,9	16,28	1,3 0	2,39	0,85

Bei Gersten der Ernte von 1901 schwankte nach Bleisch (J. 1901) der Stickstoffgehalt zwischen 1,5 und 2,1 Proc.; hier mögen nur die Ergebnisse der Gersten aus Bayern folgen: siehe Tabelle S. 317.

Neben der Gerste werden (mit Ausnahme von Bayern) Reis, Mais, Kartoffelzucker und Zucker verwendet.

Hopfen. Hopfen besteht aus den weiblichen Blüthen (Zapfen) der Hopfenpflanze *(Humulus lupulus)*. Unter den dachziegelähnlich übereinander liegenden Schuppen der Hopfenkätzchen befinden sich goldgelbe nierenförmige Körner (Drüsen), Hopfenmehl oder Lupulin genannt, die sich durch Klopfen und Absieben von

	Wasser	Stickstoff	1000 Körnergew. auf Trockensubstanz	Hektolitergewicht	Mehligkeit Proc.			Keimversuch		Halbe Körner	Unkraut
					mehlig	halbmehlig	glasig	Keim-Energie	Keimfähigkeit		
	Proc.	Proc.						Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Arnstein, Unterfranken .	16,46	1,710	40,26	68,7	16	76	8	86	98,2	2,6	2,2
Schwanfeld, „ .	17,03	1,802	40,07	69,9	6	74	20	81,2	98,4	0,4	1,2
Vasbühl, „ .	17,48	1,871	40,43	69	3	67	30	91,6	98,8	0,6	1,2
Werngrund, „ .	15,90	1,911	39,95	71.4	10	66	24	90,8	98,8	0,5	0,3
Waigolshausen, „ .	16,46	1,799	39,93	70,4	6	72	22	82,2	97,6	0,4	0
Hassfurt, „ .	17,14	1,690	39,77	67,4	6	64	30	84,2	98,2	0,4	0,8
Wadenbrunn, „ .	15,72	1,81	39,95	70,1	8	59	33	97,8	99,2	0,4	0,3
Gressthal, „ .	16,09	1,695	39,77	69,7	14	64	22	99	99,2	0,4	0,1
Gerolzhofen, „ .	15,61	1,988	42,79	69	8	72	20	96,8	99	2	1
Möttingen, Schwaben .	12,74	1,757	39	68,7	3	59	38	97,6	99,4	0,2	0,5
Buchloe, „ .	15,55	1,681	36,74	67,1	0	45	55	95,6	97,6	0,8	1,2
Harburg, „ .	14,53	1,978	36,84	65,6	2	56	42	96,4	98,7	4	2
Augsburg, „ .	14,32	1,673	31,96	65	4	59	37	95,2	98,6	0,4	1,2
„ „ .	14,19	1,705	34,67	65,2	3	51	46	96,4	98,6	0,6	1,3

den Blättchen trennen lassen. Das ätherische Hopfenöl, etwa 0,8 Proc. vom lufttrockenen Hopfen, ist ein Gemenge dreier Oele. Das Hopfenöl spielt in der Brauerei eine unbedeutende Rolle. Wenn ein Theil des Hopfens kurz vor dem Ausschlagen gegeben wird, so ist es möglich, dass ein etwas grösserer Theil des Oeles entweder in der Würze gelöst oder suspendirt ist. Chapmann (J. 1898) glaubt jedoch, dass das sog. Hopfenaroma weniger dem Hopfenöl zu verdanken ist, als vielmehr der Lösung einer kleinen Menge des harzigen Oxydationsproductes des Oeles, welches Product nicht flüchtig ist und einen Geruch und Geschmack ähnlich dem des Oeles besitzt. Die harzigen Oxydationsproducte werden leicht aus Oel gebildet und sind in beträchtlichen Mengen in den Hopfendolden anwesend. Die antiseptische Wirkung des Hopfenöles ist gering (J. 1899, 845).

Gerbsäure enthält Hopfen 2 bis 8 Proc. Dieselbe ist eine sog. eisengrünende Gerbsäure, geht beim Behandeln mit Säuren und Synaptase, sowie durch die Gährung nicht in Gallussäure über und bildet bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure. Nach Etti (1876) ist sie identisch mit der Eichenrindengerbsäure.

Das Hopfenharz ist in reinem Wasser sehr schwer löslich; Wasser, welches Salze, namentlich Gerbsäure, Gummi und Zucker enthält, löst davon beträchtliche Mengen auf, besonders bei Gegenwart von Hopfenöl. An der Luft, besonders im Sonnenlicht nimmt die Löslichkeit rasch ab. Es schmeckt anhaltend sehr stark bitter. Hayduck (J. 1885 u. 1888) unterscheidet drei verschiedene Harze (α-, β-, γ-). Für die Brauerei haben nur das α- und β-Harz Werth; nur diese beiden Harze ertheilen dem Bier den gewünschten bitteren Geschmack und besitzen die wichtige Eigenschaft, Spaltpilzgährungen, bes. Milchsäuregährung zu hemmen. Das γ-Harz besitzt keine der beiden Eigenschaften; es ist in Folge seiner Löslichkeit im Bier enthalten, muss aber als werthloser Bestandtheil angesehen werden. Beim Kochen mit Wasser oder Würze werden die Harze theilweise verändert. — Nach Bungener (J. 1886 u. 1891) ist der Bitterstoff des Hopfens das harzige Oxydationsproduct der Lupulinsäure, welches in den Köpfchen des Hopfens stets neben jener vorhanden ist und sich leicht auf Kosten derselben bildet. Nach Barth (J. 1900) ist die

Formel der Lupulinsäure nicht, wie Bungener angibt, $C_{50}H_{70}O_8$, sondern $C_{25}H_{36}O_4$. Bungener's Lupulinsäure und Lermer's Bittersäure sind identisch. Ferner zeigte es sich, dass das von Vlaanderen durch Fällung alkoholischer Hopfenextractlösungen mit Wasser gewonnene Harz mit dem β-Harze identisch ist. Griessmayer hat im Hopfen Cholin nachgewiesen (J. 1885). Von geringerer Bedeutung sind die übrigen Bestandtheile des Hopfens, das Gummi und extractive färbende Substanzen. — Bei 100° getrockneter Hopfen gibt 9 bis 10 Proc. Asche, welche 15 Proc. Phosphorsäure, 17 Proc. Kali u. s. w. enthält.

Nach Remy (J. 1899) erscheint es vor der Hand durchaus aussichtslos, die Analyse für die Charakterisirung des Aromas und die Klärung der zwischen diesem und der Blume des Bieres bestehenden Beziehungen nutzbar zu machen. Auf alle Fälle sind wir zur Zeit bei der Feststellung des Aromas eines Hopfens durchaus auf die einfache sinnliche Wahrnehmung angewiesen und dürfen daher die mitgetheilten Ergebnisse der Bitterstoff- und Gerbstoffbestimmungen nicht zu dem gesammten, empirisch ermittelten Gebrauchswerth des Hopfens, welcher ja vom Aroma in hohem Grade abhängt, in Beziehung setzen.

Um den Hopfen haltbarer zu machen, pflegt man ihn zu schwefeln, d. h. man setzt den getrockneten Hopfen den Dämpfen brennenden Schwefels aus (auf 100 Th. Hopfen verbraucht man 1 bis 2 Th. Schwefel). Das zuweilen vorkommende Schwefeln von altem dunkler gewordenen Hopfen in der Absicht, demselben die Farbe von frischem Hopfen zu ertheilen, ist verwerflich (J. 1888).

Der Hopfenbau ist in Deutschland am blühendsten in Bayern (Spalt, Hollertau, Hersbruck), Baden, Württemberg, Hessen, Provinz Posen (Neutomyschl), Elsass, Altmark und Braunschweig, welche Reihe zugleich die Qualitätsabstufung des gewonnenen Productes andeutet.

Hopfenersatz. Anstatt des Hopfens hat man angeblich versucht, andere Stoffe, wie die von den Weiden abgeschälte (salicinhaltige) Rinde, die Rinden der Pinusarten, Quassia, Tausendgüldenkraut, Walnussblätter, Wermuth, Bitterklee, Enzian, Colchicumsamen, wässeriges Aloëextract u. s. w. anzuwenden; vor längerer Zeit ist sogar die Benutzung der Pikrinsäure vorgeschlagen worden. Abgesehen davon, dass mehrere dieser Stoffe geradezu einen nachtheiligen Einfluss auf den Organismus ausüben, können diese Stoffe wohl dem Biere einen bitteren Geschmack ertheilen, ersetzen aber keineswegs diejenigen Bestandtheile des Hopfens, um derentwillen derselbe in der Brauerei Anwendung findet. Jedenfalls ist in grösseren Brauereien die Verwendung solcher Stoffe einfach unmöglich.

Wasser[1]), welches man in der Brauerei zum Einweichen des Getreides und zum Einmaischen verwendet, ist auf die Güte des Bieres von einigem Einfluss. Zur Bierbrauerei eignet sich am besten ein reines weiches oder doch nur wenig hartes Wasser. Bedenklich ist die Anwendung eines mit in Zersetzung begriffenen organischen Stoffen verunreinigten Wassers. Dieselben bleiben an der Gerste hängen, setzen ihren Zersetzungsprocess auf der Weichtenne fort, veranlassen Fäulniss und Schimmelbildung und können unter Umständen selbst noch die Gährung der mit solchem Malz hergestellten Würze schädigen. Auch Gerbsäure, Quellsäure und Quellsatzsäure wirken schädlich; Wasser aus Waldungen und aus Flüssen, welche Gerbereiabfälle aufnehmen, ist daher mit Vorsicht anzuwenden. Bier, welches mit einem durch thierische Auswurfsstoffe verunreinigten Wasser hergestellt wurde, zeigt erfahrungsmässig eine nur geringe Haltbarkeit. Lintner hebt hervor, dass namentlich das zum Weichen der Gerste und Auffüllen der Fässer benutzte Wasser wenig organische Stoffe, namentlich aber keine Fermentorganismen enthalten dürfe. Calciumcarbonat haltiges Wasser ist für die Mälzerei vortheilhaft; Chlorcalcium, Chlormagnesium, grösserer Gypsgehalt sowie Eisengehalt des Wassers wirken schädlich.

---

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung, 3. Aufl. (Berlin 1902) S. 31.

Mälzerei. Die Gerste wird durch einen unterbrochenen Keimprocess in Malz übergeführt. Zum Einweichen oder Einquellen der Gerste füllt man die Weichen aus Holz, Sandstein oder Cement etwa halb mit Wasser an und schüttet die Gerste in dieselben unter Rühren ein. Die gesunden Körner sinken nach einigen Stunden unter, während die sich auf der Oberfläche des Wassers abscheidenden tauben und beschädigten Körner abgeschöpft werden und als Abschöpfgerste zu Viehfutter Verwendung finden.

Durch Aufnahme löslicher Stoffe nimmt das Wasser eine braune Farbe und einen eigenthümlichen Geruch an und hat grosse Neigung in Milch-, Buttersäure- und Bernsteinsäuregährung überzugehen. Das Weichwasser muss daher so oft gewechselt werden, bis es nicht mehr stark getrübt wird. Die Weichdauer hängt von der Beschaffenheit und dem Alter der Gerste, von der Temperatur des Wassers u. s. w. ab; bei frischer Gerste sind 48 bis 72 Stunden genügend. Die normal geweichte Gerste hat etwa 40 Proc. Wasser aufgenommen; sie besitzt einen aromatischen, an Aepfel erinnernden Geruch.

Nach Heinzelmann (J. 1901) schüttet man die Gerste gleich nach Mittag in Wasser in den Quellbottich, rührt tüchtig durch und lässt bis Abends stehen; gegen 8 Uhr wird das Wasser abgelassen und die Gerste bleibt die Nacht hindurch ohne Wasser. Am anderen Morgen um 5 Uhr gibt man wieder Wasser, rührt tüchtig durch, entfernt die Schwimmgerste und lässt dieses Wasser, nachdem man nochmals durchgerührt hat, um 10 Uhr Vormittags wieder ab. Nachmittags 3 Uhr wird neues Wasser gegeben und dieses wieder Abends nach vorherigem Durchrühren abgelassen. Gewöhnlich hat am anderen Morgen die Gerste genügend Wasser aufgenommen und kann ausgestossen werden. Die so behandelte Gerste keimt auf der Tenne rascher, als die nicht gelüftete. — Nach Windisch (J. 1901) wird die Gerste im Weichstock mit Kalkwasser behandelt.

Die geweichte Gerste wird in den älteren Mälzereien auf der Malztenne zu einem 12 bis 15 cm hohen Haufen sog. Beete, ausgebreitet, und anfangs alle 6, später alle 8 Stunden umgeschaufelt, bis der Keim erscheint, aus welchem sich mehrere Würzelchen entwickeln. Sobald dieses beginnende Keimen bei allen Körnern gleichmässig eingetreten ist, lässt man die Temperatur durch stärkeres Zusammensetzen der Haufen steigern, d. h. indem man dem Haufen eine Dicke von etwa 0,3 m gibt und längere Zeit, ohne zu schaufeln, liegen lässt. Die Temperatur des Haufens steigt 6 bis 10° über die der Umgebung und bewirkt eine starke Verdunstung von Feuchtigkeit, die sich in den oberen Schichten des Haufens verdichtet (das Schweisstreiben). Zu gleicher Zeit entwickeln sich grosse Mengen von Kohlensäure, und es ist dabei ein angenehmer gurkenartiger Geruch wahrzunehmen. Das Umschaufeln wird gewöhnlich zum dritten Male wiederholt. Um nun die Entwickelung des Keimes zu mässigen, wird die Temperatur dadurch vermindert, dass der Haufen dünner gelegt wird. Die mittlere Keimzeit beträgt 9 Tage. Versuche von Schütt (J. 1887) über die Athmung der Gerste auf der Tenne ergaben für je 100 k auf die Tenne gebrachte Malztrockensubstanz:

Alter in Tagen	Malztemperatur °.	In der Malzluft Kohlensäure Proc.	Entwickelte Kohlensäure k	Verathmete Stärke k	Verathmeter Kohlenstoff k	Gebildetes Wasser k
1	12	3	0,333	0,205	0,091	0,114
2	12	3	0,613	0,376	0,167	0,209
3	13	3	1,110	0,685	0,305	0,386
4	15	2,5	1,370	0,841	0,374	0,467
5	16	2	1,530	0,936	0,417	0,519
6	17	1,5	1,580	0,968	0,430	0,538
7	19	1	1,540	0,942	0,419	0,523
8	20	0,5	1,490	0,913	0,406	0,507
9	20	0,5	1,340	0,820	0,365	0,455
	—	—	10,906	6,686	2,974	3,718

Der Höhepunkt der Athmung und pflanzlichen Thätigkeit für eine Temperatur von 14° wurde somit am 4. Tage erreicht und nahm dann bis zum 9. Tage ziemlich bedeutend ab. In Wirklichkeit wird durch die steigende Temperatur des Malzes und die Abnahme der Kohlensäure in der Malzluft die Athmung so beeinflusst, dass erst am 6. Tage dieser Höhepunkt erreicht wird, und die Abnahme selbst am 9. Tage eine nicht sehr grosse ist.

Der Brennwerth von 1 k Stärke ist = 4200 w. Für 100 k Malztrockensubstanz werden demnach während des Keimens 6,7 × 4200 = 28 100 w entwickelt.

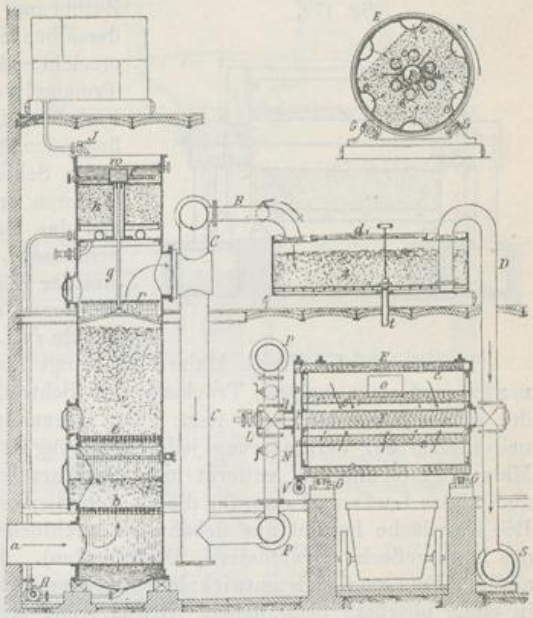
Nach Windisch (J. 1901) enthielt Gerste 8,16 Proc., Malz 9,41 und die Wurzelkeime 11,51 Proc. Pentosane. Die bei der Keimung neu gebildeten Pentosane entfallen ausschliesslich auf die vegetativen Organe, Blattkeime und Wurzelkeime, das Material zu dem Aufbau dieser neu gebildeten Pentosane entstammt nicht den Pentosanen der Gerste, wird vielmehr dem Stärke- bez. Zuckerbestand des wachsenden Kornes entnommen, so dass den Pentosanen keine Function als Reservestoffe zuzuschreiben ist.

Nach Prior (J. 1899) wird die nicht übermässig geweichte Gerste auf der Tenne behufs Nachweiche 50 bis 60 cm hoch aufgeschüttet, hierauf am nächsten Tage auf 30 bis 35 cm und am darauffolgenden Tage auf übliche Höhe von etwa 15 cm auseinandergezogen. Die Höhe des Wachshaufens lässt sich nicht allgemein angeben, da sie sich nach Tennentemperatur und Beschaffenheit zu richten hat, doch ist sie unter allen Umständen so zu wählen, dass in dem Junghaufen die Temperatur von 16° nicht überschritten wird. Man wird also in kühlen Tennen die Malzbeete dicker, in wärmeren Tennen dünner zu setzen haben. Gewiddert wird regelmässig 3mal im Tag, also jede 8. Stunde, wobei die Tenne gehörig zu lüften ist. Werden die Haufen trockener, was sich sofort aus der Beschaffenheit der Wurzelkeime ergibt, so wird der Haufen entweder mit einem gewöhnlichen Giesser leicht übergossen oder vermittels Nebelapparat „genebelt". Es empfiehlt sich, lieber öfter und wenig, als selten und viel Wasser zu geben. In der beschriebenen Weise werden die Haufen 6 Tage lang geführt; natürlich wird hier von jeder Art „Schweissbildung" Umgang genommen. Am 6. Tage setzt man dann die Haufen, deren einzelne Körner gleichmässig lange, etwa bis gut zur Hälfte ausgebildete Blattkeime und kräftige, jedoch noch etwas kurz entwickelte Wurzelkeime bei schon gut vorgeschrittener Lösung besitzen, behufs „Greifen" zusammen. Haben die Haufen ihren richtigen Feuchtigkeitsgehalt und frische Wurzelkeime, so verläuft der Greifungsprocess (Ausbildung der Wurzelkeime) mit üblicher Schweissbildung und hat man nur darauf zu achten, dass die Temperatur im Haufen 20° (16° R.) nicht überschreitet, was wiederum durch die Höhe des Malzbeetes, das der Tennenbeschaffenheit anzupassen ist, erreicht wird. Dieses Greifenlassen wird noch ein zweites Mal wiederholt; der Haufen zeigt dann vollkommene Durchlösung bis in die Spitzen und kann etwa am 9. Tage gezogen werden.

Pneumatische Mälzerei. Um die Kohlensäure, welche die Keimung stört, zu entfernen und auch eine zu starke Erwärmung zu verhüten, ist die sog. pneumatische Mälzerei besonders geeignet, welche die Handarbeit durch Maschinenkraft ersetzt. Galland verwendet z. B. bei seiner pneumatischen Mälzerei zur Anfeuchtung der Luft einen Thurm, welcher auf Rosten *b* und *c* (Fig. 175) Koksfüllung enthält. Die vorher erwärmte Luft tritt durch das Rohr *a* ein, steigt dem niederrieselnden Wasser entgegen durch die Koksschicht aufwärts und geht durch die Rohrleitung *C* in die das Getreide enthaltenden Behälter *A* und *E*. — Das erforderliche Wasser wird durch einen Hahn *J* in den Behälter *w* gelassen, fliesst durch den Ueberlauf *g* zu dem Regenapparate *r* und dann nach unten. Um das Wasser nochmals zu verwenden, hebt man es mittels der Pumpe *H* unter das Filter *k*, durch welches es nach dem Behälter *w* aufsteigt. — Auf dem Einweichbottiche *A* befindet sich ein Siebboden d_1. Das zu mälzende Getreide wird in diesem Bottiche 48 bis 60 Stunden in Wasser geweicht. Wird das Wasser aus diesem Bottiche entfernt, so beginnen bald nachher die Körner aufzubrechen.

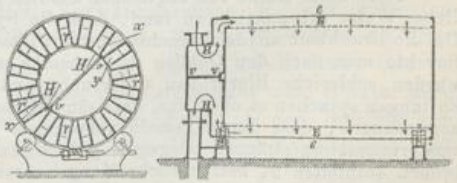
Entgegengesetzt dem bisherigen Verfahren lässt man dieselben 2 bis 3 Tage ruhig liegen und verschliesst während dieser Zeit den Einweichbottich luftdicht mit einer Platte. Um die sich entwickelte Wärme zu beseitigen, führt man den Körnern frische Luft durch das Rohr *B* zu, welche durch das Rohr *D* entweicht. — Das gekeimte Getreide fällt durch Trichter *t* und Oeffnung *o* in die Trommel *E* (Fig. 176). Diese besteht aus einem an beiden Enden geschlossenen Blechcylinder. Die Scheidewand *s* ist mit Oeffnungen *d* versehen, mit welchen die aus Siebblech hergestellten Kanäle *e* verbunden sind. Die bei *I* eintretende Luft gelangt von der Vorkammer *N* aus in die Kanäle *E*, durchdringt das Getreide und wird durch das mittlere Siebrohr *F* und die Hauptleitung *S* abgesaugt. Die Trommel dreht sich beständig auf den Rollen *G*. Die Bewegung selbst kann auf verschiedene Weise erzielt werden, z. B. wie in Fig. 175 durch eine Schraube ohne Ende *V*, welche in einen Zahnkranz eingreift. Während der nächsten 4 Tage nach dem Einbringen in die Trommel *E* wird den Körnern frische und mit Wasserdampf gesättigte Luft (J. 1901, 415) durch das Rohr *P*, welches mit dem Koksthurme in Verbindung steht, aus diesem zugeführt. Sobald das Keimen sich verlangsamt, gibt man ungefähr 2 Tage lang den Körnern eine geeignete Mischung von frischer, feuchter und warmer, trockener Luft; diese letztere kommt durch eine Oeffnung der Rohrleitung *P* aus einer Warmluftkammer. — Man lässt dann trockene Luft von 50° hindurchziehen und steigert die Temperatur allmählich, bis das Malz fertig ist.

Fig. 175. Fig. 176.



Der Weich-Mälzungs- und Darrapparat der Strassburger Maschinenfabrik (J. 1891) besteht aus einer äusseren geschlossenen Trommel *e* (Fig. 177 und 178) und aus einer inneren durchlochten Trommel *E*. Der zwischen beiden Trommeln gebildete, in Längskanäle *x* zerlegte Raum steht mit einem cylindrischen Luftvertheiler *H*, welcher durch eine Wand *v* in zwei Hälften getheilt ist, in Verbindung. Die obere Hälfte ist für den Eintritt der Druckluft, die untere Hälfte für den Luftaustritt (Saugluft) bestimmt. Der Luftvertheiler besitzt ferner in seiner erweiterten Verlängerung radiale Kanäle *r*, welche mit den Längskanälen des Trommelzwischenraumes derart correspondiren, dass während der

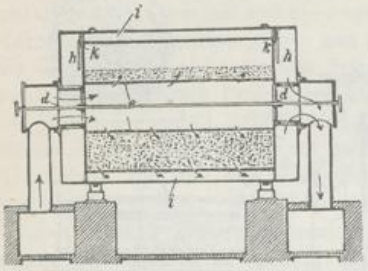
Fig. 177. Fig. 178.



Drehung der Trommel den Längskanälen durch die radialen Kanäle abwechselnd Saug- und Druckluft zugeführt wird, ohne aber die Richtung des Luftstromes zu ändern (vgl. J. 1896, 894).

Die Vorrichtung (Fig. 179) hat den Zweck, die Bewegungsrichtung der durch die Trommel hindurchgesaugten bez. durchgeblasenen Luft in entsprechender Weise, z. B. um etwa 90° verändern zu können, wobei die Zuführung der Luft in die Trommel stets an derselben Stirnseite erfolgt. Dies wird dadurch erreicht, dass an den zu beiden Seiten der Trommel vorgesehenen Endkammern *h* Schieber *k*, welche die oberen, im Luftraum der Trommel liegenden Aussenkanäle *i* abschliessen, und rotirende Schieber *d* angeordnet sind. Durch die letzteren erfolgt auf der einen Seite der Trommel das Oeffnen des Centralrohres *f* und das Schliessen der Aussenkanäle *i*, dagegen zu gleicher Zeit auf der anderen Seite das Schliessen des Centralrohres *f* und das Oeffnen der Aussenkanäle *i* (J. 1900).

Fig. 179.



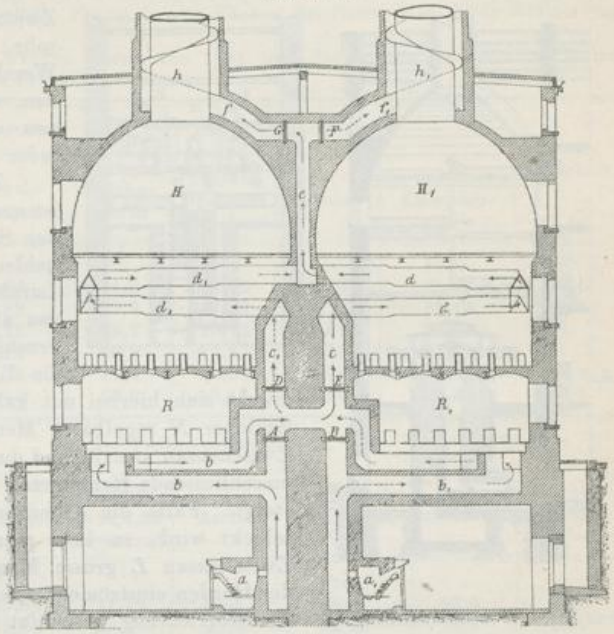
Darren. In älteren Mälzereien bringt man die gekeimte Gerste (das Grünmalz) auf einen luftigen Trockenboden (Schwelkboden, Welkboden oder Schwelche), der in der Nähe der Darre liegt. Das Grünmalz wird 3 bis 5 cm hoch ausgebreitet und täglich zur Verhinderung jeder Erhitzung 6 bis 7mal umgerührt. Nachdem das Malz abgetrocknet ist, entfernt man die Würzelchen. Nur für wenige Biere wendet man dieses Luftmalz an, für die meisten Biersorten jedoch wird es vorher gedarrt. Die Darrfläche besteht aus siebähnlich durchlöchertem Metallblech (Blechdarren) oder aus Drahtgeflecht (Drahtdarren, Drahthürden). Bei den Rauchdarren werden die aus der Feuerung sich entwickelnden heissen Verbrennungsgase durch den Heizkanal in einen oberhalb befindlichen, trichterförmig sich erweiternden Raum (Sau) geführt, auf welchem sich die Darrplatte befindet. Das Malz nimmt leicht einen Rauchgeschmack an, welcher sich dem aus dem Malz erzeugten Biere mittheilt [1]). Vorzuziehen sind daher die Luftdarren, bei denen durch die Feuerung ein Strom erwärmter Luft erzeugt wird, welcher die Darrfläche durchdringt.

Bei der Malzdarre von Leicht ziehen z. B. die Verbrennungsgase von der Feuerung *a* (Fig. 180) durch die Kanäle *b* unter den Luftvorwärmeraum nach dem Kanale *c*, in welchem Falle die verstellbaren Schieber *A*, *B* und *D* geschlossen sind, wogegen *E* geöffnet ist; von dem Kanale *c* ziehen die Feuergase durch die in der Sau befindlichen eisernen Kanäle *d* nach dem gemeinschaftlichen Kanale *e* und bei ge-

1) In einer Reihe von englischen Städten ist eine grössere Anzahl Menschen in eigenthümlicher Weise erkrankt; man fand, dass die Symptome der Arsenikvergiftung gleichen. Da die Krankheit an den verschiedensten Plätzen ausbrach und eine grosse Anzahl Opfer hatte, forschte man nach den Quellen des Arseniks und verfiel dabei in erster Linie aufs Bier. Es wurden zahlreiche Bierproben untersucht und in sehr vielen Arsenik gefunden, und die Zeitungen sprachen es offen aus, dass sämmtliche englischen Biere Arsenik enthalten. Es wurde angenommen, dass der allgemein verwendete Stärkezucker arsenhaltig sei von der Verzuckerungsschwefelsäure. Dagegen gab Estcourt dem Malze die Schuld. Von 50 Malzproben enthielten 24 beträchtliche Mengen Arsen. 33 Proben aus drei Fabriken lieferten nach dem gewöhnlichen Brauverfahren ein Bier mit einem Arsenikgehalt, den man sehr leicht nachweisen konnte. Das aus einer Malzprobe erzeugte Bier würde 1,2 mg Arsen im Liter enthalten. — In England wird das Malz noch allgemein mit directem Feuer gedarrt, so dass bei Verwendung arsenhaltiger Kohlen Arsen auf dem Malz niedergeschlagen wird (J. 1901).

schlossenem Schieber F und geöffnetem Schieber G nach dem Kanale f zum Dunstkamine h. In umgekehrter Weise nehmen die Verbrennungsgase von der Feuerung a_1 ihren Weg durch die Kanäle b_1, c_1 bei geschlossenen Schiebern A, B und E und geöffnetem Schieber D nach d_1, e, ferner bei geschlossenem Schieber G und geöffnetem Schieber F nach f_1 zum Dunstkamine h_1 in der durch punktirte Pfeile angegebenen Richtung. Durch wechselseitiges Oeffnen und Schliessen der Schieber A, D und B, E können jedoch die Verbrennungsgase von der Feuerung a oder a_1 unmittelbar in die je darüber befindliche Sau geleitet werden, wodurch das Rösten des Malzes auf der einzelnen Horde unterstützt werden kann; ferner können die abziehenden Heizgase je nach Oeffnen und Schliessen der Schieber F und G zum Dunstkamine h oder h_1 geleitet werden, um abwechselnd, je nachdem auf der Horde H oder H_1 geschwelkt wird, den Luftzug daselbst zu beschleunigen. Beim Betriebe wird an einem Tage auf der einen Horde geschwelkt, während auf der anderen geröstet wird; der umgekehrte Fall tritt den darauffolgenden Tag ein. Wird auf der Horde H geschwelkt, so ist die Feuerung a mit in Dienst gestelltem Vorwärmeraum R in Thätigkeit und wird durch den geheizten Kamin h der Luftzug beschleunigt, wobei die Temperatur auf der Horde H selbst bei lebhaftestem Feuer nur eine mässige bleiben wird, während die strahlende Hitze in den Kanälen d der Sau zum Rösten auf der Horde H_1 abgegeben wird. — Reicht die Temperatur auf der Horde H_1 bei beliebig geschmälertem Luftzuge und ungeheiztem Dunstkamine zum Rösten nicht aus, so wird die Feuerung a_1 mit geöffneten Schiebern B und E so zur Beihilfe verwendet, dass die Feuergase unmittelbar zu den Kanälen d gelangen können. Wird des anderen Tages auf der Horde H geschwelkt, so hat die Feuerung a_1 mit dem in Dienst gestellten Vorwärmerraume R_1 und geheiztem Kamine h_1 ihre Thätigkeit zu entfalten, während auf der Horde H, welche am Tage zuvor zum Schwelken gedient hat, nunmehr geröstet wird. Reicht auch hier bei geschmälertem Luftzuge und ungeheiztem Kamine die Temperatur zum Rösten nicht aus, so kann die Feuerung a mit geöffneten Schiebern A und D zur Beihilfe verwendet werden, wobei die Heizgase unmittelbar zu den Kanälen d_1 gelangen (vgl. J. 1887 u. 1891).

Fig. 180.



Die runde Malzdarre mit Wendapparat von Lipps hat eine Heizvordichtung mit gusseisernen Rippenröhren, Scharmottecylinder, eine obere und eine untere ringförmige Rauchtrommel, in welchen die stehenden, aus starkem Eisenblech bestehenden

Heizrohre einmünden (Fig. 181). Die in der Höhe der unteren Rauchtrommel eintretende Luft steigt zwischen der Wellblech- und Apparatwand auf und tritt durch 8 Oeffnungen in die Luftkammer, von wo sie durch 4 Kanäle in die Umfassungsmauer der Darre bis unter die obere Horde steigt und dort ausmündet. Das Dunstrohr hat 1 m Durchmesser; die Feuergase steigen in dem 15 cm weiten Zwischenraume zwischen Dunstrohr und Kaminwand auf. Der Wender besteht aus einer stehenden, von oben angetriebenen und aus einer liegenden Welle auf jeder Horde (J. 1890).

Fig. 181.

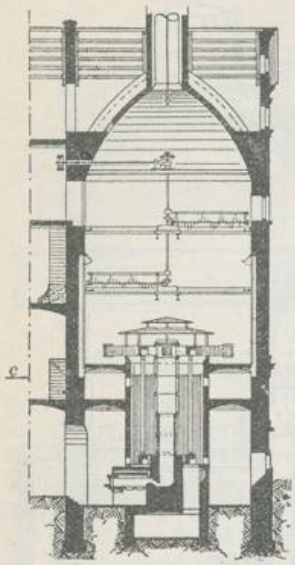
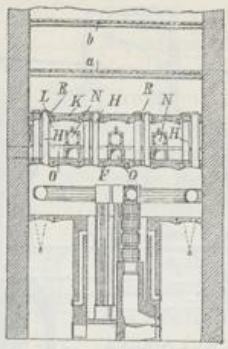


Fig. 182.



Zur Herstellung hellen Malzes ist nach Topf (J. 1901) zwischen der Sau *F* (Fig. 182) und den beiden Horden *a* und *b* eine mit Luftdüsen *H* versehene Zwischensau angeordnet. Die in der Sau erzeugte heisse Luft tritt durch die Luftdüsen *H* nach oben und mischt sich hierbei mit kalter Luft, welche in durch Schieber *N* regelbarer Menge durch Kanäle *O* in die Zwischensau austritt und durch die Düsen *H* concentrisch umschliessende Rohrstutzen *R* im Gewölbe *K* nach oben steigt. Falls die Oberhorde mit frischem Malz beschickt wird, so lässt man durch Schieber *N* in die Zwischensau *L* grosse Mengen kalter Luft unterhalb der Horden einströmen, wodurch das aufgetragene Malz vor der Wärmestrahlung der Heizvorrichtung geschützt und somit das lästige Auskühlen der Darre vermieden wird.

Wichtig ist die Regelung der Temperatur des Malzes beim Darren. Rau (J. 1889) fand auf der oberen Darre für Münchener Malz (° R., 4° R. = 5° C.):

Zeit	Temperatur		Wassergehalt	
	der Luft ° R.	im Malz ° R.	der oberen Schicht Proc.	der unteren Schicht Proc.
7 Uhr	16,0	15	40,20	—
9 „	19,0	16	35,63	32,40
11 „	21,0	25	33,50	29,87
1 „	22,5	26	27,02	22,12
3 „	29,0	35	20,88	17,31
5 „	35,0	44	12,74	10,50
7 „	42,0	54	8,01	7,12
9 „	51,5	61	4,61	4,90
11 „	48,5	62	3,43	3,83
1 „	50,0	61	3,42	2,22
3 „	51,5	62	4,03	2,50

Cihak (J. 1891) empfiehlt für Wiener Malz:

Uhr	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
Temp. (° R.) in der Luft	23	26	28	30	33	38	43	51	54	67	67	abräumen
„ im Malze .	35	40	45	48	52	56	62	68	75	85	85	

Vor allem darf die Temperatur nicht zu rasch steigen, damit die Stärke nicht verkleistert und sog. Glasmalz gebildet wird. Farbmalz zum Färben der Biere wird durch Rösten von Malz hergestellt.

Balke hat verschiedene Proben Gerste von 1883 und die daraus dargestellten Malze untersucht; gefunden wurden in Procenten

Gerste	der Gerste	der Trockensubstanz				Keimfähigkeit
	Trockensubstanz	Stärkewerth	Proteïn N × 6,25 berechnet	Asche	In der Asche Phosphorsäure	Proc.
					Proc.	
Mährische I . . .	84,84	64,8	8,89	2,77	31,82	98,0
Mährische II . . .	85,82	69,2	9,68	2,76	35,14	95
Schlesische . . .	85,19	63,2	10,71	3,02	20,54	84
Magdeburger . . .	84,77	68,9	10,77	2,56	37,19	96
Stumsdorfer . . .	87,75	71,4	10,07	3,08	28,75	95,8
Cöthener	85,84	69,9	10,16	2,58	37,8	97,5

Malz	des Malzes	der Trockensubstanz				Im Extract	
	Trockensubstanz	Extract	Proteïn N × 6,25 berechnet	Asche	In der Asche Phosphorsäure	Maltose	Maltose : Nichtmaltose = 1 :
					Proc.	Proc.	
Mährisches I .	91,18	75,54	11,79	2,65	38,5	69,5	0,46
Mährisches II .	92,22	73,68	9,4	2,85	32,18	72,3	0,39
Schlesisches .	89,35	75,26	8,53	2,48	37,35	68,72	0,45
Magdeburger .	89,34	72,9	10,44	2,39	40,0	72,71	0,38
Stumsdorfer .	93,3	76,19	10,25	2,39	—	70,23	0,31
Cöthener . .	93,2	74,93	9,94	2,49	—	70,63	0,31

Der Gehalt an löslichen stickstoffhaltigen Bestandtheilen verschiedener Malze in Proc. der Trockensubstanz betrug nach Salamon (J. 1887):

Malz	Gesammt-Stickstoff	Albuminoid-Stickstoff	Pepton-Stickstoff	Amid-Stickstoff	Unbekannter Stickstoff
Englisches (gutes)	0,6148	0,1200	0,0340	0,4059	0,0549
„ (gewöhnliches)	0,6167	0,1441	0,0074	0,3804	0,0848
Schottisches (durchschnittlich)	0,5404	0,0514	0,0149	0,4025	0,0716
Französisches	0,7147	0,1047	0,0624	0,5000	0,0476
Dänisches	0,7111	0,1393	0,0634	0,5084	0
Mährisches	0,6159	0,1435	0,0438	0,4286	0
Oder in Procenten des Gesammtstickstoffes:					
Englisches (I)		19,51	5,53	66,02	8,94
„ (II)		23,36	1,20	61,68	13,76
Schottisches		9,51	2,75	76,33	11,41
Französisches		14,64	8,73	69,95	6,68
Dänisches		19,59	8,91	71,50	0
Mährisches		23,30	7,11	69,59	0

Den Einfluss des Darrens und Lagern des Malzes untersuchte Schulte (J. 1898):

	Fermentativvermögen im Malz bez. Gerste-Trockensubstanz	Im Malz bez. der Gerste-Trockensubstanz		Die Malz- bez. Gerste-Trockensubstanz enthält			Dieser lösliche N besteht aus		
		Gesammt N	Extract	Maltose	unlöslichen N	löslichen N	Eiweiss N	Pepton N	Amid N
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Gerste	42,56	1,856	61,85	31,20	1,522	0,334	0,041	0,130	0,163
I. Grünmalz	74,00	2,100	81,45	60,43	1,231	0,869	0,089	0,170	0,610
II. Malz v. d. oberen Darre Endtemperatur 32° R.	78,00	2,100	81,47	58,57	1,311	0,789	0,117	0,157	0,515
III. Malz v. d. mittleren Darre Endtemperatur 35° R.	66,50	2,100	81,40	55,11	1,406	0,694	0,090	0,158	0,446
IV. Malz v. d. mittleren Darre Endtemperatur 42° R.	57,17	2,100	81,17	55,34	1,444	0,656	0,064	0,175	0,417
V. Malz v. d. unteren Darre Endtemperatur 43° R.	49,06	2,100	78,34	50,42	1,422	0,678	0,069	0,177	0,432
VI. Im Trockenschrank bei 64° R. abgedarrt	24,94	2,100	79,49	50,50	1,534	0,566	0,048	0,194	0,324
VII. Im Trockenschrank bei 80° R. abgedarrt	6,93	2,100	76,94	41,92	1,604	0,496	0,047	0,188	0,261
VIII. Im Trockenschrank bei 105° R. abgedarrt	Spur	2,100	37,97	nicht best.	1,863	0,237	0,037	0,037	0,163
IV. Nach 7 Wochen untersucht	—	2,100	79,13	43,58	1,561	0,539	0,041	0,169	0,329
V. Nach 7 Wochen untersucht	—	2,100	78,82	42,66	1,508	0,592	0,062	0,193	0,337
VI. Nach 7 Wochen untersucht	26,64	2,100	79,19	48,54	1,522	0,577	0,043	0,188	0,346
VII. Nach 7 Wochen untersucht	11,11	2,100	80,25	46,57	1,579	0,521	0,044	0,155	0,322

Demnach wird durch das Darren des Malzes: 1. Der Diastasegehalt bez. das Fermentativvermögen bedeutend verringert. 2. Der Extractgehalt wird bei niederer Temperatur nicht wesentlich beeinflusst, bei höherer Temperatur wird derselbe jedoch bedeutend verringert. 3. Der Maltosegehalt wird schon bei niederer Temperatur, schneller bei höherer Temperatur, bedeutend verringert. 4. Der Gehalt an löslichem Eiweissstickstoff geht herunter. 5. Der Gehalt an Peptonstickstoff, der am geringsten im Schwelkmalz ist, wird bei weiterem Darren bedeutend vermehrt, um bei höherer Temperatur wieder zu fallen. 6. Der Amidstickstoff fällt mit zunehmender Temperatur. — Durch das Lagern des Malzes scheint: 1. Das Fermentativvermögen zuzunehmen. 2. Die Extractausbeute scheint bei dem bei niederer Temperatur abgedarrten Malz ab-, bei dem bei höherer Temperatur abgedarrten zuzunehmen. 3. Die Ausbeute an Maltose wird in dem bei niederer Temperatur abgedarrten Malz bedeutend verringert, wohingegen das bei höherer Temperatur abgedarrte Malz mehr Maltose ergibt. 4. Der Gehalt an löslichem Eiweissstickstoff nimmt ab, und zwar mehr in dem bei niedriger, als in dem bei hoher Temperatur abgedarrten Malz. 5. Der Peptonstickstoff verhält sich verschieden. Derselbe nahm zu in dem bei 64° R. abgedarrten Malz, sonst ab.

6. Der Amidstickstoff nimmt in dem bei niederer Temperatur abgedarrten Malz ab, in dem bei höherer Temperatur abgedarrten zu, und bedingt das Verhalten des Amidstickstoffes, dass sich der Gesammtstickstoff ebenso verhält.

Nach Lintner und Aubry (J. 1882, 840 u. 851) soll gutes Malz eine Extractausbeute von mindestens 71 Proc. in der Trockensubstanz geben; im Extract sollen 64 bis 69 Proc. Maltose sein, und demnach das Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose im Extract wie 1:0,45 bis 1:0,55 sich stellen. Ist dieses Verhältniss höher, etwa wie 1:0,30, so vergähren die Biere zu stark und halten wenig Schaum, ist es niedriger, etwa 1:0,60, so ist zu wenig Maltose in der Würze, und die Biere vergähren zu schwach. Diese Verhältnisse sind sicherlich für Malze zu den vollmundigen bayerischen Bieren richtig; in Malzen zu den lichten und weinigen norddeutschen Bieren wurde aber in den obigen Musterproben stets eine grössere Menge an Maltose im Extract, nämlich 68 bis 75 Proc. gefunden, und es dürfte für norddeutsche Malze sich das günstigste Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose im Extract wie 1: 0,35 bis 1:0,47 stellen. Aus der Praxis wird bestätigt, dass solche Malze normale Würzen, schöne Gährungen und schmackhafte Biere liefern. Ferner soll gutes Malz 20 Minuten nach der Abmaischtemperatur von 70° vollständig verzucker sein (vgl. J. 1891, 982).

	Malz für dunkles Bier	für lichtes Bier
Trockensubstanz	94,69 Proc.	93,03 Proc.
Wassergehalt	5,31 „	6,97 „
Extractausbeute:		
aus lufttrockenem Malz	70,24 „ Ball.	69,61 „ Ball.
aus trockenem Malz	74,17 „	74,83 „
Auflösungszeit	30 Minuten	15 Minuten
100 g lufttrockenes Malz liefern:		
Extract	70,24 Proc. Ball.	69,61 Proc. Ball.
Rohrzucker	2,66 „	1,51 „
Reducirende Zucker	4,83 „	5,77 „
Maltose	34,85 „	39,63 „
Dextrin	17,74 „	12,37 „
Albuminoide, Asche u. s. w.	10,16 „	12,99 „
Das Verhältniss von Dextrin: Maltose	= 1:1,96	= 1:3,20.

Das Verhältniss von Dextrin zu Maltose ist in erster Linie abhängig vom Diastasegehalt des Malzes. Je mehr Diastase vorhanden, desto mehr Maltose entsteht. Dieses Verhältniss kann man in der Praxis durch Aenderung des Maischprocesses beeinflussen. Die Kenntniss desselben ist daher insbesondere bei dem neuerdings sich immer mehr geltend machenden Bestreben, niedrig vergohrene Biere herzustellen, von Wichtigkeit (J. 1891).

Diastase. Zur Herstellung von Diastase weicht Wilson (J. 1891) Malz in 10proc. Alkohol, fällt nach 8 Stunden das klare Filtrat mit absolutem Alkohol, löst den Niederschlag in Wasser und fällt nochmals mit Alkohol. Ivon (J. 1900) zieht mit 20proc. Alkohol aus. Hirschfeld (J. 1887) hält die Diastase für eine Modification eines besonderen Gummis, nach Lintner (J. 1886) ist sie dagegen ein Oxydationsproduct gewisser Proteïnstoffe der Gerste.

Nach Seyffert (J. 1899) schwankt der Stickstoffgehalt der in verschiedener Weise hergestellten Diastase von 8,7 bis 11,5 Proc. Aus seinen Versuchen folgt, dass mindestens 3 Enzyme vorhanden sind, und dass der Stärkeabbau durch die vereinte Thätigkeit mehrerer Enzyme zu Stande kommt. Es kann sich also nicht mehr um die Aufgabe handeln, reine Diastase darzustellen, sondern die Enzyme von einander zu trennen.

Durch Erwärmen wässeriger Diastaselösungen wird das Fermentativvermögen je nach der Temperatur mehr oder weniger herabgedrückt; weniger stark ist jene Verminderung des Fermentativvermögens bei Gegenwart von Stärke, wenn die Diastase also zugleich Gelegenheit zu wirken hat (vgl. J. 1890). Wirkt die Diastase bei gewöhnlicher Temperatur auf Stärke, so büsst sie dadurch nicht an Fermentativvermögen ein.

Die Einwirkung der Diastase auf Stärke $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ besteht nach Bourquelot (J. 1887) in einer allmählichen Wasseraufnahme, wobei zunächst ein Dextrin $(n-1)(C_{12}H_{20}O_{10}$ und 1 Mol. Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, alsdann ein zweites Dextrin $(n-2)C_{12}H_{20}O_{10}$ und 1 Mol. Maltose entsteht u. s. f., bis schliesslich durch diesen „Abbau" (dégradation) die Stärke vollständig in Maltose verwandelt und das Reductionsvermögen 52 erreicht ist, d. h. die Flüssigkeit zeigt schliesslich der Kupferlösung gegenüber 51 bis 52 Proc. des Reductionsvermögens, welches nach völligem Uebergang der Stärke in Glykose beobachtet werden müsste.

Pottevin (J. 1899 u. 1900) behandelte verkleisterte Kartoffelstärke bei 79 bis 80° mit Malzdiastase; es bildete sich fast kein Zucker, die Dextrine wurden durch fractionirte Fällung mit Alkohol getrennt. Die in 70proc. Alkohol löslich bleibenden Dextrine bildeten ein weisses, in kaltem Wasser leicht und reichlich lösliches Pulver; mit Jod färbten sich ihre Lösungen gelb; es sind Achroodextrine. Die Dextrine, welche in 25proc. Alkohol in Lösung bleiben, aber in 40proc. Alkohol gefällt werden, bilden ein weisses, sich in kaltem Wasser wenig und schwer, in heissem Wasser mehr lösliches Pulver. Die kalten Lösungen sind stets opalescirend. Jod färbt ihre Lösungen rein blau; es sind Amylodextrine. Die Dextrine, welche in 55proc. Alkohol in Lösung bleiben, in 65proc. aber ausfielen, bilden eine weissliche, in kaltem Wasser leicht lösliche Substanz. Die Lösungen sind klar und färben sich mit Jod roth, nie blau oder violett; es sind Erythrodextrine. Das Maltodextrin von Brown und Morris ist keine Verbindung, sondern lediglich ein Gemisch von Maltose und Dextrin. — Das Stärkekorn besteht in physikalischer Beziehung aus einer heterogenen Masse und bleibt auch nach der Verkleisterung heterogen; die am wenigsten dichten Antheile geben einen Kleister, der sich rasch in Dextrin und Zucker verwandelt; die dichtesten Antheile liefern einen Antheil, der nur langsam in Dextrin und Zucker übergeht; sie geben die Restdextrine, die zwar nicht unangreifbar, aber schwer anzugreifen sind in jedem am Ende angelangten Verzuckerungsgemisch. — Prior (J. 1900) unterscheidet mehrere Achroodextrine.

Die Wirksamkeit verschiedener Malze untersuchte Morawski (J. 1887). Durch Einwirkung von 50 cc Malzauszug (1 : 20) auf 25 g verkleisterte Stärke wurden folgende Mengen Maltose erzeugt:

Gerstenmalz . . .	14,699 g	Maltose
Roggenmalz . . .	13,433 „	„
Weizenmalz . . .	15,513 „	„
Hafermalz	4,318 „	„
Maismalz	4,062 „	„

Darnach ist die verzuckernde Kraft von Hafermalz und Maismalz viel geringer als die der anderen Malze.

Nach Schultze wird eine rasche Ueberführung der Stärke in Extract nur durch Maischen bei 70° erreicht. Eine Erhöhung dieser Temperatur erscheint bedenklich, weil verschiedene Malzsorten, bei 72,5° gemaischt, opalisirende Würzen liefern, d. h. einen Theil des Extractes wieder ausscheiden. Malz bis zum Verschwinden der Stärke gemaischt lieferte folgende Ausbeuten:

	11 Stdn. bei 60°	$5^1/_2$ Stdn. bei 63°	$2^1/_2$ Stdn. bei 65°	je $^1/_2$ Stde. bei 65°, bei 70°	10 Min. bei 72,5°
Extract	80,39	79,93	79,51	78,75	78,16
Maltose	60,33	55,98	51,64	47,29	42,97
In 100 Th. Extract sind Maltose .	75,04	70,04	64,95	60,05	54,98

So günstig die Temperatur 60° auch theoretisch für die Ausbeute ist, so kann man doch in der Praxis keinen Maisch 10 Stunden lang digeriren; auch 6 Stunden haben schon etwas Missliches, und es ist kaum ausführbar, von 63° nicht fortwährend in 65°

hineinzugerathen. Andererseits wird bei 70° und darüber verhältnissmässig wenig Maltose gebildet und entzieht sich überhaupt trotz aller Jodreaction immer Stärke der Auflösung und bleibt bei den Trebern.

Die Einwirkung von Diastase auf unverkleisterte Stärke prüfte Lintner (J. 1890), indem er 2 g Stärke mit 50 cc Malzauszug auf die betreffende Temperatur erwärmte. Dadurch wurden verzuckert:

	bei 50°	55°	60°	65°
Kartoffelstärke . .	0,13 Proc.	5,03 Proc.	52,68 Proc.	90,34 Proc.
Reisstärke	6,58	9,68	19,68	31,14
Gerstenstärke . . .	12,13	53,30	92,81	96,24
Grünmalzstärke . .	29,70	58,56	92,13	96,26
Darrmalzstärke . .	13,07	56,02	91,70	93,62
Weizenstärke . . .	—	62,23	91,08	94,58

In der Praxis wird durch das Decoctionsverfahren (S. 331) die Stärke in dem gekochten Maischeantheil gut vorbereitet. Da aber durch dasselbe ein guter Theil der Diastase vernichtet wird, sollen die Temperaturen von 60 bis 70° nur langsam überschritten werden, damit der bei diesen Temperaturen nicht aufgeschlossene Theil nicht Veranlassung zu Kleistertrübungen gebe.

Bungener und Friess untersuchten das Verhalten der Stickstoffverbindungen im Malze beim Maischprocess. Sechs aus verschiedenen Malzen (hell, bei 65° abgedarrt) bereitete Würzen (Infusion: $^3/_4$ Std. 20 bis 70°, $^1/_2$ Std. bei 70°) nicht gekocht, ergaben in Procente des trockenen Malzes berechnet

	Auvergne (1,40 Proc. N)	Ungarn (1,43 Proc. N)	Elsass (1,58 Proc. N)	Elsass (1,59 Proc. N)	Ungarn (1,72 Proc. N)	Champagne (1,73 Proc. N)
Gesammtstickstoff .	0,504	0,535	0,581	0,580	0,514	0,630
wovon						
Eiweissstickstoff .	0,158	0,125	0,163	0,176	0,166	0,184
Peptonstickstoff .	0,070	0,072	0,080	0,070	0,060	0,060
Amidstickstoff . .	0,276	0,338	0,338	0,334	0,288	0,386

Ferner wurde ungarisches Malz mit Wasser 2 Std. auf 40 bis 45°, $^5/_4$ Std. auf 45 bis 70° und $^1/_2$ Std. auf 70° gehalten (I); dasselbe mit warmem Wasser übergossen, so dass das Gemisch 60° hatte, in 15 Minuten auf 70° gebracht und darauf $^1/_2$ Std. gehalten (II); dieselbe Würze nach $2^1/_2$stündigem Kochen am Rückflusskühler (III). Der Stickstoffgehalt betrug in Procent des Extractes der Würzen:

	I	II	III
Gesammtstickstoff . .	0,785	0,650	0,540
wovon			
Eiweissstickstoff . .	0,155	0,163	0,057
Peptonstickstoff . . .	0,179	0,125	0,100
Amidostickstoff . . .	0,451	0,362	0,383

Die Menge der Peptone in der Würze I ist also die grösste, so dass dieselben hauptsächlich während der Infusion, und zwar wahrscheinlich bei etwa 40° gebildet werden. Auch der Gehalt an Amiden ist bei dieser Würze höher als bei der anderen. Man bemerkt ferner, dass das Kochen der Würze ausser der Fällung einer beträchtlichen Menge von Eiweiss auch eine Verminderung des Peptongehalts bewirkt, was schon von Ullik beobachtet worden ist. In diesem Fall entspricht dieser Verminderung eine beinahe gleiche Erhöhung der Amidmenge.

Ein peptonisirendes Enzym (Peptase) ist nach Laszczynski (J. 1899) im Malz nicht nachzuweisen; ebensowenig finden sich nachweisbare Mengen von Peptonen in Malz, Würze und Bier. Es sind die stickstoffhaltigen Verbindungen in Malzauszügen, Würze und Bier zwecks quantitativer Trennung und Bestimmung in coagulirbare Eiweisskörper, Albumosen und Amide

eingetheilt worden, wobei man erstere durch Coagulation unter Druck, die Albumosen durch Aussalzen mit Zinksulfat, und aus den Amiden die Xanthinkörper durch Natriumbisulfit und Kupfersulfat (nach Krüger) ausfällt und die hierbei erhaltenen Stickstoffzahlen (nach Kjeldahl) in Rechnung zieht. Der Rest des löslichen Gesammtstickstoffs entfällt auf die unbestimmbaren Amide. Bier ergab in 1 *l*:

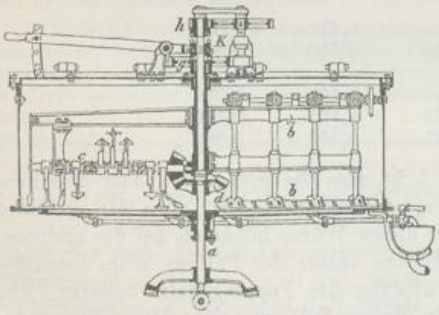
	Dunkles Bier		Helles Bier	
	A.	B.	A.	B.
Gesammtstickstoff	0,888	0,831	0,655	0,620
Albuminstickstoff	0,014	0,015	0,015	0,014
Albumosenstickstoff	0,186	0,194	0,157	0,145
Xanthinstickstoff	0,046	0,046	0,032	0,032
Anderweitiger Amidstickstoff .	0,642	0,576	0,451	0,429

Es ist anzunehmen, dass den Xanthinbasen ein Theil der anregenden Wirkung des Bieres zugeschrieben werden kann. Nach Loe (J. 1899) werden die im Malz vorhandenen, in Wasser löslichen Eiweissstoffe während des Keimungsprocesses gebildet. Peptase ist im Malze nicht vorhanden, mithin auch keine Peptone in Würze und Bier. Es findet auch beim Maischen kein peptonisirender Abbau des Eiweisses statt. Nach Wahl (J. 1901) sind die Eiweissstoffe im Getreide vorgebildet. Dagegen ist nach Weis (J. 1900 u. 1901) kein Zweifel, dass die Peptase während des Brauprocesses wirkt, und dass sie in hohem Grade für den Gehalt des Bieres an stickstoffhaltigen Bestandtheilen bestimmend ist. Ausser dem proteolytischen wurde ein Eiweiss coagulirendes Enzym im Malz nachgewiesen (vgl. J. 1879, 843).

Nach Windisch (J. 1900) ist in der gekeimten Gerste ein proteolytisches Enzym enthalten. Beweis dafür ist: die Verflüssigung von Gelatine, die Selbstverdauung wässeriger Malzauszüge, die Gewinnung eines proteolytisch wirkenden Körpers durch Extraction von Malz mittels Glycerin. Das Enzym wirkt auf durch den Keimprocess gelöstes Eiweiss je nach Temperatur und Säuregehalt der Lösung in verschiedener Weise ein: bei niedriger Temperatur ist der Abbau weitgehend, aber langsam, bei höherer Temperatur ist der Abbau schnell, aber nicht weitgehend, Zusatz von organischen Säuren (Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, 0,2 bis 0,4 Proc.) wirkt fördernd auf die Menge des abgebauten Eiweisses, Anhäufung der Verdauungsproducte in den Lösungen hemmen die weitere Thätigkeit des Enzyms. Das Enzym liefert bei der Verdauung von Gersten- resp. Malzeiweiss keine wahren Peptone.

Würzeherstellung. Zum Einteigen oder Einmaischen des Malzes verwendet man Maischgefässe, meist runde Bottiche mit doppeltem Boden; der obere der beiden Böden ist durchlöchert und befindet sich einige cm über dem unteren. Das geschrotene Malz fällt vom Malzboden durch ein Rohr, in welchem es mit Wasser von 50 bis 60° gemischt wird, in das Maischgefäss. Das Durcharbeiten der Masse geschieht meist durch besondere mechanische Rührvorrichtungen (Maischmaschinen). Beim Auflockern der Treber macht z. B. die Hackerwelle *c* (Fig. 183) eine grössere Anzahl Umdrehungen, während die fortschreitende Bewegung des Rahmenwerkes *b* langsam vor sich geht. Beim Auftrebern dagegen macht das Rahmenwerk *c* gleichviel Umdrehungen mit Welle *a*. Diese beiden verschiedenen Bewegungen werden erzielt, indem man den Klauenmuff *k* entweder mit dem Rade *g* oder *h* in Eingriff bringt (J. 1891). Beim Infusionsverfahren geschieht die Erhöhung der Temperatur bis auf 70° nur allmählich, damit keine Kleisterbildung stattfindet. Nachdem die Maische etwa eine Stunde lang auf der Zuckerbildungstemperatur erhalten worden ist, zapft man die entstandene Würze in die Braupfanne ab. Nach dem Abfliessen der ersten Würze macht

Fig. 183.



man den zweiten Guss (Nachguss), um die Trebern möglichst zu erschöpfen, indem man die Trebern mit siedendem Wasser übergiesst und aufmaischt und die Maische $^1/_2$ bis 1 Stunde lang wieder bei etwa 70° stehen lässt.

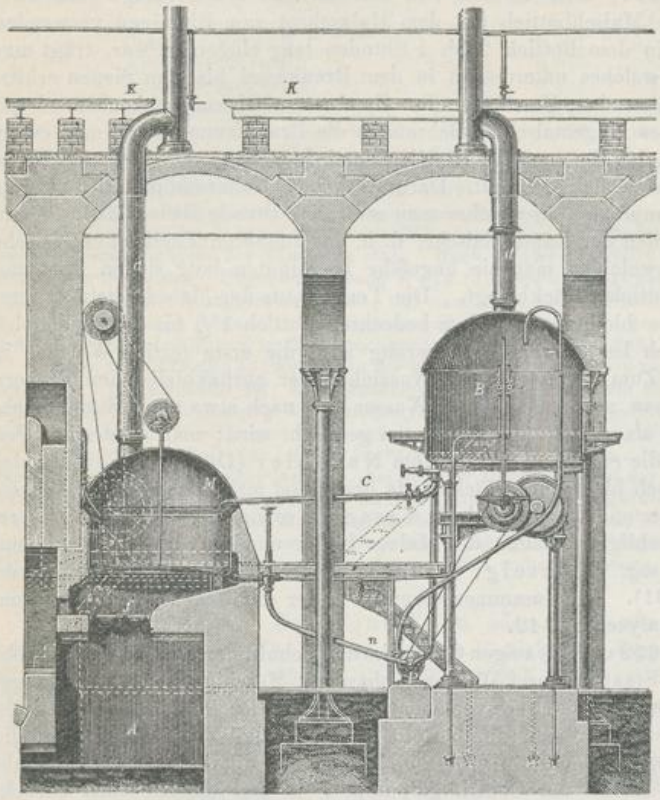
Nach dem Münchner Maischverfahren (Dickmaisch- oder Lautermaischkochen (vgl. J. 1900, 397) wird die zum Sud erforderliche Wassermenge (der Guss) getheilt, $^2/_3$ werden im Maischbottich mit dem Malzschrot zum Einteigen verwendet. Nachdem die Maische in dem Bottich 2 bis 4 Stunden lang eingeteigt war, trägt man das letzte $^1/_3$ Wasser, welches unterdessen in dem Braukessel bis zum Sieden erhitzt worden ist, unter fortwährendem Umrühren ein. Zum ersten Dickmaischkochen schöpft man etwa die Hälfte des eingemaischten Schrots in die Braupfanne, worin man es bei Schenkbier 30 Minuten, bei Sommerbier 75 Minuten sieden lässt. Die siedende Masse wird in das Maischgefäss zurückgeschöpft. Darauf folgt das Ueberschöpfen der zweiten Dickmaische in die Braupfanne, in welcher man etwa eine Stunde sieden lässt. Dann beginnt das Ueberschöpfen der Lautermaische, d. h. des dünneren Theiles der Maische in den Braukessel, in welchem man sie ungefähr 15 Minuten lang sieden lässt und sodann in den Maischbottich zurückbringt. Die Temperatur der Maische beträgt jetzt etwa 70°. Die Maische bleibt nun in dem bedeckten Bottich $1^1/_2$ bis 2 Stunden sich selbst überlassen. Nach beendigter Verzuckerung wird die erste fertige Würze in die Pfanne gepumpt. Zum vollständigeren Ausziehen der zurückbleibenden Trebern (Anschwänzen) giesst man nochmals heisses Wasser auf, nach etwa einer Stunde zieht man die zweite Würze ab, welche mit der ersten gemischt wird; man wiederholt den Nachguss und benutzt die erhaltene Würze zum Nachbier (Dünnbier, Covent oder Convent). Die dann noch bleibenden Rückstände übergiesst man nochmals mit Wasser und benutzt diesen letzten Auszug (Glattwasser), sowie die teigartige Masse, welche sich aus den mehligen Theilen des Malzes bildet und auf den Trebern beim Maischen absetzt, den sog. Malzteig, auf Branntwein, sowie zur Fabrikation von Essigwürze (vgl. J. 1891). Die Zusammensetzung von der erhaltenen Würze und vom Nachguss zeigen die Analysen S. 342.

Fig. 184 u. 185 (S. 332 u. 333) zeigen Grundriss und Schnitt der Sudhauseinrichtung der bayerischen Staatsbrauerei Weihenstephan mit Maschinenbetrieb. Das gequetschte Malz wird in dem mit Rührwerk versehenen Maischbottich *B* mit Wasser gemischt (daher Maischen). Dann lässt man durch Rohr *C* einen Theil des Gemenges in die Maischpfanne *M* fliessen, kocht unter Umrühren, bringt dann die durch das Rohr *n* abfliessende heisse Masse mittels der Centrifugalpumpe *P* in den Maischbottich zurück, mischt gut, kocht nochmals einen Theil derselben in der Maischpfanne, so dass nach dem Zurückpumpen in den Maischbottich die zur Ueberführung der Stärke in Dextrin und Maltose gewünschte Temperatur von 68 bis 70° erreicht wird. Ist die Zuckerbildung beendet, so wird das Gemisch in den mit Siebboden versehenen Läuterbottich *L* gebracht, in welchem die Treber zurückbleiben, während die Lösung (Würze) durch Röhren *o* in eine gemeinschaftliche Rinne abfliesst und dann zur Würzepfanne *W* mit eingelegter Dampfschlange gelangt, um hier mit Hopfen gekocht zu werden. Die entwickelten Wasserdämpfe entweichen durch Dunströhren *a*. Die Würze fliesst dann durch einen Hopfenseiher und wird geläutert auf die Kühlschiffe *K* gepumpt.

Lintner (J. 1884) zieht dieses bayerische Decoctionsverfahren mit 2 Dickmaischen und einer Lautermaische jedem anderen Verfahren vor, weil er sich durch verschiedene Versuche und jahrelange Beobachtungen überzeugt hat, dass damit am sichersten gleichartige Biere erhalten werden. Durch das Dickmaischsieden wird die Zuckerbildung wesentlich im Zaume gehalten und die Extractausbeute befördert. Die Einbusse an Diastase wird weitaus aufgehoben durch die Vorbereitung, welche der gesottene Maischantheil für die Wirkung des Restes an Diastase erfährt.

Durch die langsamere oder raschere Steigerung beim Erwärmen des Dickmaisches hat man es in der Praxis innerhalb gewisser Grenzen in der Hand, im Verhältnisse zwischen Zucker, Extract u. s. w. eine den speciellen Anforderungen genügende Würze zu erlangen, worin ausserdem neben der Beschaffenheit des Darrmalzes der Einzelncharakter der Biere aus verschiedenen Brauereien, in welchen auf Dickmaische gearbeitet wird, zum grossen Theil liegt.

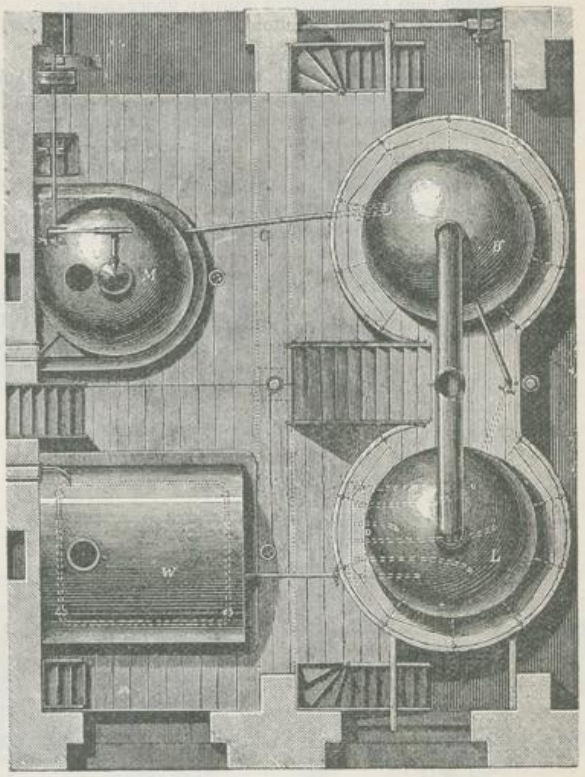
Fig. 184.



Nach Michel (J. 1899) findet die Hauptextraction während der Maischung bei 37,5° (30° R.) statt. Auf diese folgt die fortwährende Bildung der Maltose auf Kosten des Dextrins besonders zwischen 37,5 bis 50°. Ferner wahrscheinliche Regeneration des Dextrins auf Kosten der stickstofffreien Extractstoffe besonders bei 65 bis 77°. Die Hauptmasse des Eiweisses geht bei 37° in Lösung und findet eine fortwährende Abminderung bis 65° wahrscheinlich durch Gerinnen des gerinnbaren Antheils und Ausscheidung desselben statt, von wo ab Constanz eintritt. Die höchste Zucker- und Extractausbeute wird erreicht, wenn man mit 50° einmaischt und innerhalb $^1/_2$ Stunde die Maische auf 70° stellt und bei dieser Temperatur $^1/_2$ Stunde verweilt. Von besonderem Einfluss auf die Beschaffenheit des Malzextractes sind jedoch die Zwischentemperaturen, welche bis zur Erreichung der Verzuckerungstemperatur angewendet werden. Werden diese Zwischentemperaturen nicht eingehalten und die Verzuckerungstemperatur in möglichst kurzer Zeit zu erreichen gesucht, so erhält man eine niedere Extractausbeute, maltosearme Würzen, welche schlecht vergähren, unvollkommen oder schwer klärende Biere liefern, welche den Schaum nicht halten und an Vollmundigkeit zu wünschen übrig lassen. — Derselbe empfiehlt das an der Münchener praktischen Brauerschule eingeführte gemischte Brauverfahren: In der Pfanne erwärmt man für 1 hl Malz 2 hl Wasser auf 60° (48° R.), sodann lässt man für je 1 hl Malz 140 bis 150 *l* in den Bottich ablaufen und teigt in dasselbe unter anhaltendem Maischen das Malzschrot ein. Nachdem die Temperatur im Maischgefäss vollständig ausgeglichen, wozu

man in der Regel 25 Minuten verwendet, ist solche auf 52° gefallen und bleibt bei diesen Graden die Gesammtmaische $^3/_4$ Stunden der Ruhe überlassen. Während dieser Zeit wird der Rest des Wassers in der Pfanne zum Kochen gebracht, und es beginnt nun das eigentliche Maischen. Mit diesem kochenden Wasser steigert man die Temperatur des Maischgutes auf 65° und wird der Zulauf des Wassers so geregelt, dass die Arbeit des Maischens und der Temperaturausgleich in 20 Minuten vollendet ist. Nun bleibt die Einmaischung abermals $^3/_4$ Stunden zum Zweck der Verzuckerung auf der Ruhe stehen, sodann wird wieder aufgemaischt und unter lebhaftem Maischen die Hälfte der ganzen Maische in die Maischpfanne gepumpt, wo man solche innerhalb einer Stunde ganz allmählich zum Kochen steigert. Die Kochdauer kann je nach Qualität des Bieres $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden ausgedehnt werden. Hierauf wird abgemaischt, wodurch unter fleissigem Maischen die übliche Abmaischtemperatur (75°) erzielt wird (J. 1898).

Fig. 185.



Auf der Schöneberger Schlossbrauerei wird das Dickmaischverfahren in folgender Weise ausgeführt (J. 1889):

Malzschrot wurde eingemaischt	2500 k
Es wurde mit soviel Wasser eingemaischt, dass im Maischbottich erhalten wurde eine Maische von	92 hl
Die Temperatur der kalten Maische war	17,5° (14° R.)
In der Pfanne wurde zum Aufbrühen Wasser gekocht	33,5 hl
Anfangstemperatur des Wassers	56,25° (45° R.)
Während des Aufbrühens verdampfte aus der Pfanne	82,8 *l*
Zum Aufbrühen wurde Wasser verwendet	32 hl
Die ganze Maische wurde hierdurch gebracht auf	124 hl
Die Temperatur der Maische stieg durch das Aufbrühen auf	37,5° (30° R.)
Als erste Dickmaische wurden in die Pfanne abgelassen und zum Kochen gebracht	30 hl
Während des halbstündigen Kochens der Dickmaische verdampften	4 hl
Die Temperatur der Maische im Bottich stieg auf	50° (40° R.)
Als zweite Dickmaische wurde in die Pfanne abgelassen und zum Kochen gebracht	40 hl
Während des Kochens verdampften in 35 Minuten	4 hl

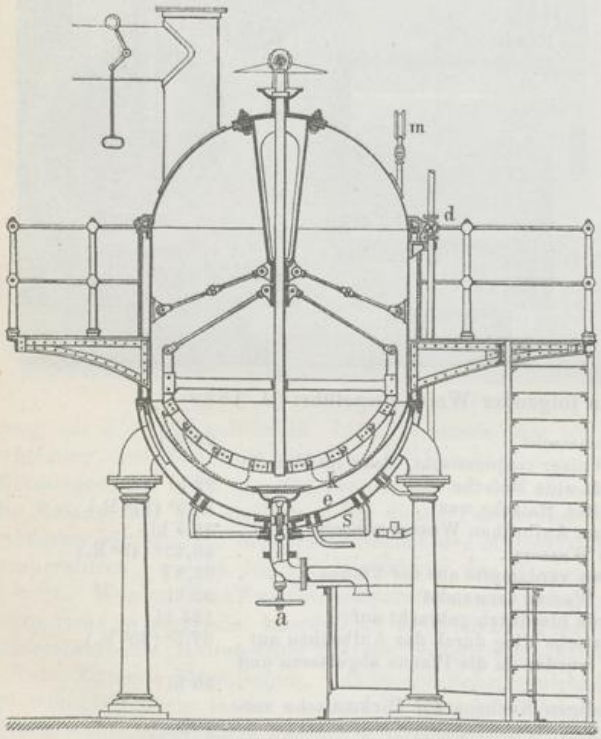
Die Temperatur der Maische im Bottich stieg auf	61,25° (49° R.)
Als Lautermaische wurden in die Pfanne abgelassen und zum Kochen erwärmt	53 hl
Während des Kochens verdampften in 35 Minuten	4 hl
Die Temperatur der Maische im Bottich stieg durch die Lautermaische auf	75° (60° R.)
Nach dem Läuterbottich wurden übergepumpt	112 hl
Zeitverbrauch in Minuten	286

Würzekochen.

Aus dem Läuterbottich sind Vorderwürze und Nachguss zusammen an Würze gewonnen	152 hl
Die Durchschnittstemperatur am Einlauf betrug	72,5° (58° R.)
Gekocht ist die Würze	2 Std. 35 Min.
Ausgeschlagen sind	140 hl
Eingedampft sind	12 hl
Saccharometer-Anzeige	12 Proc. B.
Gesammtdauer der Arbeiten im Sudhause	735 Minuten
Ausbeute von Malz	65,19 Proc. B.

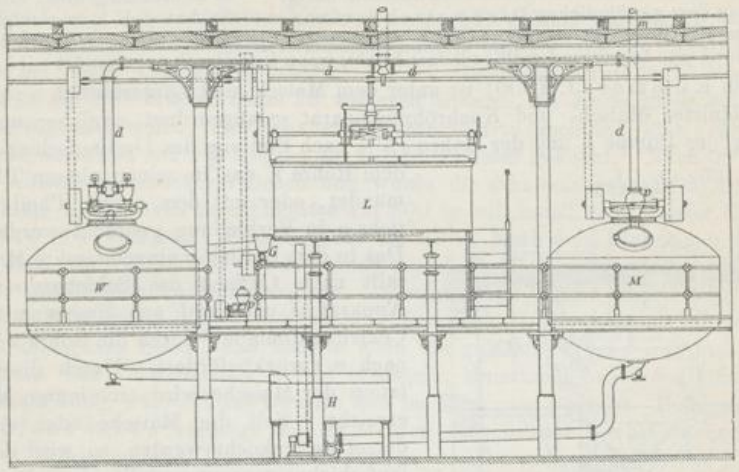
Neuerdings werden Braupfannen mit Dampfheizung versehen. Die Dampfbraupfanne von Novak & Jahn (J. 1890) für einen Sud von 75 hl besteht z. B. aus einer halbkugelförmigen doppelwandigen Kochschale, einer cylindrischen Zarge und einer halbkugelförmigen Haube (Fig. 186). Der Dampf tritt zwischen die beiden Böden der Kochschale ein, so dass der Innenboden *k*, welcher aus Kupfer und aus einem einzigen Stück gefertigt ist, die eigentliche Heizfläche der Pfanne bildet. Jede Niet- oder Schraubenverbindung, welche etwa eine Undichtheit zwischen Kochraum und Dampfraum zur Folge haben könnte, ist vollständig vermieden. Der äussere Mantelboden *e*, aus starken Blechen hergestellt, ist noch besonders mit einer Blechschalung wegen Wärmestrahlung geschützt. Am Scheitel des Kupferbodens ist das in einer Stopfbüchse laufende Ausflussrohr so angebracht, dass alle Ausdehnungen des Kupferbodens ermöglicht werden; bei *a* befindet sich das Auslassventil. Im Innern der Pfanne selbst befindet sich das Rührwerk, welches ebenso wie bei den gewöhnlichen Rundpfannen durchgeführt ist. Um die Pfanne selbst läuft eine mittels einer leichten schmiedeisernen Stiege erreichbare ganz in Eisen construirte Gallerie.

Fig. 186.



Bei der in der Brauerei in Nürtingen eingerichteten Kesselmaischung mit Dampfbetrieb ist der Maischkessel *M* (Fig. 187) in bekannter Weise mit Thermometer, Sicherheitsventil, Manometer, Einströmung für kaltes und warmes Wasser, doppeltem Kugelboden mit Dampfeinströmung u. dgl. versehen. Der Vormaischapparat *v* ist durch Rohr *m* mit dem Schrotkasten verbunden. Eine Maischmaschine

Fig. 187.



mit Doppelbewegung bewerkstelligt die Temperaturausgleichung. Der Abdampf entweicht durch Rohr *d* zu einem Wasservorwärmer. Der Maisch- und Läuterbottich *L* enthält eine verbundene Maisch-Treberaufhack- und Treberausschlagmaschine und ist mit Grand *G* und Vorschusswürzepumpe *p* verbunden. Der Würzekessel *W* ist wie der Maischkessel eingerichtet, nur ist am Mantel ein Würzestandglas angebracht. Sämmtliche Gefässe sind aus Eisenblech hergestellt, Mäntel und Böden verkleidet. Bei einfachen Sudwerken läuft die Würze in den gemeinschaftlichen Bier- und Maischkessel, bei Doppelsudwerken in den eigentlichen Bierkessel. — Der Hopfenkessel *H* wird mit der gleichen Kreiselpumpe *P*, mit welcher auch die Maische gepumpt wird, auf die Kühle ausgeschlagen. Man lässt sofort heisses Wasser nachlaufen, wodurch alle etwa in den Röhren befindliche und namentlich die Würze noch gewonnen wird, welche in den durch den Hopfenseiher zurückgehaltenen Hopfen in nicht zu unterschätzender Menge enthalten ist. Durch das Kochen des Hopfens werden die in der Siedhitze löslichen Bestandtheile desselben (Hopfenbitter, Hopfenöl, Hopfenharz) bestmöglichst ausgezogen und dem Biere als nothwendige Bestandtheile einverleibt.

Das Brauverfahren auf diesem Sudwerke ist folgendes:

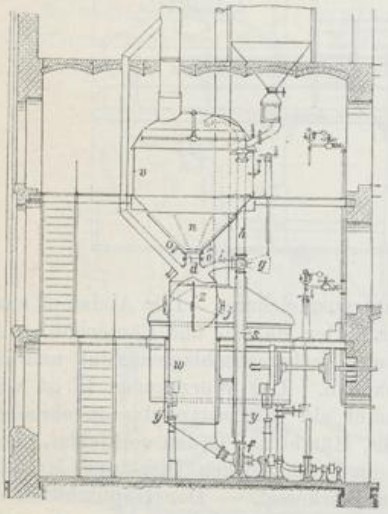
Bei 37° Temp.	Einmaischen und Maischen im Kessel	6 Uhr	— bis	6 Uhr	30
auf 52°	langsam erhöhen	6	30 „	7	30
	Aufpumpen ½strammen Maische, bleibt im Kessel	7	30 „	7	50
auf 60°	erhöhen	7	50 „	8	05
auf 65°	erhöhen	8	05 „	8	20
bei 65°	verzuckern	8	20 „	8	40
auf 100°	erhöhen zum Sieden	8	20 „	8	40
	Dickmaisch kocht	9	10 „	9	55
auf 65°	im Läuterbottiche zu brühen	9	55 „	10	15
auf 65°	Läutermaisch in der Pfanne	10	15 „	10	25

auf 100° Temp.	erhöhen	10 Uhr	25	bis 10 Uhr	35
	kocht	10	35	„ 11	20
72°	abmaischen	11	25	„ 11	35
	Ruhe und vorschiessen lassen	11	35	„ 12	—
	abläutern, aufhacken und zweimal anschwänzen	2	45	„ 5	—

Zu einem Sude wurden 1300 k Malz verwendet; die Ausbeute betrug 65 hl mit 13,1 Proc. Balling oder zu einem Hektograd waren 1,55 k Malz nöthig, woraus sich die Ausbeute mit 69 Proc. ergibt. Die Gährungen der Würzen waren sehr schön, Glanz, Vollmundigkeit und Geschmack der Biere liessen nichts zu wünschen übrig. — In Fohrenburg dient ein gleiches Sudwerk zu dem gewöhnlichen Dickmaischverfahren. Es hat sich hier gezeigt, dass es für vollmundige Biere gut sein kann, unter schwachem Drucke zu kochen, wogegen die Würze in der Pfanne sich besser und vollkommener bricht, wenn kein Druck angewendet wird (J. 1886).

Nach Kummer (J. 1900) ist unter dem Maisch- und Läuterbottich *v* (Fig. 188) ein combinirter Maisch- und Kochröhrenapparat *w* angeordnet, welcher unter Vermittelung der Pumpe *f* und der Rohre *s h* je nach Stellung des Dreilaufschiebers *g* mit dem Rohre *i*, das in seinen oberen Theil einmündet, oder mit dem oberen Theil des Bottichs *v* in Verbindung gebracht werden kann. Das in dem Bottich *v* eingemaischte Malzschrot fällt nach Oeffnen des Schiebers *d* in den Apparat *w* und wird aus diesem mittels der Centrifugalpumpe *f* durch die Rohre *s h* wieder nach *v* zurückbefördert. Durch diese Circulation der Maische wird eine innige Mischung erreicht. Soll die Maische oder ein Theil derselben gekocht werden, so wird der Dreilaufschieber *g* so umgestellt, dass die Maische ihren Weg nur durch *w s i* nimmt. Die Apparate *w* und *s* sind mit Dampfmänteln *y y* versehen, so dass während der Circulation der Maische durch diese Apparate die Maische zum Kochen erhitzt wird. Nach dem Kochen wird die Maische wieder nach Bottich *v* zurückgepumpt und aus diesem Apparat, dessen unterer mit Senkboden *n* und Läuterröhren *o* versehener Theil conisch gestaltet ist, abgeläutert. Während des Abläuterns wird zuweilen das Abziehen der Würze unterbrochen und die ganze Masse umgepumpt, um dadurch eine Lockerung der Treber zu erzielen und eine besondere Aufhackmaschine entbehrlich zu machen. Nach dem Abläutern werden die Treber aus dem Apparat fortgeschafft, indem die Treberrutsche *z* in die punktirt gezeichnete schräge Lage gebracht und die Luke *j* geöffnet wird (vgl. J. 1895, 897).

Fig. 188.



Bleisch (J. 1900) und Ganzenmüller (J. 1901) empfehlen diese Dampfkochung auch für bayerische Brauereien.

Würzekochen. Die durch Infusion oder Decoction erhaltene Würze wird gekocht, um sie zu concentriren, den Hopfen auszuziehen und einen Theil der Proteïnstoffe auszuscheiden. Wenn in einer Probe die darin schwebenden Flocken sich schnell absetzen und die Flüssigkeit klar erscheint, ist die Würze gar (geschieden oder gebrochen); ist, besonders bei dem Infusionsverfahren, die Würze zu concentriren, so wird das Kochen bis zum verlangten Concentrationsgrade fortgesetzt.

Die Menge des Hopfens richtet sich nach der Güte des Hopfens und nach der Art der Aufbewahrung. Zum Winter- oder Schenkbier nimmt man in Bayern gewöhn-

lich auf 1 hl 0,5 bis 0,7 k je nach seiner Güte. Zum Sommer- oder Lagerbier rechnet man für das Bier, welches für das Frühjahr bestimmt ist, auf 1 hl trocknes Malz 1 k. Für Bier, welches sich am längsten halten soll, rechnet man 1,5 bis 2 k neuen Hopfen auf 1 hl Malz. Von den Bestandtheilen des Hopfens sind wichtig die Bitterstoffe, dann die Gerbsäure, welche einen Theil der Proteïnstoffe niederschlägt. Das Hopfenharz wirkt conservirend (S. 317).

Den Einfluss des Maischens und Kochens auf die Zusammensetzung der Würze untersuchte Loe: 1. Langsame Maischung: 100 g Malz wurden mit 400 cc bei 17,5° (14° R.) eingemaischt, innerhalb 10 Minuten auf 45° (36° R.) gesteigert und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit wurde in 20 Minuten die Temperatur auf 80° erhöht, nach 25 weiteren Minuten die eingetretene vollständige Verzuckerung festgestellt. Die erhaltene Würze filtrirte rasch und klar. Es wurden nun 600 cc derselben mit 1 g Hopfen am Rückflusskühler gekocht. Nach 30 Minuten erfolgte schöner grossflockiger Bruch und wurde die erhaltene gehopfte Würze filtrirt und das klare Filtrat nach dem Erkalten auf 600 cc mit destillirtem Wasser aufgefüllt. 2. Rasche Maischung: Eingemaischt bei 80°. Nach dem Einbringen des Malzschrotes sank die Temperatur auf 60°, stieg innerhalb 10 Minuten wieder auf 80° und trat nach 25 Minuten Verzuckerung ein. Die erhaltene Würze filtrirte sehr trüb und langsam. 600 cc mit 1 g Hopfen gekocht, gaben nach $2^1/_2$ Stunden noch keinen deutlich wahrnehmbaren Bruch, und filtrirte auch die gehopfte Würze trüb und langsam. Der Maltose- und Proteïngehalt ist bei langsamer Maischung bedeutend höher als bei rascher Maischung, während das Dextrin sich im Rückgang befindet. Bekannt ist, dass das Hopfenkochen vermöge der im Hopfen vorhandenen Gerbsäure eine Fällung der in der Würze gelösten Eiweissverbindungen, welche wahrscheinlich der Klasse des Peptons II angehören, herbeizuführen vermag, ein Vorgang, der einen Eiweissverlust bedingt. In Lösung gehen dagegen eine Reihe der Klasse der Alkaloide, sowie jener der Aminbasen angehörige Substanzen, deren erstere geeignet erscheinen, einen allenfallsigen Abgang aus der Reihe der Peptone zu verdecken, während die letzteren eine Vermehrung des Amidstickstoffes bedingen. Auch Bitterstoffe von Aldehydcharakter, welche durch ihre reducirende Wirkung auf alkalische Kupferoxydlösung eine scheinbare Vermehrung der Maltose und damit ein Zurückgehen des Dextringehaltes im gehopften Antheil der Würze bedingen, dürfen nicht ausser Acht gelassen werden. Nach den Analysen fällt die scheinbare Wirkungslosigkeit des Hopfenkochens bei der durch rasche Maischung erhaltenen Würze auf; nur ein kleiner Rückgang im Gesammtstickstoff unterscheidet den gehopften vom ungehopften Antheil, während die durch langsame Maischung erhaltene Würze wesentlichere Unterschiede zwischen den Eiweissbestandtheilen trotz der kürzeren Kochdauer aufweist:

In 100 cc Würze sind enthalten	Rasche Maischung		Langsame Maischung	
	ungehopft g	gehopft g	ungehopft g	gehopft g
Maltose	7,246	7,316	8,928	9,036
Dextrin	3,142	3,298	2,170	2,110
Proteïn als Gesammtproteïn bestimmt	0,3081	0,2893	0,4572	0,4533
„ „ eigentliches Proteïn bestimmt	0,0	0,0	0,0354	0,0
„ „ Pepton I bestimmt	0,1469	0,1462	0,1545	0,1619
„ „ „ II „	0,0944	0,0944	0,0941	0,0926
Summe der Peptone	0,2413	0,2406	0,2486	0,2545
Proteïn als Amidstickstoff bestimmt	0,0699	0,0694	0,1732	0,1988
Stickstofffreie Extractivstoffe und Verlust	1,983	1,756	1,1508	1,1207
Extractgehalt	12,42	12,42	12,76	12,72

In Extractprocenten umgerechnet:

100 Th. Extract enthalten	Rasche Maischung		Langsame Maischung	
	ungehopft	gehopft	ungehopft	gehopft
Maltose	58,34	58,91	70,39	71,04
Dextrin	25,30	26,56	17,00	16,59
Proteïn bestimmt als Gesammtproteïn	2,480	2,330	3,583	3,536
„ „ „ eigentliches Proteïn	0,0	0,0	0,2777	0,0
„ „ „ Pepton I durch Kupferoxydhydrat	1,128	1,178	1,211	1,273
Proteïn bestimmt als Pepton II durch Tannin fällbar	0,760	0,760	0,7370	0,7280
Summe der Peptone	1,888	1,938	1,9480	2,0010
Proteïn bestimmt als Amidstickstoff	0,5386	0,5586	1,3562	1,5620
Stickstofffreie Extractivstoffe und Analysenverlust	14,82	14,14	9,027	8,807

Darnach scheint die lange Kochdauer beim Hopfenkochen eine Zersetzung der die scheinbare Maltosevermehrung bedingenden Aldehydkörper bewirkt zu haben, während anderseits beim Invertiren mit Salzsäure noch Stoffe in die Dextrinbildung einbezogen wurden. Normal erscheint dagegen der Verlauf der bei der langsamen Maischung erhaltenen Würzeantheile. Darnach muss dem erhöhten Dextringehalt die Ursache der grösseren Schaumhaltigkeit der durch rasche Maischung erzielten Biere zugeschrieben werden, nachdem die Stickstoffausbeute bei langsamer und niedriger Maischung aus dem gleichen Malzquantum eine höhere ist (J. 1899; vgl. 1898, 896).

Kühlen der Würze. Bei einer Temperatur, die zwischen 25 und 30° liegt, hat die Würze grosse Neigung, sauer zu werden; das Abkühlen der aus der Pfanne kommenden Würze muss daher möglichst beschleunigt werden, damit die Würze schnell durch diese nachtheilige Temperatur geführt werde. Das Kühlen geschieht meist noch auf den Kühlschiffen. Diese sind 18 bis 24 cm tiefe, viereckige Gefässe von Eisen oder Kupfer, welche an einem luftigen Orte aufgestellt werden (vgl. Fig. 184 S. 332).

Um die Wirkung der Lüftung festzustellen, wurde von Briant (J. 1887) durch eine untersuchte Würze während 2 Stunden Luft geleitet; sie enthielt vor (I) und nach dem Lüften (II):

	I	II
Peptonstickstoff	0,0336	0,0323
Amidstickstoff	0,1050	0,1036
Eiweissstickstoff	0,0196	0,0189
Stickstoff anderer Form	0,0154	0,0146
	0,1736	0,1694

Versuche von Bleisch (J. 1899) ergeben, dass bei hohen Temperaturen (85°) ungefähr die doppelte Menge Sauerstoff chemisch gebunden wird, als bei mittleren Temperaturen (45°). Ferner, dass bei höherer Temperatur (85°) schwächere Würze (7proc.) fast ebenso viel Sauerstoff chemisch zu binden vermag wie stärkere (14proc.) Würze, dass hingegen bei mittleren Temperaturen die schwächere Würze viel weniger aufnimmt wie die stärkere. Die chemische Bindung des Sauerstoffes bei höherer Temperatur kann durch mechanische Bewegung wesentlich erhöht werden. Die mechanische Bewegung übt hingegen bei den mittleren Temperaturen (45°) keinen wesentlichen Einfluss auf die chemische Bindung des Sauerstoffes aus. Beim Kochen der Würze wird etwas mehr Sauerstoff chemisch gebunden als durch die bei 85° ruhende, aber viel weniger als durch die bei 85° bewegte Würze. Die chemische Bindung des Sauerstoffes steigt mit der Temperatur und wird stark unterstützt, namentlich bei höheren Temperaturen, durch die mechanische Bewegung.

Von den Kühlschiffen fliesst die Würze noch durch eisgekühlte Röhren oder über von Eiswasser gekühlte Flächen in den Gährkeller. Dieses jetzt noch allgemein gebräuchliche Kühlverfahren hat den Mangel, dass die Würze längere Zeit mit nicht gereinigter Luft in Berührung ist, so dass der Nutzen der reinen Hefe (S. 300) wieder in Frage gestellt wird (J. 1901, 429). Um nun beim Kühlen und Lüften der Würze die Verunreinigung derselben durch Spaltpilze u. dgl. zu verhüten, bewährt sich in der Carlsberger Brauerei der in folgender Weise verbesserte Kühler von Velten. Die siedend heisse Würze wird durch eine Rohrleitung *M* (Fig. 189 u. 190) in einen grossen, etwa 100 hl fassenden Behälter *A* aus galvanisirtem Eisen geleitet. Dieser ist mit einem dachförmigen Deckel *B* versehen, welcher auf- und niedergehoben werden kann und vermittels eines Wasserverschlusses *C* an den Behälter schliesst. Durch eine Oeffnung in der Mitte des Deckels bewegt sich die Achse einer Schraube *D*, ferner finden sich an den Seiten des Deckels zwei Oeffnungen *E F* für den ausströmenden Dampf, in welchen kurze mit Baumwolle gefüllte Röhren angebracht werden. Endlich mündet im Deckel auch eine Röhre *G* aus, durch welche sterilisirte Luft in den über der Würze befindlichen Raum des Behälters geleitet werden kann, wenn die Würze nach der Abkühlung anfängt, in den Gährkeller hinunterzuströmen; auf diese Weise wird im Behälter beständig ein Druck steriler Luft von oben bewahrt, wodurch das Einsaugen unreiner Luft verhindert wird. In das unterste Drittel des Behälters selbst unter der Schraube mündet eine mit kleinen Oeffnungen versehene Röhre *H* aus; durch diese wird sterilisirte Luft eingepresst, welche also in Bläschen durch die Würze aufsteigen und dieselbe mit Sauerstoff versehen wird. In der Mitte des Behälters liegt ein System von cylindrischen Spiralrohren *J*, durch welche kaltes Wasser zur Abkühlung der Würze fliesst. Im Boden findet sich eine Ablaufröhre für die Würze *N*, für die Tropfsackwürze *O* und eine andere *P* für den abgelagerten Bodensatz und für das Wasser, welches zum Spülen und Reinigen des Apparates gebraucht wird. Endlich

Fig. 189.

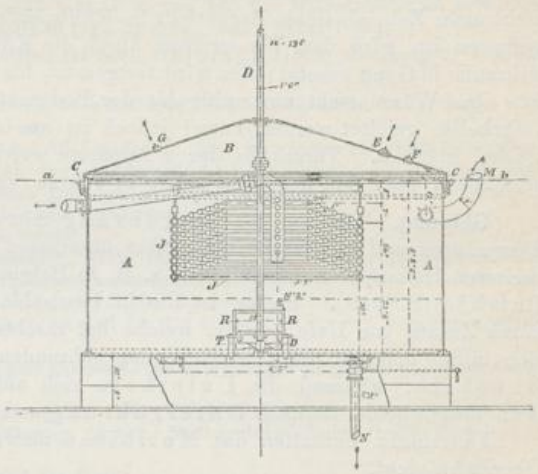
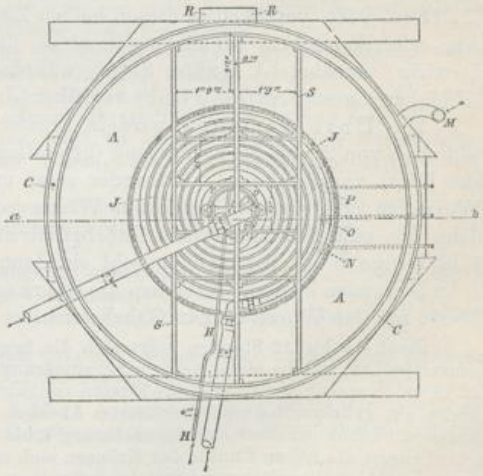


Fig. 190.



findet sich ein Thermometer, welches den Wärmegrad der Würze anzeigt, und ein Mannloch *R*. Die Luft, welche in den Behälter eingepumpt wird und durch die Würze aufsteigt, ist vorher durch ein Baumwollenfilter vollständig von allen Organismen und Keimen gereinigt, folglich steril. — Sobald die Würze über die Einmündungsstellen der Luft gestiegen ist, wird dieser der Zutritt gestattet und die Würze bleibt nun ununterbrochen der Luft ausgesetzt, bevor sie zu einer passenden Temperatur oder (im Sommer) so weit abgekühlt ist, dass die fernere Kühlung in einem Kühlapparate durch Eis oder Eiswasser geschehen muss. Das Verweilen der Würze im Apparate erfordert nicht mehr Zeit, als deren Aufenthalt im Kühlschiffe. Wenn alle Würze in den Behälter geflossen ist, wird dem Wasserstrom durch die Kühlrohre freier Lauf gewährt und die Schraube in Gang gesetzt; dies wird fortgesetzt, bis die erwünschte Temperatur erreicht ist. Die Würze steht nun ruhig bis der Bodensatz sich gelagert hat und sie in den Gährkeller geleitet werden kann; jedoch ist nur die Luftleitung durch die Röhre im Deckel geöffnet. Vermittels der 2 Apparate werden in Alt-Carlsberg täglich 8 Sude abgekühlt, jeder Sud liefert etwa 100 hl Würze (vgl. J. 1889).

Gährung. Die sog. Selbstgährung tritt ein, wenn die Würze bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt sich selbst überlassen bleibt, so dass die in der Luft verbreiteten Hefensporen hineinfallen, z. B. in Belgien bei der Bereitung des Faro und Lambic (S. 349). Besser ist die in Deutschland allgemein angewandte Gährung durch Zusatz von Hefe. Hefe, welche bei rascher Gährung und höherer Temperatur sich bildet und auf der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit abscheidet, nennt man Oberhefe, während die Unterhefe sich auf dem Boden des Gefässes absetzt. Man unterscheidet darnach Untergährung und Obergährung.

Unterhefen enthalten das Melibiose umwandelnde Enzym, die Melibiose Oberhefen nicht.

Die Apiculatushefe nimmt aus gekochter Bierwürze nur die Dextrose weg, die Hefe Saaz (vgl. J. 1901, 432) vergährt ausserdem die Maltose, die Hefe Frohberg (J. 1896, 870) vergährt zu diesen beiden Zuckern noch das Maltodextrin (Isomaltose). Aus ostafrikanischem Hirsebier gelang es, die Pombehefe zu isoliren, welche auch Dextrin vergährt (J. 1895, 858), während die Logoshefe gleichfalls Dextrin, scheinbar ein anderes wie Pombe vergährt (J. 1895, 857).

Die Untergährung wird in grossen Gährbottichen aus Eichenholz, gewöhnlich von 20 bis 30 hl Fassung (neuerdings nach Sedlmayr auch in Gährgefässen aus Glas) vorgenommen. Entweder setzt man die Hefe sogleich der zu gährenden Würze zu oder man bringt etwas Würze vorher mit der Hefe in Gährung und setzt dann die gährende Masse dem Gährbottich zu (Herführen des Bieres). Man bringt zu 1 hl Würze 6 bis 8 *l* Hefe, mischt sie dann mit 3 hl Würze und lässt die Mischung 4 bis 5 Stunden stehen. Nachdem die Gährung eingetreten ist, mischt man die gährende Masse mit der Würze in dem Gährbottich.

Nach 10 bis 12 Stunden zeigt sich die beginnende Zersetzung der Maltose durch Kohlensäurebläschen, welche einen weissen Schaumkranz am Rande des Bottichs bilden. Nach ferneren 12 Stunden erzeugen sich grössere Massen von Schaum, der sich felsenähnlich hebt und der Oberfläche ein gekräuseltes und zerklüftetes Ansehen gibt: Das Bier steht in den Kräusen. Die Kräusen bleiben bei einer kräftigen Gährung 2 bis 4 Tage, dann verlieren sie sich nach und nach, wobei zuerst die hohen Punkte der Kräusen sich zu bräunen anfangen, dann die Erhöhungen zusammenfallen, bis endlich nur noch eine bräunliche dünne Decke zu bemerken ist. Die Temperatur der gährenden Flüssigkeit steigt mit dem Beginn der Gährung und geht über die Temperatur des Gährkellers, welche meist auf 4 bis 5° gehalten wird, hinaus. Man lässt daher mit Eis gefüllte Blechgefässe in der gährenden Würze schwimmen oder leitet durch eingehängte Rohre Eiswasser. Da für je 1 k Alkohol 720 w entwickelt werden, so sind für 1 hl Bier mit 3,5 Proc. Alkohol rund 2500 w abzuführen. Die Hefe setzt sich am Boden ab; sie bildet drei Schichten, von denen die mittlere die beste Hefe ist; die untere besteht aus Kühlgeläger, zersetzter Hefe und anderen

Unreinigkeiten, sie wird mit der oberen dünnen Schicht vermengt und meist zu Branntwein verwendet; die mittlere Schicht dient zum ferneren Anstellen.

Der Unterschied der Saccharometerprocente vor und nach der Gährung steht in directem Verhältniss zu der Menge der zersetzten Dextrose und gibt Anhaltepunkte zur Beurtheilung der fortschreitenden Gährung. Dividirt man diese Differenzen durch die Saccharometeranzeige vor der Gährung, so erhält man einen Bruch, der um so grösser ist, je vollständiger die Vergährung vor sich gegangen ist. Dieser Bruch heisst der scheinbare Vergährungsgrad, er genügt, um den Grad der stattgefundenen Vergährung zu beurtheilen, wenn es sich um die Vergleichung von Bieren handelt, die nach gleichem Verfahren gebraut sind. Zeigte z. B. eine Würze vor der Gährung 11,5 Saccharometerprocente und nach der Gährung 5 Proc., so ist die Differenz 6,5, welche durch 11,5 dividirt, die Zahl 0,565 gibt, d. h. von 100 Th. Malzextract sind scheinbar 56,5 Proc. durch die Gährung zersetzt worden (vgl. J. 1889, 1044; 1891, 1002).

Der Vergährungsgrad auf dem Bottich ist nach Delbrück (1902) abhängig 1. von der Zusammensetzung der Würze:

a) vom Gehalt an Maltose und Dextrin, eventuell auch von Maltodextrin, in der Regel wird nur die Maltose auf dem Bottich vergohren,

b) von Beschaffenheit und Menge der Stickstoffstoffe, denn von ihnen hängt die Beschaffenheit der Hefe ab, reiche Stickstoff-Ernährung gibt energische Entwickelung der Gährung, aber auch eine Bruchhefe und deshalb vielfach trotzdem geringe Vergährung (siehe auch unter d). Es sind zu unterscheiden Albumosewürzen und Amidwürzen,

c) von den Salzen weiss man noch wenig,

d) von der Ausscheidung indifferenter, Hefe fällender Stoffe: Trub, Hopfenharz und Eiweissausscheidungen; es gibt die Vergährung hemmende, aber auch sie fördernde indifferente Stoffe, — da die Zusammensetzung der Würze von der Zusammensetzung der Gerste und des Hopfens und von dem Wasser abhängt, so sind die Art dieser drei für den Vergährungsgrad entscheidend,

e) Kurzmaischverfahren mit geringem Eiweissabbau gibt geringe Vergährung, Langmaischverfahren gibt hohe Vergährung.

2. von den Heferassen: Staubhefen geben hohe Vergährung, Bruchhefen niedrige Vergährung, Maltosehefen niedrige Vergährung (Saaz), Maltosedextrinhefen hohe Vergährung (Frohberg).

3. von dem physiologischen Zustand der Hefe:

a) geile Hefe = Staubhefe — hohe Vergährung,
träge Hefe = Bruchhefe — niedrige Vergährung,
geile Hefe entsteht durch Förderung der Sprossthätigkeit: geringe Aussaat, starke Lüftung, Bewegung während der Gährung, hohe Temperatur,
träge Hefe entsteht durch Hemmung der Sprossthätigkeit: grosse Aussaat, wenig Lüftung, geringe Bewegung während der Gährung, niedrige Temperatur,

b) von der Temperaturführung: kalt abgestellt bei 5° (4° R.), bei 9° sofort und scharf heruntergekühlt gibt geringe Vergährung, wärmer abgestellt auf 10° längere Zeit gehalten, dann langsam abgekühlt gibt hohe Vergährung; doch ist diese Wirkung keine regelmässige, insbesondere spielt die Zusammensetzung der Würze, die Trubausscheidung hierbei eine grosse Rolle,

c) von der Gewinnung des Satzes: die oberen Schichten aus dem Bottichsatz geben hohe Vergährung, die unteren Schichten aus dem Bottichsatz geben niedrige Vergährung,

d) von der Behandlung des Satzes:

α) die oberen Schichten aus dem Waschgefäss geben hohe Vergährung, — die unteren Schichten aus dem Waschgefäss geben niedrige Vergährung,

β) langes Wässern mit warmem Wasser gibt hohe Vergährung, kurzes Wässern mit kaltem Wasser gibt niedrige Vergährung,

γ) Wässern, Pressen und Lagern der Hefe gibt hohe Vergährung, — Anstellen mit dem Satz unmittelbar von Bottich zu Bottich gibt niedrige Vergährung,

e) von dem Verfahren beim Anstellen: kräftige Anfangsbewegung durch Herführen und Drauflassen gibt hohe Vergährung, geringe Anfangsbewegung durch Trockengeben der Hefe gibt niedrige Vergährung.

Die höchste Vergährung bringt eine wüchsige und zugleich enzymreiche Hefe hervor. Zymasereiche Hefe gibt nicht immer hohe Vergährung, denn der Reichthum an Zymase fällt vielfach mit dem Bruchcharakter der Hefe zusammen. Kräftige Angährung ist daher häufig verbunden mit niederem Vergährungsgrad.

Es ist zu unterscheiden die Hefe in ihrer Beschaffenheit, wie sie zur Aussaat kommt, und in der Beschaffenheit, welche sie in ihrer Entwickelung in der betreffenden Würze annimmt.

Die Ueberführung der Hefe aus dem trägen in den geilen Zustand und umgekehrt vollzieht sich allmählich, die Umwandlung nimmt bei jeder weiteren Durchführung zu, wenn die Beeinflussung eine consequente ist. Allmählich ist die Beeinflussung deshalb, weil die Hefeernte zu einem Drittel bis zur Hälfte aus alten Zellen besteht.

Die mechanischen Verhältnisse: a) die Vergährung ist von der Bottichgrösse nicht abhängig, b) ein Rührwerk im Bottich erhöht die Vergährung.

Ueber den Werth der Vacuumgährung sind die Ansichten noch getheilt (J. 1898, 911; 1899, 861).

Bei zwei Probesuden der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München (J. 1882) wurde folgender auf einem gewöhnlichen Sudwerke mit Feuerkochung ausgeführt:

		Vorderwürze	Nachguss	Hauptwürze (beim Anstellen)	Bier (nach der Hauptgährung)
Concentration, Proc. Balling		16,00	2,175	13,67	5,82
in Proc. der Würze (des Bieres)	Maltose	10,14	1,48	8,77	2,74
	Stickstoff	0,1142	0,0192	0,0949	0,0786
	Aschebestandtheile	0,244	0,048	0,217	0,207

100 Th. Extract enthalten demnach:

Maltose		63,37	68,34	64,20	38,01
Stickstoff		0,713	0,881	0,694	1,880
Asche		1,52	2,21	1,59	2,86
nähere Aschebestandtheile	Kieselsäure	0,0960	0,2656	0,1472	0,2580
	Eisenoxyd	—	—	0,0124	0,0332
	Calciumoxyd	0,0205	—	0,0242	0,0612
	Magnesiumoxyd	0,1313	—	0,1312	0,2348
	Kali	0,4805	—	0,5077	0,8694
	Phosphorsäure	0,7056	0,8292	0,6633	0,2670
	Schwefelsäure	0,0292	—	0,0497	0,0643
Maltose zu Nichtmaltose i. Extr. = 1 :		0,578	0,463	0,557	1,631

Zusammensetzung des Bieres in Gewichtsprocenten:

		nach der Hauptgährung	nach 4 Monaten Lagerzeit
Alkohol		3,41	4,03
Extractrest (B)		7,22	6,10
nähere Extractbestandtheile	Maltose	2,74	1,66
	Stickstoff	0,0786	0,0784
	Asche	0,207	0,195
wirklicher Vergährungsgrad		47,4	53,3

Analysen von Würzen und Bieren ergaben nach Reinke (J. 1890):

Würze	I. Proc.	II. Proc.
Saccharometer-Anzeige	13,37	12,61
Stickstoff	0,0898	0,0895
Proteïn	0,56	0,56
Maltose	9,46	9,13
Dextrin	2,03 ?	1,52 ?
Dextrose (aus Maltose und Dextrin	12,22	11,30
Maltose im Extract	70,76	72,40
Maltose : Nichtmaltose	1:0,443	1:0,381

Bier	I. Proc.	II. Proc.
Saccharometer-Anzeige	5,75	5,88
Extract	7,16	7,32
Alkohol (Gew.-Proc.)	3,17	3,10
Milchsäure	0,071	0,071
Stickstoff	0,0745	0,0782
Proteïn	0,466	0,49
Maltose	3,07	3,31
Dextrin	2,62	2,42
Dextrose (aus Maltose und Dextrin)	6,15	6,17
Asche	0,216	0,217
Phosphorsäure	0,079	0,082
Berechnet:		
Stammwürze	13,26	13,28
Vergährung, scheinbar	56,62	55,71
„ wirklich	45,97	44,90

Ein Siedeprocess in der Staatsbrauerei Weihenstephan (vgl. S. 332) dauerte z. B. $13^1/_2$ Stunden, die Würze wurde bei 6° angestellt. Die Zusammensetzung der Bierwürze während der Gährung war:

	Vor der Hefengabe	Bei hohen Kräusen 4. Tag	Bei zurückgehender Gährung 8. Tag	Beim Schlauchen 12. Tag
Saccharometer-Anzeige (Balling)	13,7	11,5	6,7	6,0
Wirklicher Extract	—	—	7,59	6,98
Alkohol	—	—	2,95	3,25
Maltose	8,88	6,09	3,34	2,19
Stickstoff	0,1326	0,1205	0,1055	0,0956
Asche	0,234	0,2299	0,2224	0,2197
Phosphorsäure	0,084	0,0824	0,0793	0,0782
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,53	—	1 : 1,27	1 : 2,18
Scheinbarer Vergährungsgrad	—	16,0	51,1	56,2

Ein Theil des Stickstoffes wird von der Hefe verbraucht (J. 1884); eine Würze, welche 0,218 Proc. Stickstoff enthielt und zwar:

Peptonstickstoff	0,0266
Amidstickstoff	0,1680
Eiweissstickstoff	0,0070
Stickstoff anderer Form	0,0168

wurde in gewöhnlicher Weise vergähren lassen und enthielt nach Briant (J. 1887) Procente des Gesammtstickstoffes verglichen mit der Würze:

	Würze	Bier
Peptonstickstoff	12,18	17,43
Amidstickstoff	76,93	67,43
Eiweissstickstoff	3,20	4,54
Stickstoff anderer Form	7,69	10,60

Somit werden bei der Gährung fast nur die Amide von der Hefe aufgenommen, nur bei stark vergohrenen Bieren auch etwas Peptonstickstoff.

Nachgährung. Nach beendigter Hauptgährung nennt man die gegohrene Würze grünes Bier (Jungbier). Zur Nachgährung und Lagerung wird das Bier in die Lagerkeller gebracht, welche auf 1 bis 2° abgekühlt sein müssen. Nach beendigter Nachgährung wird der Spund nur locker aufgesetzt. Hat sich die neu-

gebildete Hefe vollkommen abgesetzt, so werden die Fässer 3 bis 4 Tage lang gespundet, ehe man zum Abfüllen schreitet.

Lager- und Exportbiere müssen hohen Vergährungsgrad (60 Proc.) schon auf dem Gährbottich erhalten, im Lagerkeller kalt und länger lagern. Schenkbiere, vollmundige rasch dem Verbrauch unterliegende Biere, können niedrigeren Vergährungsgrad auf dem Bottich (54 Proc.), höhere Temperatur im Lagerkeller, aber dann auch kürzere Lagerzeit erhalten. Zu beachten wird immer sein: hohe Vergährung, längere kältere Lagerung (1°) bei schnellem Füllen der Abtheilung, oder niedrige Vergährung im Gährkeller, dann langsames Füllen der Abtheilungen bei höherer Lagerkellertemperatur (4°) oder Schlauchen auf Bruchfass (J. 1888, 1031).

Die Bierfässer werden gepicht. Man verwende zu Pichen, sei es aus offenen Kesseln oder mittels Apparaten, ein möglichst geruchloses aromafreies Pech mit nicht zu hohem Schmelzpunkt und ohne solche Zusätze, welche beim Ueberhitzen übelriechende Producte bilden können, wie z. B. die fetten Oele. Am besten wird sich ein Pech, das von den flüchtigen Bestandtheilen bereits befreit ist, empfehlen; ein solches Pech bietet den Vortheil, dass es vor dem Pichen nicht längere Zeit vorher erhitzt zu werden braucht, wodurch ein Steigen des Schmelzpunktes um 5 bis 9° gleich vor Beginn der Pichung vermieden ist. Man beobachte strenge die Temperaturen der Peche unter Verwendung von Thermometern; es wird durch zu starkes zweckloses Erhitzen das Pech einerseits spröder, andererseits kann leicht Pechgeschmack eintreten. Man halte anfangs des Pichens, wo das Pech noch dünnflüssig ist, niedere Temperaturen ein und steige damit erst höher, wenn durch das nicht zu vermeidende Verdampfen des Harzöls das dickflüssiger gewordene Pech höherer Temperaturen bedarf, um eine dünne Schicht zu geben (J. 1899).

Die Conservirung des Lagerbieres geschieht durch Erhitzen desselben, das sog. Pasteurisiren, welches für Bier in Flaschen wie auch für Fassbier häufig benutzt wird. Lichte, fein gehopfte Biere (z. B. Pilsener) eignen sich nicht zum Pasteurisiren, da diese dadurch so sehr in ihrem Charakter verändert werden, dass sie kaum mehr zu erkennen sind. Der brotartige Geschmack und Geruch, dunklere Färbung und Verlust an Kohlensäure, den alle Biere durch das Pasteurisiren erhalten, bez. erleiden, vermindern und verdecken alle so geschätzten Eigenschaften derselben. Biere aus hoch- und stark gedarrtem Malze, mässig gehopft, dunkelbernsteinfarbig, werden nach dem Pasteurisiren am wenigsten in ihrem Gesammtcharakter verändert erscheinen. So behandelte Biere haben den grossen Vorzug, dass sie auch im Sommer nicht verderben, sich daher namentlich zur Ausfuhr nach warmen Gegenden eignen. — Borsäure, Calciumsulfit und Salicylsäure wirken auch conservirend, sind aber in den meisten Staaten verboten.

Die Menge der Kohlensäure im Bier beträgt bei gewöhnlichem Luftdrucke 0,1 bis 0,2 Proc. Durch das Spunden ist man im Stande, das 7 bis 8fache Volumen Kohlensäure in das Bier hineinzupressen. Die Kohlensäure ist ein nothwendiger Bestandtheil des Bieres. Die Verwendung der flüssigen Kohlensäure zum Heben des Bieres ist daher ein grosser Fortschritt.

Das Bierbrauen in England wird sehr ausführlich von Schönfeld (J. 1901) beschrieben; hier mögen nur folgende Angaben über Stout (dunkle) und Ale (hellere Biere) angeführt werden. Das Charakteristische an dem dunklen Biere ist die ungewöhnlich dunkle Farbe und der ausserordentlich vollmundige, in manchen Fällen ziemlich süsse und pappige, ausserdem scharf brenzliche Geschmack.

Reine Malzbiere werden weniger gebraut als Surrogatbiere. So vermaischen z. B. Londoner Stout-Brauereien ausser reichlichen Mengen von hellem Malz noch Münchener Malz, Karamelmalz, Farbmalz und ausserdem viel Zucker, besonders Rohrzucker. In einer Brauerei

Süd-Englands, welche sehr gute Stouts braut, wird z. B. ein Gemisch von etwa 65 Proc. hellem Malz, 10 Proc. Farbmalz, 10 Proc. Karamelmalz, 10 Proc. Rohrzucker und 5 Proc. Mais vermaischt; während die grösste englische Brauerei, welche auch nur dunkle Biere macht, nur helles Malz und Farbmalz ohne Surrogate verarbeitet. Karamelmalz wird mit grosser Vorliebe verbraut, da es für die Erzeugung eines vollmundigen und hocharomatischen malzig-pappigen Geschmacks ausserordentlich werthvoll ist. — Die in London beliebten und dort gebrauten dunklen Biere zeichnen sich durch einen hohen Grad von Süsse und Vollmundigkeit aus, welche die Londoner Brauereien unter Anstrebung einer niedrigen Vergährung, Verwendung von grossen Mengen Karamelmalz (Röstmalz) und Rohrzucker und der Benutzung eines aus Tiefbrunnen geschöpften, eigenartig zusammengesetzten Wassers erreichen. Einen niedrigen Vergährungsgrad suchen sie im Gährkeller dadurch zu erhalten, dass sie sehr kleine Bottiche benutzen, in welchen die Gährung bald zum Stillstand kommt, ehe sämmtlicher Zucker vergohren ist. Für die ausserordentliche Milde und Süsse dieser Biere soll indess in erster Linie das Londoner Wasser mit entscheidend sein, welches ganz frei von Gyps ist und nur Chlornatrium, kohlensaures und schwefelsaures Natron, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia enthält, im Ganzen einen Rückstand von 60 bis 65 g im Hektoliter hat. Weil diesem Wasser jede Spur Gyps fehlt, und weil es besonders reich an Alkalien ist (12 g Chlornatrium, 24 g schwefelsaures Natron, 12 g kohlensaures Natron), ist es angeblich in ganz hervorragender Weise für die Erzeugung eines süss schmeckenden Bieres geeignet. Nach Zuntz steigert ein Zusatz von Kochsalz bis zu 0,1 Proc. die Süsse im Geschmack. Es werden indess die mit solchen Wässern gebrauten Biere schwer klar, da die Eiweissstoffe beim Würzekochen nicht gut coaguliren, die Würzen schlechten Bruch zeigen, diese Stoffe bei der Gährung nicht vollständig ausgeschieden werden und dann den Bieren einen trüben Schein verleihen, so dass derartige Wässer bei der Fabrikation lichter und feuriger Biere nicht gut verwendbar sind. Weiche Wässer sollen sich vortheilhaft für die Herstellung dunkler Biere eignen. Ausser den zahlreichen Londoner Brauereien, welche hauptsächlich nur dunkle Biere brauen, ist vor allem die Riesenbrauerei von Guinness in Dublin die hervorragendste Stoutbrauerei, deren Biere als die besten geschätzt werden. Diese benutzt ein sehr weiches Wasser zum Brauen, dessen Hauptbestandtheil (15 g von etwa 30 g Rückstand) aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia besteht. Im Gegensatz zu den Brauereien Londons soll sie nur helles bez. ein etwas dunkler abgedarrtes Malz und Farbmalz verwenden. — Abgesehen von diesen Londoner Stouts und denen einiger anderer Orte, an welchen auch sehr kochsalzreiche Wässer für die Stoutbrauerei benutzt werden, die alle eine ausserordentlich niedrige Vergährung haben, ist die Vergährung der dunklen Biere sonst im Allgemeinen eine mittlere, nicht selten sogar eine ziemlich hohe und beträgt bisweilen 70 bis 75 Proc. auf dem Bottich. Für Exportbiere ist das erforderlich, um sie recht haltbar zu machen. — Die Nachgährung ist bei diesen hochvergohrenen Stouts vielfach unbedeutend. Diese hochvergohrenen Stouts kennzeichnen sich mehr durch einen herzhafteren, schneidigeren, als süss-pappigen Geschmack. Eigen ist ihnen aber auch derselbe scharf-brenzliche, etwas bittere Farbmalzgeschmack, welcher sich bei jedem dunklen Biere findet, gleichwie der ziemlich feste Schaum eine ganz allgemeine Eigenschaft aller dunklen Biere ist. Die einfachste Art dieser dunklen Biere ist das zwischen 12 und 15 Proc. B. eingebraute Porter, welches als Schankbier direct vom Fass gezapft wird. Die Brauereien sind vielfach genöthigt, mehrere Sorten dunkles Bier zu brauen. Da gibts dann ein Porter von 15 Proc. B., ein Extra-Stout von 18 Proc., ein Export-Stout von 20 Proc. und schliesslich noch ein Tropen-Stout von 28 Proc. B. Anderswo findet man noch mehr Sorten; z. B. ein Imperial-Stout (23 Proc. B.), Extra-Stout (20 Proc. B.), Doppel-Stout (16 Proc. B.), Einfach-Stout (15 Proc. B.), Stout (13 Proc. B.), Porter (12 Proc. B.). — In Deutschland hat man sich gewöhnt, die von England nach hier exportirten dunklen Biere schlichtweg mit Porter zu bezeichnen, was im eigentlichen Sinne nicht richtig ist, da die Exportbiere zu den stark eingebrauten Bieren zählen, welche in England unter dem Namen Doppel- oder Extra Stouts gehen, während die Porterbiere die ganz leichten Biere von 12 bis 14 Proc. B. Stammwürze sind. — Die dunklen Biere werden nur schwach gehopft. Die Hopfengabe beträgt auf 1 hk Malz $^3/_4$ bis 1 k. Ein Nachhopfen findet im Allgemeinen nicht statt. Doch wird in Gegenden, in welchen besonders die stark gehopften hellen Biere beliebt sind, z. B. in Burton on Trent, auch in die dunklen Biere Hopfen nachgestopft, und zwar bis 0,25 k auf 1 hl Bier.

Im Unterschiede zu den tief dunklen, leicht sättigenden Stouts sind die Ales Biere von lichter Farbe, mit stark, vielfach sogar übermässig stark hervortretendem bitteren Hopfengeschmack und häufig sehr angenehmem malzaromatischen Geschmack. Die Verwendung von hoch abgedarrtem, trotz der hohen Abdarrtemperatur aber lichte Würze gebendem Malz, ermöglicht die Herstellung ausserordentlich fein aromatischer Biere, zumal in Folge der in ganz England üblichen Sudmethode, bei welcher Maischen nicht gekocht werden, die unangenehm herben Spelzengeschmacksstoffe in nur ganz unerheblichem Grade ausgelaugt werden, weshalb es auch

den englischen Brauereien für die Fabrikation von hellen Bieren, selbst feiner Pale Ales nicht ängstlich ist, Malz aus den schmalen, dickspelzigen und stacheligen vier- bez. sechszeiligen Gersten zu verarbeiten, ohne dass die daraus hergestellten Biere, selbst bei Verarbeitung von 50 Proc. dieser Gerstenmalze, einen zu harten und kratzenden Beigeschmack bekommen. — Neben Malz wird Zucker, Reis und Mais etwa in denselben Mengen mit verbraut, wie bei den dunklen Bieren. Reine Malzbiere gibt es ganz selten. Zucker muss auf alle Fälle verwendet werden. Reis und Mais gilt theilweise als unpassendes Zusatzmittel. Wenigstens heben manche Brauereien rühmend hervor, dass sie ihre hellen Biere ohne Rohfrucht brauen. Den leichten mit 11, 12 bis 13 Proc. Bllg. Stammwürze eingebrauten Schankbieren, welche schnell consumreif werden und keine lange Lagerung durchzumachen haben, stehen die eigentlichen hellen Lagerbiere, Pale Ales und Bitter Ales gegenüber, von denen besonders die Pale Ales wegen ihres feinen, ausgeprägten Malzaromas, ihres etwas trockenen und scharf hervortretenden Hopfengeruches und Hopfengeschmackes sich eines hervorragenden Rufes und grösster Beliebtheit erfreuen. — Eingebraut mit 15 bis 16 Proc. Bllg., müssen diese auf dem Bottich hoch vergohren sein und beim Einlagern nur noch wenig vergährbare Substanz enthalten, welche eben nur hinreicht, eine Nachgährung einzuleiten. Denn sie sollen absolut keinen vollen und sättigenden Würzegeschmack besitzen. — Die Erreichung eines hohen Vergährungsgrades auf dem Bottich wird ermöglicht durch die Verarbeitung sehr lichter Malze, die Verwendung hoch vergährender Heferassen und durch die Benutzung von Gährmethoden, welche bei kräftiger und mehrmaliger Lüftung die Hefe zu energischer Sprossung und intensiver Gährthätigkeit antreibt. Auch die Benutzung grosser Gährbottiche, das Umschlauchen vom Anstellbottich zum Gährbottich und von diesem zum Abschäumbottich oder Ausstossfass und das kräftige Aufziehen der Würze tragen viel dazu bei, den Vergährungsgrad zu erhöhen, welcher für diese hellen Biere mindestens 70 Proc. betragen soll, vielfach sogar aber 75 Proc. und mehr beträgt. Diese feinen Pale Ales, welche wie andere helle Lagerbiere eine Lagerzeit von einigen Monaten durchmachen müssen, sind ausserordentlich stark gehopfte Biere. Nicht weniger als 2 k Hopfen werden auf 1 hk Malz verwandt, und dennoch bilden sie noch nicht die hopfenbittersten Biersorten. Das sind erst die Bitter Ales, Biere von 14 bis 16 Proc. Bllg., welche eine Hopfengabe von fast 3 k erhalten. Dem grössten Theil der hellen Biere wird zur Erzeugung einer kräftigen Hopfenblume trotz der an und für sich schon hohen Hopfengabe noch trockener Hopfen beim Einlagern zugegeben. Bei diesem „Trockenhopfen“ werden etwa Mengen von 0,1 bis 0,25 k pro hk für Pale Ales und 0,25 k für Bitter Ales verbraucht.

Nicht überall in England werden sämmtliche helle Biere nachgehopft. In London werden die hellen Schankbiere nicht nachgehopft, sondern nur die Flaschenbiere, da die Consumenten hier hauptsächlich an süsse und vollmundige Stouts gewöhnt sind und darum auch mehr Verlangen nach mässig hopfenaromatischen hellen Bieren zeigen. In Burton-on-Trent dagegen wird auf sämmtliche Biersorten Hopfen nachgestopft. — Die hellen Biere wechseln in ihrer Stärke ebenso wie die dunklen. Am meisten begehrt sind indess die zwischen 14 Proc. Bllg. und 16 Proc. Bllg. eingebrauten Biere. Aber mancher Arbeiter trinkt mit Vorliebe sein gutes Pale Ale mit 18 Proc. Bllg. Stammwürze. Die stärker eingebrauten (mit 20 Proc. und mehr, bis 28 Proc. Bllg.) dienen mehr dem Export. — Wie London nach allgemeiner Ansicht in dem Rufe steht, die besten Stouts zu brauen, so gelten die in Burton-on-Trent gebrauten Pale und Bitter Ales als die feinsten und hervorragendsten. Auch hier soll der Hauptgrund für die vorzügliche Beschaffenheit, gleich wie bei den Londoner süssen Stouts, in der eigenartigen Beschaffenheit des Brauwassers zu suchen sein, welches vermöge seines ausserordentlich hohen Gehaltes an Mineralstoffen (180 g im hl) und seines grossen Gypsgehaltes (100 g) speciell für die Herstellung ganz lichter, härtlich schmeckender und feuriger Biere geeignet sein soll.

Bieruntersuchung. Die Bierprüfung geschieht nach Geschmack, Geruch, Farbe (J. 1887, 785), Durchsichtigkeit (Glanz), spec. Gewicht, Verhalten beim Ausgiessen, Beschaffenheit des Schaumes u. dgl.; trübe Biere sind verwerflich (J. 1886, 792). Zu der chemischen Bieruntersuchung gehört die Bestimmung der Kohlensäure, des Alkohols, des Extractes, Glycerins u. s. w. Jedes Bier, welches durch einen auffallend sauren und schlechten Geschmack sich auszeichnet, dessen Säuerung 3 cc Normalnatron überschreitet, und in dessen Absatz sich gegenüber der Hefe vortretend Säurebakterien nachweisen lassen, ist als sauer zu bezeichnen. Jedes Bier, dessen Gesammtsäuerung diese Grenze nicht überschreitet, welches aber grössere Mengen von Essigsäure enthält, ist als sauer zu bezeichnen, wenn die Menge der letzteren aus 100 cc Bier mehr als 1 cc $^1/_{10}$-Normal-Natron zur Neutralisation erfordert. Es gibt milchsaure und essigsaure Biere. — Von 45 untersuchten Bieren war z. B. nur bei 6 Proben die beim Sauerwerden gebildete Säure auf die entstandene Essigsäure zurückzuführen, während bei sämmtlichen anderen Bieren die Zunahme der Säure lediglich durch die neugebildete, häufig stark vermehrte Milchsäure veranlasst war und die Essigsäure sogar in der Mehrzahl dieser Proben ganz in den Hintergrund getreten war. Von 35 anerkannt sauren nicht neutralisirten Bieren

schwankte die Gesammtsäure zwischen 2,3 cc und 4,5 cc Normalalkali, für 100 cc Bier die flüchtige Säure zwischen 0,3 cc entsprechend 0,0204 g Essigsäure und 1,70 cc entsprechend 0,102 g Essigsäure (J. 1899). Malzuntersuchung (J. 1898, 918).

Attenuation. Mit dem Ausdrucke Vergährungsgrad bezeichnet man nach Holzner[1]) das Verhältniss des Gewichtes des vergohrenen Extractes zum Extractgehalte der angestellten Würze.

Münchener Salvatorbiere, wie sie im März 1887 in München (vgl. auch S. 343) verschenkt wurden, hatten folgende Zusammensetzung:

	Münchener Kindl-Brauerei	Brauerei Petuel Schwabing	Zacherl'sche Brauerei Gebr. Schmederer	Münchener praktische Brauerschule
Alkohol	4,783	4,291	5,077	5,239
Extract	10,672	9,522	9,488	9,537
Maltose	3,230	3,037	2,848	2,625
Dextrin	5,306	4,099	4,180	4,388
Glycerin	0,099	0,125	0,160	0,177
Milchsäure	0,147	0,139	0,144	0,183
Stickstoff	0,1047	0,1261	0,1161	0,0968
Proteïne	0,654	0,788	0,726	0,605
Mineralstoffe	0,294	0,285	0,289	0,274
Phosphorsäure	0,116	0,1017	0,0998	0,0926
Würzeconcentration	19,56	17,68	18,95	19,28
Wirklicher Vergährungsgrad	45,44	46,14	49,93	50,53
Acidität in cc Normal-Alkali	1,63	1,55	1,60	2,04

Berliner Biere (J. 1887).	Patzenhofer, von der Brauerei-Actien-Gesellschaft Friedrichshöhe	Königstädter, von der Brauerei-Actien-Gesellschaft Königstädt	
		Dunkel	Hell
Extract	8,02	7,73	5,28
Alkohol (Gew.-Proc.)	4,26	3,94	4,19
Zucker (Maltose)	2,03	1,68	1,378
Glycerin	0,201	0,210	0,242
Gesammtsäure (Milchsäure)	—	0,148	0,141
Flüchtige Säure (Essigsäure)	0,015	0,027	0,009
Stickstoff	0,090	0,064	0,059
Mineralstoffe	0,247	0,229	0,191
Phosphorsäure	0,097	0,064	0,070
Kohlensäure	0,295	0,323	0,346
Ursprünglicher Extract der Würze	16,13	15,23	12,90
Wirklicher Vergährungsgrad	50,29	49,24	62,70

Bier aus dem bürgerlichen Brauhause zu Pilsen nach Kundrat (J. 1898):

	Schankbier	Lagerbier
Extract nach Schultze-Ostermann	4,55 Proc.	5,01 Proc.
Alkohol	3,27 „	3,61 „
Maltose	0,968 „	0,753 „
Dextrose	1,792 „	1,913 „
Glycerin	0,209 „	0,224 „
Proteïnkörper	0,358 „	0,376 „
Acidität	1,35 „	1,15 „
Milchsäure	1,12 „	0,103 „

1) Vgl. G. Holzner: Die Attenuationslehre (Berlin 1876).

	Schankbier	Lagerbier
Asche	0,212 Proc.	0,219 Proc.
Phosphorsäure	0,079 „	0,083 „
Schwefelsäure	Spuren	Spuren
Viscosität	158	164
Verhältniss Zucker : Nichtzucker	100 : 49	100 : 54
Gradhaltigkeit der ursprünglichen Würze	10,92 S.	12,00 S.
Scheinbarer Vergährungsgrad	73,67 Proc.	73,75 Proc.
Wirklicher Vergährungsgrad	58,34 „	58,25 „

Dunkle Biere aus Nürnberger Brauereien (J. 1901):

Gehalt in 100 cc an	Niedrigster	Höchster	Mittlerer
Alkohol	3,06	3,99	3,51 g
Extract	4,73	7,78	6,09 „
Freier Säure ausgedrückt in cc Normalalkali	1,80	2,50	2,08 „
Mineralbestandtheil	0,181	0,234	0,206 „
Berechneter ursprünglicher Extractgehalt der Würze	10,83	13,44	12,64 „
Vergährungsgrad	45,16	60,17	52,92 „
Theile Extract auf 1 Th. Alkohol	1,30	2,41	1,75 „

Bieranalysen. Ein von einer nordbayerischen Brauerei geliefertes helles Bier hatte nach B. Fischer (J. 1900) im Vergleich mit Original-Pilsener und der in Breslau nach Pilsener Art zubereiteten Biere folgende Zusammensetzung:

100 g Bier enthalten g:	Bayerisch	Original-Pilsener	Breslau-Pilsener
Alkohol	2,61	3,49	3,53
Extract nach Ellion	4,67	5,09	4,98
Gesammtsäure als Milchsäure	0,167	0,2415	0,161
Flüchtige Säuren als Essigsäure	0,0118	—	—
Kohlensäure	0,454	0,3162	0,322
Glycerin und Harze	0,167	0,2138	0,226
Mineralbestandtheile	0,214	0,2146	0,227
Phosphorsäure P_2O_5	0,098	0,0912	0,098
Schwefelsäure SO_3	0,0085	0,0099	0,0072
Maltose	1,024	1,3414	1,256
Dextrin	2,141	2,290	2,262
Stickstoff in organischer Bindung	0,0681	0,0601	0,0749
Extractgehalt der Stammwürze	9,79	12,06	12,04
Vergährungsgrad	52,3	57,7	58,6

Nebenproducte. 100 Th. Darrmalz liefern im Durchschnitt 150 Th. nasse Treber, auf den Darrungsgrad des Malzes berechnet etwa 32 Th. (J. 1891). Treber aus einem Münchener Bräuhause, welche bei Bereitung von Sommerbier (nach dem Dickmaischverfahren) von zweizeiliger Gerste erhalten worden waren, hatten folgende Zusammensetzung:

	feucht	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Wasser	74,71	7,28	—
Asche	1,06	3,87	4,18
Cellulose	3,06	11,22	12,10
Fett	1,70	6,23	6,72
Stickstoffhaltige Nährstoffe	6,26	22,89	24,71
Stickstofffreie Nährstoffe	13,21	48,51	52,29
	100,00	100,00	100,00

Drei andere getrocknete Biertreber verschiedener Abkunft enthielten:

Wasser	12,61	6,26	9,66
Proteïn	21,19	21,69	19,60
Fett (Aetherextract)	6,76	8,06	9,73
Stickstofffreie Extractstoffe	33,86	44,32	39,35
Holzfaser	17,12	15,00	17,62
Asche	8,46	4,67	4,64

Malzkeime hatten nach Wolff (J. 1888) folgende Zusammensetzung:

Proteïn	Fett	Rohfaser	Stickstofffr. Extractst.	Asche	Wasser
27,61	1,77	13,17	40,11	5,88	11,46
22,75	1,97	16,16	47,53	6,38	5,26

Sie dienen als Futtermittel.

Hefe für Nährextracte (S. 294) bez. Pflanzenfleischextract (vgl. J. 1899, 812; 1901, 382).

Lambic, Faro und Mars sind in Belgien gebräuchlich. Das Maischverfahren ist eine Verbindung des Infusions- und Decoctionsverfahrens; ausser Malz wird noch Rohfrucht verarbeitet und zwar zu 40 bis 50 Proc. Die Würzen werden, je nach der Sorte Bier, mehr oder weniger lange gekocht, dann abgekühlt, auf Fässer gefüllt und der Selbstgährung überlassen, gleich nach dem Einfüllen wird das Fass zugeschlagen und nur eine ganz kleine Oeffnung gelassen, durch welche die Kohlensäure und der Schaum entweichen kann. Der Lambic liegt oft 3, 4 und 5 Jahre, bis er reif ist. Er ist alsdann sehr sauer und heisst in diesem Zustande in Belgien „gueuse lambic". Vor dem Genuss wird dieser Lambic mit zuckerhaltigen Lösungen verschnitten. Folgende Tabelle zeigt die Veränderung einer Lambicwürze während der Gährung, sowie die Zusammensetzung des fertigen Lambic (Gew.-Proc.):

Alter	Bierextract	Alkohol	Milchsäure	Essigsäure	Würzeextract
4 Tage	14,83	—	0,255	—	14,90
11 „	13,38	0,81	0,309	0,012	14,92
1 Monat	10,19	2,68	0,306	0,012	15,30
12 Monate	5,30	5,32	0,961	0,017	15,47
24 „	3,52	6,19	0,918	0,198	15,38
36 „	7,34	5,39	0,957	0,169	17,32
48 „	5,75	4,90	1,051	0,018	15,11

Im ersten Monat wird mehr Alkohol gebildet, als in den elf folgenden Monaten zusammen. Der Säuregehalt steigt mit zunehmendem Alter; doch nimmt er später wieder ab; ein junger Lambic ist meist saurer als ein alter, voraussichtlich in Folge von Aetherbildung (J. 1891, 1008).

Adambier in Dortmund ist ebenfalls ein obergähriges Bier mit viel Milchsäure.

Sog. Malzwein ist ein mit Weinhefe hergestelltes bierartiges Getränk (J. 1887, 966; 1901, 435).

Berliner Weissbier. Zur Herstellung des Berliner Weissbieres wird Weizenmalz verwendet. Weizen bedarf nur einer Weichdauer von 36 bis 48 Stunden; auf der Tenne werden die Haufen dünn gelegt und vorsichtig gewiddert, damit die Keime nicht abgestossen werden. In ungefähr 6 bis 8 Tagen wird das Weizenmalz die nöthige Auflösung erlangt haben, und es empfiehlt sich auch, dasselbe auf einem sog. Schwelkboden lufttrocken zu machen; der hierdurch erzielte Erfolg ist in Beziehung auf die bessere Lockerung des Mehlkörpers bez. die Auflösung oftmals ein überraschend grosser. Auf der Darre trägt man das Weizengrünmalz ungefähr 15 cm stark auf und darrt bei niedrigen Temperaturen (31 bis 45°) vor, wobei man die Züge offen lässt, so dass ein möglichst scharfer Luftzug durch das Malz geht. Ist das Malz soweit abgedarrt, dass die Keime trocken sind und sich leicht abreiben lassen, kann man sie allmählich auf 50 bis 60° im Malz bei Einhaltung bestimmter Temperatur-Intervalle und bei weniger Luftzug steigern. Dann darrt man innerhalb 3 Stunden mit 70 bis 75° bei geschlossenen Zügen ab; der ganze Darrprocess wird in 24 Stunden beendigt sein (vgl. J. 1898, 891; 1900, 379).

In den bedeutendsten Weissbier-Brauereien Berlins wird das nicht zu fein geschrotene Malz (1 Th. Gersten- auf 3 Th. Weizenmalz) durch den Vormaischer mit

kaltem Wasser dick eingemaischt und sehr allmählich aufgebrüht, bis die Temperatur von 48° erreicht ist. In die noch zum dritten Theil oder bis zur Hälfte mit kochendem Wasser gefüllt bleibende Pfanne wird darauf der Hopfen gethan und $^1/_2$ Stunde gekocht. Auf 100 Th. Malz werden $^2/_3$ bis $^3/_4$ Th. Hopfen genommen. Nach dem Hopfenkochen kommt die erste Maische (nicht Dick-, sondern Lautermaische) in die Pfanne, wird sammt der Hopfenbrühe zum Kochen gebracht, so dass sie einige Minuten hochwallt, und soweit langsam in den Maischbottich abgelassen, bis unter fortwährendem Maischen die Temperatur auf 60° gestiegen ist. Darauf wird die erste Dickmaische geschöpft, gleich der Lautermaische ebenfalls bis 5 Minuten lang gekocht, und die Maische im Bottich damit auf 69° gebracht. Nachdem auch die zweite Dickmaische zum Kochen gebracht ist, wird mit 75° abgemaischt. Nach dreiviertel- bis einstündiger Ruhe wird abgeläutert und die Würze sogleich auf das Kühlschiff gepumpt, von wo sie gleichmässig und ununterbrochen, über Berieselungs- oder durch Röhrenkühler geleitet und auf 15 bis 17° abgekühlt, in den Sammelbottich, der zugleich Anstell- und Zapfbottich ist, abfliesst. Die Würze von gutem Malz läuft so schnell und so blank wie die Gerstenmalzwürze, schmeckt sehr süss und, in Folge des Hopfens, zugleich etwas bitter. Auch die Nachgüsse, deren man so viele macht, bis die gewünschte Verdünnung der Würze im Sammelbottich erreicht ist, nämlich 12 Proc. B., laufen schnell und blank, zuletzt wie klares Wasser, und sind ausserordentlich bitter. Der letzte Nachguss darf, wenn richtig gearbeitet wurde, nicht mehr als 1 bis 1,5 Proc. am Saccharometer zeigen.

Die Gesammtwürze im Sammelbottich, gewöhnlich Anstell- oder kurzweg „Stellbottich" genannt, wird etwa 5 Minuten lang mit Krücken kräftig aufgezogen, um die schwere Vorderwürze mit den Nachgüssen gründlich zu mischen und eine richtige Saccharometeranzeige zu haben. Wie erwähnt, wird das Berliner Weissbier durchschnittlich mit 12 Proc. Ball. gebraut, nur das „Märzbier", so genannt, weil es im März gebraut wird, hat eine Würze von 15 bis 16 Proc. Ball. — Die günstigste Anstelltemperatur wird im Sommer die von 15° sein. Im Winter stellt man bei 18 bis 20°, ja noch höher, an, da sich die Würze, bis sie „ankommt", in dem weiten, grossen Stellbottich sehr schnell abkühlt. Die Hefe wird entweder hergeführt (S. 340), oder, mit etwas Würze gemischt, tüchtig mit einer Ruthe gepeitscht und dann mehrmals aufgezogen. Nach dem Zeuggeben wird die Würze im Stellbottich nochmals kräftig durchgekrückt. Dasselbe geschieht, bevor das „angekommene" Jungbier am nächsten Morgen auf die in Berlin als Transportfässer allgemein üblichen Tonnen abgefüllt oder in die Gährbottiche abgelassen wird. Letztere haben einen Inhalt von 1,5 bis 20 hl und in der Regel eine mehr flache, wannenartige als hohe Form, die grösseren namentlich. Doch vermeidet man es möglichst, viel Bier in einen Bottich zu bringen, weil es dann, selbst mit Hilfe von Schwimmern und Eis, sehr schwer ist, die im Verlauf der Gährung äusserst schnell und hoch steigende Temperatur nach Wunsch zu regeln und klares haltbares Bier zu erzielen. Wilde warme Gährungen liefern trübes, „schlappes" Bier, das steht fest. — Ungefähr 8 bis 10 Stunden nach dem Anstellen erhält das Bier eine dichte weisse Rahmdecke, welche aber nach einigen Stunden eine schmutzig-bräunlichgelbe Färbung annimmt. Das ist die „Pichbärme", so genannt, weil sie von den Schuhmachern als Klebemittel benutzt und viel begehrt wird. Dieselbe wird beim Fortschreiten der Gährung während der nächsten 15 bis 20 Stunden als schmierige, klebrige Masse nach oben hin ausgeschieden und von Zeit zu Zeit mit einem Sieblöffel von der höher und höher steigenden Schaumdecke abgenommen. Von Wichtigkeit ist es, dies zu thun, ehe der Hefetrieb erscheint, da sonst die Hefe durch Pichbärme verunreinigt würde. Anfangs locker und schaumig, wird die nun durchbrechende Hefe im Verlauf der nächsten 24 bis 36 Stunden eine teigige, gelblichweisse Masse, die zu weiterer Verwendung als Anstellhefe behutsam mit dem Sieblöffel abgenommen wird, oder beim Abziehen des fertigen Bieres, des sogenannten „Ausstoss", auf dem Boden des Bottichs bleibt und mit der Bodenhefe zusammen als Bäckerhefe verkauft wird. In drei Tagen ist die Hauptgährung beendigt (vgl. J. 1890, 1007). — Das Weissbier attenuirt sehr stark, denn es zeigt gewöhnlich nur noch 4 bis 4,5 Proc. Ball., häufig, nach stürmischer Gährung besonders, noch weniger. Die Nachgährung vollzieht sich auf Flaschen oder Steinkruken. Der Ausstoss wird zu dem Zweck mit dem vierten Theil Jungbier angestellt; soll das Bier sich länger halten und später flaschenreif werden, so setzt man nur halb soviel Frischbier zu. Nach 8 bis 14 Tagen ist es trinkbar, hält sich aber 4 bis 6 Wochen in kühlen Kellern recht gut; das „Märzbier" hält sich sogar ein Jahr lang, schmeckt dann aber stark weinsauer. Eine Hauptbedingung sind recht gute Korke, welche mit Bindfaden über Kreuz verschnürt werden, um das Heraustreiben durch den sich entwickeln-

den starken Kohlensäuredruck zu verhüten. — Falsch ist die Angabe, dass dem Weissbiere Weinsäure zugesetzt werde; der weinsäuerliche Geschmack rührt lediglich von Milchsäure und gebundener Kohlensäure her (J. 1900, 404 u. 407).

Lästig ist das Auftreten von Sarcina (J. 1898 u. 1899); nach Barth (J. 1901) schwächt das Hopfenharz die Sarcina.

Berliner Weissbier enthält (J. 1888):

Alkohol	2,82 Proc.
Zucker	0,92
Dextrin	2,10
Albuminate	0,32
Milchsäure	0,23

Windisch (J. 1891) untersuchte 5 Weissbierwürzen vor und nach der Gährung:

Würzen	Würzen			Vergohrene Würzen							
	Saccharometer-anzeige	Maltose durch Kupferreduction bestimmt	Stickstoff	Saccharometer-anzeige	Wirklicher Extractgehalt	Alkohol	Maltose durch Kupferreduction bestimmt	Stickstoff	Es werden der Würze durch die Gährung vom Gesammtstickstoff entzogen	Scheinbarer Vergährungsgrad	Wirklicher Vergährungsgrad
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1.	11,9	8,52	0,098	3,4	5,03	3,55	1,40	0,073	25,5	71,4	57,8
2.	12,1	8,68	0,109	3,75	5,35	3,49	1,77	0,085	22,0	69,0	55,8
3.	12,0	8,57	0,099	3,7	5,29	3,46	1,73	0,071	28,3	69,2	55,9
4.	12,2	8,63	0,114	4,05	5,61	3,42	1,88	0,089	22,0	66,8	54,0
5.	12,0	7,99	0,098	4,2	5,70	3,25	1,75	0,073	25,5	65,0	52,5

Reisbier. Reis wird unter Mitverwendung von Malz meist nach dem Dickmaischverfahren verarbeitet (J. 1887, 1890 u. 1899). 4 hl Gerstenmalz wurden z. B. mit 30 k Reismehl nach dem Dickmaischverfahren vermaischt. Der Zusatz geschah in der Weise, dass zu der ersten Dickmaische in der Pfanne bei einer Temperatur von 58° das Reismehl in kleinen Posten eingestreut wurde. Die Maische wurde fleissig durchgerührt und das Reismehl dadurch gut vertheilt, so dass sich keine Klumpen wahrnehmen liessen. Die Maische blieb hierauf $^3/_4$ Stunden bei einer Temperatur von 60 bis 62° stehen, wurde dann langsam (innerhalb $^3/_4$ Stunden) zum Kochen erhitzt und $^1/_2$ Stunde gekocht. Die Auflösung ging ganz normal vor sich; die Würze lief rasch und vollständig von den Trebern ab und beim Ausschlagen zeigte die Würze den gleichen grossflockigen Bruch und einen besonders feurigen Glanz. Die Gährung verlief ganz regelmässig, die Hefe setzte sich fest ab. Das fertige Bier war von lichtbrauner Farbe und feurig glänzend. Die Analyse des Bieres ergab Gew.-Proc.:

Alkohol	3,52
Extract	7,14
Maltose	1,59
Dextrin	4,13
Proteïnsubstanzen	0,36
Extract der Stammwürze	13,89
Scheinbarer Vergährungsgrad	60,40
Wirklicher Vergährungsgrad	48,60

Acidität: 2,2 cc Normalalkali für 100 cc Bier.

Sake, das japanesische Reisbier wird mit Hilfe des Kojipilzes hergestellt (J. 1890, 1011; 1891, 1017). — Vgl. Ragi (J. 1900, 411).

Maisbier wird zuweilen, besonders in Amerika, hergestellt (J. 1888, 1035).

Pomba ist ein in Deutsch-Ostafrika hergestelltes Hirsebier (J. 1890, 1037).

Kwas wird in Russland aus Brotabfällen u. dgl. gebraut (J. 1888, 1036).

Braga, ein beliebtes rumänisches Bier wird aus Hirse dargestellt (J. 1899, 865).

Auf die sonderbare Behauptung, dass Bier nicht aus Gläsern getrunken werden solle, sei verwiesen (J. 1890, 1012). Richtig ist nur, dass Bier vor Sonnenlicht geschützt werden muss.

Braunschweiger Mumme ist ein Malzextract (J. 1898, 915).

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im deutschen Brausteuergebiet:

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen					Menge des gewonnenen Bieres		Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
	Getreide		Malzsurrogate						
	im Ganzen	Hierunter geschrotetes Gerstenmalz	Hierunter			ober-gähriges	unter-gähriges	Getreide und Reis	Malz-surrogate
			Reis	Zucker aller Art	Sirup aller Art				
	hk	*hk	hk	hk	hk	hl	hl	k	k
1881	4 300 995	4 156 045	3 080	14 972	1695	7 813 817	13 502 165	20,19	0,09
1885	4 875 006	4 733 616	6 547	16 175	2319	8 081 157	16 209 532	20,09	0,10
1890	6 306 244	6 127 897	32 592	46 654	2077	8 327 202	23 943 050	19,64	0,19
1891	6 307 514	6 136 810	43 053	31 688	1919	7 841 405	24 778 232	19,47	0,14
1892	6 330 765	6 168 393	50 767	23 649	2129	7 664 839	25 498 919	19,24	0,11
1893	6 533 787	6 356 370	51 074	27 468	1641	7 522 307	26 854 999	19,15	0,12
1894	6 435 636	6 246 062	67 805	27 922	1651	7 111 305	26 856 048	19,15	0,12
1895	7 029 267	6 824 308	75 782	28 551	1757	7 884 114	29 841 501	18,83	0,12
1896	7 118 439	6 914 923	75 957	29 576	1558	7 544 730	30 803 611	18,76	0,12
1897	7 590 880	7 380 322	93 669	31 732	1474	7 777 049	33 654 123	18,55	0,12
1898	7 644 366	7 444 983	102 254	36 720	1606	7 566 770	34 698 630	18,33	0,13
1899	7 810 734	7 619 275	98 090	42 123	1515	7 280 851	35 925 271	18,30	0,14
1900	8 007 273	7 811 851	89 573	42 112	2009	7 428 980	37 300 826	18,10	0,13

Die Biergewinnung in Bayern betrug 1881 12 341 000 hl, 1900 aber 17 944 000 hl (auf den Kopf 246 *l*), Württemberg im J. 1899 4 128 000 hl (vgl. J. 1901, 448).

Ferner:

Länder	Bier-Production		Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung	
	1898	1899	1898	1899
	1000 hl		Liter	
Grossbritannien	59 179	61 174	144,9	148,6
Russland	5 243	?	4,1	?
Norwegen	463	503	21,6	23,2
Schweden	2 530	?	50,0	?
Dänemark	2 326	2 485	94,6	99,9
Deutschland	67 968	69 500	124,2	125,0
Belgien	13 707	14 290	207,0	213,0
Frankreich	9 558	10 396	25,0	27,0
Schweiz	2 118	2 143	70,0	70,0
Oesterreich	19 207	19 794	71,0	72,0
Ungarn	1 604	1 566	9,0	9,0
Vereinigte Staaten von Amerika	42 876	46 108	57,9	60,6

Spiritusfabrikation.

In Deutschland wird der meiste Spiritus[1]) aus Kartoffeln gewonnen (S. 371). Diese werden gewaschen, gekocht, zerquetscht und dann mit Malz verzuckert. Das Kochen der Kartoffeln geschieht jetzt allgemein unter Dampfdruck. Der Henze'sche Dämpfer ist ein aus starkem Kesselblech hergestellter stehender Cylinder, welcher mit Manometer und Sicherheitsventil versehen ist. Derselbe wird durch das im Deckel angebrachte Mannloch mit Kartoffeln gefüllt, dann wird durch Rohre Dampf zugeführt, von denen eines unter dem Deckel, die anderen im unteren kegelförmigen Theile münden, bis bei geöffnetem Sicherheitsventil alle Luft entfernt ist, worauf man 2 bis 3 Atm. Dampfdruck gibt. Nach der Dämpfung wird das untere Ventil geöffnet, so dass die Kartoffeln herausgedrückt und dadurch fein zerstäubt werden. Die so ohne besonderen Kraftaufwand völlig zerkleinerten Kartoffeln gelangen nun in einen Vormaischbottich mit Wasserkühlung, treffen hier mit dem erforderlichen Malz zusammen, werden dadurch sofort verflüssigt und können daher leicht gemaischt werden. Besonders empfehlenswerth ist die Dampfeinströmung, um eine drehende Bewegung der Masse zu erzeugen. Damit sich der Dampf schraubenförmig nach oben bewegt, sind die Einströmungsrohre *c*, wie Fig. 191 zeigt, nach oben gerichtet.

Nach Versuchen von Märcker über die Wirkung der neueren Dämpfapparate schwimmt das Stärkemehl der frischen Kartoffel als Zellinhalt in einer wässerigen

Fig. 191.

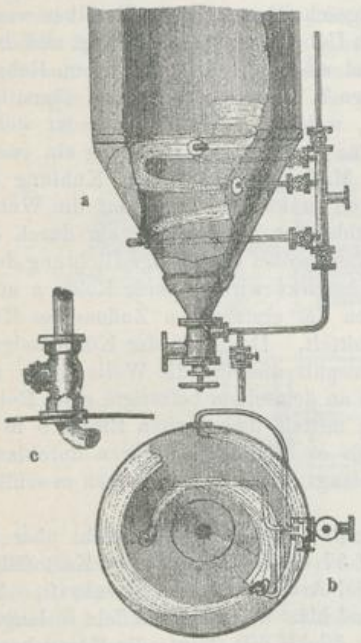
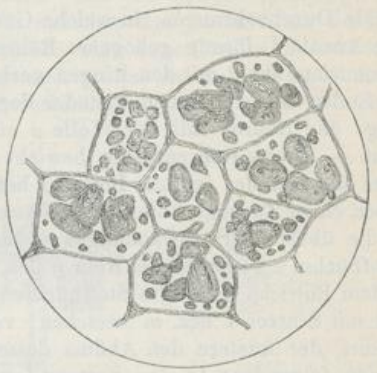


Fig. 192.



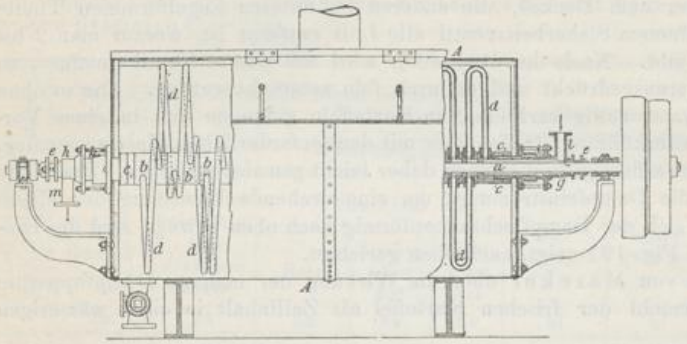
Flüssigkeit, wie der 400fach vergrösserte Querschnitt (Fig. 192) einer Kartoffel zeigt. Die aus Pectin ähnlichen Stoffen bestehende Intercellularsubstanz, welche die einzelnen Zellen verbindet, ist im kalten Wasser unlöslich, wird beim Kochen schwer, beim Erhitzen unter Hochdruck leicht in lösliche Stoffe übergeführt.

Die aus den Henzedämpfern ausgeblasenen, gekochten und zerkleinerten Kartoffeln müssen nun verzuckert werden. Man verwendet dazu diastasereiches Grünmalz; auf 100 Th. Kartoffeln werden 3 bis 5 Th. Gerste verwendet. Man verwendet jetzt

1) Vgl. M. Märcker: Handbuch der Spiritusfabrikation, 7 Aufl. (Berlin 1898).

hierzu allgemein Maischapparate mit Wasserkühlung, um die für die Wirkung der Diastase günstige Temperatur einhalten zu können. Bei dem von Eckert angegebenen Maischapparate sind z. B. die als U-förmig gebogene Röhren ausgebildeten Rührer so eingerichtet, dass sie leicht aus einander genommen werden können. Wie aus Fig. 193 zu ersehen, ist in den Stirnwänden des Wannenbottichs *A* die Welle *a* gelagert, auf welche innerhalb des Bottichs eine Anzahl hohler Ringe *b* aufgereiht sind. An den Enden der Welle *a* ist auf derselben je ein auf seinem Umfange mit Gewinde versehener, etwas längerer Ring *c* mittels versenkter Schrauben befestigt. Auf diese beiden Gewinderinge werden je zwei Muttern c_1 so geschraubt, dass sie die Ringe *b* fest aneinander drücken. Jeder der Ringe *b* erhält zwei radiale Durchbohrungen, in welche Gewinde eingeschnitten sind; in dieselben werden eine Anzahl U-förmig gebogener Röhren *d* durch Ueberfallmuttern befestigt und durch Gummiringe dicht mit den Ringen verbunden und zwar so, dass von jedem Rohre *d* die Enden in zwei neben einander liegende Ringe *b* münden. So bilden sämmtliche Ringe und Röhren mit der Welle *a* ein Ganzes, welches in Drehung gesetzt werden kann. — Dieses Röhrensystem bewirkt durch seine eigenartige Krümmung ein energisches Mischen der in dem Bottiche befindlichen Maische. Um behufs Kühlung derselben einen Zu- und Abfluss des Wassers bewirken zu können, wird auf die Welle *a* an die über die Stirnwandungen etwas hervorstehenden Ringe *c* je ein durch eine Stopfbüchse *e* geschlossenes Rohr *g* bez. *h* geschoben, wobei die nöthige Dichtung durch an dem Bottiche befestigte Stoffbüchsen *i* bez. *k* bewirkt wird. Beide Rohre *g* und *h* sind mit Stutzen *l* bez. *m* versehen, von welchen der erstere den Zufluss des Kühlwassers, der letztere den Abfluss desselben vermittelt. Der Lauf der Kühlflüssigkeit ist nun folgender: In den Stutzen *l* geleitet, umspült dieselbe die Welle *a* bis zum Ende der Höhlung des ersten Ringes *b*, um in das an demselben befestigte erste Rohr *d* zu fliessen. Aus diesem strömt das Wasser dann mittels des zweiten Ringes *b* in das zweite entgegengesetzt stehende Rohr *d* u. s. f., bis es sämmtliche Röhren durchlaufen hat und aus dem letzten Rohre *d* in das Rohr *h* gelangt, durch dessen Stutzen *m* schliesslich der Abfluss erfolgt.

Fig. 193.



Das mit Wasser zu einer Milch zerquetschte Grünmalz sollte nicht über 57° erwärmt werden (J. 1890). Setzt man dem auf 57 bis 60° abgekühlten Kartoffelbrei die Malzmilch zu, so erfordert die Vermischung viel Arbeit bez. Maschinenkraft. Man gibt daher die Malzmilch in den Maischapparat und bläst nun die Kartoffeln so langsam ein, dass die Temperatur der Mischung nicht über 57 bis 60° steigt; die Verzuckerung erfolgt dann so rasch, dass die Masse flüssig bleibt.

Nach Bücheler (J. 1898, 938) gilt das bisher noch als normal geltende Verhältniss von Maltose : Dextrinen von 4 : 1 nur für süsse Maischen aus alten Kartoffelsorten, wogegen die neueren Sorten durchschnittlich ein leichter lösliches und rascher

zu verzuckerndes Stärkemehl enthalten, welches in einem M:D-Verhältniss von 7:1, 8:1, ja sogar in einem noch weiteren Verhältnisse in den süssen Maischen zum Ausdruck kommt. Er räth, das jetzt übliche Maischverfahren ganz zu verlassen und vorerst von der verflüssigenden Kraft der Malzdiastase Gebrauch zu machen, indem man bei der hierfür günstigsten Temperatur (72 bis 74°) das Malz auf die Stärke einwirken lässt, welche durch den Dämpfprocess günstig vorbereitet wurde. Zu dieser Verflüssigung verwende man etwa 1 Proc. Malz. Ist das Stärkemehl genügend verflüssigt, so lässt man in zweiter Linie die verzuckernde Kraft des Malzes in ihr Recht treten, und zwar bei den bekannten Optimaltemperaturen von 56 bis 58°. Bei dieser Zerlegung des Maischprocesses in vorgängige Verflüssigung und darauffolgende Verzuckerung ist eine geringe Mehrnahme von Malz nicht erforderlich, indessen räthlich, da die zum Verflüssigen bei etwa 75° angewandte Malzmenge ihre Verzuckerungsfähigkeit durch die hohe Temperatur eingebüsst hat. — Man bringt den gesammten Inhalt des Henzedämpfers rasch und unter Zeitersparniss gegenüber dem sonstigen Ausblasen, mit etwa 75° (60° R.) in den Vormaischer und verflüssigt mit etwa 1 Proc. des gesammten, reichlich bemessenen Malzquantums, wozu etwa 20 Minuten erforderlich sind. Hierauf kühlt man ab und setzt, bei 62° angekommen, den Rest des Malzes zu.

Nach beendeter Verzuckerung wird die Maische in dem Maischapparat selbst oder auf besonderen Kühlern zur Gährtemperatur abgekühlt und in die Gährbottiche abgelassen. Neuerdings werden vielfach vorher noch die Schalen und sonstigen unlöslichen Bestandtheile der Maische abgesondert. Bei der Maischreinigungsmaschine von Müller (J. 1887) ist z. B. zwischen den Armkreuzen der Siebtrommel *A* (Fig. 194 u. 195) innerhalb derselben eine kegelförmige Druckwalze *t* angebracht, welche auf der Trommel *A* aufliegt und in zwei Armen *w* gelagert ist, die mit länglichen Schlitzen die Welle *d* der Siebtrommel lose umfassen. Oberhalb der

Fig. 194.

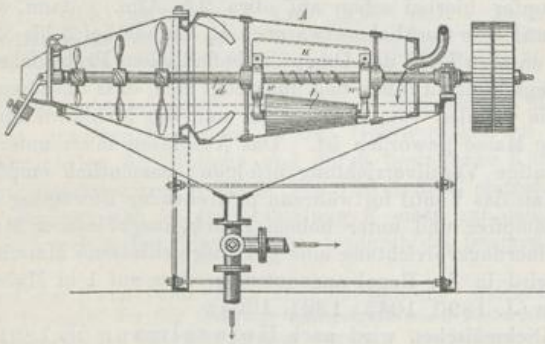
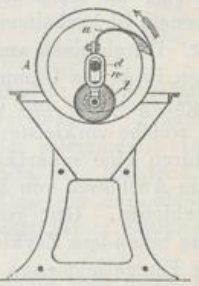


Fig. 195.



Welle *d* sind die Arme *w* durch einen gebogenen, federnden Metallstreifen *u* verbunden, welcher den Abstreicher bildet. Die Druckwalze *t* wird durch die Drehung der Trommel *A* in Umdrehung versetzt und kann sich in Folge der in den Armen *w* befindlichen Schlitze je nach der Menge der in *A* vorhandenen Maischrückstände heben und senken, während der federnde Abstreicher *u* etwa an *A* haften gebliebene Rückstände entfernt und dadurch die Siebfläche beständig rein hält. Der Abstreicher *u* ist nach der der Drehung der Siebtrommel entgegengesetzten Richtung hin gebogen. — Diese Vorrichtung wird empfohlen (J. 1887). Die in Gährung gebrachten Maischen kamen

mit 5 Proc. Steigraum vollständig aus und zeigten eine gleichmässig rollende Gährung, während eine Versuchsmaische mit den Trebern 9 Proc. Steigeraum erforderte und steigende und fallende Gährung aufwies.

Der Maischeentschaler von Paucksch besteht in seinen Haupttheilen aus einer feststehenden gusseisernen Schale, in welcher sich eine auf einer stehenden Welle gelagerte Siebtrommel befindet (J. 1898). — Das Entschalen von Maismaischen ist nach Behrend (J. 1901) empfehlenswerth, obgleich erhebliche Menge Zucker in den Schalen bleibt. — Nach Lange (J. 1900) ist ohne bewegliche Gährbottichkühlung die Entschalung nicht empfehlenswerth.

Nachdem die Maische bis zur erforderlichen Temperatur etwa 20° abgekühlt worden ist, bringt man sie in den Gährbottich und versetzt mit Hefe. Auch hierzu verwendet man jetzt vielfach eine Reinzuchthefe (vgl. S. 303), welche eine möglichst hohe Vergährung veranlasst. Nach 3 bis 5 Stunden tritt die Gährung ein, wobei sich die Temperatur auf etwa 30° erhöht. Die Alkoholausbeute ist aber besser, wenn die Temperatur auf 25 bis 28° (20 bis 22° R.) gehalten wird. Es ist daher zu empfehlen, in den Bottich eine von kaltem Wasser durchflossene kupferne Kühlschlange zu hängen. — Das Verhalten der Milchsäure in Brennereimaische und in Würze untersuchte Henneberg (J. 1901).

Roggen und Weizen werden geschroten mit 4 bis 5 Th. heissem Wasser gemengt; wenn das Gemisch 58 bis 60° warm ist, so wird gequetschtes Gersten- oder auch Weizenmalz zugesetzt, verzuckert und gekühlt. In grösseren Kornbrennereien wird der Roggen in Henzedämpfern gekocht, dann in derselben Weise wie Kartoffeln mit Malz verzuckert und gekühlt.

Zur Verarbeitung von Mais werden auf je 100 k Mais 120 bis 160 *l* Wasser in den Dämpfer gegeben, hierauf wird durch Einströmenlassen des Dampfes das Wasser in wallende Bewegung gebracht, während der Mais allmählich in dasselbe hineingegeben wird. Wenn das Wasser kocht, wird das Mannloch geschlossen und bei blasendem Sicherheitsventil oder theilweise geöffnetem Lufthahn $1^1/_2$ Stunden gedämpft (der Druck steigt im Henzedämpfer hierbei schon auf etwa 2,5 Atm.); dann wird bei geschlossenem Sicherheitsventil oder Lufthahn etwa noch $^1/_2$ Stunde bei 3 bis 3,5 Atm. gedämpft. Durch einen am unteren Theil des Dämpfers befindlichen Probirhahn nimmt man gegen Ende des Dämpfens kleine Proben und überzeugt sich, dass die sämmtlichen Körper gar gekocht und die Schalen vom Korn gelöst und das Mehlkorn eine vollkommen weiche verkleisterte Masse geworden ist. Das Ausblasen muss unter hohem Druck durch eine scharfkantige Ventilvorrichtung erfolgen; namentlich empfiehlt es sich, beim Ausblasen von Mais das Ventil fortwährend in drehender Bewegung hin und her zu schieben. Gut gedämpfter und unter hohem Druck ausgeblasener Mais gibt auch ohne besondere Zerkleinerungsvorrichtung eine gut aufgeschlossene Maische. Als geeignete Einmaischmenge wird in der Regel angenommen, dass auf 1 hl Maischraum 25 k Mais verwendet werden (J. 1890, 1045; 1891, 1054).

Zur Herstellung von Dickmaischen wird nach Heinzelmann (J. 1891) Maismehl in den mit Rührwerk versehenen Dämpfer geschüttet, in dem sich das warme Wasser (Verhältniss zum Mais 1 : 1) und etwas Gersten- oder Weizenmalz in der Menge von etwa 5 Proc. vom Gewicht des verwandten Mais befindet, oder man lässt das Maismehl vorher durch einen besonderen kleinen Mischapparat gehen. Dann wird das Mannloch geschlossen, sofort kräftig Dampf gegeben, kurze Zeit bei ganz geringem Druck und blasendem Ventil und dann etwa $^1/_2$ Stunde bei 3 Atm. gedämpft; während der ganzen Dauer bleibt das Rührwerk im Gange. Dann wird die gedämpfte Masse ausgeblasen und auf 72 bis 78° je nach der Menge des zukommenden Weizenmehles abgekühlt, mit dem letzteren vermaischt und dann bei einer Endtemperatur von etwa

63° unter Stillstand des Rührwerks verzuckert. Von manchen Brennern wird eine höhere Verzuckerungstemperatur, bis zu 68°, vorgezogen. Selbst bei dieser hohen Temperatur dürfte noch genügend Diastase für die Nachgährung übrig bleiben, da eine sehr grosse Malzmenge verwandt wird und bekanntlich die Schädigung der Diastase um so geringer ist, in um so concentrirterer Form sie bei der Verzuckerung zur Wirkung kommt. Die Arbeiten des Ausblasens der Maismasse, deren Kühlung und Vermischung mit dem Weizenmehl nehmen gewöhnlich nicht mehr als 25 Minuten in Anspruch; zur Verzuckerung lässt man 10 bis 20 Minuten stehen. Das Abkühlen der verzuckerten Maischen auf Gährtemperatur geschieht in Maischapparaten mit Kühlvorrichtung (S. 354). Zur Gährung werden auf den Hektoliter Maischraum 5 k Bierhefe zugesetzt. Die Ergebnisse dieses Verfahrens zeigt folgende Zusammenstellung:

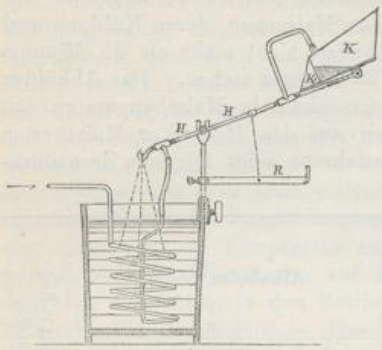
Gährdauer bez. Arbeitsdauer	Eingemaischt auf 1 hl Maischraum		Stärkemenge auf 1 hl Maischraum	Hefenmenge auf 1 hl Maischraum	Von der Gesammtmenge der eingemaischten Stärke sind:			Alkoholausbeute			Reinlichkeit[1]) der Gährung
	Mais	Weizenmalz			ungelöst	unvergohren	zu Alkohol geworden	von 1 hl Maischraum Liter Alkohol à 100 Proc.	von 1 k eingemaischter Stärke Liter Proc.	von 1 k eingemaischten Getreides Liter Proc.	
Stdn.	k	k	k	k	Proc.	Proc.	Proc.				
24	14,1	14,1	18,78	4,5	2,703	10,80	83,5	11,23	59,8	39,6	96,4
24	18,0	10,50	18,88	4,5	2,52	10,20	79,9	10,81	57,2	37,9	91,60
24	15,83	13,33	19,35	5,0	4,78	10,03	80,28	11,10	57,5	38,1	94,20
24	19,166	11,1	20,18	5,0	3,98	12,41	77,9	11,25	55,7	37,0	93,20
24	21,66	9,17	20,62	5,0	4,28	12,81	74,40	10,97	53,22	35,59	89,75
48	21,66	10,83	21,73	5,0	2,96	6,406	83,57	12,99	59,78	39,97	92,20
48	22,5	11,5	22,62	5,0	3,40	6,56	80,9	13,10	57,90	38,50	90,10
48	14,1	20,0	22,68	5,7	4,88	8,95	82,1	13,32	58,8	39,1	95,3
48	21,66	13,33	23,50	5,0	4,11	6,09	79,69	13,40	57,01	38,29	88,9
48	22,50	15,63	25,40	5,2	5,40	7,10	78,7	14,30	56,3	37,5	89,9

Die Maischraumsteuer zwingt dazu, concentrirte Maischen (Dickmaischen) und möglichst geringen Steigraum in den Gährbottichen zu verwenden. Letzteres wird durch Entschalen der Maische und durch bewegliche Kühler erleichtert. Das in den hohlen ungleicharmigen Hebel *H* (Fig. 196 S. 358) eintretende, vom Kühler kommende Wasser ergiesst sich in die Abtheilung *K* eines auf dem längeren Arm dieses Hebels excentrisch gelagerten Kippgefässes, wodurch das letztere nach seiner Füllung auf dem

1) Unter Reinlichkeitsziffer der Gährung versteht man die Zahl, welche ausdrückt, wie viel Procente des der Gährung anheimgefallenen Materials wirklich in der Richtung der reinen alkoholischen Gährung zersetzt wurden. Die Differenzen gegen 100 ergibt die Mengen, welche eine anderweitige Zersetzung erfuhren. Hierbei ist angenommen, dass die Zersetzung nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_6O + 2CO_2$ verläuft. 1 k Stärke würde nach dieser Gleichung 71,7 Literproc. Alkohol geben müssen, welches dem Reinlichkeitscoëfficienten von 100 entsprechen würde. Erhielt man von 1 k vergohrenem Stärkemehles nur 60 Literproc. Alkohol, so würde die Reinlichkeitsziffer der Gährung 83,7 gewesen sein. Die Reinlichkeitsziffer der Gährung wird dadurch erniedrigt, dass Hefe unter Sauerstoffaufnahme einen Theil des Zuckers zu Kohlensäure oxydirt, dass während der Gährung Alkohol verdunstet (J. 1891, 1063), dass die Hefe einen gewissen Theil Zucker für sich in Anspruch nimmt, sowie durch Nebengährungen. Bedeutend (5 bis 6 Proc.) können die Verluste durch Milchsäuregährung werden. Der Verlust durch Essigsäuregährung betrug in zwei Versuchen 2,25 und 3,16 Proc. der Alkoholausbeute (vgl. J. 1891, 1050).

Hebel sich senkt, durch Anstoss an den verstellbaren, die Hubbewegung des Hebels H regelnden Arm R umkippt und sich entleert. Durch diese Entlastung senkt sich der vorher gehobene Kühler und das aus dem Kühler tretende Wasser tritt in die Abtheilung K_1 des Kippgefässes und richtet dasselbe wieder auf, worauf nach der Füllung des Kippgefässes der beschriebene Vorgang sich wiederholt (J. 1889, 1891 u. 1899).

Fig. 196.



Flusssäureverfahren[1]). Der von Effront vorgeschlagene (der Société de maltose patentirte) Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zur Maische ist von zweifelhaftem Werth. Gutgeleitete Brennereien bedürfen sie nicht, in unreinlichen Brennereien oder bei Verarbeitung schlechter Kartoffeln u. dgl. kann dieselbe nützlich sein. Mit Calciumbisulfit oder Schwefligsäure wird aber wesentlich dasselbe erreicht. Von anderer Seite ist Schwefelkohlenstoff vorgeschlagen (J. 1891, 1065; 1895, 869).

Colette (J. 1898) und Barbet (J. 1900) wollen Alkohol aus Mais u. dgl. mittels Mucedineen erzeugen. 1000 k Mais von etwa 60 Proc. Stärkegehalt werden mit 20 hl Wasser unter Druck gekocht, worauf diese Masse mit 5 k Grünmalz und der entsprechenden Menge Wasser versetzt wird. Man erhält bei der Verflüssigung bei ungefähr 70° etwa 83 hl Maische von 9,5° (am Balling'schen Saccharometer gemessen). Diese Maische wird in den Gährbottich gebracht und in diesem zunächst durch Einblasen von Dampf oder heissen Gasen sterilisirt. Hierauf wird der Gährbottich geschlossen und reine Luft eingeblasen, wodurch die Maische auf ungefähr 40° gebracht wird. Die Kühlung auf diese Temperatur kann durch innere oder äussere Abkühlung bewirkt werden. Die Maische wird hiernach mit einem geringen Theil des Amylomyces oder anderer verzuckernder Mucedineen geimpft. In Folge der noch weiter eingeleiteten reinen Luft vermehren sich die Mucedineen und verzuckern die Maische innerhalb 5 bis 6 Stunden. Es ist wichtig, dass die Maische während dieser Zeit beständig in Bewegung gehalten wird, da nur durch eine derartige Behandlungsweise das schädliche Verbrennen vermieden werden kann. Die Luftzuführung wird abgesperrt, sobald durch Jodlösung eine herausgenommene Probe nicht mehr blau gefärbt wird. Hierauf fügt man ungefähr 250 cc einer reinen Hefecultur zu und überlässt die Maische der weiteren Gährung.

Effront (J. 1898 u. 1899) empfiehlt die Hefe an die Dextringährung zu gewöhnen, damit man mit einem geringen Procentsatz von Malz arbeiten kann. Das Verfahren beseitigt daher die Uebelstände, welche sich aus der Verwendung von viel Malz ergeben; als solche sind ausser den Materialverlusten besonders die durch das Malz verursachten Infectionen anzusehen, welche eine schlechtere Vergährung und Säuerung der Maische, eine Veränderung der Hefe und Hemmung der Diastase zur Folge haben und der schädlichen Thätigkeit der im Malze vorhandenen Fermente und Sporen entspringen. Diese Infectionen sind bei dem üblichen Verzuckerungsprocess in Folge der nothwendigen niedrigen Temperatur nicht zu vermeiden, während bei der Dextrinirung der Maische der Malzgehalt auf ein Minimum beschränkt bleibt und eine hohe Temperatur alle schädlichen Keime vernichtet. — Pombehefe vergährt Dextrin (J. 1896).

1) J. 1889, 873; 1890, 1049 u. 1056; 1891, 1055.

Topinamburknollen werden mit Kartoffeln verarbeitet (J. 1886, 821); Reis ähnlich wie Mais. In Frankreich verarbeitet man auch Mohnhirse (J. 1887, 1049).

Empfohlen werden auch Cichorienwurzel (J. 1901).

Zur Herstellung von Enzianschnaps werden in der Schweiz die Wurzeln von Gentiana lutea zerhackt und in Fässern zur Gährung stehen gelassen; nach erfolgter Vergährung wird sodann die Masse der Destillation unterworfen.

Alkohol aus Cacteen (J. 1899), — Manioca-Wurzel (J. 1900), — Dari (J. 1900).

Awamori ist ein stark alkoholhaltiges, dem Whisky ähnliches Getränk, welches auf den Luschu-Inseln (zwischen Formosa und den Kiushu-Inseln) aus Reis hergestellt wird und dort einen wichtigen Handelsartikel bildet (J. 1901).

Zwetschen und Kirschen verarbeitet man hauptsächlich in Süddeutschland. Auch Wachholderbeeren geben guten Branntwein (J. 1890, 1065).

Arrac wird hauptsächlich in Ostindien aus Reis, oft unter Zusatz von Palmensaft gewonnen.

Zuckerrüben werden namentlich in Frankreich auf Spiritus verarbeitet (J. 1891). In Deutschland steht der Verwendung derselben die Maischraumsteuer entgegen.

Abfälle der Rohrzuckerfabrikation, Melasse u. dgl. (S. 281) werden auf den Antillen sowie in Ostindien in Gährung übergeführt; der durch Destillation der gegohrenen Rohrzuckermelasse erhaltene Branntwein heisst in den englischen Colonien Rum (Rhum, Taffia) und auf Madagascar und Isle de France Guildive. Auch Rübenmelasse könnte auf Rum verarbeitet werden (J. 1890, 1063). Durch Gährung und Destillation des Rohrzuckerschaumes erhält man einen brenzlichen, scharf sauren Branntwein, der gewöhnlich den schwarzen Arbeitern gegeben und Negerrum genannt wird (vgl. S. 280). — Nach Prinsen-Geerligs (J. 1898) wird der Java-Arrac, der einzige, der in den europäischen Verkehr kommt, ausschliesslich aus ausgearbeiteter Endmelasse der Rohrzuckerfabriken (S. 281) gebrannt, welche durchschnittlich 25 bis 35 Proc. Rohrzucker und 20 bis 30 Proc. Invertzucker enthält. Diese wird mit Wasser verdünnt und mittels einer eigenthümlichen Hefeart, welche aus Reisstroh gewonnen wird, vergohren. Die Hefe, „Raggi" genannt, enthält zwei Hefearten: Saccharomyces Vordermanni und Monilia javanica; diese Hefen spielen bei der Arracfabrikation eine grosse Rolle und die Qualität des Productes wird vorherrschend bedingt durch diejenige dieser beiden Hefen, die sich am meisten bei der Gährung beteiligt hat. — Sonst gibt Melasse Rum (S. 280).

Rübenmelasse verdünnt man mit etwa 3 Th. Wasser, erhitzt auf 100 bis 110° und säuert durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure an. Dadurch wird ein Theil des Rohrzuckers invertirt; der Rest durch die Hefe; zugleich soll der Säurezusatz den leicht eintretenden Nebengährungen vorbeugen. Man bringt die Hefe erst mit Malz oder Maismaische in kräftige Gährung und lässt dann die wiederabgekühlte Melasselösung zufliessen. Versuche von Heinzelmann (J. 1889) mit je 500 cc Melasselösung ergaben z. B.: siehe Tabelle S. 360.

Flüchtige Fettsäuren erschweren nach Märcker die Gährung. Der Beginn der gährungshemmenden Kraft und der vollständigen Hemmung der Gährung stellte sich aber bei einem Procentgehalt der Gährungsflüssigkeiten folgendermaassen:

	Beginnende Hemmung	Völlige Hemmung
Essigsäure	0,50 Proc.	1,00 Proc.
Ameisensäure	0,20	0,30
Propionsäure	0,15	0,30
Valeriansäure	0,10	0,15
Buttersäure	0,05	0,10
Capronsäure	—	0,05

Versuche	1. Tag nach dem Anstellen					2. Tag		3. Tag		4. Tag, vor dem Brennen					
	Hefenmenge	Malzmenge	Saccharometer	Säure in der Maische	Temperatur	Entwickelte Kohlensäure	Temperatur	Entwickelte Kohlensäure	Temperatur	Saccharometer	Säure in der Maische	Temperatur	Entwickelte Kohlensäure	Gesammte Kohlensäure	Alkoholgehalt
	Grm.	Grm.	° Bllg.	Grad	° R.	Grm.	° R.	Grm.	° R.	° Bllg.	Grad	° R.	Grm.	Grm.	Vol.-Proc.
1	2,0	15,0	21,6	0,3	20	22,0	27	14,0	29	6,3	0,8	29	—	36,0	9,2
2	2,0	15,0	21,6	0,8	20	25,5	27	11,0	29	6,3	1,0	20	—	36,5	9,2
3	1,0	15,0	26,2	0,8	23	19,5	22,5	20,0	22,5	8,1	1,2	22,5	5,0	44,5	10,8
4	4,0	15,0	26,2	0,8	23	28,5	22,5	15,0	22,5	7,9	1,2	22,5	1,5	45,0	11,0
5	2,0	15,0	26,2	0,3	23	26,0	22,5	10,5	22,5	7,7	1,0	22,5	8,5	45,0	11,0
6	2,0	15,0	26,2	0,8	23	25,0	22,5	17,0	22,5	7,8	1,2	22,5	3,0	45,0	11,1
7	2,0	15,0	26,2	0,7	23	27,5	22,5	15,0	22,5	7,8	1,1	22,5	2,5	45,0	11,0
8	6,0	15,0	29,3	0,4	23	33,0	22,5	15,0	22,5	9,1	1,1	22,5	2,0	50,0	12,3
9	3,0	15,0	29,3	0,4	23	24,5	22,5	19,5	22,5	9,3	0,7	22,5	7,0	50,0	12,2
10	2,0	7,5	29,3	0,4	23	16,5	22,5	10,5	22,5	11,2	0,9	23	10,5	45,5	11,1
11	3,0	7,5	29,3	0,4	23	20,5	22,5	17,5	22,5	10,6	0,9	23	9,0	47,0	11,4

Die Schwergährigkeit konnte bei einer anderen Melasse auf den hohen Gehalt an Salpetrigsäure zurückgeführt werden. Für beide konnte die Schwergährigkeit dadurch beseitigt werden, dass bei der Neutralisation jeder Säureüberschuss vermieden, oder aber dieser Säureüberschuss durch zugesetzte Schlämmkreide neutralisirt wurde, da die obigen Säuren nur im freien Zustande antiseptisch wirken (vgl. J. 1887).

Raffinosehaltige Melassen vergähren mit obengähriger Hefe besser, wenn sie vorher mit einer kleinen Menge von Schwefelsäure gekocht werden (J. 1898).

Spiritus aus Holz herzustellen ist wiederholt versucht, neuerdings von Simonsen (J. 1897 u. 1898); Classen (J. 1900 u. 1901) will Holz in Dextrose überführen, welche auch wohl zur Spiritusfabrikation verwendet werden soll. Wo werthlose Holzabfälle massenhaft vorhanden sind, mag ja der Versuch lohnen.

Spiritusherstellung aus Wein. Der frisch destillirte Branntwein ist farblos und bleibt auch ohne Farbe, wenn man ihn sofort auf Flaschen füllt. In Fässern aus Eichenholz löst er eine kleine Menge von Farb- und Extractivstoffen und nimmt eine gelbliche Färbung an. Die besten Sorten von Weinbranntwein werden im Charentedepartement destillirt; sie führen sämmtlich im Handel den Namen Cognac. Der im Handel vorkommende Cognac ist fast immer mehr oder weniger Kunstproduct (J. 1890). — Auch aus den Weintrestern und dem Weingeläger destillirt man Branntwein (Tresterbranntwein und Drusenbranntwein).

Destillirapparate. In Deutschland war Pistorius der Erste, welcher zwei Brennblasen anwendete und mit den Blasen auf zweckmässige Weise Rectificatoren und Dephlegmatoren verband. Einfache Destillirapparate werden nur noch in kleineren Brennereien verwendet; die grösseren haben Colonnenapparate.

Bei dem empfehlenswerthen Brenn- und Rectificationsapparate von Siemens sind die Haupttheile: der Vorwärmer *A*, die Maischcolonne *B* und der Rectificator *C* (Fig. 197 bis 200) aus gusseisernen Stücken gebildet, welche durch gefirnisste Pappe gegen einander gedichtet sind und durch die langen Bolzen *m* zusammengehalten werden. Beim Betriebe stehen die Kammern *b* des Vorwärmers *A*, sowie ein Theil des Untersatzes *c* voll heisser Schlempe, die Kammern *a* dagegen und der übrige Theil von *c* voll kalter, demnächst zu entgeistender Maische, welche dadurch, dass sie der oberhalb

und unterhalb benachbarten siedend heissen Schlempe einen grossen Theil ihrer Wärme entzieht, eine vollkommene Vorwärmung erfährt, ehe sie in die Entgeistigungscolonne *B* gelangt. Demgemäss tritt die mittels Pumpe zugeführte Maische bei *d* in den Vorwärmer,

Fig. 197.

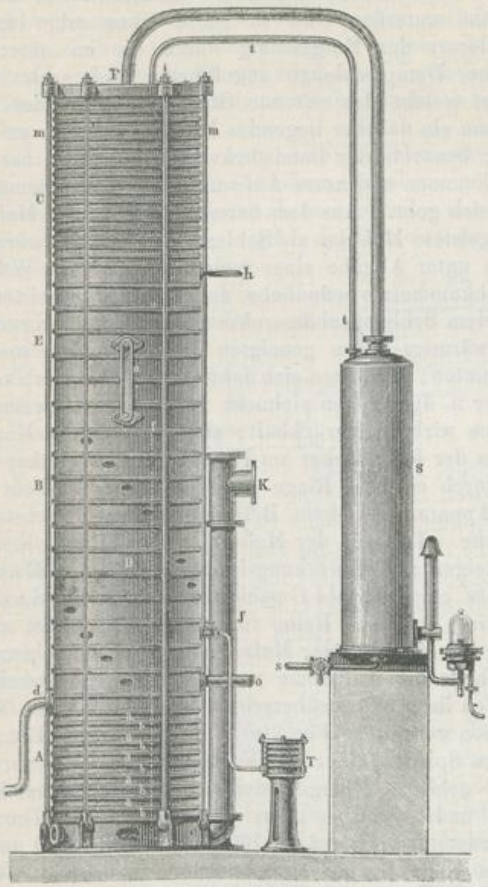


Fig. 198.

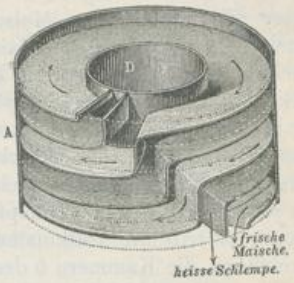


Fig. 199.

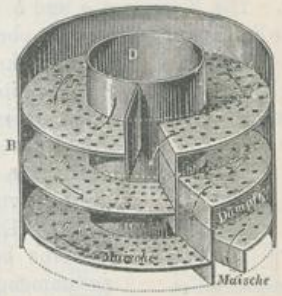
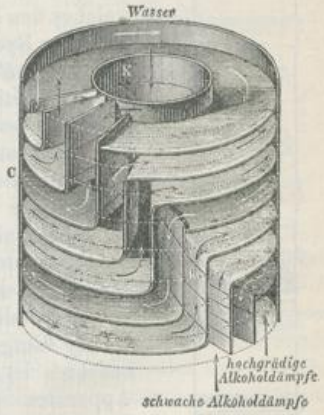


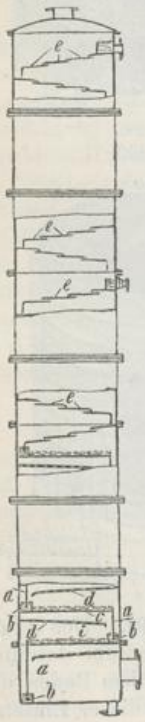
Fig. 200.



durchfliesst nach einander in Form eines das Kernrohr *D* (Fig. 198) ringförmig umschlängelnden Bandes die Abtheilungen *a*, fällt in den Untersatz *c* hinab und tritt durch eine weite Oeffnung nach der Mitte zu in das Kernrohr *D*, steigt in demselben aufwärts und ergiesst sich bei *f* in die Maischcolonne *B*. Diese Colonne *B* besteht aus einer Anzahl über einander gestellter Gefässstücke (Einsätze) mit beiderseitig offenem Kernrohr und ringförmigem, gelöchertem Boden (Fig. 199). Der Raum unter diesem Boden dient zum Abfangen und zur Aufnahme der aus der darunter liegenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe, während der Raum über dem Boden die Aufnahme der zu entgeistenden Flüssigkeit selbst bezweckt. In jedem dieser Einsätze

kann die der Entgeistung unterliegende Flüssigkeit beim Durchgange durch den Apparat nur ringförmig um den Kern herum fliessen und zwar nach einer Richtung und auch nicht ganz herum, weil eine lothrechte Rippe den ringförmigen Zusammenhang verhindert, wohingegen eine untere Oeffnung die Verbindung derselben mit der in dem tiefer liegenden Einsatze befindlichen Flüssigkeit vermittelt. In Folge dieser Einrichtung der Maischcolonne unterliegt die in Form eines sehr langen Bandes darin befindliche Maische derart der Entgeistung durch die im untersten Theile von *B* bei *o* mittels kupferner Dampfschlange zugeführten und nach oben wirkenden Dämpfe, dass die Wärme, welche das unterste Stück dieses Bandes entgeistet, immer wieder benutzt wird, um ein darüber liegendes Bandstück weiter zu entgeisten, ohne dass eine Vermischung benachbarter Bandstücke eintritt. Dies hat zur Folge, dass die Entgeistung sehr vollkommen und unter Aufwand von verhältnissmässig nur sehr wenig Wärme (Dampf) vor sich geht. Aus dem untersten Theile der Maischcolonne *B* tritt die vollkommen entgeistete Maische als Schlempe in den Vorwärmer, durchfliesst die Kammern *b* desselben unter Abgabe einer bedeutenden Menge Wärme an die in den zwischenliegenden Maischkammern *a* befindliche, demnächst zu entgeistende, kalte Maische und fliesst erhöht aus dem Schlempeabflussrohre *I* bei *K* ununterbrochen ab. Die Kammern *a* und *b* des Vorwärmers haben geneigten Boden, Maische sowohl wie Schlempe fliessen von oben nach unten; es können sich daher in den Kammern keine Ablagerungen bilden, Stücke, Treber u. dgl. gehen vielmehr mit in den Untersatz *c*, welcher dieselben, als erweiterter Sack wirkend, zurückhält; alle zwei bis drei Monate entfernt man dieselben unter Oeffnen der Räumlöcher am Untersatze. Der über den Einsätzen von *B* durch einfache Ringe gebildete Raum *E* dient als Steigraum. Der Apparat steht beim Betriebe bis zum Maischstandglase *n* voll Maische. Die aus der Maische entwickelten alkoholhaltigen Dämpfe steigen zur Verstärkung in den Rectificator *C* über; derselbe besteht aus einer Anzahl Gusseisenstücke, welche derartig zusammengestellt sind, dass eine Reihe von Kammern gebildet wird, die theils als Weg für die aus der Maischcolonne *B* aufsteigenden Dämpfe dienen, theils die Aufnahme von Kühlwasser bezwecken, welches den Dämpfen ihren Wärmeüberschuss benimmt und den Vorgang der Rectification vermittelt (Fig. 200). Die erstarkten Dämpfe gehen bei *F* in den Spirituskühler zur Verdichtung über, während das im Rectificator gebildete Phlegma sich auf den Böden der bez. Kammern sammelt und, soweit es nicht wieder durch den Process der Rectification verdampft wird, auf den Böden zurückfliessend durch ein innen liegendes Rohr in die Maischcolonne zurücktritt. Das Kühlwasser nimmt bei *i* seinen Weg in den Rectificator und fliesst bei *h* heiss ab. Zweckmässig ist es, dies Kühlwasser erst vorher im Spirituskühler wirken zu lassen, so dass dasselbe bei *s* in den Kühler *S* tritt und dann durch das Rohr *t* bei *i* in den Rectificator einfliesst. Der empfindliche Prober *T* gibt leicht und sicher Gewissheit darüber, ob die Entgeistung der Maische vollkommen ist oder nicht. — Zu beachten ist, dass der Spiritus beim Destilliren aus gusseisernen Apparaten oft durch Aufnahme von Kohlenwasserstoffen und Schwefelwasserstoff einen schlechten Geruch und Geschmack annimmt (J. 1885).

Fig. 201.



Nach Pampe (J. 1899) wird im unteren Theile der Colonne durch Ueberlaufstege *a* (Fig. 201), welche die ganze Reihe der rechteckigen Colonne einnehmen und in Mulden *b* eintauchen, die herab-

sinkende Flüssigkeit auf den Siebböden *c* gleichmässig vertheilt und durch Zwischenböden oder Drahtgewebe *d*, welche zwischen den Siebböden liegen, ein Ueberreissen von Flüssigkeitstheilchen aus einer Abtheilung der Colonne in eine andere höher gelegene Abtheilung verhindert. Die Oeffnungen der Zwischenböden sind bedeutend grösser, als diejenigen der Siebböden, so dass die Dämpfe durch erstere durchtreten, während die mitgerissene Flüssigkeit zurückfällt. Im oberen Theile der Colonne sind mit Zacken versehene Platten *e* angebracht. Die Flüssigkeit fliesst über diese Platten *e* von oben herab und wird dabei durch die Dämpfe, welche zwischen den Zacken der Platten hindurchtreten, zerstäubt, wodurch eine Ansammlung von Flüssigkeit vermieden wird.

Nach V. Slavicek (J. 1901) reichen die Colonnenböden *g* (Fig. 202), deren Oeffnungen *h* von erhöhten Rändern umgeben sind, schräg von einer Seite des Apparates zur anderen und tauchen mit ihren nach unten abgebogenen Rändern *l* der tiefer liegenden Seite in die Flüssigkeit, welche die Rinnen *f* der darunter befindlichen Böden erfüllt. Dadurch wird ein seitliches Entweichen der durch die Oeffnungen *h* aufsteigenden Dämpfe verhindert.

Fig. 202.

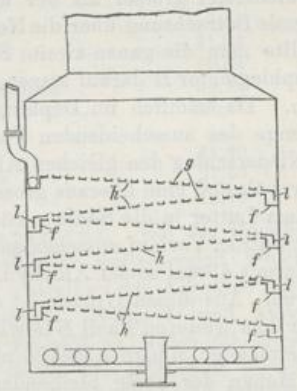
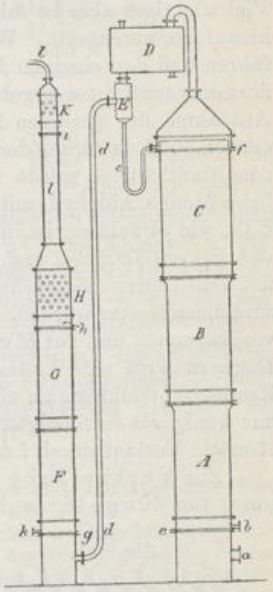


Fig. 203.

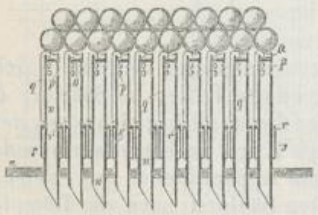


Um aus Rohspiritusdämpfen in einer Arbeit und beim ununterbrochenen Betrieb Fuselöl und Vorlauf auszuscheiden, verwendet Ilges (J. 1899 u. 1900) Porzellankugeln als Rectificirvorrichtung. Die Abtheilungen *ABCFGI* (Fig. 203) sind ganz mit Kugeln angefüllt, ebenso die Zwischenräume der wagrechten Kühlrohre in den Dephlegmatoren *HK*. Die Construction der Rostplatten *eg*, sowie der Tropfplatten *fhi* ist nicht näher angegeben; alle Platten lassen die Dämpfe ungehindert durchströmen, die Tropfplatten befördern ausserdem den Lutter nach unten. Die aus Maische oder Rohspiritus entwickelten Dämpfe treten durch Stutzen *a* in die erste Säule ein, durchströmen die Abtheilungen *ABC*, werden im Dephlegmator *D* zum Theil verflüssigt und gehen, durch kräftigste Rectification von allen schwerflüchtigen Verunreinigungen befreit, durch Rohr *d* weiter zur zweiten Säule, während der daraus gebildete Lutter im Scheider *E* sich davon trennt und durch Sackrohr *c* auf die Tropfplatte *f* fliesst, um in gleichmässigster Vertheilung auf die Kugeln befördert zu werden. Der von Kugel zu Kugel abrinnende Lutter tritt endlich unten durch Stutzen *b* nach denjenigen Apparattheilen aus, welche die Ausscheidung des Fuselöls besorgen. In der zweiten Säule strömen die Dämpfe durch die Abtheilungen *FG* nach dem Dephlegmator *H*, wo der grösste Theil niedergeschlagen wird; die nicht verdichteten Dämpfe gehen weiter durch die sehr verengerte Abtheilung *I* nach dem Dephlegmator *K*; ein kleiner Rest der Dämpfe, welcher die Vorlaufsbestandtheile enthält, wird schliesslich durch Rohr *l* nach einem besonderen Kühler hin ausgeschieden, während der von Vorlauf gereinigte Lutter als Feinsprit unten

durch Stutzen k austritt. Neu ist in der ersten Säule die Erweiterung von B gegenüber A und von C gegenüber B, ausserdem in der zweiten Säule die Verengerung der oberen Theile IK gegenüber den unteren Theilen. Die als Wege für die aufsteigenden Dämpfe dienenden Zwischenräume der Kugeln werden erheblich verengert durch den über letztere laufenden Lutter. Da die Zwischenräume um so enger werden, je mehr Lutter fliesst, so gibt es für die Luttermenge eine Grenze, bei welcher die gleiche Menge Dampf eine schädlich grosse Spannung annimmt und sogar den Lutter am Niederfliessen hindert. Deshalb müssen die Weiten der Abtheilungen nicht nur nach der Dampfmenge, sondern auch nach der Menge des durchlaufenden Lutters eingerichtet werden, und da der bei f befindliche 96proc. Lutter ein viel grösseres Volumen hat als der unten angekommene weniger als 20proc., so haben die Abtheilungen der ersten Säule, je höher sie stehen, um so grössere Weiten erhalten. Nur hierdurch kann bewirkt werden, dass bei allen Kugeln Lutter und Dampf in inniger Berührung, aber dennoch, ohne sich zu hindern, an einander vorbeigleiten und auf einander einwirken. Bei der zweiten Säule wäre es kaum angebracht, G weiter als F zu machen, da der in H gebildete Lutter nur 1 Proc. stärker und deshalb auch an Volumen nicht viel grösser als der unten bei k austretende Sprit ist. Viel wichtiger aber ist folgende Betrachtung über die Nothwendigkeit, die Säule über H hinauf zu verengern. Wollte man die ganze zweite Säule in gleicher Weite bis oben führen und den einzigen Dephlegmator H darauf setzen, so würden sich schlechte Rectificationsverhältnisse ergeben. Da nämlich im Dephlegmator sämmtliche Dämpfe mit Ausnahme der geringen Menge des ausscheidenden Vorlaufdampfes verflüssigt werden müssen, und da ferner der Niederschlag den gleichen Aldehydgehalt wie jener Vorlaufdampf enthält, so würde fortwährend eine überaus grosse und für die Reinigung schädliche Menge Aldehyd mit dem Lutter in die Säule zurückgeleitet werden. Wenn man z. B., wie es zulässig ist, nur 2 Proc. Vorlauf ausscheiden wollte, so müsste man 98 Proc. des ganzen Dampfes und hiermit 49mal soviel Aldehyd, als der Vorlauf selbst enthält, mit dem Lutter niederschlagen. Aus diesem Grunde ist die Säule aus zwei Haupttheilen zusammengesetzt worden. In dem weiteren Theil FG wird nur eine vorläufige Reinigung vorgenommen und aus H eine mässige Menge Aldehyd mit dem Lutter zurückgeschickt. Dagegen wird eine kleine Menge der übrig bleibenden Dämpfe in der viel engeren Rectificirabtheilung I zu einem stark aldehydhaltigen Dampfproducte verarbeitet, wovon nur wenig als verflüssigter Lutter aus K in den Apparat zurückläuft und ein winziger Rest als Vorlauf durch l ausscheidet.

Zur Vertheilung von Lutter und Dämpfen, sowie zugleich zur Lagerung von Kugeln in Rectificatoren von Ilges sind auf Platten m (Fig. 204), welche in die verschiedenen Abtheilungen der Rectificationssäule eingelegt werden, Tropfröhrchen n angeordnet. Diese Röhrchen n sind oben und zwar zweckmässig unterhalb ihres Randes durch Böden o abgeschlossen und unterhalb dieser Böden mit Oeffnungen p versehen. Diese Oeffnungen p dienen zum Durchgang der Dämpfe. Um den von den Kugeln herabrinnenden Lutter von den Löchern p entfernt zu halten und den Lutter fein zu vertheilen, sind Drähte oder Stäbchen q mit ihrem oberen umgebogenen Theil auf dem oberen Rande der Röhrchen aufgehängt. Diese Drähte q dienen auch als Auflager für die Kugeln. Der an den Drähten herabfliessende Lutter sammelt sich auf der Platte m, steigt von hier wieder in die Höhe und gelangt dann in Form von Tropfen durch das kleine Loch r in das Röhrchen n. Um dieses Loch vor Verstopfungen zu schützen, ist ein Schutzring s angeordnet.

Fig. 204.



Die nach Abdestilliren des Spiritus zurückbleibende Schlempe wird als Viehfutter verwendet. Nach Analysen von Reinke (J. 1891) enthielten verschiedene Schlempen:

	Wasser	Asche	Fett	Proteïn	Faser	Stickstofffr. Extractivstoffe
Maisschlempe . .	93,045	0,338	0,719	2,063	0,446	3,389
Maisstärkeschlempe	91,36	0,33	0,98	2,16	0,46	4,71
Kartoffelschlempe .	93,628	0,885	0,164	1,694	0,496	3,133
„ .	89,995	1,507	0,126	2,242	0,688	5,442

Nach Analysen von Törring (J. 1889) enthält Schlempe bis 3 g Glycerin im Liter. Der hohe Wassergehalt vermindert den Futterwerth erheblich; man fängt daher an, die Schlempe zu trocknen. Die Schlempe wird z. B. geschleudert, die Flüssigkeit wird eingedickt, mit den festen Rückständen gemischt und dann auf tellerartigen Darren mit Rührvorrichtungen getrocknet. Die getrockneten Schlempen aus Mais und Kartoffeln hatten (J. 1887) folgende Zusammensetzung:

	Mais	Kartoffeln
Wasser	11,12	7,38
Asche	6,50	16,40
Rohproteïn	21,44	23,08
Rohfaser	10,54	8,60
N-freie Extractstoffe	38,96	40,54
Rohfett	11,44	3,55
verdaulich:		
Eiweiss	17,20	18,50
Kohlenhydrate	37,40	39,40
Fett	9,10	2,85

Reinigung des Rohspiritus. Bei der Rectification des Rohspiritus erhält man den bei Beginn der Destillation auftretenden Vorlauf, aus Aldehyd u. dgl. bestehend, und den nach dem Abtreiben des Alkohols übergehenden Nachlauf, ein wechselndes Gemenge von Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol u. s. w., das sog. Fuselöl. Die Bildung von Fuselöl ist Nebengährungen zuzuschreiben (J. 1891); durch reine Hefe kann man selbst aus Rübensaft gutschmeckenden Branntwein gewinnen (J. 1891). Es ist aber zu beachten, dass selbst Wein Fuselöl enthält (S. 303). Bei gewöhnlichem Branntwein hängt der Fuselgehalt von der Art der Rohstoffe, der Verarbeitung und der Art der Destillation ab (J. 1890, 1067).

Brockhaus hat die Wirkung der wesentlichsten Verunreinigungen des Kartoffelbranntweins: Aldehyd, Paraldehyd, Acetal, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol auf sich selbst untersucht, da Thierversuche hier nicht maassgebend sein können. Aus den Versuchen mit Amylalkohol u. dgl. Fuselbestandtheilen dürfte der Schluss wohl gerechtfertigt sein, dass die Verunreinigungen der gewöhnlichen Branntweinsorten bei der Entwickelung der Säuferkrankheiten eine wesentliche Rolle spielen. Die Erscheinungen des Alkoholismus werden zwar am raschesten und stärksten durch den Missbrauch von schlechtem Branntwein hervorgerufen, aber auch Lösungen von reinem Aethylalkohol, wie wir sie im Bier und Wein haben, führen — im Uebermaass längere Zeit hindurch genossen — Schädigungen der menschlichen Gesundheit herbei, und zwar um so schneller und in um so stärkerem Grade, je concentrirter die Lösung des Aethylalkohols ist (J. 1882, 905).

Laborde (J. 1888) und Strassmann (J. 1888) halten Fuselöl für sehr schädlich, Zuntz (J. 1889) widerlegt dieses. Nach Hayduck (J. 1889) enthielt unter 38 Proben von untersuchtem Kartoffelspiritus die fuselärmste Probe, bezogen auf 100 Proc. Alkohol 0,02 Proc. Fuselöl, die fuselreichste 0,42 Proc. Bis 0,1 Proc. Fuselöl enthielten 10 von den untersuchten Proben, zwischen 0,1 und 0,2 Proc. ebenfalls 10, zwischen 0,2 und 0,3 Proc. 11 Proben, zwischen 0,3 und 0,4 Proc. 7 Proben. Auf $33^1/_3$procentigen Branntwein bezogen würden sich folgende Fuselmengen ergeben: 10 Proben eines solchen Branntweins würden bis 0,03 Proc. Fuselöl enthalten,

10 Proben von 0,03 bis 0,06 Proc., 11 Proben von 0,06 bis 0,1 Proc. und 7 Proben von 0,1 bis 0,13 Proc. Unter 9 untersuchten Proben Kornspiritus war eine, welche einen bedeutend geringeren Fuselgehalt hatte als die übrigen. Es war ein sehr hochprocentiger Rohspiritus von 94 Volumenproc. Alkohol und enthielt 0,2 Proc. Fuselöl. Die übrigen 8 untersuchten Proben schwankten ungefähr zwischen 0,4 und 0,6 Proc. Fuselöl, bezogen auf 100proc. Alkohol. Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass der in den Brennereien gewonnene Kornspiritus in der Regel erheblich fuselreicher ist als der Kartoffelspiritus. Dabei hat sich die Regel ergeben, dass der Spiritus um so weniger Fuselöl enthält, je hochprocentiger er ist. Von den untersuchten Proben war der durchschnittliche Fuselgehalt bis zu einem Alkoholgehalt von 90 Proc. einschl. 0,25 Proc., der durchschnittliche Fuselgehalt von den Proben, deren Alkoholgehalt 90 Proc. überstieg, 0,14 Proc. Zwei Maischeproben ergaben 0,35 und 0,31 Proc. Fuselöl (bez. auf 100proc. Alkohol), während der Rohspiritus nur 0,1 und 0,2 Proc. Fuselöl enthielt, so dass ein grosser Theil des in der Maische enthaltenen Fuselöls thatsächlich nicht in den Rohspiritus gelangt. — Daraus folgt, dass der Rohspiritus schon bei richtig geleiteter Destillation in einem sehr reinen Zustande gewonnen werden kann. Der Rohspiritus, auch wenn er wenig Fuselöl enthält, besitzt immer einen sehr unangenehmen Geruch. Dieser Geruch wird durch andere Stoffe, nicht ausschliesslich durch das eigentliche Fuselöl bedingt. Der unangenehme Maischegeruch, der dem Kartoffelrohspiritus anhaftet, rührt von gewissen flüchtigen Stoffen her, welche aus den Rohstoffen herstammen und in ungemein geringer, nicht nachweisbarer Menge im Spiritus enthalten sind, welche aber doch den Charakter des Rohspiritus in erster Linie bedingen.

Zur Reinigung von Branntwein durch Filtration über Kohle wird nach den Verhandlungen von Destillateuren 1888 derselbe am besten in Stärke von 25 bis 40 Proc. über die Kohle aus Espen- oder Fichtenholz in Staub und kleiner Gries-Körnung filtrirt.

Nach Versuchen von Glasenapp (J. 1898) wirkt die Kohle vorwiegend chemisch, indem sie einen kleinen Theil des Aethylalkohols und der Alkohole der Fuselöle durch den von ihr absorbirten Luftsauerstoff zunächst in Aldehyde bez. Ketone und diese in Fettsäuren verwandelt; letztere bilden mit den Alkoholen zum Theil Ester, welche durch ihren Geruch und Geschmack verfeinernd auf das Filtrat wirken und im Wesentlichen das Bouquet des filtrirten Branntweins darstellen, das den unangenehmen Geschmack und Geruch des unverändert in das Filtrat übergegangenen weit grösseren Antheiles der Fuselöle mildert und zum Theil verdeckt. Der Aldehydgehalt des filtrirten Branntweins ist nur unerheblich grösser als der des unfiltrirten, wenn letzterer aldehydarm ist; bei aldehydreicherem Rohbranntwein bewirkt die Filtration eine Verminderung des Aldehydgehalts; es liegt deshalb keine Veranlassung vor, die chemische Wirkung der Filtration der Branntweine über Kohle als eine ungünstige zu bezeichnen; sie ist im Gegentheil in Folge der Bildung feiner Geruchs- und Geschmacksstoffe eine durchaus günstige. Der durch das Ausdämpfen der unwirksam gewordenen Kohle erhaltene Branntwein unterscheidet sich von dem ursprünglichen Rohbranntwein nur durch seinen grösseren Gehalt an Estern und Aldehyden, während der Gehalt an Fuselölen annähernd derselbe ist oder nur unwesentlich vermehrt erscheint. Die Kohle wirkt nicht oder nur sehr wenig absorbirend auf die Fuselöle des Rohbranntweins, dagegen mehr auf diejenigen Producte, welche sie selbst durch Oxydation erzeugt hat, also auf Aldehyde und Ester. Aus diesem Grunde kann man nicht, wie üblich, von einer „Entfuselung“ des Branntweins durch die Kohle sprechen; es handelt sich vielmehr bei der Filtration um eine durch chemische Einwirkung verursachte Geschmacksverbesserung desselben. Es ist zweckwidrig, die Kohle vor der Filtration des

Branntweins durch Ausdämpfen zu entlüften, weil man die Aldehydbildung durch die Kohle überschätzt hat und vor allen Dingen letztere gerade ihres wirksamen Bestandtheiles beraubt. Im Gegensatz dazu dürfte es sich empfehlen, die Kohle nach jedesmaliger Regeneration, insbesondere mit überhitztem Wasserdampf, actionsfähiger zu machen, indem man einen Strom trockener Luft durch sie hindurchführt. Bei der auf die Filtration folgenden Rectification des Branntweins werden die bei der ersteren entstandenen Bouquetstoffe bis auf ganz geringe Reste, nicht zum Vortheil des Products, wieder ausgeschieden und gehen theils in den Vorlauf, theils in das Fuselöl über. Wenn man den filtrirten und rectificirten Sprit (Feinsprit) in Form von Branntwein einer zweiten Filtration über Kohle unterzieht, wie dies für die Herstellung der feinsten Schnäpse häufig üblich ist, so beruht die erzielte Verfeinerung des Geschmacks derselben wiederum auf Esterbildung, also auf einer chemischen Thätigkeit der Kohle, da hier die absorbirende gegenstandslos ist. Da sich die Esterbildung in diesem Falle um so mehr auf den Aethylalkohol beschränkt, je besser rectificirt die Sprite sind, aber auch die höheren Alkohole (Fuselöle) des Rohspiritus an der Bouquetbildung sich betheiligen, so würden durch eine zweite Filtration der sog. Secundasprite, welche noch geringe Fuselreste enthalten, Geschmacksnüancen sich erreichen lassen, die der reinste Feinsprit zu liefern nicht im Stande ist. Es dürfte überhaupt fraglich sein, ob es in Rücksicht auf den feinen Geschmack des Products rathsam ist, in den Fällen, wo eine zweite Filtration des Branntweins beabsichtigt wird, zu dem Zweck den reinsten, von höheren Alkoholen völlig freien Sprit zu verwenden. Dass es sich hier nur um ganz minimale Mengen dieser Alkohole handeln kann, bedarf kaum einer besonderen Betonung. Auch könnte die erste Filtration, da der Zweck derselben, einen Theil der Fuselöle abzuscheiden, in nennenswerthem Grade nicht erreicht wird, und die entstandenen Ester nur zum kleinsten Theil in den Sprit übergehen, ganz wegfallen und durch eine auf die Rectification folgende Filtration ersetzt werden, was in Russland zum Theil auch geschieht. Wie für das Bier, gibt es für die Qualität der rectificirten und darauf über Kohle filtrirten Spritze bez. Branntweine keinen objectiven Maassstab; nur der subjective des Geschmacks entscheidet. Der bestrectificirte Sprit, als Branntwein über Kohle filtrirt, kann nach dem Röse'schen Verfahren eine Steighöhe ergeben, die ihn als Rohspiritus qualificirt, trotz der unverkennbaren Verfeinerung des Geschmacks. Es ist aussichtslos, die feinsten Spritsorten nur durch Rectification des Rohspiritus erzeugen zu wollen, weil hier die Bildung der Bouquetstoffe ausgeschlossen ist; es müsste denn sein, dass der Rohspiritus bereits Ester enthält.

Dem Spritfabrikanten liegt nach Sand (J. 1901) besonders viel an der Gewinnung einer möglichst grossen Menge Prima-Sprit; denn die Verkaufswerthe des Secunda-Sprits, des Vor- und des Nachlaufes sind entsprechend geringer. Der Raffinationswerth des Rohspiritus, d. h. die Möglichkeit, eine verhältnissmässig grosse Menge Prima-Sprit vorzüglicher Beschaffenheit daraus zu gewinnen, ist selbstverständlich um so grösser, je weniger verunreinigende Bestandtheile er erhält oder je leichter und vollständiger diese Unreinigkeiten abgeschieden werden. Es liegt deshalb nahe, den Rohspiritus einer Vorreinigung zu unterwerfen, bevor er zur Rectification gelangt. Diese Zwecke entspricht die Filtration des mit Wasser auf rund 45 bis 48 Proc. Tralles verdünnten Rohspiritus über Holzkohle, deren Wirkung darauf beruht, dass der hauptsächlich verunreinigende Bestandtheil des Rohspiritus, das Fuselöl, von der Holzkohle aufgenommen wird. Zu einem derartigen Filter werden etwa 5 bis 10 cylindrische, mit oberen und seitlichen Mannlöchern versehene Blechgefässe von 80 bis 100 cm Durchmesser und 4 bis 6 m Höhe durch Rohrleitungen vereinigt. Durch diese mit Holzkohle aus weichem, harzfreiem Holz in walnussgrossen Stücken gefüllten Filtergefässe läuft Spiritus der Reihe nach langsam hindurch. Die filtrirende Wirkung der Holzkohle

lässt naturgemäss nach längerem Betriebe allmählich nach, und dadurch wird es nöthig, die aus der Gruppe einzeln ausschaltbaren Filter regelmässig zu entleeren und mit frischer Holzkohle zu beschicken. Der Spiritus geht zunächst über die älteren Filter, dann über neuere und erst zuletzt durch die mit frischer Holzkohle gefüllten Gefässe. — Verlust brächte es jedoch, wenn die verbrauchte, mit Spiritus getränkte Holzkohle ohne weiteres den Filtern entnommen würde. Nachdem das Filter durch seine untere Rohrleitung entleert ist, wird die Holzkohle daher stets in den Filtern ausgedämpft, wodurch der etwa noch von der Kohle zurückgehaltene Spiritus in einem eingeschalteten Kühler als Destillat wiedergewonnen wird. Die Kohle selbst wird dann wieder gebrauchsfähig gemacht, indem sie entweder in Retortenglühöfen oder in Behältern, die mit überhitztem Dampfe gespeist werden, ausglüht und wiederbelebt wird.

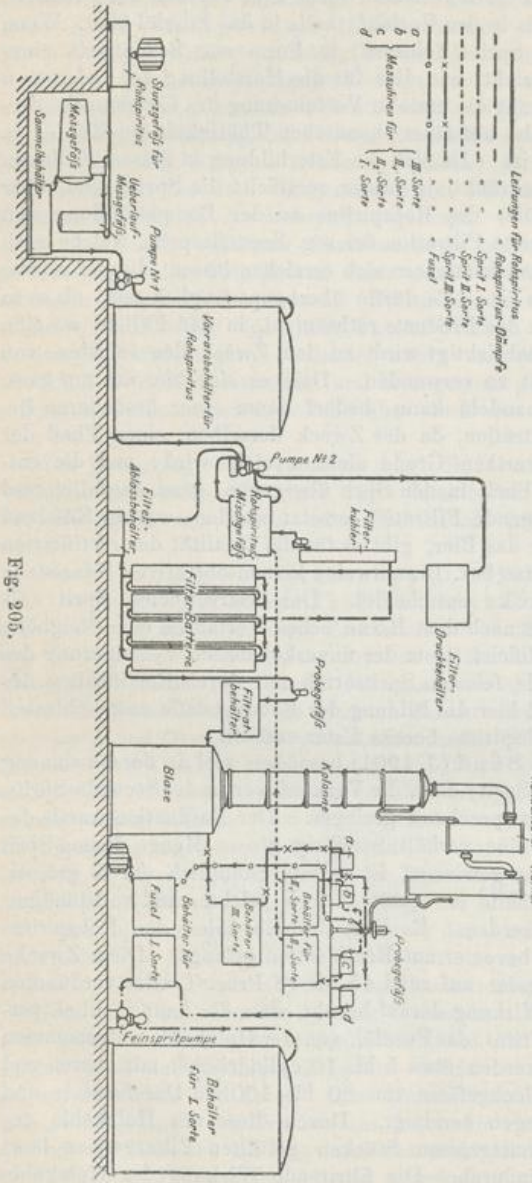


Fig. 205.

Es wird eine den heutigen russischen Anforderungen entsprechende Spiritusraffinerie beschrieben, welche von der Braunschweigischen Maschinenbau-Anstalt in jüngster Zeit im Gouvernement Tula ausgeführt wurde. Der Rohspiritus wird den russischen Raffinerien von der Regierung bez. von der Monopolverwaltung überwiesen. An diese dürfen seitens der Raffinerien nur zwei Erzeugnisse abgeliefert werden, und zwar Prima-Sprit in genau vorgeschriebener Güte, und Fuselöl als Abfall. Alle Zwischenerzeugnisse müssen wieder in den Kreislauf der Fabrikation eingeschaltet oder dem Rohspiritus in einem zulässigen Verhältniss zugesetzt werden. Der durch diese Monopolvorschriften bedingte Weg der Zwischenerzeugnisse ist in dem Rohrleitungsschema (Fig. 205) zu verfolgen. Die ankommenden Fässer werden gewogen, auf die über dem Sturzbehälter befindliche Bühne gerollt und entleert. Der Rohspiritus fliesst mit natürlichem Gefälle in die Messgefässe ab und gelangt, nachdem er gemessen ist, gleichfalls mit natürlichem Gefälle in den unter Flur aufgestellten Behälter. Aus diesem hebt ihn die Dampfpumpe in die beiden Vorrathsbehälter, von wo der tägliche Bedarf durch die Pumpe 2 in den Vorrathsbehälter befördert wird. Hier wird er mit Wasser auf rund 45 Proc. Tralles verdünnt und dann wiederum durch eine Pumpe in den Filterdruckbehälter

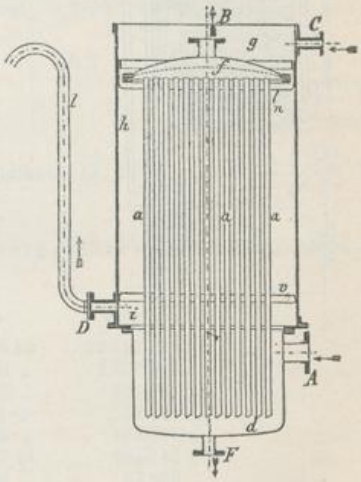
gehoben. Aus diesem fliesst der verdünnte Rohspiritus mit natürlichem Gefälle durch die sämmtlichen Filter und weiter durch die Eprouvette in den Sammelbehälter ab, der sich innerhalb 24 Stunden einmal mit filtrirtem Spiritus füllt; sein inzwischen durch Abdampfschlangen angewärmter Inhalt von rd. 300 hl findet dann als einmalige Füllung der Blase Verwendung. Die Rectificirung geht nunmehr vor sich. Aus der Eprouvette fliesst der Feinsprit durch die Messuhren, von wo er in verschiedene Behälter vertheilt wird. Dies geschieht in der Reihenfolge, dass das Destillat zunächst in den Fuselbehälter geleitet wird, dann weiter und, sobald die Feinspritperiode beginnt, in den Behälter (J. 1901).

Neuere Vorschläge zur Entfuselung des Rohspiritus sind gemacht von Bang und Ruffin (J. 1887) mit Erdöl (vgl. J. 1889, 1082), Bodländer (J. 1887 u. 1890) durch Schichtenbildung mit Potasche, Schmitt (J. 1890) mit Potasche und Erdöläther, Rousan (J. 1887) mit Chlorkalk, Godefroy (J. 1888) mit Zinkstaub und Chlorkalk, Holtz (J. 1887) mit Fehling'scher Lösung, Höper (J. 1888) mit Braunstein. Bis jetzt sind diese Vorschläge ohne praktische Bedeutung (J. 1889).

Reinigung von Spiritus mittels Elektricität (J. 1896, 1898, 1900 u. 1901) ist wohl aussichtslos.

Für die Rectification von Spiritus (Aether, Benzol u. dgl.) ist es nach Heckmann (J. 1887) vortheilhaft, die senkrechten Rohrcondensatoren so einzurichten, dass sie von den Dämpfen von unten nach oben, vom Kühlwasser aber von oben nach unten durchströmt werden, wie Fig. 206 andeutet. Die in den Rohren verdichtete Flüssigkeit bewegt sich also entgegengesetzt der Richtung der Dämpfe, aber in derselben Richtung wie die Kühlflüssigkeit, derart, dass die heiss in den Condensator eintretenden Dämpfe zuerst verhältnissmässig heisse gebildete Flüssigkeit antreffen und beim Verlassen des Condensators an Rohrwandungen gekühlt werden, welche von Flüssigkeit völlig frei sind. Durch die heissen Dämpfe, welche bei ihrem Eintritt in den Condensator mit verhältnissmässig heisser condensirter Flüssigkeit in Berührung kommen, wird aus letzterer wiederum ein Theil verdampft und somit einer Dephlegmation unterworfen. Um diese Wirkung noch zu vergrössern, ist hier unter dem eigentlichen Condensator noch eine Kammer *d* angebracht, in welche die nach unten verlängerten Kühlrohre hineinreichen. Die Dämpfe treten bei *A* in diese Kammer *d* und umspülen zunächst den unteren Theil der Rohre *a* und erhitzen dadurch die in den Rohren zurücklaufende Flüssigkeit auf ihre eigene Temperatur, wodurch aus derselben noch mit verflüssigter Alkohol wieder verflüchtigt wird. Dann treten sie am unteren Ende der Röhren in dieselben, mischen sich mit dem aus dem Rücklauf wieder verflüchtigten Alkohol und gelangen in eine etwa mit einem Sieb ausgestattete Kammer *f*, um bei *B* den Condensator zu verlassen und zum Kühler zu gehen. Das Kühlwasser tritt bei *C* in den oberhalb des oberen Rohrbodens *n* befindlichen Raum *g*, umspült zunächst die Kammer *f* und fliesst dann durch feine, die Rohre *a* umgebende Ringöffnungen des Bodens *n* in den Raum *h*, um schliesslich durch eben solche Oeffnungen eines dritten Bodens *v* in die Kammer *i* zu gelangen, um dann unten bei *D* durch Rohr *l* abzufliessen. Die im Raum *d* sich sammelnde condensirte Flüssigkeit fliesst durch den Stutzen *F* zur Colonne ab.

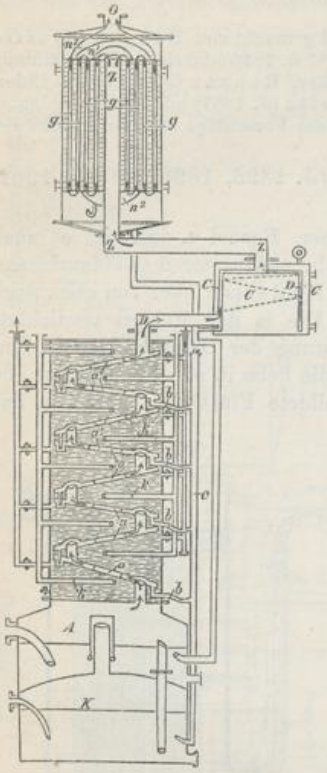
Fig. 206.



Nach Schwarz (J. 1890) steigen die in der Blase entwickelten Spiritusdämpfe in die ungetheilten, abwechselnd nach verschiedenen Seiten geneigten und von Kühl-

wasser umgebenen Böden *a* (Fig. 207), in welchen der Lutter niedergeschlagen und mittels Röhren *b* sowie der Röhre *c* nach der Blase *K* abgeführt wird. Die vom Lutter befreiten Dämpfe gehen durch Röhre *D* weiter, umströmen den Heizkasten *C*, durch welchen sie mittels eingeleiteten Wasserdampfes erhitzt werden, und gelangen schliesslich durch Röhre *Z* in einen Condensator, in welchem sie durch die Abschlussböden $n^1 n^2 n^3$ gezwungen werden, durch die von Wasser umspülten Röhren *g* zweimal abwärts und aufwärts zu steigen, ehe sie den Condensator durch den Ausgang *O* verlassen.

Fig. 207.



Die mehrfache Verwendung des Dampfes in Spiritusfabriken und Raffinerien empfiehlt Pick (J. 1901). Verfolgt man den Weg, den die dem Rohspiritus zugeführte Wärmemenge (200 k Dampf auf 1 hl Spiritus) nimmt, so geht ein Theil als Condensationswasser aus der Schlange ab und wird dessen Wärme zumeist beim Kesselbetrieb ausgenutzt. Ein anderer Theil geht nach erfolgtem vollständigen Abtrieb des Spiritus im Lutterwasser in den Kanal. Ein fernerer Theil wird von den Alkoholdämpfen an das Kühlwasser des Kühlers abgegeben und verschwindet mit dem Abfallwasser unausgenutzt. Der Rest wird an das Kühlwasser des Dephlegmators abgegeben.

Cognac, Rum und Arrac lassen sich wesentlich nur durch die Geruchs- und Geschmacksprobe auf Echtheit prüfen; auf chemischem Wege ist echte Waare nicht von unechter zu unterscheiden (J. 1891, 1072; 1899, 887; 1901, 465). Mohler gibt folgende Zahlen für reine Branntweine:

	Trester-branntwein 1887	Cognac 1860	Rum	Kirsch
Extract	0,100	6,640	3,760	0,176
Alkohol	49,3°	48,5°	50,6°	47,6°
Cyanwasserstoff	—	—	—	0,045
Säuren (als Essigsäure)	0,216	0,600	0,960	0,120
Ester (als Essigester)	1,135	0,422	1,056	0,352
Aldehyde (als Acetaldehyde)	1,363	0,106	0,120	0,058
Furfurol	0,0008	0,0065	0,023	0,0058
Höhere Alkohole (als Isobuytlalkohol)	1,600	0,800	0,340	0,450
Ammoniak und Amide (als NH_3)	0,001	0,035	0,003	0,004
Pyridinbasen und Alkaloide (als NH_3)	0,0006	0,005	0,012	0,005

Versuche von Neumann (J. 1900) ergaben, dass der Alkohol bei den Ernährungsversuchen die Stelle von Fett vertreten hat, sowie einen Eiweissansatz zur Folge hatte. Damit glaubt derselbe dargethan zu haben, dass der Alkohol die Stelle eines Nahrungsmittels einnehmen kann. — Der Alkohol wirkt anfangs in einem daran nicht gewöhnten Körper als Protoplasmagift, d. h. er erzeugt einen vermehrten Zerfall von Körpereiweiss. Sobald aber der Organismus daran gewöhnt ist, hört der nachtheilige Einfluss auf und der Stoffwechsel verläuft normal. Da nun der Alkohol wirklich wie ein anderes Nährmittel im Organismus verbrannt wird, so muss er auch, da ja seine ungünstigen Eigenschaften jetzt in Wegfall kommen, auf den Stoffwechsel günstig einwirken. Fernerhin ist dem Alkohol die Rolle eines Sparmittels für Eiweiss zuzuerkennen, denn der Alkohol kann das Fett ersetzen, das Fett aber spart Eiweiss, folglich spart Alkohol Eiweiss.

Mansfeld (J. 1898 u. 1899) gibt u. A. folgende Analysen:

	Cognac, echte Destillate			Jamaica-Rum		Sliwowitz, echt	
	S. Georges	Fine Champ. J. Denys. Henry Mounie & Cie.	Südbahn			Slivorium	Rakie
Alkohol, Vol.-Proc.	41,77	44,87	46,29	65,36	65,6	43,83	29,03
Extract, g in 100 cc	1,1088	1,2276	2,1952	0,2234	0,2194	0,3382	0,0522
Freie Säure (Essigsäure)	0,0360	0,015	0,042	0,0240	0,0670	0,12	0,0924
Aldehyde (Acet-Aldehyd)	0,0076	0,0056	0,0054	0,0087	0,0080	0,0072	0,0072
Furfurol	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	0,0008	0,0010	0,0006
Höhere Alkohole (Amylalkohol)	0,0921	0,1023	0,1072	0,1513	0,2002	0,0334	0,0693
Ester (Essigsäure-Aethyläther)	0,0518	0,0239	0,0320	0,0722	0,1672	0,1093	0,0582
Auf absoluten Alkohol berechnet:							
Säuren	0,0873	0,0334	0,0907	0,0368	0,1023	0,2733	0,319
Aldehyde	0,0181	0,0124	0,0117	0,0133	0,0122	0,0164	0,025
Furfurol	0,0014	0,0013	0,0013	0,0010	0,0012	0,0023	0,002
Höhere Alkohole	0,2204	0,2279	0,2316	0,2315	0,3052	0,0762	0,291
Ester	0,1215	0,0532	0,0692	0,1104	0,2549	0,2494	0,207
Summe der Verunreinigungen	0,4487	0,3282	0,4045	0,3930	0,6758	0,6176	0,844
Verhältniss der höheren Alkohole zu den Estern	1,77	4,2	3,3	2,0	1,2	0,3 Blausäure fehlt	1,2 Blausäure vorhanden

Besonders Beerenbranntweine enthalten auch Methylalkohol (J. 1901).

Statistik. Im deutschen Branntweinsteuergebiete wurden im Betriebsjahre 1898/99 im Vergleich zum letzten Vorjahre verarbeitet an:

	1898/99	1897/98
Kartoffeln	25 858 226 hk	22 611 953 hk
Getreide ausser Mais	2 824 930 „	2 700 748 „
Mais	598 008 „	597 651 „
anderen mehligen Stoffen	36 307 „	32 002 „
Melasse	349 863 „	469 695 „
Weintrebern	231 667 hl	331 742 hl
Kernobsttrebern	81 156 „	87 358 „
Kernobst	22 529 „	18 165 „
Beerenfrüchten	11 343 „	13 046 „
Brauereiabfällen	108 039 „	118 136 „
Hefenbrühe	7 953 „	10 124 „
gepresster Weinhefe	6 998 „	8 437 „
Wurzeln	1 272 „	2 987 „
Traubenwein	25 510 „	24 897 „
Obstwein	2 694 „	1 768 „
flüssiger Weinhefe	28 042 „	34 277 „
Steinobst	230 370 „	192 949 „
sonstigen Materialien	65 631 „ 447 hk	72 248 „ 677 hk

Trinkbranntwein. Es wurden im Betriebsjahre 1898/99 im Vergleich zu den früheren Jahren gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe oder des Eingangszolles in den freien Verkehr gesetzt an reinem Alkohol:

	inländischer Branntwein	ausländischer Branntwein	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung
1898/99	2 408 949 hl	37 001 hl	2 445 950 hl	4,5 l
dagegen 1897/98	2 258 845	35 901	2 294 746	4,2

Von den im Betriebsjahre 1898/99 steuerfrei abgegebenen 989 966 hl wurden denaturirt: 609 765 hl mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel (2 Proc. Holzgeist und ½ Proc. Pyridinbasen), 23 513 hl mit 5 Proc. Holzgeist, 291 hl mit ½ Proc. Pyridinbasen, 163 629 hl mit Essig und Wasser (oder Wein, Bier, Hefenwasser), 56 382 hl mit Terpentinöl, 76 140 hl mit Thieröl, 5875 hl mit Schwefeläther, 1500 hl mit Schellacklösung, 5086 mit Campher und 269 hl mit anderen Stoffen. — Ohne Denaturirung wurden steuerfrei abgelassen: für wissenschaftliche Zwecke 1916 hl, für Heilzwecke 22 991 hl, für die Seifenfabrikation 1447 hl, für die Herstellung von Celluloid 4761 hl, für die Bereitung von Schiesspulver und für militärisch-technische Zwecke 13 343 hl, für andere Zwecke 3058 hl.

Die Gesammteinnahme vom Branntwein (d. h. Maischbottich- und Materialsteuer, Verbrauchsabgabe und Zuschlag zur Verbrauchsabgabe, sowie Brennsteuer, abzüglich aller Rückvergütungen und des Betrages der in Anrechnung gekommenen Berechtigungsscheine, dagegen zuzüglich der Uebergangsabgabe für Branntwein aus Luxemburg (im Betrage von 4685 Mk. gegen 59 Mk. im Jahre zuvor) belief sich im Betriebsjahre 1898/99 auf 155 567 246 Mk., im Jahre zuvor auf 143 642 165 Mk.

Erzeugung an Reinalkohol in Deutschland.

	1890/91 hl	1895/96 hl	1896/97 hl	1897/98 hl	1898/99 hl	1899/1900 hl	1900/01 hl
Preussen . . .	2 406 850	2 745 438	2 550 915	2 710 529	3 191 092	3 072 676	3 383 580
Bayern	157 611	173 963	175 787	189 996	191 660	186 323	194 970
Königr. Sachsen .	141 519	160 277	128 353	128 957	166 482	134 777	169 251
Württemberg . .	22 663	31 370	33 249	34 121	37 199	39 226	42 853
Baden	48 525	59 521	54 578	58 231	61 150	65 342	70 992
Grossh. Hessen .	13 771	18 508	18 841	18 097	17 454	19 052	18 585
Mecklenburg . .	35 661	40 560	36 187	43 764	45 166	44 358	49 641
Thüringen . . .	5 675	6 908	5 221	6 268	6 880	6 235	7 359
Oldenburg . . .	5 476	6 064	6 254	6 408	6 635	7 350	7 403
Braunschweig . .	33 518	18 872	17 085	17 837	17 081	17 451	17 165
Anhalt	54 430	38 006	34 688	36 143	41 654	38 803	42 564
Lübeck	1 207	1 079	1 043	1 008	1 040	1 594	1 876
Bremen	2 351	1 947	2 068	1 979	1 847	1 807	1 749
Hamburg . . .	31 083	20 488	20 831	20 908	19 955	19 693	19 352
Elsass-Lothringen	9 809	10 647	15 405	13 644	10 274	13 133	24 520
Ueberhaupt	2 969 149	3 333 648	3 100 505	3 287 890	3 815 569	3 667 820	4 051 860

In Frankreich wurden an reinem Alkohol erzeugt aus:

	1900	1899
Mehligen Stoffen	562 455 hl	714 714 hl
Melasse	796 675	667 493
Rüben und Rübensaft . .	973 225	1 047 320
Wein	149 407	77 006
Aepfel- und Birnenmost . .	47 043	19 760
Trestern und Weinhefe . .	93 460	68 768
Früchten	33 147	2 893
Sonstigen Stoffen	856	1 544
zusammen	2 656 268 hl	2 599 558 hl

Länder	Production 1898	Production 1899	Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung 1898	Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung 1899
	1000 hl		Liter	
Branntwein				
Grossbritannien	2850	2731	4,7	5,0
Russland	7242	.	4,9	.
Norwegen	87	83	2,6	3,3
Schweden	394	472	8,1	8,6
Dänemark	337	360	14,7	15,4
Deutschland	6576	7632	8,4	8,8
Niederlande	690	682	8,3	8,1
Belgien	593	678	8,6	8,6
Frankreich	4824	5200	9,4	9,2
Schweiz	107	81	6,2	6,1
Italien	358	366	1,1	1,2
Oesterreich	2746	3076	10,0	11,0
Ungarn	2108	2324	11,0	
Rumänien	622	376	9,6	4,4
Vereinigte Staaten von Amerika	3252	3616	4,4	4,9

Die für Production und Verbrauch von Branntwein angegebenen Mengen beziehen sich auf Branntwein von 50 Proc. Alkoholgehalt, für Dänemark auf solchen von 8° (= 47,4 Proc.) Alkoholgehalt.

Wein				
Grossbritannien	—	—	1,9	1,9
Deutschland	1407	2090	3,5	4,7
Frankreich	31731	46810	112,0	113,0
Schweiz	855	868	67,0	67,0
Portugal	5500	.	91,2	.
Spanien	20004	21153	74,0	88,0
Italien	32940	31800	92,0	93,0
Oesterreich	4224	3368	20,0	15,0
Ungarn	1305	2041	10,0	14,0
Bulgarien	510	2154	16,0	61,0
Serbien	532	941	.	.
Rumänien	517	2061	.	.
Vereinigte Staaten von Amerika	854	1003	1,3	1,5

VI. Abschnitt.

Gerberei, Kautschuk, Fette u. dgl.

Gerberei.

Leder ist nach Knapp (1856) keine chemische Verbindung von Gerbstoff und Haut oder Leimsubstanz, sondern es besteht aus mehr oder weniger isolirten Fasern der Bindegewebesubstanz, welche durch Zwischenlagerung der heterogensten Dinge, Gerbstoff in ursprünglichem oder mehr oder weniger veränderten Zustande, Fett, Salz, Seifen u. dgl. verhindert werden, beim Trocknen zusammenzukleben.

Die Oberhaut oder Epidermis umfasst als äusserste Lage die Hornschicht, welche durch das darunter liegende Malpighi'sche Netz allmählich ersetzt wird. Diese Schleimhaut bildet die sog. Narbe auf der Haarseite des Felles. Die folgende Lederhaut (*corium*) ist die eigentliche Grundlage der Lederbereitung. Unter dem Corium liegt das Unterhautbindegewebe oder die Fetthaut; diese Seite der Haut bildet die Aas- oder Fleischseite. Die Haare sitzen in einer in das Corium tief hineinragenden Einstülpung der Oberhaut.

Lohgerberei. Die in der Roth- und Lohgerberei verwendeten Gerbmittel enthalten als wesentlichen Bestandtheil Gerbstoffe, welche Leimlösung fällen und Thierhaut in Leder verwandeln. Etti (J. 1883) unterscheidet Eichengerbsäure: $C_{17}H_{16}O_9$, erstes Anhydrid oder Phlobaphen: $C_{34}H_{30}O_{17}$, zweites Anhydrid: $C_{34}H_{28}O_{16}$, drittes Anhydrid oder Oser's Eichenroth: $C_{34}H_{26}O_{15}$, und viertes Anhydrid oder Löwe's Eichenroth: $C_{34}H_{24}O_{14}$. Der chemischen Constitution nach hält Etti diese Gerbsäure für eine 3fach methylirte Gallylgallussäure. Nach Böttinger (J. 1887) hat Eichenrindegerbstoff die Formel: $C_{19}H_{16}O_{10}$, Eichenholzgerbstoff aber $C_{16}H_{12}O_9$, Hemlockrindegerbstoff: $C_{20}H_{18}O_{10}$. Das Phlobaphen ist für den Lohgerbeprocess anscheinend eben so wichtig wie die Gerbsäure selbst.

Die Rinde der Eiche (*Quercus robur* und *Q. pedunculata*) wird grob gemahlen Lohe genannt. Der Auszug der Lohe (Lohbrühe) enthält neben Gerbsäure grosse Mengen von Phlobaphen, daher auch seine rothbrauue Farbe. Nach Wolff enthält die Eichenrinde:

		Alter der Stämme im Jahre
Rauhe Rinde mit Borke	10,86 Proc. Gerbstoff	41 bis 53
Bastschicht der alten Rinde . . .	14,43 „ „	41 „ 53
Glanzrinde	13,23 „ „	41 „ 53
Glanzrinde	13,95 „ „	14 „ 15
Glanzrinde	15,83 „ „	2 „ 7

Fichtenrinde (meist von *Pinus sylvestris*) wird bei Erzeugung des Sohlleders häufig verwendet. Councler fand in der Fichtenrinde 5 bis 9 Proc. Gerbstoff (J. 1885). In Steiermark und Oberösterreich wendet man anstatt der Fichtenrinde die Tannenrinde (mit 4 bis 8 Proc. Gerbstoffgehalt), in Ungarn und an der Militärgrenze die Erlenrinde (mit 3 bis 5 Proc. Gerbstoffgehalt), in den Vereinigten Staaten Nordamerika's die Rinde der Schierlingstanne (Hemlockrinde von *Abies canadensis*) an (J. 1885). — Ulmenrinde (mit 3 bis 4 Proc. Gerbstoff) die junge Rosskastanienrinde (mit etwa 2 Proc. Gerbstoff) und die Buchenrinde (mit 2 Proc. Gerbstoff) werden seltener angewendet. — Die Weide liefert von den jüngeren Zweigen eine zum Gerben des Leders, namentlich desjenigen, welches zu den sog. dänischen Handschuhen verarbeitet wird, brauchbare Rinde (der Gerbstoffgehalt beträgt 3 bis 5 Proc.). In Russland wird die Rinde der Sandweide zur Bereitung des Juften angewendet. Mimosarinde, besonders aus Südafrika, enthält bis 35 Proc. Gerbstoff (J. 1895). In Tasmanien und Neusüdwales werden die Rinden von *Acacia dealbata*, *Ac. melanoxylon*, *Ac. lasiophylla* und *Ac. decurrens* angewendet. Coyotarinde enthält etwa 20 Proc. Gerbstoff (J. 1888). *Polygonum bistorta* enthält angeblich 17 bis 21 Proc. Gerbstoff. Quebrachoholz wird in grossen Mengen eingeführt und besonders mit Eichenlohe gemischt verwendet (J. 1897).

Sumach oder Schmack, welches aus Syrien und Südeuropa (Sicilien), auch aus Nordamerika und Algerien eingeführt wird, besteht aus den Blättern und Blattstielen von *Rhus coriaria* und *Rh. typhina*. Sumach enthält neben kleinen Mengen von Gallussäure 12 bis 16,5 Proc. Gerbsäure sowie einen gelben Farbstoff, anscheinend Quercitrin. Der sog. venetianische und italienische Sumach besteht aus den gemahlenen und gestampften Blättern, jungen Zweigen und der Rinde des Perrückenbaumes (*Rhus cotinus*). Lidow fand in den Blättern und Stengeln des Rhus cotinus im Mittel 13,26 Proc. Gerbsäure und in den Blättern des Rhus coriaria 15,31 Proc. Die Stengel des letzteren enthielten nur 3,40 Proc. Gerbsäure, ausserdem etwa 11 Proc. Gallussäure (J. 1889). Der venetianische Sumach wird in Ungarn und in der Türkei zum Gerben gebraucht; in Tirol gerbt man damit Ziegen-, Schaf- und leichte Kalbfelle (vgl. J. 1899, 1136).

Dividivi oder Libidibi sind flache, etwa 6 cm lange, S-förmig gebogene, etwas rauhe, braunrothe Schoten, welche olivengrüne Samen enthalten und von einem in Carracas und Maracaibo und auf mehreren Inseln der Antillen wachsenden Baume, *Caesalpinia* oder *Poinciania coriaria* herrühren.

Algarobilla. Nach Zölffel (J. 1891) ist der Gerbstoff der „Algarobilla" genannten Früchte von *Caesalpinia brevifolia Benth.* ein Gemisch zweier Gerbstoffe. — Die aus Ostindien (Bombay) kommenden Myrobalanen (die Früchte von *Terminalia citrina*, *T. Bellirica*, *T. Chebula*) enthalten wenig Gerbstoff. — Henné oder Henna ist das Pulver der Blätter der in Arabien und Algier wachsenden *Lawsonia inermis*.

Galläpfel oder Gallen sind die kugeligen Auswüchse, welche an den jungen Zweigen und Blattstielen verschiedener Eichenarten, namentlich der *Quercus infectoria* durch den Stich des Weibchens der Gallwespe (*Cynips gallae tinctoriae*) sich bilden; Fehling fand in Aleppo-Galläpfeln 60 bis 65 Proc. Gerbsäure, ausserdem 5,9 Proc. Gallussäure.

Knoppern bilden sich auf der, nach Befruchtung der weiblichen Blüthe beginnenden Frucht der Stieleiche durch die Gallwespe *Cynips calicis*.

Valonia, Acker- oder Eckerdoppen sind die Fruchtbecher der auf griechischen Inseln, in Kleinasien und Syrien vorkommenden *Quercus aegilops* und *Valonia camata*. Nach Eitner enthalten die verschiedenen Sorten Valonia 20 bis 30 Proc. gerbende Stoffe, 16 bis 22 Proc. lösliche Nichtgerbstoffe (J. 1887 u. 1890).

Chinesische Galläpfel kommen aus China und Japan in den Handel. Es sind blasige Anschwellungen, welche durch den Stich von *Aphis chinensis* an einer Sumachart, der *Rhus javanica* oder *Rh. semialata* sich bilden. Sie zeichnen sich durch hohen Gehalt von Gerbstoff (bis 70 Proc.) aus.

Canaigre, *Rumex hymenosepalum*, eine in Neu-Mexiko und Arizona wildwachsende Pflanze, enthält in der trockenen Wurzel etwa 40 Proc. Gerbstoff (J. 1890 u. 1891). Canaigrewurzeln kommen bis jetzt nur wenig nach Europa (J. 1899).

Catechu. Das Catechu oder Cachon wird in Ostindien, besonders Bengalen, auf Ceylon und an der Küste von Coromandel, ferner in Hinterindien, durch Auskochen des Kernholzes von *Acacia catechu*, Durchseihen und Eindampfen des Auszuges bis zur Trockne bereitet. — Dem Catechu ähnlich ist das Gambir, ein auf Sumatra, Singapore, Malacca und besonders der Insel Bintang (bei Singapore) aus den Blättern und dünnen Zweigen der *Nauclea Gambir* oder *Uncaria Gambir* bereiteter Extract. Die Catechusorten enthalten 40 bis 50 Proc. einer eigenthümlichen Gerbsäure (Catechugerbsäure von der Formel $C_{15}H_{14}O_6$ nach Löwe) und die Catechusäure ($C_{16}H_{14}O_6$), die jedoch beim Gerbprocess unbetheiligt ist.

Kino ist der eingetrocknete Saft verschiedener Pflanzen, nämlich das afrikanische Kino von *Pterocarpus erinaceus*, das ostindische von *Pt. Marsupium* und von *Butea frondosa*, das westindische von *Coccoloba uvifera*, das neuholländische von *Eucalyptus resinifera*. Das Pterocarpus-Kino (Amboina-Kino) wird auf der Malabarküste dargestellt, das Butea-Kino in Vorderindien (Bengal) und das Eucalyptus-Kino in Australien aus mehreren Eucalyptusarten. Es enthält 30 bis 40 Proc. einer der Catechugerbsäure ähnlichen Gerbsäure (Kinogerbsäure) und Phlobaphen. Catechu und Kino kommen besonders bei sog. Schnellgerbeverfahren in Anwendung.

Versuche von Eitner (J. 1892 u. 1893) ergaben, dass der Gerbstoff in den Gerbemitteln verändert wird durch die Einwirkung von Gährungen, von Licht und Luft. Durch Gährung wird sowohl der Gehalt an Nichtgerbstoffen als auch der Gerbstoffgehalt verringert und dürften bei vielen Gerbemitteln, bei normaler Temperatur durch diesen Factor die grössten Veränderungen bewirkt werden. Manche Gerbstoffe erweisen sich gegen Gährungseinflüsse sehr widerstandsfähig, wie der der Eichenrinde, Hemlockrinde, Birkenrinde; dies gilt vorläufig für Gährungen, welche durch die gewöhnlichen Luftkeime bei anderen Materialien hervorgerufen werden. Die Zersetzung des Gerbstoffes durch Gährung scheint nur bis zu einem bestimmten Punkt zu erfolgen, bei welchem sie aufhört. Der Einfluss des directen Lichtes bei Gerbematerialien erstreckt sich bloss auf den Gerbstoff, die Nichtgerbstoffe bleiben unberührt. Die Zersetzung des ersteren durch die Wirkung des Lichtes ist bedeutend.

Schröder (J. 1895) gibt folgende Analysen: siehe Tabelle S. 377.

Zur Herstellung der Gerbbrühen besonders für die Schnellgerbung (S. 381) werden häufig Gerbmittelextracte angewendet. Extracte aus Eichen- oder Fichtenrinde, Quebrachoholz und anderen gerbstoffhaltigen Pflanzentheilen kann man jetzt in concentrirter Form, fertig zum Gebrauch, aus den grossen Extractfabriken beziehen. Der neuerdings so wichtige Quebrachoextract wird besonders in Hamburg in sehr bedeutenden Mengen hergestellt; durch Eindampfen im Vacuum bis zur Sirupsdicke concentrirt, kommt derselbe mit einem Gehalt von über 40 Proc. Gerbstoff in den Handel. Auch teigartiger Extract mit 70 Proc. Gerbstoff sowie fester, welcher in Argentinien, der Heimath des Quebrachoholzes hergestellt wird, sind käuflich zu haben. In neuerer Zeit sind auch die in kaltem Wasser „leicht löslichen Extracte" beliebt geworden, von denen sich besonders der durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf gewöhnlichen, schwer löslichen Extract bei 130° unter Druck erhaltene gut eingeführt hat (J. 1897, 690).

	Gerbende Stoffe in Proc. im Mittel	Zuckergehalt in Proc. im Mittel	Auf 100 Th. gerbende Stoffe kommen säurebildende Stoffe
Fichtenlohextracte	25,0	7,84	31,4
Fichtenlohe	11,6	3,53	30,4
Eichenlohe (Jungrinde)	10,1	2,65	26,2
Dividivi	41,5	8,39	20,2
Algarobilla	43,0	8,23	19,1
Myrobalanen	30,0	5,35	17,8
Sumach, italienischer	28,0	4,53	16,2
Eichenholzextracte, slavonische	28,0	3,07	11,0
Kastanienholzextracte, flüssige normale	30,0	2,87	9,6
Valonea	28,8	2,69	9,3
Quebrachoextracte, feste	70,0	2,41	3,4
Knoppern	30,0	0,65	2,2
Quebrachoholz	22,0	0,25	1,1

Diese Tabelle stimmt mit den praktischen Erfahrungen überein, indem die an der Spitze stehenden Gerbmittel diejenigen sind, welche sich durch grösste Säurebildung auszeichnen, während die zuletzt kommenden durch ihre sehr geringe Fähigkeit, Säure zu bilden, bekannt sind.

Nach Jean (J. 1898) wird das zerschnittene Holz in Autoclaven unter sehr schwachem Druck ausgezogen, mittels Filterpressen filtrirt und darauf in aus Kupfer oder Bronze angefertigten Apparaten, welche in Form und Grösse den in den Zuckerfabriken verwendeten gleichen, im fast luftleeren Raum eingedampft. Manche Fabrikanten lassen vor der Concentration den Extracten durch Zusatz gewisser Metallsalze oder Albumins und Natriumbisulfits eine „Entfärbung“ zu Theil werden, in Folge deren die Extracte im ersteren Falle die Säure des die Zersetzung hervorrufenden Salzes, im letzteren das nicht coagulirte Eiweiss nebst Natriumsulfat gelöst enthalten. In beiden Fällen wird jedoch bei diesem Vorgang ein Verlust an Gerbstoff stattfinden, welcher entweder durch den erzeugten Metalllack oder durch das coagulirte Eiweiss hervorgerufen wird.

Verhalten verschiedener Gerbstoffe bei der Extraction unter Dampfdruck untersuchte Eitner (J. 1895): Die Gerbmittel wurden in Autoclaven 2 Stunden lang behandelt. Es wurde von jedem Material eine Probe ohne Spannung, dann eine unter 2 Atm. = 120,5°, eine weitere unter 4 Atm. = 143° und endlich eine unter 6 Atm. = 158° Spannung extrahirt. Es sind dies die Spannungen, welche gewöhnlich in der Praxis für solche Extractionen verwendet werden: siehe Tabelle S. 378.

Nach Philip (J. 1898) geben folgende Temperaturen die grösste Ausbeute an Gerbstoff:

Eichenrinde	80 bis 90°
Fichtenrinde	90 „ 100
Mimosarinde	70 „ 80
Valonea	60 „ 70
Trillo (Valonea-Schuppen)	50 „ 60
Myrobalanen	90 „ 100
Sumach	50 „ 60
Quebrachoholz	80 „ 90
Dividivi	50 „ 60
Canaigre	40 „ 50

Es hat sich gezeigt, dass von den verschiedenen in einem und demselben Gerbmaterial enthaltenen Gerbstoffen gerade der leichtlöslichste, am wenigsten gefärbte und

Material	Extractmenge in Procenten				Procent gerbende Substanz			
	Ueberdruck in Atmosphären				Ueberdruck in Atmosphären			
	0	2	4	6	0	2	4	6
Fichtenrinde, junge	29,0	32,7	31,5	30,7	16,2	12,9	8,5	6,4
Eichenrinde, Spiegelrinde	22,1	23,7	23,8	24,0	11,0	7,9	5,6	3,2
Cayottarinde	40,5	41,4	33,1	26,3	21,7	21,4	11,4	2,2
Mimosarinde, Adelaide	42,1	45,0	43,5	41,3	31,6	30,7	29,9	26,6
Hemlockrinde	13,7	14,0	13,7	12,7	9,3	8,3	4,5	2,1
Weidenrinde, Korbweide	9,1	14,9	17,4	19,3	4,8	3,1	1,5	1,5
Myrobalanen	41,7	44,1	45,9	44,1	25,0	23,0	14,5	12,4
Algarobilla	68,6	63,0	49,2	48,8	36,4	24,0	8,3	8,4
Divi	69,4	64,7	55,9	46,5	45,1	33,1	18,0	14,9
Valonea	49,2	50,7	47,7	41,4	29,9	27,2	24,7	18,9
Knopper	45,2	43,8	41,4	35,9	29,3	27,0	23,7	17,7
Sumach	43,3	52,3	51,1	47,4	22,8	22,7	11,2	7,8
Slavonisches Eichenholz	9,7	10,9	23,6	24,8	6,4	6,5	5,5	2,5
Quebrachoholz	23,9	24,3	25,3	26,2	21,0	21,5	18,4	13,6

für die Gerbung werthvollste am schnellsten, beim Kochen schon, zersetzt wird. Es ergibt sich daraus für die Technik wie für die Analyse die Lehre, diesen werthvollen Gerbstoff zunächst bei mässiger Temperatur (40 bis 50°) auszuziehen und erst dann Kochtemperatur anzuwenden.

Werthbestimmung der Gerbmittel. Von den zahlreichen Vorschlägen zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes sind nur die von Löwenthal und Weiss wichtig. Nach dem ersteren Verfahren wird mit übermangansaurem Kalium titrirt. Besser ist das gewichtsanalytische Verfahren von Weiss.

Häute. Das derbste Leder liefern Ochsenhäute, weniger festes die Kuhhäute (Vacheleder). Die Häute der Kälber liefern ein zähes, weiches Leder (Kalbkid). Pferdehäute geben ein fast nur zu Sattlerarbeiten benutztes Leder.

Milzbrandvergiftungen in Gerbereien kommen nach Eitner (J. 1899) fast nur in solchen Gerbereien vor, welche ausländische, besonders chinesische Häute verarbeiten. Empfohlen wird die Desinfection mit Formaldehyd.

Lohgerberei. Zunächst wird die Haut geweicht, dann geschabt. Die Häute werden nun mit der Fleischseite nach innen zusammengelegt, nachdem man sie auf der Fleischseite mit Kochsalz angerieben hat, und dann in dem Schwitzkasten übereinander geschichtet. Unter Steigerung der Temperatur zeigen sich nach einigen Tagen Fäulnisserscheinungen, so dass die Häute auf dem Schabebaum enthaart werden können. Leichtere Häute legt man in Bottiche mit Kalkmilch (J. 1896, 1087 u. 1099). — Neuerdings wird der Kalk durch Schwefelnatrium ersetzt. Sehr dünne Häute kleiner Thiere werden mit sog. Rusma, einer Mischung aus 1 Th. Operment mit 2 bis 3 Th. gelöschtem Kalk bestrichen, welches die Haare erweicht. Calciumsulfhydrat ersetzt das Rusma in jeder Hinsicht (J. 1896, 1090). Nach dem Enthaaren werden die Häute von Neuem gewässert und auf der Fleischseite mit dem Scheer- oder Finneisen bearbeitet.

Eitner (J. 1899) empfiehlt für das Anschärfen der Weiche Natronlauge statt Schwefelnatrium. Es werden bei dieser Weiche zwei Weichwässer verwendet, zuerst eines, welches mit dem Anschärfungsmittel versehen ist, und ein zweites gewöhnliches.

Um die Hautfaser aufzuschwellen und sie für das Eindringen der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit geeignet zu machen, behandelt man vielfach die Häute, jetzt Blössen

genannt, in der Schwellbeize, welche man durch saure Gährung von Weizenkleie bereitet. Die gebildeten Säuren lösen den Kalk. Während des Schwellens nimmt die Dicke der Haut um das Doppelte zu, theils indem die Flüssigkeit der Schwellbeize in die Haut eindringt und letztere auflockert, zum Theil aber auch durch Gasentwickelung. Um zu starkes Schwellen der für Sohlenleder bestimmten Häute zu verhüten, fügt man der Schwellbeize Lohbrühe zu oder schwellt sie auch nur in der sog. rothen Beize, alte, sauer gewordene Lohbrühe [1]). Auch die Excremente von Hunden, Tauben u. dgl. werden zuweilen in Wasser aufgeweicht verwendet.

Nach Wood (J. 1900) wird die „beizende" Wirkung des Hundekothes auf die Blösse durch ein Gemisch verdauender Enzyme und salzsaurer Amine ausgeübt. Jene Bakterien, welche beizende Enzyme absondern, sind nicht verflüssigende (peptonisirende) Bakterien. Nach Popp (J. 1896) und Nördlinger (J. 1898) sollen diese Bakterien in Reinzucht gewonnen werden. Nach Eitner (J. 1898) wirken bei dem Beizen: die directe Einwirkung von Mikroorganismen, und zwar bestimmter Arten derselben als specifische Beizfermente, ferner die Zersetzungsproducte von Mikroorganismen, welche durch deren Einwirkung auf gewisse Nährsubstanzen gebildet werden.

Zur Sättigung der geschwellten Hautfaser mit Gerbstoff legt man die Häute abwechselnd in Lohe (Einsetzen in Gruben) oder zuerst in verdünnte, dann in concentrirte Lohauszüge (Gerben in Lohbrühe). Das Einsetzen in Gruben findet meist nur noch für Sohlleder statt. Den Boden der Grube belegt man mit ausgelaugter Lohe, gibt eine 3 cm dicke Schicht von frischer Lohe darauf, breitet darüber die Haut mit der Narbenseite nach unten aus, streut wieder etwa 3 cm dicke Lohe darauf, dann eine zweite Haut, schichtet in dieser Weise den Kasten voll, bedeckt etwa 30 cm hoch mit Lohe und dann mit einem Deckel, nachdem man so viel Wasser eingepumpt hat, dass es etwas über der obersten Haut steht.

Auf diesem ersten Satz bleiben die Häute etwa 8 bis 10 Wochen; Knoppern beschleunigen die Aufnahme des Gerbstoffes. Noch bevor aller Gerbstoff der Flüssigkeit entzogen ist und ehe sich in derselben zu grosse Mengen flüchtige und riechende Säuren gebildet haben, müssen die Häute herausgenommen und in einen zweiten Kasten (dem zweiten Satze) mit frischer Lohe so geschichtet werden, dass die früher oben liegenden nach unten zu liegen kommen. In diesem zweiten Satze bleiben die Häute 3 bis 4 Monate; sie sollen hier bis auf den Kern gelohet, d. h. mit dem Gerbstoff bis in das Innerste durchdrungen sein. Hierauf kommen die Häute 4 bis 5 Monate lang in einen ähnlichen, noch geringere Mengen von Lohe enthaltenden dritten Satz, und bei sehr starken Häuten (namentlich Wildhäuten) muss bisweilen noch ein vierter und fünfter Satz gemacht werden, so dass sie bis zu zwei Jahren und länger noch in der Lohgrube behandelt werden (vgl. J. 1893).

Nach Andreasch (J. 1896 u. 1897) werden die Veränderungen, welche ein grosser Theil der in den Gerbbrühen sich befindlichen Stoffe, seien diese bereits in den Brühen aufgelöst oder in ungelöstem Zustand, während ihres Gebrauches erleiden, bewirkt durch den Lebensprocess von Mikroorganismen oder durch die chemische Einwirkung der von diesen Mikroorganismen producirten Zerlegungs- oder Ausscheidungsstoffe. In den Gerb- und Sauerbrühen sind Mikroorganismen verschiedener Arten enthalten; in Bezug auf ihre Wirksamkeit besonders Fäulnissorganismen und die eigentlichen Gährungserreger. Die auch in den Gerbbrühen vegetirenden

---

1) Nach Wladika (J. 1890) enthalten 100 cc Fichtensauerbrühe und Eichensauerbrühe:

		Fichtensauerbrühe	Eichensauerbrühe
An flüchtigen Säuren	Essigsäure	0,2441 g	0,6309 g
	Buttersäure	0,0198	0,0139
	Ameisensäure	0,0105	
	Propionsäure	0,0049	
An nichtflüchtigen Säuren	Milchsäure	0,1652	0,0949
	Bernsteinsäure	0,0017	0,0011
	Aepfelsäure	0,0012	

Fäulnissbakterien, welche in diese theils durch das Hautmaterial, insbesondere nach der Schwitze und nach Kothbeizen, dann aus der Luft und dem Betriebswasser in die Brühen gelangen, accommodiren ihre Lebensweise an eine saure Reaction und an die Gegenwart von Gerbstoff, so dass sie bis zu einem gewissen Grad ihre Existenz erhalten und fortsetzen, dabei auch ihre Thätigkeit, welche hauptsächlich in dem Auflösen von Hautbestandtheilen besteht, fortführen, und damit in alten, schwachen Brühen einen grossen Theil des Nährmittels für die anderen in den Brühen enthaltenen Mikroorganismen, insbesondere für zahlreiche Arten von Gährungserregern, liefern können. Diese Fäulnissbakterien, welche unter anderen Lebensbedingungen (alkalischer Nährboden) tiefergreifende Zersetzungen der Haut verursachen, lösen hier nur geringe Bestandtheile der Hautfasern auf, ohne letztere selbst in der Form zu zerstören; sie können aber immerhin eine wesentliche Verminderung der Hautmasse verursachen, die um so beträchtlicher wird, je länger die Haut in Brühen gelassen wird, welche viel solcher Organismen enthalten, alte, erhaltene schwache Brühen, z. B. die Fichtenfarben unserer Oberleder- und Terzengerbereien. — Die eigentlichen Gährungserreger der Gerbbrühen, welche sich direct oder indirect an der Bildung der Säuren betheiligen, sind entweder Sprosspilze höherer oder niederer Ordnung (Hefen) oder Bakterien. Die wichtigsten davon sind die Alkoholhefen, Essigsäurebakterien, Milchsäurebakterien und Milchsäurehefen.

Nach v. Schröder (J. 1894) kann man für alle Lederarten der Lohgerberei im ungefetteten Zustande etwa folgende Durchschnittszusammensetzung in runden Zahlen annehmen:

Wasser		18 Proc.	
Mineralstoffe		1	
Durch Wasser extrahirbar:	Gerbstoff	4	6
	organ. Nichtgerbstoffe	2	
Die reine Ledersubstanz:	Gebundener Gerbstoff	31	75
	Hautsubstanz	44	

Die Lederausbeute hängt hauptsächlich von dem Gehalt an wirklicher Hautsubstanz ab. Ein Theil Hautsubstanz liefert bei gleicher mittlerer Durchgerbung für alle Ledersorten nahezu dieselbe Menge Leder, weil aber die Hautsubstanz in den Blössen eine ganz ungleiche ist, so muss man für 100 Th. Blösse wechselnde Mengen Gerbmaterial verwenden, und deswegen ergeben 100 Th. Blösse für die verschiedenen Lederarten ganz ungleiche Ausbeuten. Nach der angenommenen Durchschnittszusammensetzung der Leder kann man rechnen, dass 1 Th. Hautsubstanz 2,27 Th. lufttrockenes lohgares Leder liefert. Ist das Leder sehr schlecht durchgegerbt, so kann die Menge der Hautsubstanz in demselben bis zu 51 Proc. steigen, und 1 Th. Hautsubstanz der Blösse gibt dann 1,96 Th. fertiges Leder. Hat man aber maximale Gerbung, bei welcher die Hautsubstanz vollständig mit Gerbstoff gesättigt ist, so sinkt die Menge der Hautsubstanz im Leder auf 37,5 Proc. und 1 Th. Hautsubstanz der Blösse würde dann 2,67 Th. Leder liefern. Combinirt man diese Resultate nun mit den für die Blössen gefundenen Mengen an Hautsubstanz, so erhält man Lederrendements, die 100 Th. Blösse unter verschiedenen Umständen geben können:

	100 Th. Blösse enthalten:		100 Th. Blösse liefern Leder:		
	Wasser	Hautsubstanz	Im Mittel	Schlechte Durchgerbung	Maxim. Durchgerbung
Sohlleder	71	29	64	(55	75)
Vacheleder, Riemenleder	75	25	57	(49	67)
Fahlleder, Kipse, Rossleder	78	22	50	(43	59)
Kalbleder	81	19	41	(35	48)

Die Zusammensetzung lohgarer Leder ist nach Barthel (J. 1897) im Durchschnitt zahlreicher Analysen (bezogen auf 18 Proc. Wassergehalt):

Bezeichnung der Leder	Rohasche	Fett	Organische Extractstoffe		Ledersubstanz		Extractasche	Zucker	Gesammtgerbstoff	N im Leder
			Gerbstoff	Nichtgerbstoffe	Gebund. Gerbstoff	Hautsubstanz				
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Sohlleder.										
Reine Eichengrubengerbung	0,50	0,36	3,48	2,27	30,50	44,89	0,36	0,13	33,97	7,99
Wenig fremde Gerbstoffe	0,62	0,36	3,43	2,56	29,77	45,26	0,40	0,13	33,20	8,05
Brühgerbung	0,76	0,63	5,57	2,92	31,16	40,96	0,49	0,13	36,73	7,29
Norddeutsche Sohlleder	0,58	0,44	5,27	4,03	32,55	39,13	0,50	0,23	37,82	6,96
Oesterreichische Terzen- und Pfundleder	1,15	0,78	6,15	5,24	28,32	40,36	0,77	0,63	34,47	7,17
Verschiedene	0,81	0,87	4,83	3,30	28,66	43,53	0,57	0,29	33,49	7,74
	0,76	0,63	4,74	3,28	29,77	42,82	0,52	0,26	34,51	7,62
Vacheleder und unzugerichtete Riemenleder.										
Alte Grubengerbung	0,63	0,82	4,22	2,25	30,43	43,65	0.40	0,17	34,65	7,77
Brüh- oder combinirte Gerbung	0,82	1,19	5,93	3,91	28,89	41,26	0,58	0,36	34,82	7,34
Verschiedene	0,84	0,69	4,87	3,04	30,21	42,35	0,48	0,37	35,08	7,54
	0,78	0,97	5,24	3,28	29,62	42,11	0,51	0,31	34,86	7,50
Blank-, Zeug- und Geschirrleder	0,67	1,29	4,33	2,13	29,51	44,07	0,42	0,19	33,84	7,84
Oberleder.										
Rindsleder	0,76	0,82	5,06	2,44	27,04	45,88	0,30	0,19	32,10	8,17
Kipse	0,63	0,82	3,36	1,88	28,47	46,84	0,29	0,27	31,83	8,34
Fahlleder	0,54	0,77	3,86	1,85	23,97	51,01	0,33	0,09	27,83	9,08
Kalbleder	0,73	0,79	4,05	1,59	28,59	46,25	0,34	0,14	32,64	8,23
Juftenleder	0,45	0,82	2,28	0,61	23,10	54,74	0,26	Spur	25,38	9,74
Rossleder	0,87	0,77	3,12	1,60	30,98	44,66	0,43	0,11	34,10	7,95
	0,68	0,79	3,79	1,72	27,48	47,54	0,34	0,15	31,27	8,46
Mittlere Zusammensetzung eines ungefetteten lohgaren Leders	0,74	0,81	4,66	2,86	29,18	43,75	0,47	0,25	33,84	7,79

Bei den neuen Schnellgerbeverfahren werden die Blössen zuerst in die sog. „Farben", d. h. mit schwacher, durch längeres Stehen an der Luft sauer gewordener Brühe gefüllte Gruben eingelegt oder in Rahmen hineingehängt. Man muss die Gerbung mit einer schwachen, sauren Gerbstofflösung, welche die Haut zum Schwellen bringt, beginnen, da bei Anwendung einer concentrirten ein schnelles Zusammenziehen der Hautoberfläche stattfinden würde, wodurch die Aufnahme weiterer Gerbstoffmengen unmöglich wäre. Die Farben werden täglich durch Zugabe neuen Extractes verstärkt. Um eine gleichmässige Angerbung zu erzielen, muss die Brühe in den Gruben täglich umgerührt und die Häute müssen umgelegt, oder, wenn dieselben in Rahmen gespannt sind, mittels einer Hebelvorrichtung bewegt werden. In den Farben bleiben die Häute 4 bis 6 Wochen. Die Ausgerbung erfolgt nun entweder unter Anwendung stärkerer Brühen in Gruben, oder in Gerbfässern. Es hat sich gezeigt, dass durch andauernde Bewegung der Brühen und der Häute die Gerbung erheblich beschleunigt werden kann. Die Bewegung der Brühen lässt sich z. B. dadurch erzielen, dass durch einen Excenter ein Klappenboden im Gerbbottich in schwingende Bewegung versetzt wird.

Nach Diehl (J. 1898) erfolgt die Bewegung der Brühe durch einen in dem Gerbebottich *A* (Fig. 208) in langsame Auf- und Abbewegung um eine mittlere Achse *b*

versetzten Klappenboden *B*, dessen jeweils im aufwärts bewegten Theil liegende Klappe *c* dem Auftriebe der Brühe entgegen geschlossen wird, und zwar durch eine von der Aufwärtsbewegung abgeleitete Kraft *h*. Hierdurch wird der nöthige Druck zum Aufwärtstreiben der Brühe durch die im abwärts bewegten Theil des Bodens liegende Klappe *c* erzeugt. Bei dieser Art der Brühbewegung mittels gezwungen sich schliessender Bodenklappen entsteht im Gegensatz zu den sonst vorgeschlagenen Bewegungsmethoden kein Strudel, keine schnelle Mischung, sondern eine stetige, langsam und sicher wirkende, zweckdienliche Bewegung, wie sie einer schnelleren Gerbung der Häute und schnellerer Ausbeutung der flüssigen Gerbeextracte zuträglich ist. Die Häute *H* werden in passenden Abständen von einander derart aufgehängt, dass die Brühe ungehindert zwischen denselben aufwärts treiben kann.

Fig. 208.

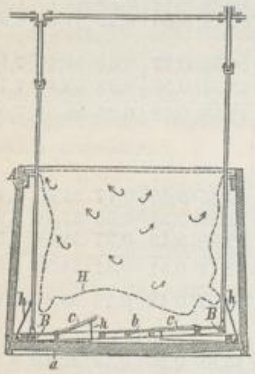
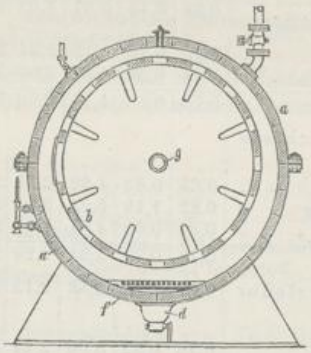


Fig. 209.



Die besten Resultate erhält man durch gleichzeitige Bewegung der Brühe und der Häute. Beim Trommelsystem rotiren in den Gerbebottichen grosse durchlöcherte Holztrommeln, welche die Häute enthalten.

Der Schnellgerbapparat Fig. 209 (J. 1899) besteht z. B. aus der feststehenden Trommel *a* und der in dieser drehbar angeordneten, gelochten Trommel *b*. Am Boden der feststehenden Trommel sind die zur Regelung der Temperatur und zur Klärung der Gerbbrühe dienenden Einrichtungen angeordnet, nämlich die Heizschlange *f*, welche gleichzeitig als Rost dienen kann, und der Schlammsack *d*. Durch diese Anordnung soll vermieden werden, dass eine intensive Abkühlung eintritt, welche beim Passiren der ausserhalb des Gerbapparates befindlichen Heiz- und Klärapparate nicht zu vermeiden war. Durch die vollständig geschlossene äussere Trommel soll ausserdem eine Berührung der Gerbsäure mit Luft vermieden werden.

Einige Fabriken haben gewaltige, wasserdichte Gerbfässer aus Holz, von 3 m Durchmesser, welche um ihre Achse rotiren. Dieselben werden mit der Gerbbrühe und einer grösseren Anzahl von Häuten beschickt. Bei jeder Umdrehung werden die Häute von dem Fasse in die Höhe gehoben, um sofort wieder in die Brühe zurückzufallen. Durch dieses Durchwalken wird eine rasche und gleichmässige Gerbung erzielt. Es können so Kalbfelle in 2 bis 3 Wochen, dicke Ochsenhäute in 8 bis 10 Wochen durchgegerbt werden.

Nach Martin (J. 1898) werden die Häute abwechselnd in Brühen von steigender Concentration eingetaucht und von den Brühen abgepresst. Das Auspressen der Brühe erfolgt durch eine Spindelpresse in der Weise, dass nach Entfernung der schwächeren Brühe aus der Grube der Boden der Presse die auf einander geschichteten Häute hebt und gegen den Deckel drückt. Inzwischen wird die Grube mit Brühe von stärkerer Concentration angefüllt, worauf die Häute wieder hinabgelassen werden.

Das Schnellgerbeverfahren von Bauer (J. 1900) stellt eine Combination einzelner, für sich bereits bekannter Verfahren dar, durch deren systematische Aneinanderreihung der ganze Gerbprocess wesentlich vereinfacht und abgekürzt werden soll. Die das Verfahren im Wesentlichen kennzeichnenden Arten sind: die aufwärts gerichtete gleichmässige Bewegung der Gerbbrühe, die Erwärmung der letzteren, das Innehalten einer bestimmten Concentration der Gerbflüssigkeit

durch selbstthätige continuirliche Verstärkung derselben und die Klärung der Flüssigkeit. Zur Ausführung des Verfahrens dient eine Anlage, welche aus einer Klärbatterie, einer Extractbatterie und einer Anzahl von hintereinander stehenden Gerbbottichen besteht. Die in den beiden Batterien enthaltenen Flüssigkeiten vereinigen sich in einem Bottich, in welchem sie gemischt und durch eine Dampfschlange erhitzt werden. Wenn das Gemisch die nöthige Concentration und Temperatur erlangt hat, lässt man die fertige Gerbbrühe durch einen Hahn in den ersten Gerbbottich einlaufen. Ist dieser beinahe gefüllt, so läuft die Brühe durch ein Rohr in den nächsten Bottich u. s. f. In diesen mit Rührwerk versehenen Bottichen werden die Häute in entgegengesetzter Richtung zur Gerbbrühe durch letztere nach einander hindurchgeführt, so dass die in dem dem Mischbottich zunächst stehenden ersten Bottich befindliche concentrirte warme Gerbbrühe nur mit Häuten in Berührung kommt, welche bereits einen grossen Theil Gerbstoff aufgenommen haben. Aus dem letzten der Gerbbottiche wird die geschwächte und abgekühlte Brühe durch eine Pumpe in die Klärbatterie zurückbefördert, so dass ein continuirlicher Umlauf der Brühe stattfindet. Das Verfahren, welches die Vorzüge des alten Lohgerbverfahrens mit denen der Extractgerbung vereinigt, eignet sich für alle Sorten Leder, welche mit vegetabilischen Stoffen gegerbt werden sollen, gleich gut (vgl. J. 1894 u. 1896).

Die verschiedenen Angaben über elektrische Gerbung sind noch mit Vorsicht aufzunehmen [1]).

Eitner (J. 1895) zeigte, dass der elektrische Strom als solcher auf das Gewebe der Haut keine merkliche Wirkung übt, durch welche ein Oeffnen der Poren derselben bewirkt werden könnte. Weitere Untersuchungen ergaben, dass eine Zersetzung des Gerbstoffes bei der Elektrolyse stattfindet. Eine günstige Wirkung der Elektricität konnte nicht festgestellt werden. Auch die neueren Angaben von Andersen (J. 1900) u. A. werden daran nichts ändern.

Die wichtigste Eigenschaft, welche Formaldehyd für Gerber besitzt, ist die, dass es die Haut härtet, von welcher Eigenschaft zunächst bei der Erzeugung jener Ledersorten Gebrauch zu machen ist, von welchen man eine bestimmte Steifheit, Festigkeit, ja sogar Härte verlangt (J. 1897 u. 1899).

Das Zurichten des Sohlleders soll dem Leder die gewünschte Dichte geben. Den Gruben entnommene Häute werden an einem schattigen Orte getrocknet, dann über einen ebenen und glatten Stein ausgebreitet und mit Hämmern u. dgl. geschlagen.

Zum Einfetten, Schmieren oder Tränken des Leders wurde früher Fischthran oder ein Gemenge von Fischthran mit Talg, jetzt Dégras verwendet. Das Einfetten muss im nassen Zustande der Haut geschehen. Es ist zu beachten, dass das Leder zuweilen durch Kartoffelzucker beschwert, d. h. verfälscht wird (vgl. J. 1885 u. 1891).

Für Schuhe und Stiefel bestimmtes Leder pflegt man auf der Fleischseite schwarz zu färben, indem man dasselbe mit angefeuchteter Lohe abreibt und mit Eisenbrühe, welcher etwas Kupfervitriol zugesetzt ist, bestreicht, dann nochmals mit einem Teig, aus Thran, Talg, Kienruss, etwas gelbem Wachs, Seife und Eisenvitriol bestehend, einreibt.

Zum Wasserdichtmachen von Leder löst man nach Mansberg (J. 1897) Bienenwachs bis zur Sättigung in Benzin auf und erhitzt alsdann die Lösung im Wasserbade, der man nunmehr etwa den zehnten Theil Walrath im geschmolzenen Zustande hinzufügt. Die Masse wird warm auf das Leder aufgetragen.

Juften oder Juchten ist ein durch Geschmeidigkeit, sowie durch einen eigenthümlichen Geruch sich auszeichnendes, meist roth gefärbtes Leder, welches früher in Russland, jetzt aber auch in Deutschland verfertigt wird.

---

1) J. 1887, 1167; 1890, 1181; 1891, 1179; 1893, 1155; 1895, 385.

Das Reinigen der Häute wird wie gewöhnlich und das Enthaaren mittels Kalk ausgeführt, das Schwellen mit Sauerwasser aus Gerstenschrot, mit sauer gewordener Lohbrühe oder mit Kaschka (mit Wasser zu einem dünnen Brei zerriebenen Hundekoth). Das Gerben der Juchten geschieht mit der Rinde mehrerer Weidenarten, auch mit Birken- und Fichtenrinde. Man lässt die Blössen einige Tage in erschöpfter Gerbebrühe liegen, worauf man sie mit dem zerkleinerten Gerbmittel in Gruben mit Wasser schichtet oder auch in einen warm bereiteten Auszug der Rinden legt. Die Dauer des Gerbens beträgt 5 bis 6 Wochen. Die garen Häute werden aufgeschlagen, auf dem Schabeblock aufgestrichen und mässig getrocknet, worauf sie mit Birkenöl (Deggut, Cachert) getränkt werden. Hierauf werden die Häute so lange gereckt, bis sie geschmeidig geworden sind. Die Häute werden hierauf auf der Narbenseite mit Alaunlösung bestrichen und nach dem Trocknen mit einer gekerbten Walze auf der Oberfläche ein beliebiges Korn gebildet. Nun werden die Häute getrocknet und dann gefärbt. Zur rothen Farbe bediente man sich früher einer mit Kalkwasser bereiteten Abkochung von rothem Sandelholz und Fernambukholz. Man wendet auch das sog. Juchtenroth (z. B. aus der Berliner Anilinfabrik) an.

Die echten Saffiane (Maroquins) werden aus Ziegenfellen, die unechten aus Schaffellen erhalten. Die Felle werden durch Aetzkalk enthaart, durch Beizen und Schwellen von allem Kalk befreit, dann mit Sumach gegerbt. Im Orient verarbeitet man die Ziegen- und Schaffelle meist nur so weit, bis sie gegerbt und getrocknet sind, dann nach Wien und Leipzig geschickt, um gefärbt, geglänzt und appretirt zu werden. Corduan ist von dem Saffian wesentlich nur durch die grössere Stärke der Felle und dadurch unterschieden, dass er seine natürliche Narbe behält.

Als dänisches Leder bezeichnet man lohgares Handschuhleder, welches aus Fellen von jungen Ziegen, Lämmern und aus Rennthierhäuten mit Hilfe von Weidenrinde hergestellt wird und sich durch einen eigenthümlichen Weidengeruch, durch helle Farben und grosse Geschmeidigkeit auszeichnet.

Alaun- oder Weissgerberei. Die gemeine Weissgerberei verarbeitet besonders Schaf- oder Hammel- und Ziegenfelle. Die enthaarten Blössen kommen in den sog. faulen Aescher, welcher thierische Stoffe enthält, die unter Mitwirkung des Kalkes Ammoniak entwickeln, um das Fett aus den Häuten zu entfernen. Die Häute werden dann in gewöhnlicher Weise gereinigt, in Kleienbeize geschwellt, im Wasser gespült und in die Gerbebrühe gebracht. Auf je einen „Decher" (10 Stück) bereitet man eine Alaunbrühe aus 0,75 k Alaun, 0,30 k Kochsalz, 22,5 *l* Wasser. Durch diese Brühe zieht man die Felle, schichtet sie auf einander und lässt sie 2 bis 3 Tage liegen, ringt sie dann aus und trocknet sie langsam. Das fertige Leder wird unter der Benennung „Weissleder" in grossen Massen zu ordinärem Schuhfutter u. dgl. verwendet.

Nach Schaaf (J. 1899) wird die in üblicher Weise vorbereitete Haut mit einer Alaun- oder Alaunkochsalzschmelze behandelt, deren Siedepunkt nicht unter 110° liegt. Die Schmelze wird mittels eines Schöpflöffels auf die Fleischseite der Haut aufgetragen. Bei Anwendung des Verfahrens soll die völlige Durchgerbung schon nach $^1/_4$ Stunde vollendet sein.

Bei der ungarischen Weissgerberei werden die rohen Häute eingeweicht, bis alles Blut und alle Unreinigkeiten entfernt sind, und dann enthaart. Hierauf kommen sie in die Alaunbrühe, welche für eine Haut von ungefähr 25 k Gewicht aus 3 k Alaun, 3 k Kochsalz und 20 *l* Wasser bereitet wird. Die Alaunbrühe wird im lauwarmen Zustande in einem länglich-runden Bottich auf die Felle gegossen, so, dass die Narbenseite nach oben gekehrt ist. Nach 8 Tagen werden sie getrocknet, erwärmt und mit geschmolzenem Talg eingerieben; jede Haut erhält etwa 3 k Talg. Nachdem 30 Häute so getränkt worden sind, werden sie einzeln über einem Kohlenfeuer etwa 1 Minute lang hin- und hergezogen, worauf man sie in der freien Luft, die Fleischseite einwärts gekehrt, aufhängt. Der Hauptverbrauch ist zu ordinärem Pferdegeschirr.

Die französische oder Erlanger Weissgerberei befasst sich mit der Herstellung von Glacéhandschuhleder und von Leder für feine Schuhwaaren. Bei dem Leder für Glacéhandschuhe bleibt die Narbe der Felle unverändert, während bei waschledernen Handschuhen, welche mit Thran gegerbt werden, die Narbe der Felle abgenommen ist.

Die Vorbereitungsarbeiten sind die gewöhnlichen der Weissgerberei; dann aber werden die Felle mit einem Gerbebrei (Nahrung) gegerbt, bestehend aus Weizenmehl, Eidotter, Alaun, Kochsalz, welche man mit Wasser zu einem flüssigen Brei anrührt. Emulsionirte Oele wie Mandelöl, Olivenöl, Thran, scheinen das Eieröl ersetzen zu können. Die Felle werden darin einige Zeit gewalkt, dann gereckt, an der Luft getrocknet, gelinde angefeuchtet, dutzendweise zwischen Leinwand gelegt, getreten, um sie zu erweichen und dann einzeln auf der Fleischseite bis zu genügendem Ausrecken über das Stolleisen gezogen, darauf getrocknet und nochmals gestollt, wodurch die letzten Spuren anhängenden Mehles entfernt werden und die erforderliche Geschmeidigkeit gegeben wird. Die Narbenseite nach aussen gekehrt, wird dieses Leder zu Glacéhandschuhen verwendet.

Das Färben der Handschuhleder auf der Narbenseite, seltener auf der Fleischseite, geschieht durch Eintauchen oder durch Anstrich. Nach Gräger (J. 1896) muss vor dem Färben der in der Weissgerberei verwendete Alaun wieder ausgewaschen werden. Die Temperatur des Wassers soll 28° nicht übersteigen. Beim Auswaschen der Felle geht nun aber auch etwas verloren, was der Weissgerber in die Felle hineingebracht hat, um sie geschmeidig zu machen, nämlich ein grosser Theil des Eieröles, was unbedingt ersetzt werden muss. Wenn die Felle gut ausgewaschen sind, kommen sie zu dem Zwecke in ein Eierbad, d. h. in ein kaltes Wasserbad, in welchem auf je ein Fell ein Eidotter gerührt ist. Die Felle werden tüchtig in diesem Eierbade durchgetrieben und umgeschwenkt und dann 12 Stunden in demselben gelassen, damit sich die Felle ordentlich mit Oel vollsaugen können. Die Felle werden dann aus dem Bade herausgenommen und sind zum Färben fertig. Kast (J. 1896) gibt eine Zusammenstellung der verwendeten Farbstoffe; vielfach werden Beizenfarbstoffe verwendet (S. 194). Hummel (J. 1894) empfiehlt Brechweinstein, Bertram (J. 1895) basische Farbstoffe, Dreher (J. 1901) das Färben mit Titansalzen.

Eisengerberei. Knapp empfahl basisches Ferrisulfat zum Gerben von Häuten. Ferrosulfat wird mit so viel Salpetersäure versetzt, als zur vollständigen Oxydation des Salzes erforderlich ist, die Lösung wird bis zum Sirup eingedampft. Zum Zwecke des Garmachens der Häute werden die Blössen in passend concentrirte Lösung des Salzes gehängt. Je nach der Stärke der Häute oder Felle ist die Gare in 2 bis 4 Tagen erreicht. Nach dem Gerben wird die Haut mit Fetten in gelöster Form und mit Eisenseife behandelt; letztere wird durch Zersetzen des Eisensalzes mit Seife erhalten und nun mit oder ohne Zusatz von Fett-Emulsionen in einem eigens construirten Walkfasse in die Haut hineingearbeitet. — Bis jetzt ist die Eisengerberei ohne praktische Bedeutung (J. 1877 u. 1881).

Chromgerbung, welche anfangs nur Misserfolge zu verzeichnen hatte, ist durch die neueren Verfahren wesentlich verbessert. Schultz bringt die Blössen zunächst in eine Lösung von Kaliumbichromat, welcher zum Freimachen eines Theiles der Chromsäure Salzsäure zugesetzt wird, und dann in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Natriumthiosulfat (Antichlor); hier erfolgt die Reduction der Chromsäure zu einer Chromoxydverbindung, welche gerbend auf die Haut wirkt. Dieses Verfahren wird kurzweg auch als „Zweibadverfahren“ oder „Reductionsverfahren“ bezeichnet. Bei dem Dennis-Verfahren, welches im Princip schon 1858 von Knapp angegeben war, geht man vom Chromalaun oder Chromoxydhydrat aus und stellt sich schliesslich Chromoxychlorid-Chlornatrium her, in dessen Lösung die Blössen eingehängt werden

und welches direct gerbend wirkt (J. 1896). Da hier der Gerbeprocess in einem Bade durchgeführt wird, so nennt man diese Methode auch das „Einbadverfahren". Die hierzu erforderliche Chromlösung wird unter dem Namen Tanolin in den Handel gebracht. Das Zweibadverfahren arbeitet schneller, ist aber umständlicher als das Einbadverfahren. Nach beiden Verfahren werden jetzt Leder von guter Qualität hergestellt und unter den verschiedensten Phantasienamen, wie: Corin, Groïscin, Dixin u. s. w. in den Handel gebracht. Das Chromleder ist sehr widerstandsfähig gegen Nässe und eignet sich deswegen für schweres Schuhwerk, aber nur für solches, bei dem der glatte Narben nach aussen getragen wird. Die Fleischseite ist bei Chromleder nie glatt zu bringen, so dass dasselbe nicht zu Wichsleder passt. Ferner findet das Chromleder eine passende Verwendung zu Schlag-, Näh- und Binderiemen und auch zu Maschinenriemen (J. 1897, 1115).

Nach Eitner (J. 1900) kommen die reingemachten Blössen in das bei der vorhergegangenen Partie gebrauchte Chromatbad und werden darin je nach Art des Hautmaterials 1 bis 3 Stunden gehaspelt; dann werden sie in einem frisch gestellten Chromatbad umgezogen, das alte Bad aber weggegossen. Für das frische Chromatbad wurde für je 1 k Blösse 4 *l* Wasser und 40 g Bichromat gerechnet. Das Bichromat wird mit der 5fachen Menge Wasser heiss aufgelöst und wenn das Salz gelöst ist, wird dieselbe Menge an 40proc. Salzsäure, wie für das Bichromat, also auf 40 g Bichromat 40 g Salzsäure der Lösung zugegossen. Von dieser Lösung wird die Hälfte in das für das frische Bad bestimmte Wasser gebracht, dann werden die Felle eingelassen und wieder 1 bis 3 Stunden gehaspelt. Nach dieser Zeit wird die zweite Hälfte der Chromatlösung zugegossen und die Felle die angegebene Zeit darin weiter behandelt. Wenn die Felle in der angegebenen Weise richtig chromirt sind, schlägt man sie auf, lässt sie abtropfen, dann reckt man sie auf der Tafel oder mittels Maschine aus, worauf dieselben in das Reductionsbad wandern. — Das Reductionsbad wird angestellt, indem man wieder für jedes Kilo Blösse 4 *l* Wasser, welches lauwarm zu sein hat, nimmt, und in dieses das Thiosulfatsalz hineinbringt. Von letzterem werden 105 g für 1 k Blösse gerechnet. Nach einigem Umrühren löst sich das Salz in der Flüssigkeit auf, und wenn dieses geschehen ist, können die Felle in dasselbe eingebracht werden. Man haspelt dieselben 20 bis 30 Minuten und beginnt dann mit der Zugabe von Salzsäure. An Salzsäure werden 50 g für 1 k Blösse gerechnet. Diese abgewogene Menge Säure wird zum Gebrauch mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt und wird dann in den früher bezeichneten Zwischenräumen portionenweise zugesetzt. Wenn der Reductionsprocess, welcher am besten in einem gedeckten Haspelgeschirr vorgenommen wird, vollzogen ist, nimmt man die Felle aus dem Geschirr, lässt sie abrinnen und bringt sie dann in ein Fass, worin die Umwandlung der neutralen in basische Salze vollendet werden soll. Zu den Fellen wird eine Lösung von 15 g Thiosulfat in $^3/_4$ *l* Wasser auf 1 k Blösse gegeben und das Ganze 1 Stunde laufen gelassen, womit der Gerbprocess nach dem Zweibadsystem beendet ist. — Eitner (J. 1901) fand ferner, dass Chromleder bis 10 Proc. Schwefelsäure und 3 bis 7 Proc. Chromoxyd enthielt.

Benda (J. 1899) empfiehlt $Cr_2(OH)_5Cl$, Procter (J. 1897) basisches Chromsulfat. Nach Boehringer (J. 1897) sind Milchsäure bez. milchsaure Salze zusammen mit chromsauren Salzen bez. Chromsäure ausserordentlich geeignet, eine gute Chromgerbung zu bewirken, da Milchsäure sehr leicht Chromsäure schon in der Kälte unter Ablagerung von Chromoxyd zu reduciren vermag.

Sämischgerberei. Das Oelleder, Waschleder, findet hauptsächlich zu Bekleidungsgegenständen, namentlich zu Beinkleidern, Hosenträgern, waschledernen Handschuhen u. dgl. Anwendung.

Zur Herstellung von Sämischleder werden die dafür bestimmten Felle zunächst fast ebenso behandelt wie in den übrigen Zweigen der Gerberei. Man legt dieselben zuerst auf 2 bis 4 Tage in reines Wasser und ersetzt das Wasser mehrmals durch reines. Diese Weiche hat den Zweck, das Fell vollständig zu erweichen und das anhaftende Blut und die Unreinigkeiten, bei gesalzenen Fellen auch das zur Conservirung verwendete Kochsalz zu lösen. Nachdem dies erreicht ist, gelangen die Felle auf mehrere Tage in den „Aescher", d. i. eine dünne Kalkmilch, in welcher die Haare bez. die Wolle und die Oberhaut so weit gelockert werden, dass sie bei der darauf folgenden Operation des „Haarens" mit Hilfe des Haareisens mit Leichtigkeit von der Lederhaut entfernt werden können. Der Narben des Felles wird in der Sämischgerberei in den meisten Fällen beim Enthaaren selbst oder nach dieser Operation abgezogen, weil der Narben beim eigentlichen Gerbeprocesse dem leichten Eindringen des Thranes in die Blösse hinderlich ist; nur in den Fällen, in welchen es sich darum handelt, sehr dünne Felle, wie z. B. Lämmerfelle oder kleine Schaffellchen, sämischgar zu machen, schont man den Narben, weil sonst das Leder zu dünn werden würde. Nach dem Enthaaren und dem Abstossen des Narbens legt man die Felle zur vollständigeren Auflockerung des Hautgewebes noch 1 bis 2 Tage in einen frischen Aescher, worauf dieselben auf der Fleischseite zur Entfernung des anhaftenden Fleisches und Fettes und der aufgesogenen Aescherbrühe auf dem Schabebaume mit dem Schabeisen geschabt werden. Nach dieser Behandlung werden die Felle $^1/_2$ bis 2 Tage, je nach der Stärke derselben und je nach der Temperatur, zur möglichst vollständigen Beseitigung des Kalkes aus den Blössen in eine in saurer Gährung befindliche „Kleienbeize" eingelegt. Die so vorbereiteten Blössen werden hierauf zur theilweisen Entfernung des Wassers ausgerungen und können dann direct dem Gerbeprocesse unterworfen werden. — Man verwendet in der Sämischgerberei als Gerbmittel die Thrane und man kann von diesen sowohl den Dorschthran, als auch den Robben-, Walfisch-, Delphinthran oder den Heringsthran benutzen. Nach Eitner soll sich nur Dorschthran vollkommen zur Sämischledererzeugung eignen, während Robben- und Walthran ein minderwerthiges Product und der Haithran überhaupt kein Sämischleder liefern sollen. Die Arbeit des eigentlichen Gerbens in der Sämischgerberei besteht in dem Einsprengen der vorbereiteten Blössen mit Thran und dem nachherigen Einwalken in besonderen Walkapparaten. Nachdem die Felle auf diese Weise einige Zeit der mechanischen Bearbeitung unterworfen worden sind, setzt man sie der Einwirkung der Luft aus und behandelt sie nachher auf gleiche Weise abwechselnd so lange mit Thran in der Walke und an der Luft, bis sie möglichst mit Fett gesättigt sind, worauf man sie noch einer weiteren Operation unterzieht, welche man als das „Färben in der Brut" oder „Färben in der Braut" bezeichnet. Durch diesen Process soll die wahrscheinlich chemische Veränderung des Thranes, welche vorher schon bei dem Hängen an der Luft eingeleitet worden ist, weiter fortgesetzt werden. Die Felle werden in Haufen aufgeschichtet und von Zeit zu Zeit wegen der eintretenden Erwärmung umgelegt. Wenn die Felle einen gewissen gelben Farbenton angenommen haben, ist der Gerbeprocess als beendet zu betrachten und die Felle werden, da sie zu viel Thran, der zum Theil verändert ist, enthalten, noch einem Entfettungsprocesse unterworfen, welcher darin besteht, dass man die Felle entweder in kräftig wirkenden Pressen auspresst, wobei der eigentliche Degras oder Moëllon gewonnen wird, oder nach dem ursprünglichen Verfahren mit einer Soda- oder Potaschelösung behandelt. Durch diese Alkalicarbonatlösung wird der überschüssige Thran in eine Fettemulsion übergeführt, welche den Namen „Weissbrühe" oder „Urläuter" führt. Aus dieser Emulsion wird in den meisten Fällen durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure das Fett wieder abgeschieden, welches man als „Weissgerberdegras" oder „Gerberfett" bezeichnet und das ebenso

wie der Moëllon zum Schmieren lohgarer Leder vielfache Verwendung findet. Nach der Entfernung des Fettüberschusses werden die Leder getrocknet, eventuell gebleicht und dann zugerichtet. Bei der Zurichtung werden die Felle gestollt, geschlichtet und, um glatte Flächen zu erhalten, schliesslich mit Bimsstein abgerieben; zuweilen erfolgt auch noch ein dünner Auftrag mit einem Brei, welcher in der Hauptsache aus mit Wasser angerührtem Ocker, geschlämmter Kreide, Thon und ähnlichen Substanzen besteht.

Nach v. Schröder (J. 1895) liefert

1 Th.	Hautsubstanz	2,23	Th.	rheinisches Sohlleder
1 „	„	2,56	„	norddeutsches „
1 „	„	2,21	„	Oberleder (ohne Fett)
1 „	„	1,70	„	Weissgarleder
1 „	„	1,51	„	Sämischleder.

Da 100 Th. Blösse durchschnittlich 25 Th. Hautsubstanz enthalten, so werden demnach 100 Th. Blösse

durchschnittlich	55,8	Th.	rheinisches Sohlleder
„	64,0	„	norddeutsches „
„	55,3	„	Oberleder (ohne Fett)
„	42,5	„	Weissgarleder
„	37,8	„	Sämischleder

ergeben. Selbstverständlich beziehen sich diese durchschnittlichen Rendementszahlen nur auf Rindsleder bez. Rindsblösse. Man sieht also, dass bei der Sämischgerberei die durchschnittlichen Gewichtsrendements in Bezug auf die Blösse, natürlich auch in Bezug auf die Rohhaut, wesentlich niedriger sind als in anderen Zweigen der Gerberei, namentlich bedeutend niedriger als in der Lohgerberei.

Eitner (J. 1890) meinte, der in der Sämischgerberei verwendete Thran enthalte eine stickstoffhaltige gerbende Verbindung, den sog. Degrasbildner, was Fahrion (J. 1891) widerlegte. Darnach wird der Thran dadurch, dass er in die Poren der thierischen Haut eindringt, an deren Oberfläche in ausserordentlich feiner Vertheilung der Berührung mit Luft dargeboten. Durch Sauerstoffaufnahme gehen die ungesättigten Fettsäuren des Thranes, einschliesslich der Oelsäure, in Oxyfettsäuren über, welche entweder für sich oder in Form ihrer Glyceride die Eigenschaft besitzen, sich mit der thierischen Faser zu Leder zu verbinden. Diese Eigenschaft scheint ihnen übrigens nur im statu nascendi zuzukommen, weil sonst durch schon oxydirten Thran, durch Degras, die Sämischgerbung sich mit Vortheil bewerkstelligen lassen müsste, was nicht der Fall ist. Ausser jenen Oxysäuren enthält der von den sämischgaren Fellen abgepresste Degras eine geringe Menge stickstoffhaltiger, aus der Haut aufgenommener Körper. Dass dieselben für den Schmierprocess von Bedeutung sind, ist kaum anzunehmen, viel eher sind sie als Verunreinigungen des Degras aufzufassen. Endlich werden bei der Oxydation des Thranes die unangenehm riechenden Bestandtheile desselben, hauptsächlich flüchtige Fettsäuren, zerstört oder verflüchtigt, und es bilden sich in geringer Menge andere, ebenfalls leicht flüchtige esterartige Verbindungen, welche den angenehmen Geruch des Moëllons bedingen.

Pergament. Nach dem Enthaaren werden die Felle gewaschen, dann geschabt. Das ausgespannte Fell wird nochmals angestrichen und dünn geschabt und darauf getrocknet. So stellt man z. B. das Trommelpergament aus Kalbfellen, das Pergament zu Pauken aus Eselshäuten her. — Zu Sieben (z. B. zum Körnen des Schiesspulvers) nimmt man vorzugsweise Schweinehäute.

Chagrin. Der echte orientalische Chagrin (Chagrain, Saghir, Sagri, Sagre), eine Art schwach gegerbtes Pergament, dessen eine Seite körnig oder mit kleinen rundlichen Knötchen bedeckt ist, wird in Persien, in der Türkei, in Astrachan und in den Donaufürstenthümern aus Pferdehäuten und aus den Häuten der wilden Esel hergestellt.

Leim.

Leimgebende Stoffe sind das Bindegewebe, die Haut, Sehnen der Wirbelthiere, die Knochensubstanz (Osseïn), das Hirschhorn, der Knorpel, die Schwimmblase mancher Fische u. s. w. Man unterscheidet den Knochen- oder Hautleim (Glutin) und den

Knorpelleim (Chondrin). Als Leimgut dienen die Abfälle der Schlachthäuser und der Gerbereien, Ochsenfüsse, Kalb- und Schaffüsse, Flechsen, Lederabfälle u. dgl.

Man behandelt das Leimgut in grossen Gruben mit dünner Kalkmilch, um die dem Leimgute anhängenden Blut- und Fleischtheile zu lösen und die Fettstoffe zu verseifen. Um den anhängenden Kalk zu entfernen, schliesst man das gekalkte Leimgut in Netze oder Weidengeflechte ein, welche man in Wasser hängt. In der Leimsiederei wird das Leimgut vor dem Versieden nochmals in schwacher Kalkmilch behandelt und dann ausgewaschen. Bei der Darstellung von Kölner Leim wird das gekalkte Leimgut unmittelbar aus dem Kalkäscher in ein Chlorkalkbad gebracht und dadurch gebleicht.

Man bringt eine geringere Menge Wasser, als zum Lösen der Gesammtmenge des gleichzeitig verwendeten Leimgutes erforderlich ist, in den Kessel, welcher mit einem Deckel bedeckt wird. Sobald das Wasser nach $1^1/_2$ bis 2stündigem Kochen hinreichend Leim aufgenommen hat, schöpft man die Lösung von dem Leimgute ab, giesst neuerdings Wasser zu und wiederholt das Abschöpfen und Zugiessen mehrmals. Die Abkochungen werden gemischt und mit etwas Alaun geklärt, oder jede Abkochung wird für sich verarbeitet, wodurch man also verschiedene Leimsorten erhält. Lässt man in geschlossenen Gefässen Hochdruckdämpfe mitten in das Leimgut strömen, so erhält man concentrirte Lösungen, welche sich in dem unteren Theile des Gefässes ansammeln.

Sobald die Leimlösung hinreichend geklärt und etwas abgekühlt ist, giesst man in Formen, in welchen sie zu Blöcken aus Gallerte erstarrt, welche zu Leimtafeln zerschnitten werden. Das Trocknen des Leimes geschieht auf aus Bindfäden gefertigten Netzen, welche in Rahmen ausgespannt werden.

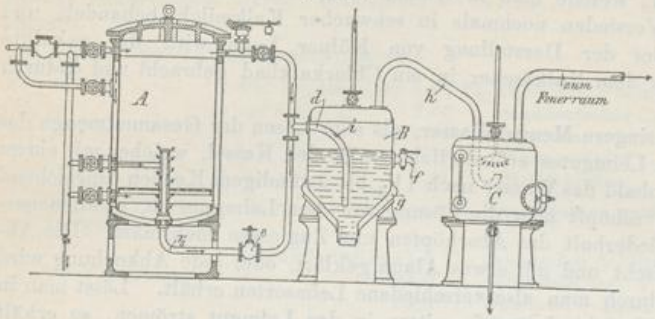
Das Trocknen ist eine der schwierigsten Arbeiten in der Leimfabrikation. Die Gallerte ist nur fest, so lange die Temperatur 20° nicht weit übersteigt; bei höherer Temperatur zerfliesst sie und erweicht so, dass der Leim durch die Maschen des Netzes dringt und so kräftig an den Fäden haftet, dass man diese in siedendes Wasser bringen muss, um den Leim von den Netzen zu entfernen. Ist die Luft zu trocken, so werden die Tafeln, in Folge unregelmässigen Zusammenziehens, krumm und rissig. Bei feuchter Witterung trocknet der Leim nicht, während der heissen Jahreszeit ist ausserdem ein völliges Verderben des Leimes zu befürchten. Es folgt daraus, dass eigentlich nur trockene Frühjahr- oder Herbsttage zum Trocknen des Leims sich eignen.

Knochenleim, welcher aus dem Knochenknorpel entsteht, der fast den dritten Theil (32,2 Proc.) vom Gewicht der Knochen ausmacht, kann aus den Knochen durch Behandlung derselben mit Säuren und darauf folgendes Schmelzen oder durch Hochdruckdämpfe (S. 392) gewonnen werden. Die Darstellung des Knochenleimes mittels Salzsäure ist das gewöhnlichere Verfahren. Auf 10 k Knochen rechnet man 40 *l* Salzsäure von 1,05 spec. Gew. In der Säure lässt man die Knochen bis zu ihrer völligen Erweichung, sodann werden sie herausgenommen und gewaschen. Die salzsaure Lösung wird mit einem Gemisch von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk gesättigt, wobei Calciumphosphat mit einem Gehalte von 18 bis 20 Proc. Phosphorsäure ausfällt. — Die Knorpelmasse wird auf dem aus einem Lattengitter bestehenden Senkboden eines Fasses ausgebreitet, dann Wasserdampf eingeleitet; bald läuft flüssige Gallerte aus dem Ablassrohre. Das in dem Knorpel in kleiner Menge noch zurückgebliebene Calciumphosphat gibt dem Knochenleim ein milchiges Ansehen, welches häufig noch durch Zusatz von Barytweiss, Zinkweiss, Bleiweiss, Kreide oder Thon vermehrt wird. Nach Grillo (J. 1895) werden die Knochen mit Schwefligsäure behandelt.

Zur Gewinnung von Leim und Fett aus thierischen Abfällen wird nach Henneberg (J. 1895) das Rohr *d* (Fig. 210 S. 390), durch welches die Flüssigkeit aus dem

Behälter *A* nach dem Behälter *B* überströmt, am oberen Ende mit einer genügend grossen Oeffnung *i* versehen, während das untere Ende des Rohres bis nahe auf den Boden des Gefässes hinabreicht. Wenn nun nach Oeffnen des Ventils *e* die mit Dampf vermischte Flüssigkeit aus dem Behälter *A* nach dem Behälter *B* überströmt, wird der Dampf durch die Oeffnung *i* austreten und durch das Rohr *h* nach dem Condensator *C* gelangen, während die Flüssigkeit selbst im Rohre *d* ruhig nach unten fliesst und sich am Boden des Gefässes in Fett und Leimwasser scheidet. Das Fett wird durch den Hahn *f* abgelassen und das zurückbleibende Leimwasser in dem Gefäss *B* selbst eingedampft. Zu diesem Zwecke ist am unteren Ende des Gefässes *B* eine Heizvorrichtung angebracht, z. B. ein Dampfmantel *g*. Mittels dieser Heizvorrichtung wird das in dem Gefäss *B* enthaltene Leimwasser zum Sieden gebracht und völlig eingedampft. Die sich hierbei entwickelnden Dämpfe strömen durch das Rohr *h* in den Condensator *C*, in welchem sie völlig niedergeschlagen werden. Das Eindampfen geht auf diese Weise vollständig geruchlos vor sich. Als Rückstand verbleibt die im Leimwasser enthaltene stickstoffhaltige Trockensubstanz, welche durch eine passend angebrachte Oeffnung aus dem Gefäss *B* herausgenommen werden kann.

Fig. 210.



Man verlangt von einem guten Leim, dass er glänzend, durchscheinend, spröde und hart sei, an der Luft trocken bleibe, beim Biegen kurz abbreche, einen glasartig glänzenden Bruch gebe, in kaltes Wasser gelegt, selbst nach 48 Stunden nur aufquelle, aber nicht zerfliesse. Russischer Leim verdankt seine weisse Farbe einem Zusatz von Bleiweiss, Bleisulfat, Zinkweiss oder Kreide. Neuerdings dient häufig das Barytweiss als Zusatz. Auch mit chromsaurem Blei versetzter gelber Leim kommt im Handel vor.

Flüssiger Leim. Man löst 1 k Kölner Leim in 1 *l* Wasser und setzt zu der Lösung nach und nach 0.2 k Salpetersäure von 36° B. hinzu. Nachdem die stürmische Entwickelung von salpetrigen Dämpfen vorüber ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten. Oder man löst 4 Th. guten Kölner Leim im Wasserbade mit 4 Th. starkem Essig, 1 Th. Alkohol und ein klein wenig Alaun. — Nach Knaffl stellt man vorzüglichen flüssigen Leim durch 10- bis 12stündiges Erwärmen einer Lösung von 3 Th. Leim in 8 Th. Wasser mit 0,5 Th. Salzsäure und 0,75 Th. Zinkvitriol bei 80 bis 85° Temperatur dar.

Fischleim. Die innere Haut der Schwimmblase der Fische aus der Ordnung der Knorpelganoiden, zu denen die Hausen *(Accipenser huso)*, der gemeine Stör *(A. sturio)*, der Wardick *(A. Güldenstaedti)* und der Sterlet *(A. stellatus)* gehören, kommt im getrockneten Zustande unter dem Namen Hausenblase in dem Handel vor. Die aus den Stören, welche namentlich im caspischen Meere, an den Ufern des schwarzen Meeres und in sibirischen Flüssen vorkommen, gewonnenen Schwimmblasen werden aufgeschnitten, gewaschen, ausgespannt und der Sonne ausgesetzt, dann die äussere Muskelhaut, welche beim Kochen mit Wasser keinen Leim bildet, abgezogen, die innere Haut auf verschiedene Weise geformt (Kränze, Lyraform, Blätter), zur Bleichung den Dämpfen von brennendem Schwefel ausgesetzt und darauf völlig in der Sonne ausgetrocknet (vgl. J. 1879).

Knochenverarbeitung.

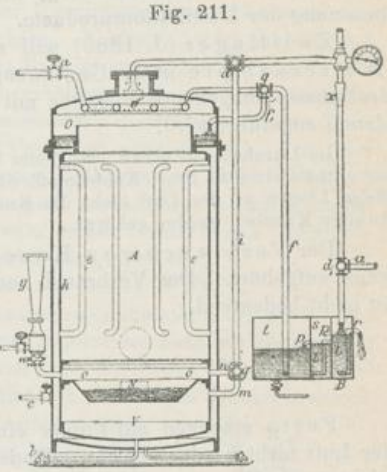
Knochen dienen zur Gewinnung von Phosphor (Band 1, S. 608), grösstentheils aber zur Herstellung von Knochenmehl (Bd. 1, S. 615) und Knochenkohle.

Zum Entfetten der Knochen werden dieselben mit Wasser gekocht oder durch Dampf ausgedämpft. Ein grosser Theil des Fettes scheidet sich aus, gleichzeitig wird aber auch ein erheblicher Theil der Knorpel als Leim gelöst, so dass die so behandelten Knochen einen geringeren Dungwerth haben. Das durch Kochen erhaltene Fett gilt als das beste, das durch Dämpfen erhaltene als weniger gut, während das durch Ausziehen mit Benzin erhaltene Fett am wenigsten geschätzt wird, da die damit hergestellten Seifen oft den fauligen Geruch behalten, welchen das Fett selbst meist hat.

Da man durch Auskochen nur 3 bis 4 Proc., durch Ausziehen mit Benzin aber 5 bis 6 Proc. Fett erhält, ausserdem die Knochen beim Entfetten mit Benzin keinen Leim bez. Stickstoff verlieren, so verbreitet sich die Benzinentfettung immer mehr. — Arens (J. 1894) schlug Tetrakohlenstoff vor.

Nach Büttner (J. 1885) wird der Behälter A (Fig. 211) mit Knochen gefüllt, dann durch Hahn c Dampf in den Mantel k und in die Röhren e eingelassen, wobei die bei der Erwärmung der Knochen sich bildende feuchte Luft durch das Dampfstrahlgebläse y bei o ausgesaugt wird. Dann wird Hahn q zum Rohre n, Hahn d zum Rohre i und Hahn d_1 nach Rohr u geöffnet und durch das Wasserstrahlgebläse x die noch rückständige Luft aus dem Kessel A und aus den Knochen so lange ausgesaugt, bis eine genügende Luftverdünnung im Kessel erzeugt ist, wonach der Hahn q wieder geschlossen wird. Durch Oeffnen des Hahnes g steigt das im Raume t des Behälters B befindliche Benzin im Rohre f hoch, dringt in die nach unten durchlochte Schlange v in den Kessel A ein, fällt in Regenform auf die luftleeren, trockenen und heissen Knochen und dringt in dieselben ein, bis diese gesättigt sind; sodann wird der Rest der Lösungsmittel durch Rohr f_1 in den Behälter O eingelassen und dort verdampft. Nun werden die Dämpfe des Lösungsmittels mit Hilfe des Wasserstrahlgebläses x von oben nach unten durch den Kessel A, durch Rohr n, Hahn q, Hahn d und Rohr i gesaugt, auf ihrem Wege von x bis zum Behälter B von dem Betriebswasser des Wasserstrahlgebläses verflüssigt und mit dem Betriebswasser in dem Raum r des Behälters B gesammelt. Das Wasser fliesst zum grössten Theile durch Rohr l ab, während das Benzin durch Rohr p in den Raum s fliesst. Das nach dem Raume s etwa übergerissene Wasser fliesst wieder durch das in letzterem angebrachte Rohr l ab, während das reine Benzin nach dem Raume t abfliesst, um nach Bildung der Luftverdünnung in die Schlange v und den Behälter O zu steigen. Ist so die Entfettung beendet, so wird das Lösungsmittel durch Einlassen von Dampf in den Raum k auf die vorhin beschriebene Weise ausgetrieben und im Raume t des Behälters B gesammelt, um von Neuem verwendet zu werden. Nun wird im Raume V unterhalb des Senkbodens N durch Oeffnen des Hahnes q zum Rohre m mittels des Wasserstrahlgebläses x eine Luftverdünnung erzeugt, das auf der Filtrirschicht des Senkbodens befindliche Fett durchgesaugt und das reine Fett bei b ab-

Fig. 211.



gelassen. — Zur Entleimung der Knochen (vgl. S. 389) wird durch Hahn *a* und Schlange *v* Wasser eingelassen und gedämpft, bis sich der Leim gelöst hat. Nun werden Hahn *q* zum Rohre *m* und *i*, Hahn *d*, Strahlgebläse *x* und Hahn d_1 nach *u* geöffnet und der Dampf durch Rohr *u* abgelassen. Hierdurch entsteht eine starke Strömung der Dämpfe von oben nach unten durch den Kessel *A*, welche den gelösten Leim gewaltsam nach unten und durch die Filtrirschicht mitreisst, wodurch derselbe von Schmutz und Knochentheilchen zugleich gereinigt wird. Ist dies einige Male wiederholt, so sind die Knochen entleimt und es kann mit dem Eindicken des Leimes und gleichzeitiger Trocknung der Knochen im Kessel *A* begonnen werden. Zu diesem Zwecke wird der Raum *k* mit gespanntem Dampf erwärmt, so dass der Leim im Raume *V* zu sieden anfängt. Damit nun aber die Temperatur im Kessel *A* nicht zu hoch wird, werden das Wasserstrahlgebläse *x* und das Dampfstrahlgebläse *y* in Thätigkeit gesetzt, so dass diese beiden Apparate das aus dem Leime und aus den Knochen verdunstete Wasser durch die Hähne w_1, *q* und die Röhren *n*, *m* bei *o* absaugt, bis der Leim vollständig eingedickt ist; sodann wird der Leim abgelassen und die Knochen werden noch kurze Zeit ausgedunstet und getrocknet, bis auch die letzte Feuchtigkeit aus den Knochen ausgetrieben ist.

Knochenkohle. Die Verkohlung der entfetteten und zerkleinerten Knochen geschieht entweder in Retorten, um die Nebenproducte zu gewinnen oder mit Verbrennung der Destillationsproducte.

Zwillinger (J. 1883) will zum Verkohlen der Knochen mit überhitztem Wasserdampfe unter Gewinnung der Nebenproducte einen grossen eisernen, mit Isolirmasse umgebenen Behälter mit den Knochen füllen, während überhitzter Wasserdampf zugeführt wird.

Im Durchschnitt erhält man beim Verkohlen der Knochen 55 bis 60 Proc. Knochenkohle; sie enthält etwa 10 Proc. Kohlenstoff, 84 Proc. Calciumphosphat und 6 Proc. Calciumcarbonat. Beim Liegen an der Luft zieht die Knochenkohle 7 bis 10 Proc. Feuchtigkeit an. Die verkohlten Knochen werden gekörnt.

Der Verbrauch von Knochenkohle in Zuckerfabriken (S. 265) hat fast ganz aufgehört. Der Verbrauch anderer Industriezweige (Glycerin, Alkaloide u. dgl.) ist nicht bedeutend.

Fette.

Fette erzeugen auf Papier einen durchsichtigen, auch beim längeren Liegen an der Luft nicht wieder verschwindenden Fleck (Fettfleck), sind nicht unzersetzt flüchtig, leichter als Wasser und darin unlöslich, aber löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin.

Die meisten Fette bestehen wesentlich aus Tripalmitin, Tristearin und Trioleïn. Tripalmitin (kurzweg Palmitin genannt) schmilzt bei 60° und erstarrt bei 46°; es ist der Hauptbestandtheil des Palmöles. Tristearin oder Stearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, schmilzt bei 63°. Trioleïn oder Oleïn, der Hauptbestandtheil der flüssigen Fette, erstarrt bei —5° und geht durch Salpetrigsäure in Elaïdin über. Mit Wasser unter hohem Druck erhitzt, zerfallen die Triglyceride in Glycerin und Fettsäure:

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3H.C_{18}H_{35}O_2.$$

Ranzigwerden der Fette erklärt Gröger (J. 1889) dahin, dass dieselben wahrscheinlich durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin zerlegt, diese aber gleichzeitig durch den Luftsauerstoff oxydirt werden. Die Oxydation muss sich sowohl auf die Fettsäuren, als auch auf das Glycerin erstrecken, da letzteres im freien Zustande nicht nachgewiesen werden kann. Die Fettsäuren zerfallen dabei in kohlenstoffärmere, sauerstoffreichere Säuren, welche zum Theil der Fettsäurereihe, zum Theil aber der Oxal-

säurereihe angehören, aus welcher namentlich Azelaïnsäure, die auch bei der künstlichen Oxydation der Fettsäuren mit Salpetersäure stets auftritt, hervorzuheben ist (vgl. J. 1890, 1162). — Dagegen wird nach Ritsert (J. 1891) das Ranzigwerden von reinem Schweinefett nicht durch Bakterien verursacht, denn in reinem Fette sterben die zugeimpften aëroben und anaëroben Bakterien ab; das Fett behält, vor Licht und Luft geschützt aufbewahrt, vollkommen seinen Geschmack und Geruch und zeigt keine Säurezunahme. Das Ranzigwerden reinen Fettes ist ein directer Oxydationsprocess, durch den Sauerstoff der Luft unabhängig vom Vorhandensein von Organismen. Für die Praxis ergibt sich als Folgerung, dass zur Verhütung des Ranzigwerdens der Fette als erste Bedingung absoluter Luftabschluss nothwendig ist. Wenn dieser Anforderung genügt ist, so ist es einerlei, ob die Fette dem Lichte ausgesetzt sind oder nicht.

Nach Marx (J. 1899) bedingen Aldehyde die Rancidität der Fette.

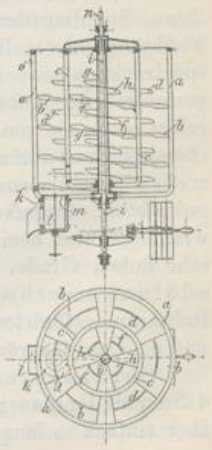
Nach Emmerling (J. 1899) besteht das Ranzigwerden der Fette im Wesentlichen in einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Ein von der Luft abgeschlossenes Fett wird auch am Licht nicht ranzig. Dunkelheit verzögert den Vorgang bedeutend. — Nach Nikitin (J. 1899) rufen Sauerstoff ohne Licht und Licht ohne Sauerstoff das Ranzigwerden nicht hervor. Der Grad des Ranzigwerdens der Fette unter Einfluss von Sauerstoff und Licht ist direct proportional der Dauer der Einwirkung dieser Factoren, der Temperatur der Umgebung und der Stärke des Lichtes. Kochsalz ist im Stande, das Ranzigwerden zu vermindern, Borsäure nicht. Das Ranzigwerden äussert sich in der Bildung von Säuren, sowohl freier Säuren als auch in geringerem Maasse von flüchtigen Säuren, nebenbei tritt auch die Zersetzung und Polymerisirung ungesättigter Säuren auf.

Fett ist sauer, wenn der Gehalt an freier Fettsäure abnorm hoch, das freie Glycerin aber unverändert ist. Fett ist ranzig, wenn der Gehalt an freier Fettsäure nicht hoch, das freie Glycerin aber theilweise oder ganz zu Aldehyden und Ketonen oxydirt worden ist. Fett ist ranzig und sauer, wenn neben einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren auch Oxydationproducte des Glycerins vorhanden sind.

Die wichtigsten thierischen Fette sind (abgesehen von Butter, S. 287):

Talg (Unschlitt) wird durch Ausschmelzen (Auslassen) namentlich des Fettes des Rindviehs und der Schafe gewonnen. Im Allgemeinen schmilzt der Talg bei 35 bis 37°; er enthält 75 Proc. starres Fett, aus Stearin (Tristearin) und Palmitin (Tripalmitin) bestehend, der Rest ist Oleïn (Trioleïn). Das Ausschmelzen des Talges geschieht durch einfaches Erhitzen des rohen Talges, wodurch das Zellengewebe eintrocknet und den Zelleninhalt, das Fett, austreten lässt, oder durch Erhitzen mit Wasser unter Druck, zuweilen unter Zusatz von Schwefelsäure. Die dabei entweichenden, oft sehr übelriechenden Gase müssen verbrannt werden.

Fig. 212.



Otte (J. 1896) empfiehlt einen aufrechtstehenden, mit durch Wasser heizbarem Mantel versehenen, am oberen Theile durch Klappen verschliessbaren Cylinder *a* (Fig. 212), auf dessen innerer Mantelfläche eine durchbrochene Schraubenfläche *b* befestigt ist. Ein zweiter, gleichfalls mit durch heizbarem Mantel versehener und durch Klappen verschliessbarer Cylinder *c* trägt auf der äusseren und inneren Mantelfläche durchbrochene Schraubenflügel *d* und *f*; um eine durch die Mitte der Cylinder geführte hohle Säule *g* läuft gleichfalls eine durchbrochene Schraubenfläche *h*. Der äussere Cylinder sowie die Säulen stehen fest, während der innere Cylinder mittels einer durch die hohle Säule geführten Welle *i* in Umdrehung versetzt werden kann, wobei die einzelnen Schraubenflächen durch einander

hinstreichen und ein stetiges Bewegen der ganzen Masse bewirken. Am Boden besitzt der Cylinder *a* eine Oeffnung *k*, unter welcher sich der Talgsammler *l* befindet. Letzterer ist gegen den Cylinder durch ein Sieb *m* geschlossen, welches auf einer durch Handrad verstellbaren Spindel angeordnet ist, um behufs Entfernung der Grieben aus dem Cylinder gesenkt werden zu können. Der zerschnittene Talg wird dem oberen Theile des Apparates zugeführt. Darauf lässt man durch das Rohr *n* heisses Wasser in den Kopf der Säule strömen, von wo es durch Rohrstutzen nach dem Mantel des inneren Cylinders fliesst und diesen, sowie die auf ihm befestigten Schraubenflächen erwärmt, um aus dem unteren Theil durch die Säule in den Mantel des äusseren Cylinders zu treten, diesen mit seinen Schraubenflächen zu erwärmen und abgekühlt den Mantel bei *o* zu verlassen. Gleichzeitig wird der innere Cylinder in langsame Umdrehung versetzt und hierdurch eine vollständig gleichmässige Erwärmung erzielt, da kein Theil des Inhaltes stehen bleiben kann, vielmehr die steigenden Flügel gehoben und stets mit einer der gewärmten Flächen in Berührung gebracht wird. Ist die Schmelztemperatur erreicht, so sinkt der geschmolzene Talg abwärts und gelangt durch das Sieb in den Talgsammler, von wo er durch geeignete Vorrichtungen abgelassen werden kann.

Schweineschmalz wird in Deutschland fast nur als Speisefett verwendet; amerikanisches Schmalz ist unappetitlich.

Was man früher unter Schmalz verstand: ein aus Speck und anderen Fettablagerungen des Schweines ausgelassenes reines Fett, ist das heutige Handelsproduct aus Amerika überhaupt nicht mehr. Zusätze von Baumwollsamenöl zu Schmalz wurden schon vor 40 Jahren gemacht, anfänglich nur, um den Erstarrungspunkt jener Waare zu erniedrigen, die zum Versandt nach kalten Klimaten bestimmt war. Der Erfolg verlockte zu gleichen Zusätzen bei der für wärmere Gegenden bestimmten Waare. Der Erstarrungspunkt musste in diesem Falle jedoch erhöht werden; man machte daher gleichzeitig Zusätze von Rindertalg. Jetzt rühmen sich sogar einige Firmen, überhaupt kein Schweinefett zur Herstellung von Schmalz zu verwenden. In die Schmalzkessel der modernen „Pork Packers" in den Vereinigten Staaten wandert einfach Alles, was sonst nicht zu gebrauchen ist. Hierzu sind nicht nur ekelerregende Theile gesunder Thiere zu rechnen, kranke Theile verletzter Schweine, auf dem Transport verendetes Vieh, all' dieser „Abfall" ist der Rohstoff der heutigen amerikanischen Schmalzfabrikation. — Unter diesen Umständen ist nach Grimshaw (J. 1889) die Garantie, ein Schmalz (d. h. amerikanisches! d. Verf.) enthalte gar kein Schweinefett, heute nur eine Empfehlung des Productes.

Gänseschmalz, in Deutschland ein geschätztes Speisefett, wird in Russland vorwiegend in Lampen verbrannt.

Thran. Es gibt nach der Abstammung Walfischthran, Robbenthran, Dorschthran, Stichlingsthran, Heringsthran u. s. w. u. s. w. Jede Species eines Fisches oder Fischsäugethieres liefert einen besonderen Thran. Nach dem Körpertheil der Thierspecies kann man unterscheiden: Leberthran, Speckthran, Kinnbackenthran, Eingeweidethran, Knochenthran und Fischthran schlechtweg. Jede dieser Thransorten, selbst wenn sie von derselben Thierspecies gewonnen werden, unterscheiden sich durch chemische und technische Eigenthümlichkeiten. Nach der technischen Gewinnungsweise der Thransorten unterscheidet man ausgeschmolzenen, ausgebratenen, ausgekochten, ausgefaulten, gepressten und extrahirten Thran. Die verschiedene Gewinnungsweise beeinflusst die technische Verwendungsfähigkeit der Thrane in einem sehr hohen Grade. Die Classificirung geht aber noch weiter. — Nach der Veredelungsmethode, welcher die Thrane unterworfen werden, unterscheidet man Rohthran, raffinirten Thran, gebleichten Thran, frostblanken Thran, oxydirten Thran und complicirt veränderte Derivate, z. B. das Moëllon (J. 1898).

Sardinenfett. In Japan werden Fische entweder in Kesseln von 2 hl Inhalt 4 Stunden lang ausgekocht, worauf das oben schwimmende Fett abgeschöpft wird, oder aber einfach so lange in Haufen liegen gelassen, bis ein Theil des Fettes ausfliesst. Den

Rest gewinnt man dann durch Auspressen. Das Fett findet Anwendung in der Seifenfabrikation, bei der Herstellung von Kerzen u. dgl.

Aligatoröl wird bei $+5^0$ fest; Krokodilöl hat einen Erstarrungspunkt von $+2^0$; Haifischfett: Erstarrungspunkt $+2^0$; dienen sämmtlich zur Herstellung von Seife.

Wollfett, welches schon im Alterthum als Heilmittel verwendet wurde, kommt jetzt mit Wasser emulsionirt als Lanolin in den Handel zur Herstellung von Salben u. dgl. (J. 1883 bis 1891).

Von den neueren Vorschlägen zur industriellen Wollfettgewinnung möge erwähnt werden die Fällung mit Chlorcalcium (J. 1893, 1075), Destillation (J. 1894, 1069), Lösen in Benzin (J. 1894, 1070), Essigester (J. 1895), Aceton (J. 1900, 538), Behandeln mit Ammoniak (J. 1898). Nach Ekenberg (J. 1895) werden aus Wollfett drei verschiedene Fette hergestellt, indem man das geschmolzene Fett in Formen bis auf 35^0 langsam abkühlen lässt, so dass es dünne Kuchen bildet, welche dann bei 30 bis 35^0 entweder der Behandlung in Wannpressen ausgesetzt oder im Luftbade bei der erwähnten Temperatur centrifugirt werden. Dabei fliesst der noch schmelzflüssige Theil des Fettes ab. Wird dasselbe bei 40 bis 45^0 wiederholt, so wird ein weiterer Theil des Wollfettes abgeschieden. Die somit erhaltenen Fettkörper sind: Cholain, ein bei 25 bis 29^0 schmelzendes Fett; Cholepalmin, ein bei 37 bis 38^0 schmelzendes Fett; Cholecerin, welches den Pressrückstand bildet, nachdem das Cholepalmin ausgepresst worden ist, ist ein wachsähnlicher, hell gelbgrüner bis weisser Fettkörper vom Schmp. 49 bis 55^0. Cholesterin bleibt bei dem Verfahren im Cholecerin zurück. Das Cholecerin ist von derselben Consistenz wie Wachs und kann als Wachssurrogat verwendet werden, das Cholepalmin gibt bei der Verseifung Fettsäuren und eignet sich zur Benutzung bei der Kerzenfabrikation oder bei der Seifenbereitung, und Cholain ist ein gutes consistentes Maschinenfett.

Zur Gewinnung der Pflanzenfette werden die Samen durch Stampfen oder Kollergänge gepulvert, erwärmt und ausgepresst, was vielfach mit hydraulischen Pressen geschieht. Palmöl, Cocosöl und ähnliche werden in grösseren Fabriken durch Ausziehen mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff in ähnlicher Weise gewonnen, wie das Knochenfett (S. 391). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Schwefelkohlenstoff heftige Explosionen veranlassen kann (J. 1891). — Benzin löst Fette und Oele, die sich an der Luft stark oxydirt haben, die „verharzt" sind, nur unvollständig; Putzlappen, Putzwolle, die mit Oel getränkt lange an der Luft gelegen haben, stark oxydirte Oelsamen, vor Allem auch ältere Presslinge von Oelfabriken lassen sich weit besser mit Schwefelkohlenstoff als mit Benzin ausziehen. Leider ist bei der leichten Oxydirbarkeit des Palmkernöls und bei der Art der Aufsammlung der Früchte und der Länge des Versandweges, den sie zurückzulegen haben, auch das Oel in den Palmkernen häufig etwas verharzt, und das mag wohl auch der Grund sein, warum die meisten Palmkernölfabriken immer noch mit Schwefelkohlenstoff arbeiten (J. 1891, 1163).

Zur Reinigung der Oele von beigemengten Schleimstoffen, freien Säuren u. dgl. behandelt man sie mit wenig Schwefelsäure, Soda, Ammoniumcarbonat, Calciumcarbonat u. dgl.

Palmöl. Die Früchte der Oelpalme, Elais guinensis oder melanococca, liefern gleich den Oliven zwei verschiedene Fette, nämlich Palmöl (entsprechend dem Olivenöl), das Fett der äusseren Umhüllung, des Fruchtfleisches, und das Palmkernöl (dem Olivenkernöl entsprechend), das Fett der inneren Samenkerne. Nach Nördlinger (J. 1895) enthalten die Palmkerne etwa 50 Proc. Oel. Nach Valenta sind die Fettsäuren des Palmkernöles: Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure neben Oelsäure, deren Menge ziemlich schwankt. Den Hauptantheil

an der Zusammensetzung nimmt die Laurinsäure, was im Vereine mit den Vorhandensein von Capron-, Capryl- und Caprinsäure die sehr stark an Cocosnussöl erinnernden Eigenschaften des Palmkernöles erklärt (J. 1889).

Illipe- oder Bassiaöl wird aus dem Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, gewonnen. Es schmilzt bei 27 bis 30°.

Galambutter, von *Bassia butyracea*, schmilzt bei 20 bis 21°; sie kommt aus dem Innern von Afrika.

Schibutter, das Samenfett von *Butyrospermum Parkii*, wird von manchen Gegenden der Guineaküste, sowie vom Niger ausgeführt und kam vor einigen Jahren auch in kleinen Posten von Togo; von den Eingeborenen wird das Fett in vielen Gegenden als Nahrungsmittel benutzt; es eignet sich zur Kerzen- und Seifenfabrikation (J. 1896, 1047).

Chinesischer Pflanzentalg. Nach Negri (J. 1897) gehören die sog. Talgbäume zu verschiedenen botanischen Arten und Familien. Der Talgbaum aus Sierra Leone wird von den Botanikern *Pentadesma butyracea* genannt. Die eiförmigen, schwarzen Früchte enthalten ein fettes Oel, welches fast ausschliesslich im Lande Verwendung findet. Aus den Samen der Vateria indica der Dipterocarpeen wird der sog. Malabartalg oder Pinustalg erhalten, ein wohlriechendes, weissgelbes Fett, welches aus 3 Th. Palmitin und 1 Th. Oleïn besteht; es schmilzt bei 36,9° und wird zur Fabrikation von Kerzen und Seifen verwendet. Der Stamm gibt auch ein im Handel unter dem Namen „weisser Kopal" bekanntes Harz ab; hiernach nennt man die Vateria auch „Indischer Kopalbaum". Aus Singapore wird ein „Kokum" oder „Modool" genannter Pflanzentalg ausgeführt, der, wie es scheint, aus den Samen von Garcinia purpurae aus der Familie der Clusiaceen herstammt.

Mafurratalg gewinnen die Bewohner von Mozambique aus Mafurra- oder Mafutrakernen durch Auskochen mit Wasser.

Das Fett der Samen von *Brindonia andica*, welches zu Goa als Nahrungsmittel, als Leuchtmaterial und zur Bereitung von Seife verwendet wird, schmilzt bei 40°.

Macassaröl von *Schleichera trijuga*, ein Baum in den Wäldern vom Himalaya, Birma, Ceylon und Java. Nach Itallie (J. 1889) enthalten die Samen bis 36 Proc. Fett, welches bei 22 bis 28° schmilzt. Das Fett besteht aus den Glyceriden von Oel-, Laurin-, Arachin-, Essig- und Buttersäure.

Cocosnussöl wird aus dem Kerne der Cocosnüsse *(Cocos nucifera, C. butyracea)*, die besonders an der Küste von Malabar und Bengalen, sowie auf Ceylon und in Brasilien wachsen, durch Auspressen mit Wasser, in neuerer Zeit jedoch auch in Deutschland aus den eingeführten Kernen (Copperah) durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. Es schmilzt bei 22°, besteht zum grössten Theil aus Cocinin, und aus kleinen Mengen von Oleïn. Ersteres zerfällt beim Verseifen in Glycerin und in Cocinsäure (Cocosstearinsäure) $C_{13}H_{26}O_2$. — Cocosnussöl wird zum Ersatz der Butter angewandt, seitdem es gelungen ist, die widerlich schmeckenden Capron-, Capryl, Caprin- und Laurinsäureverbindungen durch Behandlung mit Alkohol aus demselben zu entfernen. Es enthält 99,98 Proc. Fett; Schmelzpunkt der Fettsäuren 25,25°, deren Erstarrungspunkt 19,9°; Schmelzpunkt des Fettes 26,7° (Cocosbutter).

Oliven- oder Baumöl wird in der Provence, in Italien, Griechenland, Portugal und Spanien, an der nordafrikanischen Küste u. s. w. aus den Oliven, den Früchten des Oelbaumes *(Olea europaea)* gewonnen. Die reifen Oliven werden gemahlen. Das beim ersten Pressen erhaltene Oel ist sog. Jungfernöl *(huile vierge)*. Dann übergiesst man die Presslinge mit siedendem Wasser und bringt sie dann wieder unter die Presse. Das so gewonnene Oel hat eine schöngelbe Farbe. Die zweimal ausgepresste Masse wird nochmals gemahlen und ausgepresst; das so gewonnene Oel (Nachöl)

eignet sich zur Seifenfabrikation. Seit einigen Jahren hat man die Auslaugung des Olivenöles aus den Oliven mittels Schwefelkohlenstoff dem Auspressen vorgezogen.

Die flüssige Fettsäure des Olivenöles ist nach Hazura ein Gemenge von Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ und Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$. Erdnussöl enthält neben Oelsäure ebenfalls Linolsäure (J. 1888). Olivenkerne geben ein ähnliches Oel (J. 1898, 1130).

Rüböl wird aus den Samen verschiedener *Brassia*-Arten gewonnen. Das eigentliche Rüböl oder Rübsenöl wird von *Brassica campestris, var. Rapa*, das Rapsöl von *Br. campestris, var. Napus*, das Kohlsaatöl oder Colzaöl von *Br. campestris L.* erhalten. Rüböl enthält neben Erucasäure als Trierucin, $C_3H_5(C_{22}H_{21}O_2)_3$ Rapinsäure, deren Silbersalz: $AgC_{18}H_{33}O_3$, und in geringen Mengen eine bei 75° schmelzende Säure (J. 1888).

Buchöl, aus den Samen der Buche *(Fagus silvatica)*, ist ein geschätztes Speiseöl.

Sesamöl, aus den Samen von *Sesamum orientale* und *S. indicum* in Indien, Brasilien, Afrika, Südstaaten Nordamerikas, Griechenland u. s. w. gewonnen, ist dem Olivenöl sehr ähnlich und dient häufig zum Verfälschen desselben (J. 1896, 1045).

Erdnussöl, von *Arachis hypogäa* in Südamerika, Indien u. s. w., ist dem Sesamöl ähnlich (J. 1896, 1046).

Maisöl. Wird Mais gemalzt und dann gebrochen, so erhält man als Nebenproduct 25 Proc. Keime, die gepresst etwa 15 Proc. sehr schönes, hell- bis goldgelbes, gut riechendes, etwas bitter und eigenartig schmeckendes, ziemlich reines Oel und als Rückstand einen Kuchen von gutem Futterwerth liefern. Unterwirft man jene dem Extractionsverfahren, so ergeben sie etwa 22 Proc. durch ziemlich dieselben Eigenschaften gekennzeichnetes Oel. Der davon verbleibende Rückstand kann nur als Düngemittel verwendet werden (J. 1898).

Curcasöl, welches auch die Namen Purgirnussöl und Purgueiraöl trägt, wird nach Klein (J. 1898) aus den Samen von *Jatropha Curcas* gewonnen. Die zerkleinerten Samen werden in hydraulischen Pressen heiss gepresst. Das so erhaltene Oel wird als Schmieröl, zur Beleuchtung und zur Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet.

Die Bankoulnüsse, auch Kemirinüsse genannt, stammen von einem Baume, welcher in der heissen Zone Asiens und speciell in Ostindien, Ceylon und China einheimisch ist. Auch auf den Molukken, Java, den Gesellschaftsinseln, Philippinen und Sandwichsinseln ist derselbe sehr verbreitet und findet sich ausserdem in Reunion, Guyana, Martinique und Neu-Caledonien. Der botanische Namen des Baumes ist *Aleurites moluccana, Al. ambinux, Villd.* Die Samenschale ist schwarz, sehr hart, der Samen selbst ist weiss, fleischig, von angenehmem Geschmack, an den der Haselnuss erinnernd, und sehr ölreich (J. 1898).

Trocknende Oele. Leinöl, aus dem Leinsamen *(Linum usitatissimum)*, welches namentlich zur Herstellung von Firniss (S. 399), sowie von Seife verwendet wird, besteht nach Hazura aus den Glyceriden der Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$, Isolinolensäure und Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, während das der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, fast ganz fehlt.

Hanföl, von *Cannabis sativa*, wird namentlich zur Herstellung von Seife verwendet. Die Hanfölsäure enthält etwa 70 Proc. Linolsäure, 15 Proc. Linolensäure und 15 Proc. Oelsäure.

Nussöl, von *Juglans regia*, ist — wie auch das Mohnöl von *Papaver somniferum* — ein geschätztes Speiseöl. Beide sind dem Hanföl ähnlich zusammengesetzt, doch enthält Mohnöl mehr Oelsäure.

Baumwollsamenöl (Cottonöl) wird jetzt in sehr grossen Mengen aus den Samen des Baumwollstrauches gewonnen und zum Verfälschen von Schmalz u. dgl. verwendet. Die Oelsäure desselben besteht aus 60 Proc. Linolensäure und 40 Proc. Oelsäure (J. 1890).

Lallemantiaöl. Das in Persien, Syrien und Kurdistan zur Beleuchtung und als Speiseöl verwendete Oel der Samen von *Lallemantia iberica* zeichnet sich durch hohe Trockenfähigkeit aus (J. 1887, 1185).

Chinesisches Holzöl wird in grossen Mengen in China und Japan durch Auspressen der Samen von *Aleurites cordata* gewonnen und findet seine Anwendung als Lack, sowie auch zu Beleuchtungszwecken. Nach Europa wird das Holzöl eingeführt und in Lack- und Oelfarbenfabriken verwendet (J. 1897).

Wachsarten sind, mit Ausnahme des Japanwachses, keine Glyceride. Die wichtigsten sind:

Bienenwachs wird von der Biene, *Apis mellifica*, geliefert und durch Ausschmelzen der Waben mit Wasser erhalten. Das Wachs ist gelb, wird aber durch Liegen an der Luft gebleicht. Das gelbe Wachs schmilzt bei 61 bis 63°, das gebleichte weisse Wachs bei 70°. Dasselbe dient zur Herstellung von Kerzen, zum Glätten des Zwirns u. dgl. — Wachs besteht wesentlich aus der in siedendem Alkohol löslichen Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, und dem in Alkohol wenig löslichen Myricin, nach Brodie aus dem Melissylester der Palmitinsäure, $C_{46}H_{92}O_2 = C_{16}H_{31}(C_{30}H_{61})O_2$. Aus der Verschiedenheit der Mengenverhältnisse der beiden Wachsbestandtheile erklärt sich der bei den einzelnen Wachssorten beobachtete verschiedene Schmelzpunkt. (Vgl. J. 1883, 1243; 1884, 1280; 1887, 1191.)

Das chinesische Wachs stammt von der Wachsschildlaus, *Coccus ceriferus*, welche es auf Bäumen, namentlich auf *Rhus succedanea* niederlegt. Es ist dem Walrath ähnlich, krystallinisch und schmilzt bei 82°. Bei der trockenen Destillation gibt es Cerotinsäure und Ceroten. Nach Brodie besteht das chinesische Wachs aus dem Cerylester der Cerotinsäure, $C_{54}H_{108}O_2$ oder $C_{27}H_{53}(C_{27}H_{55})O_2$.

Andaquieswachs ist das Product eines im Flussgebiete des Orinoko und Amazonenstromes lebenden Insektes, welches bei 77° schmilzt.

Pflanzenwachs: Japanesisches oder amerikanisches Wachs (von *Rhus vernicifera* und *succedanea*) schmilzt bei 42° und besteht vorwiegend aus Tripalmitin.

Carnaubawachs oder Cearawachs, eine aus Rio de Janeiro kommende Wachsart, welche der Ueberzug der Blätter einer Palmenart, *Copernicia cerifera* oder *Corypha cerifera*, sein soll. Es besteht wesentlich aus Palmitinsäure-Melissylester, schmilzt bei 82 bis 83,5° und eignet sich seines hohen Schmelzpunktes wegen um leichter schmelzbare Fette, sowie Paraffin und Erdwachs (als Ceresin) zur Kerzenfabrikation tauglich zu machen; in neuerer Zeit wird es auch zur Seifenbereitung (Carnaubaseife) angewendet (vgl. J. 1884, 1280).

Palmenwachs aus der Rinde von *Ceroxylon andicola*, einer Palme auf den höchsten Punkten der Cordilleren, wird durch Abschaben und durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Es schmilzt bei 83 bis 86° und ist vielleicht dem Carnaubawachs gleich.

Myrthenwachs wird aus den Früchten der *Myrica cerifera* durch Auskochen mit Wasser im südlichen Theile der Union gewonnen; es schmilzt bei 45°.

Das in der Provinz Para am Amazonenstrome von *Myristica Surinamensis* gewonnene Ucuhubawachs ist olivengrün und schmilzt bei etwa 40°. Man verwendet es in Amerika als Kerzenmaterial (J. 1887, 1184).

Schmiermittel. Die verschiedenen Stoffe, welche zum Schmieren von Maschinen u. dgl. verwendet werden, haben bekanntlich den Zweck, die Reibung möglichst zu vermindern, um dadurch Kraft zu ersparen und die Abnutzung der reibenden Flächen auf das geringste Maass zu beschränken. Das Schmiermittel soll seine Reibung vermindernde Eigenschaften aber dauernd beibehalten, daher keine die Metalltheile angreifenden Säuren enthalten oder unter den gegebenen Verhältnissen bilden, noch sich an der Luft verdicken, wie die trocknenden Oele (Leinöl, Hanföl u. s. w.). Am häufigsten werden Olivenöl und Rüböl, oft mit Erdöl gemischt, verwendet, dann verschiedene andere pflanzliche und thierische Fette, nicht selten mit Graphit u. dgl. versetzt, ferner Harzöl und Paraffine. In neuerer Zeit werden besonders die schweren Erdöle zum Schmieren von Maschinen angewendet. Die amerikanischen Mineralöle kommen als sog. „Lubricating-Oele" unter der Bezeichnung Globöl, Vulcanöl, Topazöl, Staröl u. s. w. in den Handel. Aus Hamburg kommt Valvoline, während in Süddeutschland häufiger das dunkelbraune, grün fluorescirende, dickflüssige Smaragdöl, das gelbe, dünnflüssige Opalöl und das schwarzbraune, bei niederer Wärme butterartige Rubinöl — letzteres ist mit einem Fett gemischt — verwendet zu werden scheinen. Die Petroffky'schen russischen Oelwerke liefern Kaukasine, Ragosine u. Comp. in Balachna aus kaukasischem Erdöl verschiedene Sorten Oleonaphta.

Zu berücksichtigen ist, dass die Schmiermittel nur dadurch Reibung vermindernd wirken, dass sie eine Schicht zwischen den bewegten Flächen bilden und dadurch die unmittelbare Berührung derselben hindern. Die Reibung muss somit um so geringer werden, je leichter die einzelnen Molecüle des Schmiermittels gegen einander beweglich sind. Bei stärkerem Druck wird jedoch das leichtflüssige Oel zur Seite gepresst, bei grosser Umdrehungsgeschwindigkeit auch wohl fortgeschleudert, so dass sich die reibenden Flächen nun doch berühren. Für starken Druck soll demnach ein zähflüssiges, für schwachen Druck ein leichtflüssiges Oel gewählt werden, so dass für schwere Maschinen ein anderes Oel verwendet werden sollte als für leichte, für niedere Temperaturen ein anderes als in der Wärme, welche die Oele dünnflüssiger macht. Für jeden bestimmten Zweck sollte man daher ein besonders dazu geeignetes Schmieröl auswählen (vgl. J. 1899, 1088).

Die Untersuchung von Schmierölen hat sich namentlich zu erstrecken auf den Gehalt derselben an freien Säuren und Bestimmung des Reibungscoëfficienten bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Da die für die letztere Bestimmung erforderlichen Vorrichtungen schwierig zu beschaffen sind, so beschränkt man sich meist darauf, statt dessen die Zähflüssigkeit des Oeles zu bestimmen (vgl. J. 1880, 828; 1888, 1142).

Firniss. Firniss soll nach dem Trocknen einen Ueberzug hinterlassen, welcher die damit überzogenen Gegenstände vor der Einwirkung der Luft und des Wassers schützt und ihnen eine glatte Oberfläche gibt. Zur Darstellung der Oelfirnisse wendet man gewöhnlich Leinöl, seltener Mohn- und Nussöl an, welche an der Luft allmählich zu einer zähen durchsichtigen Masse austrocknen, besonders wenn das Oel vorher unter Zusatz oxydirender Mittel erwärmt wird. Das Trocknen des Oelfirniss geschieht dadurch, dass der Firniss Sauerstoff aufnimmt und sich in eine feste Masse verwandelt; je schneller diese Oxydation vor sich geht, desto besser ist der Firniss (J. 1886, 998; 1891, 1171).

Nach Bauer und Hazura (J. 1888) verhalten sich die trocknenden Oelsäuren alle gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft, nur ist die Schnelligkeit der Oxydation abhängig von dem Verhältnisse, in welchem die Linolsäure zu den Linolensäuren in den einzelnen trocknenden Oelen steht. Je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation. — Die Oxydation beruht aber nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es

schiebt sich noch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein und es entstehen Oxydationsproducte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. Wäre dieses nicht der Fall, so könnte, abgesehen von der Verschiedenheit der Säurezahl und Verseifungszahl der acetylirten Oxyölsäuren, Mulder nicht durch Aussetzen von Leinölsäure dem Sauerstoffe der Luft bis zur Gewichtsconstanz zu einer Säure gekommen sein, welche 61,0 Proc. C und 9,3 Proc. H enthielt und welche er als das zweite Hydrat seiner Linoxysäure ansah, als $C_{18}H_{26}O_5 \cdot 2H_2O$. Wenn man annehmen würde, dass die Leinölsäure nur aus Linolensäuren, $C_{18}H_{30}O_2$ besteht, so würde sie nur Atome Sauerstoff addiren, da Linolensäure nur 6 Atome Brom zu addiren vermag, und dann eine Säure $C_{18}H_{30}O_5$ geben, welche 66,26 Proc. C enthält. Nimmt man aber an, dass noch überdies 2 Atome Sauerstoff auf andere Art, als durch Addition aufgenommen werden können, so könnte aus einer Säure $C_{18}H_{30}O_2$ eine Säure $C_{18}H_{30}O_7$ entstehen, welche 60,4 Proc. C enthalten würde. Da nun Mulder 61,0 Proc. C in dem Hydrat seiner Linoxysäure gefunden hat, so kann man annehmen, dass die Linolensäuren, welche in der Leinölsäure enthalten sind, ausser den drei Sauerstoffatomen, welche sie zu addiren vermögen, noch zwei Atome Sauerstoff auf andere Art zu binden im Stande sind. — Zwischen der Oxydation der trocknenden Oelsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied. — Wenn dünne Lagen trocknender Oelsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgesetzt werden, oder, wenn die Temperatur, bei welcher die Oxydation stattfindet, auf etwa 80° erhöht wird, so findet nach beendigter Oxydation eine Anhydridbildung statt. Es entstehen schliesslich aus den harzartigen, klebrigen Oxydationsproducten feste Körper, welche in Aether unlöslich sind, aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in ätherlösliche Säuren verwandelt werden können. Welcher Art diese Anhydridlösung ist, ob sich aus 2 Mol. der Oxysäuren 1 Mol. des Anhydrides bildet, ist vorderhand zu entscheiden unmöglich. — Ueberdies ist auch anzunehmen, dass sich an allen Processen, welche als das Trocknen der Oele bezeichnet werden, nur die Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$ und die Linolen- und Isolinolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$ betheiligen, da es bekannt ist, dass die Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ keine festen Oxydationsproducte bei Einwirkung des Sauerstoffs der Luft liefert. — Beim Trocknen der Oele fängt nach Mulder die Oxydation beim Glycerin an, und geht dann über auf die Leinölsäure. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird sie in das Anhydrid einer Oxyleinölsäure übergeführt, welches einen neutralen, in Aether unlöslichen Körper darstellt, welchen Mulder Linoxyn nennt. Dann geht die Oxydation weiter und es wird zunächst die Oelsäure oxydirt, dann erst die Palmitin- und Myristinsäure. So lange die drei letztgenannten Säuren im Oxydationsproducte des Leinöls vorhanden sind, ist das getrocknete Leinöl elastisch; wenn auch diese Säuren oxydirt worden sind, wird die gestrichene Decke bröcklig und die mit Leinöl etwa aufgetragene Farbe verdirbt. — Mulder's Linoxyn ist ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid. Zwar fängt beim Glycerin die Oxydation an, aber wahrscheinlich nur bei jenem des Oleïns, Palmitins und Myristins. Darnach wird das Linoleïn oxydirt und in das Glycerid von Oxyleinölsäuren übergeführt, und es entsteht eine ätherunlösliche Verbindung, welche zum Unterschiede von Mulder's Linoxyn Oxylinoleïn genannt wird. Was nun weiter geschieht, ob es nach längerer Einwirkung der Luft in das Anhydrid der Oxyleinölsäuren in das Linoxyn Mulder's übergeht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Die Darstellung des Leinölfirniss geschieht durch Erhitzen des Leinöles meist unter Zusatz von Bleiglätte, Manganverbindungen u. dgl. Das Erhitzen des Leinöles geschieht meistens in grossen, mehr weiten als tiefen Kesseln aus Kupfer- oder Eisenblech oder aus Gusseisen und kann entweder durch directes Feuer oder durch eine im Inneren des Kessels liegende Dampfschlange oder durch in die Zwischenräume der Kessel (Duplicatorkessel) eingeleiteten Dampf von gewöhnlicher Spannung oder, unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln, mit überhitztem Dampf erfolgen; dieses Erhitzen währt, je nach der Beschaffenheit der Kessel und der zu erzielenden Qualität 3 bis 10 Stunden. Besondere Vorsichtsmaassregeln bei den Erhitzungs-Apparaten mit freiem Feuer sind: Anbringung einer Dunsthaube über den Apparaten, um die Dämpfe abzuleiten; Uebersteigrohre, damit beim Steigen des Oeles dieses in nebenstehende Behälter abfliessen kann und Verlegung der Feuerung ausserhalb des Siederaumes, doch ist bei einiger Aufmerksamkeit eine Gefahr nicht vorhanden. Die Hinzufügung der als Trockenmittel dienenden Substanzen erfolgt entweder sofort nach dem Anheizen oder erst dann, wenn das Oel eine Temperatur von etwa 120° angenommen hat; nach vollendeter Erhitzung wird das Oel entweder in den Kessel oder in besonderen Abklärungsgefässen der Ruhe überlassen, wobei sich ein Theil der beigefügten Trockenmittel und die in dem Oel enthaltenen Schleim- und sonstigen Theile

als sog. „Firnisssatz“, zur Herstellung von Glaserkitt dienend, zu Boden setzen (J. 1899). Der geklärte Firniss ist sofort verwendungsfähig, gewinnt aber durch Ablagern an Güte. Im Allgemeinen sind mit Manganpräparaten gekochte Firnisse, also Manganfirnisse, ferner Zinkweissfirnisse von heller, dagegen die mit Bleipräparaten gekochten Firnisse, also Bleifirnisse, Glättefirnisse, von dunklerer Farbe, beide bleichen aber, dem Sonnenlichte ausgesetzt, ziemlich stark. Die Bleifirnisse sind, weil bei wesentlich höherer Temperatur gekocht als Manganfirnisse, diesen letzteren an rascher Trockenkraft weit überlegen. Als Trockenmittel (Siccativ) wendet man mit Braunstein o. dgl. bereiteten Oelfirniss an (J. 1889). Je niedriger die Temperatur beim Firnisssieden war, desto heller ist die Farbe des Firniss.

Nach Weger (J. 1897) wirkt ein Siccativ um so besser, je feiner es ist und je inniger es mit dem Oele gemischt wird. Eine völlige Mischung kann auf leichte Weise nur mit den vollkommen „löslichen“ Präparaten erreicht werden. Demzufolge ist die Wirkung der letzteren für die Firnissbildung die schnellste, denn für die Trockenkraft des Leinöls ist es in erster Linie erforderlich, dass Mangan oder Blei im Oel gelöst ist. Nicht gelöstes Siccativ ist wirkungslos. Eine andauernde, äusserst innige Mischung des Siccativs mit Leinöl kann, abgesehen von den vollkommen löslichen, auch bei einigen anderen Präparaten in gewissem Grade die Erhöhung der Temperatur ersetzen. — Ferner ist es bei Verwendung von Resinaten vollkommen zwecklos, einem Firniss mehr als 0,25 Proc. Mangan zuzusetzen oder mehr als etwa 0,5 Proc. Blei neben 0,10 Proc. Mangan einimpfen zu wollen, denn die Trockenkraft würde dadurch keineswegs erhöht werden, es würde sich aber wenigstens im zweiten Falle mehr Satz bilden. Es ist nicht rathsam, bis zu diesem Maximum zu gehen, wo Dauerhaftigkeit des Firnisses in Betracht kommt, denn der Praktiker sagt meist: Der Firniss ist der dauerhafteste, welcher die geringsten chemischen Eingriffe zu erdulden hatte; reines Leinöl ist der dauerhafteste Firniss. Man kann aber in der Technik meist nicht Tage lang auf das Trockenwerden warten, und deshalb werden rasch trocknende Firnisse verlangt. — Die Ausdrucksweise: ein Firniss trocknet in so und so viel Stunden, oder ein Firniss trocknet schneller als ein anderer, ist, wenn weitere Angaben fehlen, nichtssagend. Denn ein Firniss, der heute in 10 Stunden trocknet, kann morgen 12 Stunden brauchen und übermorgen schon in 8 Stunden trocken sein. Ein Firniss, der am Orte A 7 Stunden zum Trocknen braucht, kann an demselben Tage am Orte B 9 Stunden nöthig haben u. s. w. Wenn man im Handel für die Trockenzeit eines Firnisses eine Angabe machen will oder muss, so sollte man einen grossen Spielraum lassen. Vorausgesetzt eine gleiche Unterlage, gleiche Art und besonders gleiche Stärke des Aufstriches, hängt die Trockendauer eines und desselben Firnisses ab: 1. von der Art der Beleuchtung, 2. von der Lufttemperatur, 3. von der Luftfeuchtigkeit und 4. in gewissen Fällen vom Alter des Firnisses.

Druckerschwärze ist ein sehr steifer, schnell trocknender Oelfirniss, der mit Russ vermischt worden ist. Zur Darstellung erhitzt man Lein- oder Nussöl über freiem Feuer in Kesseln, wobei sich viele brennbare, unangenehm riechende Dämpfe entwickeln. Wenn eine Probe auf einem kalten Teller eine dickliche Beschaffenheit zeigt, und sich zwischen den Fingern in Fäden ziehen lässt, so ist der Firniss zu seiner Anwendung tauglich. In diesem Zustande trocknet der Firniss mit etwa 16 Proc. Lampenruss abgerieben, leicht und schnell. Für die zum Buchdruck bestimmte Schwärze ist ein Zusatz von Seife unwesentlich. Soll der Druck nicht schwarz sein, sondern roth, blau u. s. w., so vermischt man den Firniss mit Zinnober, mit Pariserblau, Indig u. s. w.

Lacke. Als solche bezeichnet man alle jene Producte, welche entweder aus einem Harze (Kopal, Dammar, Asphalt, Schellack u. dgl.) mit einem flüchtigen Lösungsmittel (Terpentinöl, Spiritus u. s. w.) oder aus einem Harze, gewissen Mengen eines trocknenden Oeles und einem flüchtigen Verdünnungsmittel (Terpentinöl) bestehen. Alle Lacke zerfallen in zwei bez. drei Arten: 1. Fette Lacke, hierzu gehören alle Kopal- und Bernsteinlacke, Kutschenlacke, Schleiflacke, Möbellacke u. s. w.; 2. Terpentinlacke, hierzu gehören alle Dammarlacke und Benzinlacke, sowie einzelne Asphaltlacke; 3. Spirituslacke, hierzu gehören Polituren, Politurlacke, Etiquettenlacke, Brillantlacke u. s. w. Bei allen fetten Lacken verdampft, wenn aufgestrichen, ein Theil der Flüssigkeit (Terpentinöl) und es bleibt eine Schichte zurück (das in dem Lack enthaltene Harz, Kopal, Bernstein u. s. w., und das trocknende Oel), welche durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft trocknet. Bei allen Terpentinöl- und Spirituslacken

verdampft beim Trocknen die Flüssigkeit (Terpentinöl, Spiritus, überhaupt das Lösungsmittel) und es bleibt ein fester Körper zurück (das in dem Lack enthaltene Harz), welcher Glanz gibt. Firnisse verdampfen gar nicht, sondern die dünne Schichte derselben, welche aufgestrichen wird, oxydirt sich an der Luft rasch und gibt einen trockenen und festen, dabei aber doch sehr elastischen Ueberzug. Alle fetten Lacke sind Lösungen bei erhöhter oder hoher Temperatur geschmolzener Harze in trocknendem Oel mit Terpentinöl. Alle Terpentinöl-, Benzin-, Spiritus- und sog. ätherischen Lacke sind bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur hergestellte Lösungen der verschiedenen Harze in Terpentinöl, Benzin, Spiritus, Aether und einigen anderen Lösungsmitteln.

Abgesehen von einigen hier nebensächlichen Eigenschaften, welche jeder Lack haben muss (Klarheit, Durchsichtigkeit, richtige Consistenz, möglichste Farblosigkeit), fordert man von allen Lacken: 1. Trocknen in angemessener Zeit (Spirituslack trocknet rascher als Terpentinöllack, ein Möbellack schneller als feiner Kutschenlack), 2. hohen Glanz (fette Lacke haben einen höheren und tieferen Glanz als Spirituslacke) und 3. grosse Haltbarkeit. — Glanz und Haltbarkeit sind die wichtigsten Eigenschaften eines jeden Lackes, abhängig von der Beschaffenheit desselben und den Einflüssen, welchen derselbe ausgesetzt wird. Ein für Lackirungen im Innern von Gebäuden bestimmter Lack hält sich beispielsweise jahrelang in unverändertem Glanze, während er dagegen an einem Hausthore, welches der Sonne, dem Regen, dem Staub ausgesetzt ist, in kürzester Zeit seinen Glanz verliert und tausende von Sprüngen bekommt, somit in kürzester Zeit zu Grunde geht. — Nur fette Lacke entsprechen den Anforderungen an lange Erhaltung des Glanzes und allgemeine Dauerhaftigkeit, denn sie allein vermögen den Einflüssen der Atmosphäre erfolgreichen Widerstand entgegen zu setzen. Alle Lösungen von Harzen allein in einem flüchtigen Lösungsmittel (Spiritus, Terpentinöl, Benzin, Aether u. dgl.) besitzen keine, oder doch nur eine geringe Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse, man kann sie überhaupt niemals da verwenden, wo man längere Dauerhaftigkeit verlangt, und sie sind daher nur da zu gebrauchen, wo sie den atmosphärischen Einflüssen nicht ausgesetzt sind. Hieraus folgt aber nicht, dass sie für gewisse Zwecke nicht den fetten Lacken vorzuziehen seien; so z. B. wird man eine Schnitzerei, einen Bilderrahmen aus hartem Holz u. dgl. niemals mit einem fetten Lacke, sondern meist nur mit einem Spirituslack lackiren, weil der fette Lack schon eine viel zu dicke Schichte für diesen Zweck bildet und zu lange Zeit zum Trocknen benöthigt. Es muss eben für jeden Verwendungszweck die am besten sich eignende Sorte Lack gewählt werden. — Entsprechend den Eigenthümlichkeiten, welche die fetten Lacke und die Terpentinöl-, Benzin- und Spirituslacke besitzen, ist die Art ihrer Fabrikation natürlich auch eine verschiedene, und die der fetten Lacke weitaus schwieriger und umständlicher als jene der letztgenannten.

Die fetten Lacke setzen sich aus dem Harz (Kopal, Bernstein u. s. w.), dem trocknenden Oel und Terpentinöl zusammen. Die Kopale und der Bernstein besitzen aber die Eigenthümlichkeit, sich nur in einem durch Hitze veränderten Zustande mit dem trocknenden Oele und dann mit dem Terpentinöl vermischen zu lassen, während Dammar, Colophonium, Asphalt, ohne Veränderung, bei mässigem Erhitzen, schmelzen oder sich in dem trocknenden Oel und Terpentinöl lösen lassen. — Für die Fabrikation der fetten Lacke werden nach Dürschmidt (J. 1899) die Kopale sortirt, von der anhängenden Verwitterungskruste durch Waschen mit schwachen alkalischen Flüssigkeiten befreit, mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet, mittels besonderer Zangen oder einer Kopalbrechmaschine in die bei den einzelnen Sorten je nach ihrer Härte verschiedenen Grössen gebracht und dann geschmolzen. Man unterscheidet wesentlich das Schmelzen mit oder ohne Condensation. Beim Erhitzen der Kopale und des Bernsteins, das einer trockenen Destillation gleich kommt, verflüchtigen sich zuerst Feuchtigkeit und dann später, bei zunehmender Temperatur und vorschreitendem Schmelzen, Dämpfe, welche sich auffangen und zu sog. Kopalöl condensiren lassen. Soll dieses Kopalöl verloren gegeben werden, so arbeitet man in offenem, d. h. lose mit einem Deckel bedeckten Gefässe, dessen Inhalt von 1 bis 100 k Kopal wechselt; wünscht man das Destillationsproduct zu gewinnen, so verwendet man Apparate mit einer leicht ausschaltbaren Condensationsvorrichtung, oder aber besondere Destillationsapparate (vgl. J. 1888); diese letzteren Apparate müssen so eingerichtet sein, dass sich das Gewicht der Condensationsproducte

durch Wägen genau bestimmen lässt. Unter allen Umständen müssen Kopale und Bernstein eine gewisse Menge flüchtiger Producte verlieren, ehe sie sich mit dem trocknenden Oele mischen lassen. Diese Menge ist bei den einzelnen Kopalsorten verschieden und bewegt sich zwischen 12 und 30 Proc.; in dem richtigen Erkennen des Augenblickes, wann die Destillation unterbrochen werden muss, liegt die Kunst des Schmelzens. Sobald der Kopal gehörig ausgeschmolzen ist, entfernt man den Schmelzapparat vom Feuer, zieht dieses heraus, oder stellt die Dampfzuleitung ab und fügt nun das auf eine angemessene Temperatur erhitzte, trocknende Oel hinzu, worauf man die erhaltene Mischung entweder in einem besonderen Kessel noch weiter verkocht, oder aber sofort mit der erforderlichen Menge Terpentinöl versetzt. Verkocht man Kopal und trocknendes Oel, so dauert dies einige Stunden, und dann erst wird das Terpentinöl hinzugefügt. Das erhaltene Product ist ein fetter Lack, welcher in heissem Zustande noch durchgeseiht oder durch besondere Apparate filtrirt und dann aufs Lager zur weiteren Abklärung und zum „Reifen" gebracht wird. Das Ablagern der fetten Lacke ist wichtig, denn nur gut abgelagerte Lacke verstreichen sich leicht, verlaufen gut zu einer glatten Fläche und erhalten ihren Glanz auf längere Zeit.

Die Fabrikation der Terpentinöl-Lacke ist eine weit einfachere, weil der umständliche Schmelzprocess entfällt und die Lösung der Harze in dem Terpentinöl, oder deren Schmelzung leicht und ohne Entwickelung von Zersetzungsproducten vor sich geht. Zur Darstellung der Lacke dienen offene und geschlossene, grössere oder kleinere, durch Feuer oder Dampf heizbare Kessel, in denen die Harze entweder für sich geschmolzen oder mit Zugabe von Terpentinöl aufgelöst, dann weiter noch mit dem erforderlichen Terpentinöl und etwaigen anderen Zusätzen versetzt und dann durchgeseiht, filtrirt und auf das Lager gebracht werden (J. 1899).

Weingeistlackfirnisse sind Auflösungen von Sandarac, Mastix, Dammar, Gummilack, Anime, Schellack u. s. w. in Alkohol, seltener in Holzgeist, Aceton, Benzin und Petroleumäther.

Gefärbte Lackfirnisse, um feine Gegenstände aus Messing und Tomback vor dem Anlaufen durch die Luft, durch Angreifen u. s. w. zu schützen und um Zinn, Weissblech, selbst Eisen ein entfernt goldähnliches Ansehen zu geben, sog. Goldfirnisse, erhält man durch Zusatz von Fuchsin und Pikrinsäure oder Martiusgelb, Eosin, Corallin u. s. w. zu einem Lackfirniss aus 2 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarac, 4 Th. Elemiharz, 40 Th. Weingeist.

Resinatfarben. Müller-Jacobs (J. 1889) kocht 100 Th. Colophonium mit 10 Th. Natron (96proc.), 33 Th. krystallisirter Soda und 1000 Th. Wasser eine Stunde lang, setzt dann kaltes Wasser zu, so dass die Temperatur der Lösung auf 50° kommt. Dieser Seife wird nun die filtrirte Lösung eines basischen Anilinfarbstoffes, z. B. von Fuchsin, Methylviolett, Brillantgrün, Safranin, Chrysoïdin, Auramin, Methylenblau, Rhodamin u. s. w., und zwar je nach der gewünschten Farbstärke 5 bis 15 Proc. vom Gewichte des angewandten Harzes zugegeben. Diese alkalische Farbmischung wird nun allmählich unter Umrühren mit verdünnten wässerigen Lösungen eines Metallsalzes versetzt, bis vollständige Fällung eingetreten ist. — Bei der Fällung z. B. mit Zink verwendet man für 100 Th. Harz etwa 55 Th. Zinksulfat, gelöst in 1000 Th. Wasser. Der Niederschlag wird abgepresst und bei niedriger Temperatur getrocknet. — Die so erhaltenen Resinatfarben sind unlöslich in Wasser, mehr oder weniger löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform, in Terpentinöl, Wachs, Stearinsäure, Leinölfirniss u. s. w. Empfehlenswerth ist z. B eine Lösung von 30 Th. Magnesiumresinatfarbe in 80 Th. Benzol und 20 Th. Chloroform, gemischt mit 150 Th. einer $1^1/_2$proc. Lösung von Kautschuck in Schwefelkohlenstoff. — Derartige Firnisse eignen sich zur Verzierung glänzender Metalloberflächen, von Holz, Papier, Leder, Glas u. s. w. — Bottler (J. 1898) verwandte zur Darstellung der Metallresinate, Colophonium, Weiss- und Roth-Angolakopal und Gelb-Benguelakopal, deren Harzsäuren an Blei, Mangan und Zink gebunden wurden. Man behandelte zu

diesem Zwecke das Colophonium in bekannter Weise mit wässeriger und alkoholischer Kali- bez. Natronlange und fällte die alkalischen Harzlösungen mit Bleiacetat, Manganosulfat und Zinksulfat. Die erhaltenen Niederschläge wurden sorgfältig ausgewaschen und bei 30 bis 40° getrocknet. Da sich das gelblichweisse Manganresinat an der Luft rasch bräunt, ist letztere bei seiner Bereitung möglichst fernzuhalten. Um Metallresinatfirnisse zu erhalten, wurde Leinöl mit den abietinsauren Metalloxyden auf 150 bis 170° erhitzt und demselben bei dieser Temperatur das getrocknete und zerriebene Resinat unter beständigem Umrühren portionenweise beigefügt, wobei man die Mischung einige Zeit in dieser Temperatur erhielt.

Seife [1]).

Zur Herstellung von Seife verwendet man die verschiedenen Fette und Aetznatron oder Aetzkali. Verseift man Fette, z. B. Palmöl, mit Aetznatron, so zerfällt das Fett in Glycerin und in Natriumpalmitat oder Seife:

$$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3 + 3\,NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,NaC_{16}H_{31}O_2.$$

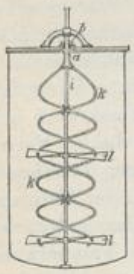
Das Glycerin bleibt, nachdem die Seife abgeschieden, in der Lauge (S. 414). Nach Lewkowitsch (J. 1898) erfolgt die Verseifung der Glyceride stufenweise.

Mit Kaliumhydrat verseift bilden die Fette weiche, mit Natriumhydrat harte Seifen. Man unterscheidet ferner nach dem angewendeten Fette Talgseife, Oelseife, Palmölseife, Oelsäureseife, Cocosnussölseife, Thranseife, Harzseife u. s. w.

Der verwendete Siedekessel hat meist die Form eines an der Spitze abgerundeten Kegels, dessen unterer Theil aus genietetem Eisenblech oder Gusseisen besteht. Der obere kegelförmige Theil, der sog. Sturz, hat die Gestalt eines sich nach oben erweiternden Fasses ohne Boden; in neuerer Zeit besteht der Sturz meist aus einer mit Cement verputzten Mauerung. Er dient wesentlich als Steigraum für die kochende Masse. Von neueren Constructionen mögen folgende erwähnt werden:

Das Rührwerk für Seifekessel von Nosswitz (J. 1891) besitzt zwei in entgegengesetzter Richtung gewundene unten offene Dampfschlangen k (Fig. 213) und Rührflügel l, welche gleichzeitig zur Befestigung der Schlangen auf der Welle i des Rührwerks dienen. Der durch ein Gussstück a und eine Stopfbüchse b central eintretende Dampf von mindestens 3 Atm. Spannung versetzt in Folge des Gegendruckes beim Ausströmen aus den tangential gerichteten offenen Enden der Schlangenrohre das Rührwerk selbstthätig in Umdrehung, so dass Maschinenkraft und über dem Kessel laufende Transmissionsriemen überflüssig werden. Das Rührwerk führt auch eine beständige gleichmässige Vertheilung des Dampfes im Kessel herbei.

Fig. 213.

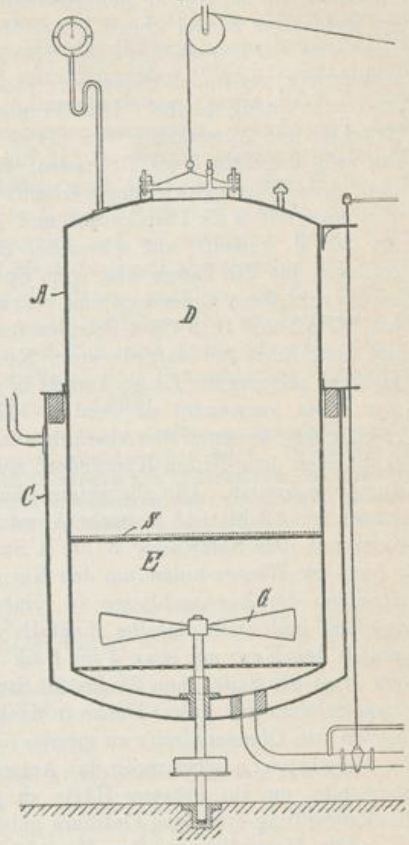


Zum Kochen von Harzseife ist nach Keferstein (J. 1900) das Harz auf ein in einem Kochkessel angeordnetes Sieb derart gelagert, dass das durch die aufsteigenden Dämpfe schmelzende Harz in Regenform durch das Sieb in die Lauge tropft. Der mittlere und untere Theil eines aufrecht stehenden, mit Mannloch bez. Füllöffnung versehenen cylindrischen Kessels A (Fig. 214) ist in bekannter Weise von einem Dampfmantel C umgeben, um den Kessel heizbar zu machen. Der Kessel A ist durch ein Sieb S in zwei Räume getheilt. Der obere grössere Raum D dient zur Aufnahme des Harzes, während der untere Raum E die Lauge enthält, in welche das durch die aufsteigenden Dämpfe geschmolzene Harz, von dem Sieb S herabtropfend, gelangt und

1) Vgl. Deite: Handbuch der Seifenfabrikation (Berlin 1891).

mit der Lauge verkocht wird. In dem unteren Raume *E* ist ein Flügelwerk *G* angebracht, welches zum Umrühren der Masse dient. Die fertig gekochte Harzseife wird zum Zweck der Reinigung und Entfärbung unter Druck durch ein Siebfilter gepresst, welches durch eine Rohrleitung mit dem Kocher in Verbindung steht.

Fig. 214.



Um z. B. 5 hk Talg in sog. Talgkernseife umzuwandeln, füllt man den Kessel mit etwa 5 hl Kalilauge von 20 Proc. (= 1,226 spec. Gew.), gibt den Talg hinzu und kocht die Masse unter bisweiligem Umrühren 5 Stunden lang und trägt nach und nach Lauge nach. Nachdem die Verseifung erfolgt ist, setzt man auf 100 Th. Talg 12 bis 16 Th. Salz zu. Die Masse wird im Sieden erhalten, bis der Seifenleim zu einer weissen griessartigen Masse geronnen ist und sich unter derselben die sog. Unterlauge abscheidet, welche abgelassen wird. Der gewonnene Seifenleim kommt darauf in den Kessel zurück; es wird schwächere Lauge, die Abrichtelauge, darauf gegossen und bis zum Sieden erhitzt. Die Seife löst sich abermals zu einem klaren Leime auf, der aber zum grössten Theil aus Natronseifenleim besteht. Während des Siedens wird fortwährend Abrichtelauge zugegeben. Ehe dies aber geschieht, ist ein wiederholtes Aussalzen erforderlich. Früher, bei Anwendung sehr unreiner Stoffe, war man oft genöthigt, das Aussalzen 4- bis 5mal zu wiederholen. Sobald das Schäumen aufhört, die Seife aufpoltert und im Kerne siedet, schöpft man sie von Neuem von der Unterlauge hinweg in die Kühlbütte. 100 Th. Talg geben durchschnittlich 166 Th. Seife, die an der Luft noch um 10 Proc. eintrocknet. Da selbst durch wiederholtes Aussalzen eine vollständige Umwandlung der Kaliumseife in Natriumseife nicht stattfindet, so ist die gewöhnliche deutsche Kernseife immer mit einer grossen Menge Kaliumseife gemengt, welche ihr eine beim Gebrauch angenehme Geschmeidigkeit verleiht (vgl. J. 1886, 991).

Man stellt jetzt die Kernseife meist unmittelbar mit Natronlauge unter Zusatz billiger Fette her. Für eine solche Kernseife wird (J. 1890) folgende Kostenrechnung aufgestellt:

300 k Talg	zu 55,00 Mk.	= 165,00 Mk.
400 „ Talgfett	50,00 „	= 200,00 „
600 „ Naturknochenfett .	48,00 „	= 288,00 „
100 „ Kernöl	47,00 „	= 47,00 „
100 „ Schmalzfett . .	48,00 „	= 48,00 „
500 „ calcinirte Soda .	10,00 „	= 50,00 „
250 „ Kalk	4,00 „	= 10,00 „
200 „ Salz	1,50 „	= 3,00 „
Arbeit für 100 k Seife .	2,50 „	= 56,25 „
Feuerung		5,00 „
		872,25 Mk.

Ausbeute 2250 k = 150.
Kosten 100 k Seife frisch 38,76 Mk.

Zur Herstellung der Marseillerseife werden am ersten Tage 6 hk Baumwollsamenöl und 6 hk Arachiaöl mit 12 hk Natronlauge von 15° B. versotten. Einen richtigen Verband gehen die Oele mit der Lauge nicht ein, sondern es gibt nur eine Emulsion, die bis Abend dick gedampft wird; man lässt diese Emulsion über Nacht in gut gedecktem Kessel stehen. Am Morgen des zweiten Tages wird ausgesalzen, wozu man etwa 80 k trockenes Salz, 250 k kaustische Lauge von 26 bis 27° B. und, wenn nothwendig, auch noch Salzwasser von 24° B. anwendet, bis die Lauge klar vom Spatel läuft und flüssig bleibt. Das Trennen geschieht ohne Feuer, aber unter tüchtigem Krücken und Anwendung von etwas Dampf. Nachdem sich die Lauge gut abgesetzt hat, nach ungefähr 3 bis 4 Stunden, wird dieselbe abgezogen. (Diese abgezogene Lauge kann zur Glyceringewinnung verkauft werden.) Der im Kessel zurückgebliebene Kern wird nun mit 8 hk Palmkernöl und 4 hk Cocosöl und der erforderlichen Natronlauge von 26° B. verseift, auf schwachen Stich abgerichtet und wieder mit trockenem Salz getrennt, bis die Lauge klar vom Spatel läuft und flüssig bleibt. Die gut abgesetzte Lauge wird dann abgezogen und verkauft. Der Kern wird mit 4 hk kaustischer Lauge von 27 bis 28° B. 3 bis 4 Stunden fest durchgesotten. Dieses Durchsieden wird dreimal ausgeführt bei aufgedecktem Kessel, mit jedesmaligem Laugenwechsel, und die jedesmal abgezogene Lauge kommt in einen Behälter, um zum Vorsieden für Eschweger oder sonst verwendet zu werden. Nachdem der Kern auf der dritten Lauge klargesotten ist, kommen die Abschnitte hinzu. Nachdem dieselben zergangen sind, überhaupt nach dem dritten Klarsieden, muss der Kern einen guten Geruch über den ganzen Kessel verbreiten. Die abgesetzte Lauge wird abgezogen und der Kern mit 4 hk Salzwasser von 13 bis 14° B. unter Anwendung von Dampf ausgewaschen. Man lässt den Kern mit dem Salzwasser 3 bis 4 Stunden fest durchsieden und gibt nach und nach 3 bis 4 hk Wasser hinzu, um den Kern etwas anzuschleifen und ein gutes, vollständiges Absetzen der Auswaschlauge zu ermöglichen. Man lässt nun die Lauge über Nacht absetzen und zieht dieselbe ebenfalls wie die Klarsiedelauge ins Reservoir ab und verschleift den Kern mit etwa 4 bis 5 hk Wasser, doch nicht so dünn wie Ia. weisse Seife, und lässt die Seife dann 30 bis 36 Stunden absetzen, um sie nach dem Abnehmen von etwas Schaum und kalter Decke in flache, nach Riegellänge und Riegelhöhe abgemessene Kasten wie Oberschalseife zu giessen (J. 1897 u. 1898).

Oelsäure wird meist mit Aetznatron verseift. Nicht selten setzt man der Oelsäureseife, um ihr grössere Härte zu geben, 5 bis 8 Proc. Talg zu. 100 k bei der Kalkverseifung erhaltene Oelsäure geben 150 bis 160 k Seife.

Für Herstellung gelber Harztalgseife siedet man zuerst gewöhnliche Talgseife und setzt dann etwa 50 bis 60 Proc. Harz hinzu.

Zur Herstellung von sog. Eschweger Seife empfiehlt Bladsky (J. 1898) folgendes Verfahren: Angenommen, man soll einen Sud von 40 hk auf diese Art herstellen, so kommen 10 hk Kernöl, 10 hk Naturknochenfett oder Talg in den Kessel und werden bei gelindem Feuer geschmolzen. Inzwischen bereitet man sich 12 hk 38gräd. Aetzlauge; die weitere Ausführung erfolgt am einfachsten so, indem man doch die Abschnitte auch gleichzeitig mit verarbeiten will, dass man sich in einem nebenstehenden Kessel 6 hk Lauge und 6 hk Wasserglas abwiegt und die Abschnitte darin zergehen lässt. Dann werden auch die Fette geschmolzen sein, und man gibt schöpferweise die aufgelösten Abschnitte sammt der Lauge und dem Wasserglas unter fortwährendem Krücken und die noch fehlenden 6 hk Lauge hinein. Es entsteht keine Verbindung, sondern, weil die Masse zu wasserarm ist, bildet sich ein runder Kern, der in der Fettmasse schwimmt, und unten am Kesselboden ist Lauge und Wasserglas. Um eine Verbindung der Masse zu bewirken, muss Wasser unter Krücken nachgegeben werden.

Cocosnussöl verseift man mit Natronlauge. Das Cocosnussöl wird meist als Zusatz zu Palmöl und Talg verseift und man kann durch blosse Erwärmung bis auf 80° durch Einleiten von Dampf bis zum Schmelzen des Fettes, mit starker Natronlauge und durch fleissiges Umrühren in kurzer Zeit Seife darstellen (Seife auf kaltem Wege).

Schmierseife. Die weichen Seifen können nur mit Kalilauge bereitet werden, obgleich man aus praktischen Gründen fast immer einen Theil Kalium durch Natrium ersetzt. Es werden z. B. 620 k Schweinefett oder Kammfett, 200 k helles Leinöl, 600 k 32gräd. Aetzkalilauge, 35 k 37gräd. Aetznatronlauge, sowie 65 k 98proc. Potasche und 4 k Chlorkalium zur Causticitätsreduction verwendet. Die 32gräd. Aetzkalilauge wird gewöhnlich durch Wasserzusatz auf 24° B. gestellt, ebenso wird mit der erforderlichen Potasche verfahren. — Das Sieden wird meistens in der Weise ausgeführt, dass man den Fett- und Oelansatz in den Kessel bringt und etwa $^1/_3$ der Aetzkalilauge mit einem Theil Potaschlösung hinzugibt und bei mässigem Feuer guten Verband herstellt. Unter leichtem Sieden wird hierauf schnell abwechselnd von bereitstehender Aetzkalilauge und Potaschlösung zu der Masse gegeben, bis die Seife im klaren Leim siedet. In dieser Art wird dann weiter verfahren, bis die Seife nach genügendem Eindampfen die nöthige Abrichtung erhalten und fertig ist. Gewöhnlich wird diese weisse Schmierseife noch mit Chlorkalium- oder Potaschlösung verschliffen und so eine Ausbeute von etwa 250 Proc. erhalten (J. 1894).

Der Schmierseife kann eine ziemliche Menge Natronwasserglaslösung einverleibt werden, ohne dass ein Aussalzen eintritt oder die Seife ein verändertes Aussehen zeigt. In neuerer Zeit wendet man zum Füllen von Schmierseife auch Lösungen von Chlorkalium, Kaliumsulfat, ferner Kartoffelmehl, Talk u. dgl. an, anscheinend ohne zu bedenken, dass ein solches Verfahren Betrug ist. So sollen nach Engelhardt (J. 1886) für Schmierseife aus Leinöl 100 k Oel 240 k Grundseife geben.

Dazu kommen	15 k	Harz,
	15 „	Lauge von 30° B.,
	70 „	Mehl,
	70 „	kohlensaure Potaschlauge von 50° B.,
	70 „	Wasserglas,
	120 „	Lauge von 25° B. zum Abrichten,
	10 „	Potaschlösung von 25° B.
ergibt	610 k	Ausbeute!

Eine andere Vorschrift (Seifenfabr. 1887) ermöglicht sogar eine Ausbeute von 1200 Proc.; dafür wird folgende Kostenrechnung gegeben:

100 Pfd.	Fette	24 Mk.
100 „	Aetzlauge	6 „
1000 „	Füllung	25 „
	1200 Pfd. Ausbeute =	55 Mk.

Hier gibt also der Seifensieder mehr für die völlig werthlose Füllung als für Fett aus, nur um den Käufer gründlich zu täuschen (vgl. J. 1894, 1082).

Toilettenseifen. Man schmilzt gehobelte Seife unter Umkrücken in einem Kessel und setzt nach dem vollständigen Schmelzen der Seife die Riechstoffe zu, mischt und bringt es in die Form. Bei der kalten Parfümirung wird die kalte Seife in Späne verwandelt, mit den Riechstoffen übergossen, mit den Farbstoffen versehen und zwischen Walzen geknetet. Als Farbstoffe wendet man an Schwefelcadmium für Gelb, Zinnober, Corallin und Fuchsin für Roth, die violetten Theerfarben für Violett, Ultramarin für Blau, eine Lösung von Krümelzucker in Lauge für Braun oder besser Caramel.

Wirkung der Seife. Fricke (J. 1873) erhielt bei einer Seife durch Zersetzung mit Wasser:

Seife	Fette Säuren	89,55	=	Unlösliches	Fette Säuren	91,36
	Natron	10,45			Natron	8,64
				Lösliches	Fette Säuren	86,51
					Natron	13,49

Krafft (J. 1894 u. 1895) widerlegt die Angaben von Rotondi (J. 1886). Eine Seife wird im Allgemeinen erst dann zur vollen Wirkung kommen können, wenn sie sich in Wasser gelöst befindet. Dieses kann nur oberhalb bestimmter Temperaturen der Fall sein, so dass es nothwendig ist, palmitin- oder stearinsäurereiche Seifen in heisser wässeriger Lösung zu verwenden, während man mit ölsauren Salzen den gewünschten Erfolg schon in der Kälte erzielen kann. Dass Handelsseifen, welche in der Regel Alkalisalze der Oelsäure neben solchen der festen Fettsäuren enthalten, von kaltem Wasser in gelöst bleibende Oleate und freies Alkali, neben sich ausscheidenden sauren Seifen der festen Fettsäuren zerlegt werden, ist bekannt. Es dürften sonach die im Einzelfalle ermittelten oder noch zu ermittelnden Lösungs- oder Wirksamkeitstemperaturen auch für die mit Mischseifen arbeitende Praxis von Bedeutung sein.

Fettsäuren.

Zur Verseifung der Fette mit Aetzkalk wird Fett mit Wasser übergossen und durch Einleiten von Dampf geschmolzen, dann bei Verwendung von 5 hk Talg nach und nach unter beständigem Umrühren 6 hl Kalkmilch zugesetzt, welche 70 k gebrannten Kalk (= 14 Proc. vom Gewicht des Talges) enthalten. Nach 6- bis 8stündigem Erhitzen ist die Bildung der Kalkseife erfolgt. Von der Kalkseife wird die gelbliche Glycerinlösung (Glycerinwasser von 4 bis 6° B.) abgezapft und auf Glycerin verarbeitet (S. 414). Die gebildete Calciumseife wird nun mittels Schwefelsäure zersetzt. Die gewaschenen Säuren fällt man in Formen aus Weissblech und lässt langsam erkalten bez. krystallisiren.

Nach Kind soll die Kühlung allmählich und nach Bedarf in längerer oder kürzerer Zeit bewirkt werden, um eine gute krystallisirte Masse zu erhalten, während bei plötzlicher Abkühlung eine Masse entsteht, aus welcher die festen Fettsäuren nur schwierig abgeschieden werden können. Der hierzu verwendete, innen glatt ausgedrehte Cylinder *a* (Fig. 215 und 216) ist an beiden Enden durch Deckel *b* und *c* verschlossen und aussen mit gegen einander versetzten Rippen *n* versehen, welche beim Einschieben des Cylinders *a* in den mit Wärmeschutzmasse umgebenen Aussencylinder *w* an entsprechende Rippen des letzteren anschliessen. Dadurch werden abwechselnd oben und unten durchbrochene Scheidewände in dem für den

Fig. 215.

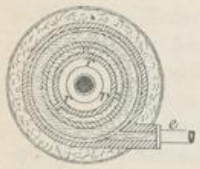
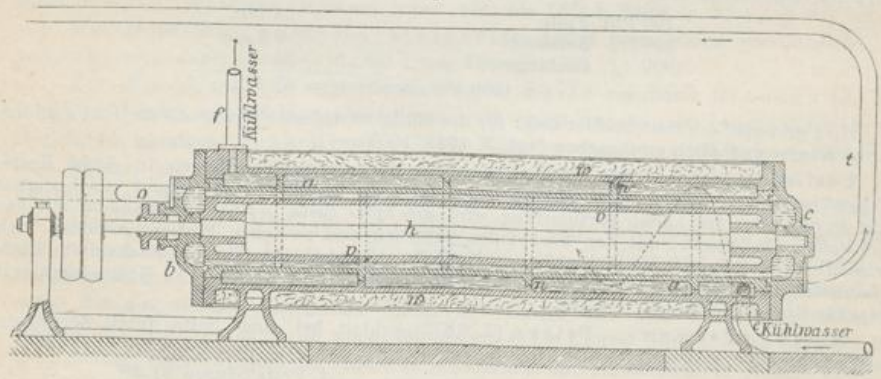


Fig. 216.



Kaltwassereinlass dienenden Kühlraum derart gebildet, dass das unten bei *e* eintretende Kühlwasser gezwungen wird, nach Richtung des Pfeiles auf und nieder um

den Cylinder *a* zu gehen, um oben durch das Rohr *f* den Apparat zu verlassen. Für das zu kühlende Oleïn ist in dem Cylinder *a* ein enger, ringförmiger Raum durch den zu *a* concentrisch liegenden und durch ein passendes Vorgelege mit seiner Achse *h* in langsame Drehung zu versetzenden Cylinder *v* gebildet, um dessen Umfang Rippen *r* angebracht sind, welche bei der Drehung der Achse mit leichtem Drucke die Innenwand des Cylinders *a* streifen. Diese Rippen *r* können entweder gerade sein, oder zweckmässig die Form von steilen Schraubengängen besitzen. Das durch ein Rohr *o* oben in den Deckel *b* eintretende Oleïn wird bei Drehung der Achse *h* unter starker Abkühlung von aussen in ringsum gleich dünner Schicht durch die Wirkung einer Pumpe der Richtung des zwischen *a* und *w* beständig fliessenden Kühlwassers langsam entgegenbewegt, um durch das Rohr *t* nach einem Vorrathsbehälter gedrückt zu werden. — Entsprechende Einrichtungen wurden von Messener (J. 1882) und Petit (J. 1886) angegeben.

Die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren geschieht durch Pressen. Die abfliessende Oelsäure dient zur Seifenbereitung u. dgl. (S. 404). Die festen Fettsäurekuchen werden nun in Warmpressen bei etwa 40° gepresst, um die Oelsäure möglichst zu entfernen, dann mit Wasser geschmolzen.

Milly (1855) fand, dass zur Verseifung 4, selbst 2 Proc. Kalk genügen, wenn man die Mischung von Kalk, Wasser und Fett einer höheren Temperatur als bisher aussetzt. Milly erhitzte in einem Kessel 23 hk Talg und 20 hl Kalkmilch, welche 50 k Kalk (= 2 Proc.) enthielt, durch Dampf von 182° (= 10 Atm. Druck), so dass die die Temperatur in dem Kessel 172° betrug. Nach Verlauf von 7 Stunden war die Verseifung beendigt. Der Kessel wurde entleert und von Neuem beschickt, so dass in 24 Stunden 69 hk Talg verarbeitet werden konnten. — Droux (J. 1879) verwendete einen mit Rührer versehenen Cylinder von Kupfer, 8 m lang und 1,05 bis 1,10 m im Durchmesser; die in der Längenachse des Cylinders befindliche Welle von 50 mm Durchmesser mit kupfernen Rührarmen dreht sich 30mal in der Minute herum. Zur Verseifung von 30 hk Fett verwendet er 80 k Kalk.

In den meisten Stearinfabriken hat die Magnesiaverseifung die Kalkverseifung verdrängt. Bedingung ist fortwährende Bewegung des Druckkesselinhaltes. Das Bewegen des Autoclaveninhaltes geschieht im geschlossenen Apparat vermittels einer Düse, durch welche der gespannte Dampf in den Kessel einströmt. Ueber der Düse befindet sich ein Steigrohr, in welchem während der Operation die Masse angesaugt und in die Höhe gehoben wird und am oberen Ende das Rohr durch zwei oder drei Vertheiler verlässt. Die Düsenvorrichtung arbeitet schon bei der geringsten Druckdifferenz zwischen Autoclav und Dampfgenerator und bewirkt das innigste Mischen des Autoclaveninhaltes. Man kann direct vom Autoclav das Glycerinwasser dem Concentrationsapparat zuführen und die obenauf gelagerte Magnesiaseife auf das Zersetzungsgefäss bringen. — Bringt man die Magnesiaseife in das Zersetzungsgefäss, so hat man auf das genaue Einhalten der entsprechenden Säuremengen zu achten, sonst tritt eine Emulsion ein von Magnesiaseife mit Säure. In diesem Fall muss man durch allmähliches Nachgeben von Säure und abermaliges Kochen die Zersetzung bewerkstelligen. — Das Kochen auf dem Zersetzungsgefäss soll nie unnöthig verlängert werden, um nicht die hellen Producte an Fettsäuren durch das lange Behandeln mit Schwefelsäure zu dunkeln. Je weniger die Fettsäure mit der Schwefelsäure in Berührung bleibt, um so lichteres Oleïn erhält man später beim Pressen. Nach dem Zersetzen genügt ein einmaliges Waschen der Fettsäure mit Wasser, um zur Krystallisation schreiten zu können.

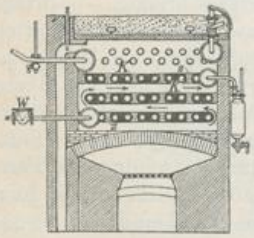
Verseifung mit Schwefelsäure. Dass die Fette durch concentrirte Schwefelsäure eine ähnliche Zersetzung erleiden wie durch die Alkalien, war schon Achard im J. 1777 bekannt. Für die Industrie wurde die Schwefelsäureverseifung

erst von Bedeutung, als Dubrunfaut 1841 die Destillation der Fettsäuren in den Betrieb einführte.

Das Mischen des Fettes mit Schwefelsäure geschieht in einem ausgebleiten Bottich, der mit einem entsprechenden Rührwerk versehen ist. Zuerst gibt man die Schwefelsäure hinein, dann das geschmolzene Fett, setzt den Rührapparat in Bewegung und erwärmt durch Einleitung von Dampf auf 120°. Die Menge der Schwefelsäure beträgt je nach dem Rohmaterial 6 bis 12 Proc. Bei leicht verseifbaren Fetten, wie Palmöl, genügen 6 Proc., während Küchenabfälle und andere schwer verseifbare Fette oft bis 15 Proc. Schwefelsäure benöthigen. Ist die Masse auf 120° erwärmt, so bläht sie sich nach und nach auf, wird dunkel und endlich braunschwarz, unter gleichzeitiger heftiger Entwickelung von Schwefligsäure. Am Schluss der Verseifung besteht die Masse aus den entsprechenden Sulfofettsäuren. Um diese zu zerlegen und gleichzeitig von den unverseifbaren, kohligen, schwarzen Rückständen zu trennen, lässt man die Sulfofettsäuren auskühlen und lässt sie dann durch einen Hahn in einen Holzbottich ab, der mit Blei ausgefüttert sein muss und gewöhnlich direct unter dem Einrührbottich steht. Dieser Bottich ist mit kochendem Wasser gefüllt. Das Wasser scheidet die Sulfofettsäuren in Fettsäuren und Schwefelsäure. Erstere schwimmen dann obenauf, während das Wasser sich immer mehr und mehr ansäuert. Dieses Waschwasser, nach beendigtem Waschen Sauerwasser, enthält gewöhnlich 6 bis 10 Proc. Schwefelsäure und kann deshalb in der Kalkverseifung zum Zerlegen der Kalkseifen verwendet werden. Die obenauf schwimmenden Fettsäuren werden noch mehrmals mit Wasser gekocht, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt. Dann lässt man sie absetzen, giesst sie in flache Pfannen, in denen sie so lange erwärmt werden, bis sämmtliches Wasser entwichen ist. Es ist darauf zu achten, dass sämmtliches Wasser abgetrieben ist, sonst ergeben sich bei der Destillation sofort Uebelstände. Nur wenige Kubikcentim. Wasser genügen, um den ganzen Inhalt einer Destillirblase zum Uebersteigen zu bringen. Destillirt wird mit überhitzten Wasserdämpfen von 300°, da ja selbstverständlich eine Destillation über freiem Feuer ausgeschlossen ist, weil die Fettsäuren verkohlen würden. Destillirt wird aus einer gewöhnlichen Destillirblase von Kupfer oder Gusseisen. Man bringt die geschmolzenen Säuren hinein und lässt den Dampf zuströmen, worauf die Destillation sehr bald beginnt. Die destillirten Fettsäuren sammeln sich in der Vorlage, während das Condenswasser abgelassen wird. Die ersten Destillate können direct zur Kerzenfabrikation verwendet werden (J. 1893).

Der Dampfüberhitzer von Slama (J. 1891) z. B. enthält mehrere Kammern *K* (Fig. 217), welche U-förmige Kanäle enthalten und mittels Flantschen verbunden sind, während zur Erzielung einer zickzackförmigen Feuerung die Zwischenräume zwischen den Kammern mit Scharmotte *z* ausgelegt sind und die Endkammer jeder Reihe abwechselnd in die Wandung des Heizraumes eingemauert ist. Der Dampf tritt oben ein und bei *W* wieder aus.

Fig. 217.



Der zur Destillation der Fettsäuren von Julien empfohlene Kessel ist mit zwei Domen *B* (Fig. 218 u. 219) versehen, welche mit entsprechenden Kühlern in Verbindung stehen. Die beiden Endplatten lassen eine Anzahl Röhren *D* austreten, welche durch Zwischenstücke verbunden sind. Der in besonderen Vorrichtungen überhitzte Dampf tritt durch das Rohr *E* ein, geht durch das Rohr *D*, dann durch Rohr *d* und die beiden mit den Siebrohren *n* verbundenen Rohre *e* in die Flüssigkeit. — Das Fettsäuregemisch wird durch das Mannloch *C* bis zur Höhe des Hahnes *J* in den Kessel ein-

gefüllt. Man erhitzt zunächst den Apparat so weit, bis sich an den Kühlröhrchen Tropfen zeigen; alsdann schliesst man den Hahn *F*, öffnet Hahn *G* und lässt durch *E* überhitzten Dampf einströmen; derselbe geht durch die Rohre *D* und entweicht durch den Hahn *G*. Man vermeidet auf diese Weise das Eindringen von Dampfwasser in den Kessel, was die Destillation beeinträchtigen würde. Sobald die Temperatur der unter Behandlung befindlichen Kesselbeschickung so hoch gestiegen ist, dass in *D* keine Verflüssigung mehr stattfindet, der Dampf somit hinreichend trocken austritt, öffnet man allmählich den Hahn *F*, um den trockenen Dampf durch die Rohre *e* nach den Siebrohren *n* treten zu lassen. Nun schliesst man den Hahn *G* und setzt die Destillation durch die doppelte Wirkung der Ueberhitzerröhren *D* und der Siebröhren *n* so lange fort, bis das Destillat gefärbt erscheint, worauf man die Behandlung einstellt. 2 Stunden nach beendeter Destillation können die Rückstände durch den Hahn *H* nach einem geschlossenen Behälter abgelassen werden; will man sie dagegen in einer offenen Kufe sammeln, so darf man die Entleerung erst 5 bis 6 Stunden nach vollendeter Destillation vornehmen (vgl. J. 1891).

Fig. 218.

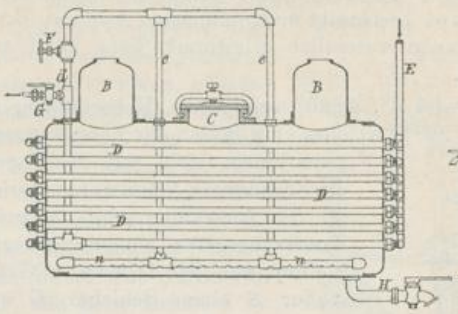
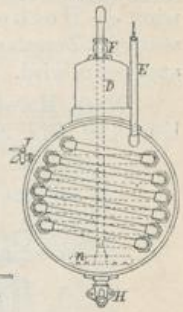


Fig. 219.



Bei der Destillation im Vacuum ist der Siedepunkt der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ und der Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ nach Krafft und Nördlinger (J. 1889):

Druck in mm Quecksilber	Oelsäure	Elaïdinsäure
10	223°	225°
15	232,5	234
30	249,5	251,5
50	264	266
100	285,5	288,5

Die gewöhnliche Stearinsäure zeigt fast dieselben Siedepunkte als die Elaïdinsäure.

Nach Heckmann (J. 1892) wird Stearinsäure durch fractionirte Destillation gewonnen. Urbach (J. 1895) empfiehlt einen Tellerapparat.

Verseifung mit Wasserdampf unter Hochdruck. Die Spaltung der Fette in Glycerin und in Fettsäuren erfolgt auch durch Hochdruck mit Wasser:

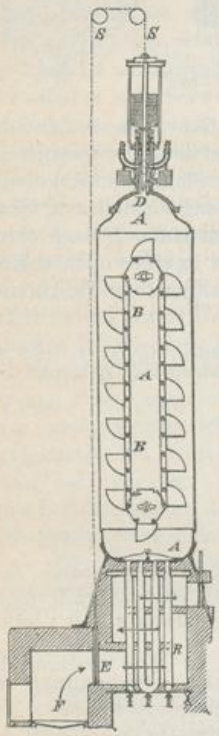
$$\underset{\text{Tripalmitin}}{C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H_2O} = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{3\,C_{16}H_{32}O_2}$$

Tilghmann (1854) versetzte das neutrale Fett mit $^1/_3$ oder $^1/_2$ Th. Wasser und brachte das Gemisch in ein geeignetes Gefäss, worin es der Einwirkung einer Temperatur von 320° ausgesetzt werden konnte (vgl. J. 1883). — Nach Marix ist die Zerlegung der Fette mit Wasser schon bei 3 bis 5 Atm. Druck auszuführen, wenn man etwas Magnesiumcarbonat oder Kreide zusetzt. — Violette und Buisine nehmen Ammoniak zu Hilfe (J. 1883). Nach Wilson und Gwynne gelang unter Mitwirkung überhitzter Wasserdämpfe die vollständige Spaltung der neutralen Fette in Fettsäure und in Glycerin. Die Retorten, in denen die Destillation vorgenommen wird, fassen 60 hl; sie werden durch directe Heizung auf eine Temperatur gebracht, welche genau

zwischen 290 und 315° liegt. Ein schmiedeisernes Rohr führt bis auf 315° erhitzten Dampf in die geschmolzenen Fette; die Dampfzufuhr wird je nach der Art des Fettes 24 bis 26 Stunden unterhalten. Die frei gewordene Fettsäure und das Glycerin werden an der unteren Mündung des Kühlapparates gewonnen. Erstere wird sofort auf Kerzen verarbeitet, während das Glycerin durch eine nochmalige Dampfdestillation gereinigt wird. — Heckel beschreibt einen einfachen Apparat (J. 1883). Nach Korschelt wird die Zersetzung wesentlich erleichtert, wenn das Fett fein vertheilt dem Dampfe ausgesetzt wird.

Nach Haehl (J. 1890) erfolgt die Ueberhitzung des Wassers durch Röhrenbündel *R* (Fig. 220), welches vom Boden des Zersetzungsgefässes *A* in den Feuerungsraum hinein reicht, und das Wasser wird mit dem Fette durch ein Becherwerk *B* fortwährend durchmischt. Die Temperatur für die Zersetzung wird dadurch geregelt, dass ein in das Zersetzungsgefäss hineinragender belasteter Kolben *D*, dessen Stellung von dem Drucke im Gefäss abhängt, vermittels Rollschnur *S* einen Schieber *E* emporzieht oder niederlässt, welcher die Feuerung *F* mehr oder weniger vom Röhrenbündel absperrt. Meist wird doch die Magnesiaverseifung, u. U. auch das Schwefelsäureverfahren vorgezogen.

Fig. 220.



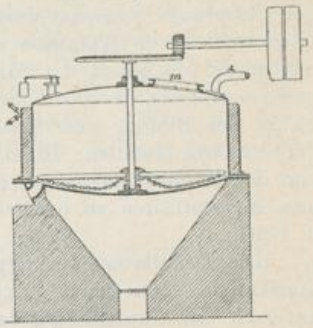
Umwandlung von Oelsäure in feste Fettsäuren. Wenn man die Fette mit concentrirter Schwefelsäure statt mit Kalk oder hochgespanntem Wasserdampf verseift, so wird nach Benedikt (J. 1890) ein Theil der Oelsäure in Isoölsäure übergeführt und dadurch die Ausbeute an festen Fettsäuren um 15 bis 17 Proc. erhöht. — Nach Schmidt werden 10 Th. Oelsäure mit 1 Th. Chlorzink auf 180° erhitzt, dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure, endlich mit reinem Wasser ausgekocht, vollständig vom Wasser getrennt, und sodann, gerade so wie dies mit den nach dem Schwefelsäure-Verseifungsverfahren gewonnenen Fettsäuren geschehen muss, mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird nach dem Erkalten durch Abpressen in Kerzenmaterial und Oelsäure getrennt. Das Verfahren ist beachtenswerth. Die Ueberführung der Oelsäure in feste Palmitinsäure, welche früher von Cramer (J. 1876), dann von Radisson in Marseille im Grossen durchgeführt ist, gründet sich auf die schon 1841 von Varrentrapp entdeckte Einwirkung von überschüssigem Aetzkali auf Oelsäure, wobei letztere in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff zerfällt nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2\,KOH = C_{16}H_{31}KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Die Ausführung der Reaction im Grossen geschieht in gusseisernen Cylindern mit Deckeln von Eisenblech von etwa 3 m Durchmesser (Fig. 221). In diese werden ungefähr 1,5 t Oelsäure und 2,5 t Kalilauge von 43° B. gepumpt und durch eine Feuerung erhitzt, welche hinreichend weit entfernt ist, um ein Ueberhitzen zu vermeiden. Der anfangs entwickelte Dampf entweicht durch ein Mannloch *m* im Deckel. Wenn die Seife trocken wird, schliesst man das Mannloch und leitet die entweichenden Gase durch Rohre *z* nach einem Condensationsthurm und sodann in einen Gasbehälter.

Die Temperatur der Masse wird langsam auf 320° gesteigert. Ein Rührwerk hält die Masse in beständiger Bewegung. Bei 290° beginnt die Wasserstoffentwickelung, nachdem die Seife geschmolzen ist; wenn die Temperatur von 320° erreicht ist, nehmen die entweichenden Gase einen eigenthümlichen Geruch an. Alsdann muss die Operation plötzlich beendigt werden, da sonst Zersetzung eintreten würde. Es werden daher Dampf und Wasser in den Cylinder eingeführt und zugleich eine Klappe am Boden desselben geöffnet, durch welche das Kaliumpalmitat in einen offenen Wasserbehälter fällt, wo es mit einer gewissen Menge Wasser durch Dampf gekocht wird. Der Inhalt des Behälters sondert sich beim Absetzen in zwei Schichten, eine obere von neutralem Kaliumpalmitat und eine untere von Kalilauge von etwa 18° B. Das Kaliumpalmitat wird in einem anderen Gefäss durch Schwefelsäure zersetzt, wobei eine hellbraune Palmitinsäure erhalten wird, die beim Erkalten in grossen Tafeln krystallisirt. Nach der Destillation ist sie vollkommen weiss, brennt mit heller, rauchfreier Flamme und kann der besten Stearinsäure an die Seite gestellt werden. Mit gewöhnlicher Stearinsäure gemischt, hebt sie das Bestreben derselben zu krystallisiren, auf und gibt ihr eine Durchscheinendheit, welche von den Kerzenfabrikanten sehr geschätzt wird. Man hat auch versucht, das Kaliumpalmitat durch Kochen mit Kalkmilch zu zersetzen, um das Kali zu regeneriren. Indess muss man hierbei in so verdünnter Lösung arbeiten, dass die erhaltene Lauge nur 6° B. zeigt und die Kosten ihrer Concentration auf 43° B. nicht unerheblich sind.

Fig. 221.



Zur Ueberführung der in Fetten und Oelen enthaltenen Oelsäure in eine feste Fettsäure wird nach Wunder (J. 1901) das Fett in schmiedeisernen Kesseln auf etwa 80 bis 90° erhitzt und sodann etwa $^1/_5$ der ganzen zur Verwendung kommenden, durch Erfahrung nach der Natur des Fettes festgestellten Menge (5 bis 15 Proc.) an Schwefelsäure von 66° zugefügt und dabei ein schwacher Dampfstrom von etwa 150° hindurchgeleitet. Ist dadurch und durch fortgesetzte directe Unterfeuerung die Temperatur auf 120° gestiegen, so wird der Rest an Schwefelsäure eingetragen und je nach der Art des Fettes eine kürzere oder längere Zeit hindurch (event. stundenlang) durch schwache Unterfeuerung eine bestimmte Temperatur innegehalten. Diese Temperatur liegt für animalische Fette am vortheilhaftesten bei etwa 150°, für vegetabilische tiefer. Nach genügend langer Einwirkungsdauer wird der Dampf abgestellt, die Masse in einen kupfernen Kessel herübergepumpt und dort mit kochendem Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise weiter verarbeitet. — Bei dem vorliegenden Verfahren wird eine vollständige Zersetzung der sich bildenden Glycerinschwefelsäure zu einer kohligen Masse bewirkt, wobei sich schweflige Säure bildet. Die Umwandlung der Fettsäuren wird durch den eingeleiteten, überhitzten Dampf wesentlich unterstützt und schützt diese zugleich bei den innegehaltenen Temperaturen vor Zersetzung. — Versuche haben ergeben, dass innerhalb weiter Grenzen und unabhängig von der Menge der in dem ursprünglichen Fett enthaltenen Oelsäure die Umwandlungsreaction stets bei einem bestimmten Punkte stehen bleibt, d. h. also, dass bei der Verarbeitung irgend eines ölreicheren oder -ärmeren Fettes stets etwa 30 Proc. bei 250 Atm. Druck abpressbares Oel hinterbleiben, aus welchem Grunde sich die Methode nicht nur auf die Fette selbst, sondern auch auf die Fette unter Zusatz des ganzen oder eines Theiles des aus den Pressen ablaufenden Oeles anwenden lässt.

Glycerin.

Glycerin[1]), $C_3H_8O_3$ oder $C_3H_5(OH)_3$, ist in Form von neutralen Estern (Triglyceriden) der festen und flüssigen Fettsäuren in den meisten Fetten enthalten und lässt sich daraus durch Behandeln mit Basen oder Säuren, durch überhitzten Wasserdampf Wasser abscheiden. Der Siedepunkt des Glycerins ist bei 290°.

Zur Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen reinigt man die Unterlauge zunächst durch Zusatz von Kalkmilch von Seife, zieht sie von dem Niederschlag von Kalkseife ab, dampft sie bis zur Sättigung mit Chlornatrium ein, neutralisirt sie genau mit Salzsäure, wobei sich noch eiweissartige Stoffe abscheiden, und versetzt sie dann, um die letzten Spuren von gelöst gebliebenen seifigen Stoffen in Folge der Bildung von basischen Metallseifen auszufällen, mit Salzen und darauf Oxyden von Metallen: Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Zinn, Kupfer, Aluminium. Die von den Niederschlägen getrennte Lauge dampft man weiter ein, um das Chlornatrium zum Krystallisiren zu bringen und concentrirt schliesslich auf Rohglycerin (J. 1890 u. 1891).

Die Destillation des Glycerins bildet einen grossen Fortschritt in der Glycerinfabrikation. Man leitet durch Glycerin, welches bei möglichst niedriger Temperatur auf 1,15 Vol.-Gewicht eingedampft ist, mehrere Stunden einen Dampfstrom von 100 bis 110° mit Hilfe eines durchlöcherten Rohres, bis die übergehenden Producte aufhören, sauer zu reagiren, erhitzt dann unter fortdauerndem Einleiten von überhitztem Dampfe das Glycerin auf 170 bis 180°, jedenfalls nicht über 200°, wobei es mit dem Dampf übergeht.

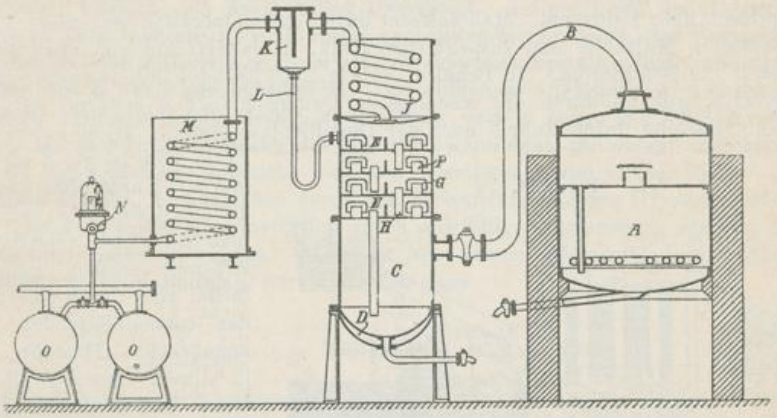
Nach dem Ruymbeke'schen Glycerinverfahren (J. 1896) wird die Seifenunterlauge, welche zur Gewinnung des Glycerins möglichst schwach an freiem Alkali sein und zum vortheilhaften Betriebe nicht mehr als 0,5 bis 1 Proc. (auf NaOH berechnet) enthalten soll, in das sog. Mischgefäss abgelassen, welches mit einer Eintheilung versehen ist, an der man die zur Verarbeitung kommende Menge an Lauge ablesen kann. Auf Grund einer titrimetrischen Bestimmung des Alkaligehaltes wird nun die berechnete Menge an Schwefelsäure hinzugefügt und von dem sich bildenden, mehr oder weniger schleimigen Niederschlage durch Filterpressen abfiltrirt. Die neutrale, klare Lauge wird nun in die Concentrationsgefässe gepumpt; dies sind etwa 3 m hohe Eisengefässe von 1 bis $1^1/_4$ m Durchmesser, welche durch Dampfschlangen erhitzt werden unter gleichzeitiger Anwendung eines Vacuums. Hier wird die Lauge bis zu 22° Bé. eingedampft und dann in einen zweiten, ebenso construirten Eindampfapparat gebracht, in welch letzterem bis zu 28° Bé. concentrirt wird. Dieses Arbeiten in zwei Gefässen ist als das beste befunden worden, sowohl in Bezug auf die Geschwindigkeit, als auch auf die Bequemlichkeit bei der Abfallsalzgewinnung. Bei der Concentration von 28° Bé. scheidet sich der bei weitem grösste Theil des Salzes aus. Wenn dieses Stadium erreicht ist, wird die Lauge durch ein Rohr, welches etwa $^1/_4$ der Höhe des Cylinders von der Basis entfernt ist, abgelassen. Hierauf öffnet man die Arbeitsthür und drückt die dicke Salzmasse direct auf die untenstehenden Vacuumfilter (Eisenkisten mit falschem Boden), wobei die Lauge abgesaugt wird, das Kochsalz am Filter zurückbleibt und wieder zum Aussalzen von Seifen verwendet werden kann. Die 28° Bé. starke Lauge kommt nun wieder in Eisencylinder von der oben beschriebenen Grösse, welche durch Dampfschlangen und directen Dampf von 9 Atm. Druck unter Anwendung eines Vacuums von 60 bis 65 mm erhitzt werden. Das Glycerin destillirt mit dem Wasser-

1) Das Glycerin (Oelsüss) wurde von Scheele im J. 1779 bei Gelegenheit der Bereitung des Bleipflasters in der Apotheke zu Köping in Schweden entdeckt.

dampfe in die entsprechend angebrachten Vorlagen und Kühler über, und zwar so, dass die ersten Vorlagen nahezu reines, die folgenden mehr und mehr verdünntes Glycerin enthalten. Es wird jetzt im Vacuum bis zum spec. Gewicht 1,263 bis 1,265 concentrirt, nochmals mit Wasserdampf destillirt und abermals concentrirt. Man erhält nach diesem Verfahren Glycerin, welches in Bezug auf spec. Gewicht und Chlorgehalt allen Anforderungen der Dynamitfabriken entspricht und durch die bekannte Entfärbung mit Thierkohle ganz wasserhell erhalten werden kann. — Nahezu die ganze Menge des in Amerika erzeugten Glycerins wird nach diesem Verfahren hergestellt (J. 1900).

Nach Heckmann (J. 1892) wird in die das Rohglycerin enthaltende Destillirblase *A* (Fig. 222) überhitzter Dampf von etwa 200 bis 300° eingeleitet. Die Glycerinflüssigkeit kann dabei eine Temperatur von etwa 130 bis 180° haben. Eine Erwärmung der Destillirblase durch directe Feuerung ist unnöthig. Wenn das Rohglycerin aus sehr stark schäumenden Rohstoffen hergestellt war, so kann man in dem

Fig. 222.

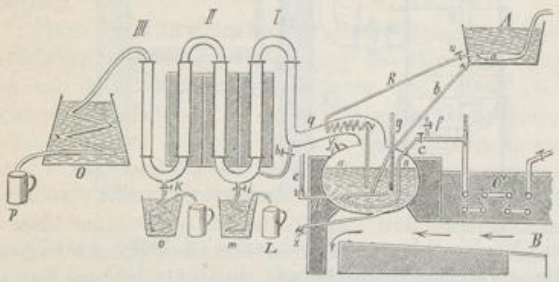


Destillirgefäss eine Vorrichtung zum Niederschlagen des Schaumes (J. 1890) anordnen. Aus der Destillirblase *A* treten die glycerinhaltigen Dämpfe durch ein Rohr *B* in ein Sammelgefäss *C*, welches mit einer Dampfheizvorrichtung, wie etwa bei *D*, ausgestattet ist, um das Sammelgefäss auf einer bei etwa 80° liegenden Temperatur zu erhalten, damit in dem condensirten Glycerin etwa enthaltenes Wasser wieder verdampft. Die Dämpfe steigen durch eine Anzahl von Abtheilungen *E*, welche über dem Sammelbehälter *C* angeordnet und mit Dampfdurchtrittsstutzen *F*, Glocken *G* und Ueberlaufrohren *H* ausgestattet sind, und müssen so die sich in den Abtheilungen ansammelnde Glycerinflüssigkeit durchströmen. Hierdurch wird in den einzelnen Abtheilungen die condensirte Flüssigkeit um so glycerinreicher, je näher dieselben nach dem Sammelgefäss *C* hin liegen, so dass die Dämpfe zuerst die glycerinreichste und weiterhin immer glycerinärmere Schichten durchdringen und allmählich ihres Glyceringehaltes beraubt werden, während der Wasserdampf weiter entweicht und in eine darüber angeordnete Kühlvorrichtung *J* gelangt, welche durch Luft, Gas oder Flüssigkeit bez. Wasser von einer 80° nicht übersteigenden Temperatur gekühlt wird. Hierdurch wird nur ein verhältnissmässig geringer Theil des Dampfes mit dem letzten Rest von Glycerin verflüssigt und in die darunter befindlichen Abtheilungen *E* zurückgeführt, wo er die Schichten von Glycerinflüssigkeit erzeugt, durch welche die Dämpfe hindurchstreichen. Um die Condensation der letzten etwa im Dampf enthaltenen Glycerinreste noch zu

befördern, kann man die Kühlvorrichtung noch mit einer weiteren Condensationsvorrichtung *K* verbinden, aus welcher durch einen Ablauf *L* die etwa noch weiterhin condensirten Antheile nach den Abtheilungen *E* geführt werden. Die nunmehr von Glycerin vollkommen freien Dämpfe werden in einem folgenden Kühler *M* vermittels Wasserkühlung völlig verdichtet. Dieses verflüssigte Wasser gelangt durch eine Probirvorrichtung *N*, mittels welcher geprüft werden kann, ob die Glycerinverflüssigung richtig geführt worden ist, in Sammelgefässe *O*. Diese stehen mit einer stark wirkenden Luftpumpe in Verbindung, so dass in dem gesammten Apparat eine Luftdruckverminderung erzeugt wird, welche es ermöglicht, die Destillation des Glycerins in der Destillirblase bei verhältnissmässig niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen. Mit Hilfe des vorstehend beschriebenen Verfahrens erzielt man ein Glycerin von 95 bis 100 Proc.

Bevor das Rohglycerin destillirt wird, ist es nach Lach (J. 1895) angezeigt, es auf 20° B. zu verdünnen, mit directem Dampf aufzukochen, etwas frische Kalkmilch zuzusetzen und nun 1 bis 2 Stunden tüchtig zu kochen. Hierauf lässt man absetzen und filtrirt über Spodiumfilter. Es genügt jedoch auch ein blosses Filtriren mittels Filterpressen über Leinwand. Man entfernt durch diese Operation den grössten Antheil an Fettsäuren, Kalkseife und suspendirtem Kalk. Das Glycerin von etwa 20° B. ist nun bereit zur Destillation. In Behälter *A* (Fig. 223) befindet sich das zu destillirende Rohglycerin, welches durch die geschlossene Dampfschlange *a* erwärmt wird. Man lässt nun dasselbe durch Rohr *b* nach der Destillirblase laufen. Diese hat eine ovale Form und ist aus 8 bis 10 mm starkem Kupferblech gearbeitet. Ist die Blase bis *n* gefüllt, was man an einer Schwimmervorrichtung ersehen kann, einfacher aber durch eine in Form der communicirenden Gefässe angebrachte Glasröhre *e*, die in ihrem unteren Theile in einen Rohrstutzen *d* versenkt ist, erkennen kann, so wird Rohr *b* abgestellt, und man beginnt bei *B* zu feuern. Nach einiger Zeit lässt man durch den Dampfüberhitzer *C* Dampf streichen, der bei Hahn *f* vorläufig frei austritt. Es ist praktischer, den Dampfüberhitzer gesondert zu feuern, besonders wenn mehrere Blasen arbeiten, weil man die Regulirung der Dampftemperatur dann besser in der Hand hat, doch lässt sich auch bei passender Einmauerung derselbe Erfolg mit einer gemeinsamen Feuerung erzielen. Zeigt das Thermometer *g* eine Blasentemperatur von etwa 120°, so lässt man unter Schliessung von Hahn *f* und Oeffnen von Hahn *c* schwach Dampf in die Blase einstreichen, was mittels einer kupfernen Schlange geschieht, die am Boden derselben ruht und mit kleinen, seitwärts gerichteten Löchern versehen ist. Die Dampfspannung, mit welcher der Dampf in die Blase tritt, ist gering (etwa $^1/_4$ Atm. Druck) und richtet sich nach der Grösse des Apparates, welcher meist 500 bis 1200 k Fassung hat. Es wird dann schärfer gefeuert, so dass die Blasentemperatur, d. h. die Temperatur des Glycerins in der Blase bis auf 200 bis 220° steigt, während die Dampftemperatur zwischen 220 bis 260° liegen kann. Es findet nun eine flotte Destillation statt, die aber nicht zu sehr forcirt werden darf. Bei Beginn der Destillation geht fast nur Wasserdampf über; erst allmählich reichern sich die Dämpfe mit Glycerin an. Die Hahnstellung in den Kühlern *I*, *II*, *III* ist derart: *h* ist halb geschlossen,

Fig. 223.



i und *k* sind offen. Die ganze Kühlvorlage besteht aus Kupferblech und beruht der Hauptsache nach auf Luftkühlung, ja die Sectionen I und II sind sogar mit einer Holzverschalung umgeben, in welcher Thüren angebracht sind, um die raschere oder langsamere Kühlung zu regeln. Allmählich erhitzt sich nun die Kühlvorlage derart, dass in Section I eine Temperatur von über 100° herrscht, demnach kein Wasserdampf zur Condensation gelangt, sondern nur ein Glycerin von 28° B., welches durch Hahn *i* in den kleinen Kühler *m* läuft und durch ein Uebersteigrohr in die Blechkanne *L* rinnt. In Section II condensirt sich schon etwas Wasser mit Glycerin, und das durch den kleinen Kühler *n* abfliessende Glycerin hat nur noch 10 bis 15° B., je nachdem man den Gang der Destillation geregelt hält. In dem grossen Kühler *O* wird fast nur Wasser condensirt, so dass die nach Gefäss *p* laufende Flüssigkeit nur noch ganz schwach süsslich schmeckt. — Die Fractionen von II und III kommen wieder bei der Verdünnung von Rohglycerin zur Verwendung, oder man dampft Fraction II im Vacuum auf 30° B. zu sog. Dynamitglycerin ein. Ist die Destillation im Gange, so öffnet man Hahn *h* ganz, damit das in dem ersten Rohrstutzen condensirte Glycerin nicht in die Blase zurückfliesst, sondern sich mit Fraction I vereinigt. Ist ein Theil des Glycerins abdestillirt, so kann man aus *A* Rohglycerin nachlaufen lassen, durch eine Rohrleitung *R*, welche bei *g* in den Helm der Blase eintritt, hier eine Spirale *v* bildet und dann erst nahe dem Boden der Blase ausmündet. Das zufliessende Glycerin wird durch die abstreichenden Glycerindämpfe derart vorgewärmt, dass es schon mit 200° in die Blase kommt. Durch richtige Stellung des Hahnes *u* kann dann der Zulauf ununterbrochen sein. An der Glasröhre *e* ersieht man den jeweiligen Stand in der Blase. Ist die Destillation beendet, so kann man durch den Ablaufstutzen *x* den Glyceringoudron abziehen. Dieser Stutzen muss natürlich durch sorgfältige Abmauerung vor dem Anprall der Feuerung geschützt werden. Meist ist aber dieser Rückstand derart zähe, dass man ihn durch das Mannloch *y* herausschaffen muss.

Kautschuk.

Kautschuk findet sich in dem Milchsaft vieler Pflanzen, namentlich der Artocarpeen, Euphorbiaceen und Apocyneen, besonders *Ficus elastica, F. indica, Artocarpus integrifolius, Siphonia elastica.*

Nach Höhnel (J. 1887) wird der Milchsaft auf einer Form durch Aufgiessen in dünnen Schichten aufgetragen und diese Schichten allmählich im heissen Rauche getrocknet; oft werden so über 100 Schichten erzeugt. — Oder der Milchsaft wird aus der Pflanze unmittelbar in kleine Gruben geleitet, welche im Humus hergestellt werden, und da eintrocknen gelassen. Die Humusschicht wirkt wie ein Filter; der wässerige Theil der Milch filtrirt ab (und verdunstet auch zum Theil), während der Kautschuk zurückbleibt. Dieses Verfahren ist ein sehr rohes und kann auch nur in der trockenen Jahreszeit angewendet werden. — Der Milchsaft wird mit etwas Wasser versetzt und einige Tage stehen gelassen, um zu gerinnen. Die ausgeschiedene Kautschukmasse wird an der Sonne oder im Rauchfeuer getrocknet, nachdem sie vorher durch Kneten und Pressen von der überschüssigen Flüssigkeit befreit wurde. — Der Milchsaft wird mit einer Salz- oder Alaunlösung oder mit einer Säure oder dem Extracte bestimmter Pflanzen versetzt, wodurch er rasch gerinnt; das Gerinnsel wird gepresst und getrocknet. — Der Milchsaft wird mit sehr viel Wasser versetzt (mit der 4- bis 8fachen Menge); es scheidet sich hierauf beim ruhigen Stehen der Kautschuk in Form eines dicken Rahmes ab, welcher mehrfach gewaschen und getrocknet wird, letzteres entweder in Rauch, oder sehr langsam an der Luft. — Der Milchsaft wird in flachen Gefässen einfach eintrocknen gelassen. — Der Milchsaft ist sehr concentrirt und wird unmittelbar auf den Arm des Sammlers fliessen gelassen, wo er rasch trocknet und dann in Form eines Ringes herabgerollt wird. — Oder der concentrirte ausfliessende Milchsaft tritt auf die Rinde oder fällt auf den Boden, wo er gesammelt und zu Kugeln oder Spindeln u. dgl. vereinigt oder aufgewickelt wird. In gleicher Weise werden auch Abfälle, Milchreste u. dgl. behandelt. — Nach dem ersten Verfahren wird die werthvollste Kautschuksorte des Handels, der „Para“ erzeugt. Aber auch in Columbien wird diese Gewinnungsart manchmal angewendet.

Der Para-Kautschuk besteht aus lauter meist unter 0,5 mm dicken Schichten, welche weiss bis dunkelgrau sind und durch scharfe schwarze Linien, die vom Räuchern herrühren, getrennt erscheinen. Je feiner und gleichmässiger diese Schichten sind, was man an Querschnitten leicht beurtheilen kann, desto werthvoller ist das Muster. Eingeschlossene Luftblasen (Hohlräume) sind Zeichen minderer Güte. Sobald aber einzelne 1 bis 2 cm dicke, aus weissem, blasenreichem Gummi bestehende Schichten vorkommen, welche aus coagulirten dick aufgetragenen Massen bestehen, hat man es mit sog. Secunda-Para zu thun. — Das zweite Verfahren wird in Columbien, Centralamerika, stellenweise neben anderen Verfahren auch in Afrika und Südasien angewendet; man gewinnt ein wasserreiches, stark verunreinigtes, minderwerthiges Product. — Die Verfahren, welche auf der Coagulation des Milchsaftes beruhen, liefern ebenfalls eine sehr wasserreiche schlechte Waare, welche im Innern häufig noch milchige Flüssigkeit einschliesst. Namentlich sind jene Sorten schlecht, welche durch Coagulation mit fremden Zusätzen, z. B. Salzen, erzeugt werden. Coagulation wird häufig im nördlichen Südamerika, in Theilen Centralamerikas, in Westafrika, ferner in Indien und auf den Sundainseln angewendet. Diese Sorten werden meist rasch getrocknet und besitzen daher eine schwarze, stark nach Rauch riechende, oft sogar verbrannte Oberfläche. Erfolgt das Trocknen zu rasch im Rauche oder an der Sonne, so werden sie oft an der Oberfläche weich und schmierig. Solche klebrig-schmierige Sorten werden „harzig" genannt; sie kommen besonders oft unter indischen, westafrikanischen und centralamerikanischen Mustern vor. Doch darf dabei nicht vergessen werden, dass südasiatische Waare manchmal auch künstlich durch Vermischen mit pflanzlichen Extracten oder mit Harzen verfälscht wird. Sog. „harzige" Kautschuke gehören zu den geringwerthigsten Sorten. Frische Proben von durch Coagulation erhaltenen Sorten, also z. B. afrikanische „Zungen" oder Borneo-„Lappen", zeigen im Querschnitte eine homogene, einige Millim. dicke, graue, wasserarme Rinde und einen grossen, weissen bis violetten, gelbrothen oder fleischfarbenen Kern, welcher ganz weich ist und beim Durchschneiden meist noch etwas Wasser oder Milchsaft austreten lässt. Im Allgemeinen sind durch Gerinnen erhaltene Sorten arm an Holz- oder Rindenstückchen, welche am häufigsten bei jenen Sorten vorkommen, welche nach dem 7. oder 8. Verfahren gewonnen wurden. — Das unter 5 angeführte Verfahren, bei welchem der Kautschuk in Form eines Rahmes abgeschieden wird, liefert eine gute Waare. Hierher gehören gewisse centralamerikanische Sorten. — Durch einfaches Eintrocknenlassen des Milchsaftes in flachen Gefässen (Verfahren 6) erhält man ein ganz ähnliches, auch geschätztes Product. Hierher gehören Sorten aus Gabun und Indien, ferner der Nuvetas und der Käsegummi, welche beide afrikanischen Ursprungs sind (vgl. J. 1889).

Kautschuk gehört nach Wallach (J. 1885) zu den Polyterpenen $(C_{10}H_{16})x$. Wenn nach Gladstone (J. 1889) Kautschuk im Vacuum über 200° erhitzt wird, so entsteht ein Gemisch von Isopren, Kautschen und Heveen. In diesen ist das Mengenverhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff nicht geändert, wohl aber nach den optischen Eigenschaften die Structur, so dass die vier Verbindungen durch folgende Formeln wiedergegeben werden können:

Kautschuk	$nC_6C_4H_{16}$
Isopren	C_4CH_8
Kautschen	$C_4C_6H_{16}$
Heveen	$nC_2C_3H_6$

Weber (J. 1900) meint, dass die Hauptmenge des Kautschuks aus einem Kohlenwasserstoff, $n\text{-}C_{10}H_{16}$, besteht, der in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich ist, dass daneben, wenigstens in Pará, sich eine geringe Menge eines in den genannten Lösungsmitteln unlöslichen Körpers von erheblich höherem Wasserstoffgehalt und hohem Sauerstoffgehalt findet, sowie dass als weitere Verunreinigungen Sauerstoffadditionsproducte des Polyprens stets vorhanden sind, die diesem gegenüber keine Löslichkeitsunterschiede aufweisen.

Kautschuk schmilzt bei etwa 200°, wird dann aber nicht wieder fest; es löst sich in Benzol und in Schwefelkohlenstoff [1]).

1) Bis zum Jahre 1820 wurde Kautschuk fast nur zum Radiren benutzt, woher der englische Name „India Rubber" stammt; 1823 machte Macintosh zuerst seine wasserdichten Gewebe, welche noch heute diesen Namen führen, die aber den Mangel zeigten, dass sie in der Kälte hart und unelastisch wurden. Verbreiteter wurde die Anwendung erst, als 1842 Goodyear, 1843 Hancock und Lüdersdorff das Vulcanisiren, die Herstellung einer chemischen Verbindung des Kautschuks mit Schwefel, erfanden.

Rohkautschuk wird zwischen erwärmten Walzenpaaren behandelt. Es findet hierbei ein Zerreissen des Kautschuks statt und durch auffliessendes Wasser werden die so freigelegten Unreinigkeiten fortgespült. Die weitere Verarbeitung geschieht dadurch, dass man den gereinigten Kautschuk durch Kneten im sog. Masticator vereinigt und so grössere oder kleinere massive Blöcke herstellt, aus denen man nachher Platten (Patentplatten) schneiden kann. Ferner kann man den Kautschuk lösen und zwar entweder rein oder unter vorherigem Zusatz von Schwefel, sowie anderer Stoffe und aus dieser Lösung durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels auf besonderen Maschinen ebenfalls Platten herstellen. Oder man bringt den Kautschuk durch Kneten zwischen erwärmten Walzen in einen plastischen Zustand und zieht aus dieser plastischen Masse, der man vorher auch Schwefel und andere Materialien beimengen kann, zwischen den Walzen eines Calanders ebenfalls Platten (1892).

Um die Klebrigkeit des Kautschuks in der Wärme und das Sprödewerden zu mässigen, wird Schwefel zugesetzt. Patentplatten vulcanisirt man durch Eintauchen in eine Mischung von Chlorschwefel (SCl_2) und Schwefelkohlenstoff. Für Herstellung der meisten Weichkautschukwaaren mischt man Kautschuk zwischen heissen Walzen mit Schwefel und walzt zu dünnen Platten aus. Die grosse Cohäsionskraft des Kautschuks ermöglicht es, durch einfaches Aufeinanderbügeln mehrerer solcher Plattenlagen Gummikörper von beliebiger Stärke zu erzeugen. Aus diesen zusammengesetzten dicken Platten werden z. B. Scheiben von Hand roh zugeschnitten und dann in geeigneten gusseisernen ausgedrehten Formen, entweder in Kesseln, die mit directem Dampf geheizt sind, oder in heisser Luft, oder in Pressen, deren obere und untere Pressplatte mit Dampf heizbar ist, auf die zur Vulcanisirung nothwendige Temperatur erhitzt. In gleicher Weise werden alle Formartikel hergestellt, wie: Puffer, Ringe, Pumpen, Klappen, Billardbande, Velociped- und Wagenreife, Stöpsel, Manschetten, Ventile.

Zur Herstellung der Kautschukschläuche wird um ein Metallrohr, dessen äusserer Durchmesser der Lochweite des herzustellenden Schlauches entspricht, eine oder mehrere Lagen Gummi gelegt. Da die Schläuche fast immer einen gewissen Druck auszuhalten haben, so ist es meist erforderlich, Stoffeinlagen zwischen den Gummilagen anzubringen. Es kommt also über die untere Gummischicht jetzt zunächst je nach der Wandstärke des Schlauches und nach dem Druck, den der Schlauch später auszuhalten hat, eine oder mehrere Stoffeinlagen, die man spiralförmig um den Dorn herumlegt. Zum Schluss kommen wiederum eine oder mehrere Gummischichten. Bei Saugeschläuchen bringt man ausser den Stoffeinlagen auch noch eine Metalleinlage in Form eines spiralförmig gewundenen Drahtes an. Zur Vulcanisation wird der Schlauch sammt dem Dorn in den Vulcanisirkessel geschoben und müssen deshalb diese die Länge der Schläuche haben. Da man solche jetzt bis zu 35 m Länge macht, so müsste also auch der Vulcanisirkessel mindestens diese Länge haben. Bei der Vulcanisation würde aber das Gummi erweichen, und es würden die Stellen, auf denen der Schlauch aufliegt, durch das Gewicht des metallenen Dornes gedrückt werden und in Folge dessen diese Stellen dünner werden als am übrigen Umfange des Schlauches. Dies ist unzulässig und um dies zu vermeiden und die Wandungen des Schlauches ringsum ganz gleichmässig zu erhalten, umwickelt man den Schlauch, ehe derselbe in den Vulcanisirkessel kommt, spiralförmig mit Streifen aus angefeuchteten Stoffen. Nach Beendigung der Vulcanisation werden zunächst diese Streifen entfernt und dann der Schlauch von dem Metalldorn heruntergezogen. Man wird fast bei allen Schläuchen die Eindrücke, welche der Stoff hinterlassen hat, bemerken; fast alle Schläuche haben an der Aussenfläche die Musterung eines Gewebes. (Z. angew. 1900, 625.)

Hohle Gegenstände, wie Spielbälle, Figuren werden aus zusammengesetzten Platten roh geformt, in das Innere der Körper wird etwas festes kohlensaures Ammoniak gegeben und die Gegenstände werden alsdann in geeigneten Formen auf die Vulcanisirtemperatur erhitzt. Hierbei zersetzt sich das kohlensaure Ammoniak zu Kohlensäure und Ammoniak und durch den Gasdruck wird der Kautschuk in alle Formvertiefungen fest eingepresst. Da beim Erkalten das kohlensaure Ammoniak sich zurückbildet, lässt die Spannung nach und es müssen die Spielbälle durch Einblasen von Luft erst

wieder aufgeschwellt werden. — Zur Erzeugung von Kautschukwaaren mit Einlage von Stoffen und Geweben, bez. von gummirten Geweben muss die wie oben erzeugte Gummimischung zunächst in Lösung gebracht werden. Man legt zu diesem Zwecke die zu dünnen Platten ausgewalzte Mischung in Benzin, arbeitet sie auf Walzen oder durch Umrühren gehörig durch und streicht die Lösungen mittels der sog. Spreiter- oder Streichmaschinen in mehreren dünnen Schichten auf die Stoffe auf, wobei das Lösungsmittel rasch verdunstet wird. Diese gestrichenen Stoffe werden entweder als solche in Dampf oder mit Chlorschwefel vulcanisirt und zu Mänteln, Badehauben, Kissen, Polstern, Feldflaschen, Betteinlagen, Schweissblättern u. dgl. verarbeitet, oder sie werden zwischen rohen Kautschukplatten eingebettet, oder auf dieselben aufgepresst und mit den Platten zusammen vulcanisirt. Hierher gehören Dichtungsplatten, Schläuche, Mannlochschnüre, Stoffbüchsenpackungen, Schuhe, Treibriemen, Teppiche, Läufer u. dgl.

Rothe Schläuche u. dgl. stellt man durch Zusatz von Goldschwefel her. Billigere Kautschuksachen werden unter Zusatz von Schwefelöl, Zinkoxyd, Kreide u. dgl. hergestellt.

Nach Weber (J. 1894) werden bei der Vulcanisation mit Chlorschwefel Verbindungen $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$, $(C_{50}H_{80})_2 . S_2Cl_2$ u. s. w. gebildet. Die Kautschukwaarenfabrikanten machen von der Schwefelchlorürvulcanisation bis jetzt nur beschränkten Gebrauch, da die Durchvulcanisation dickerer Kautschukschichten und selbst eine homogene Vulcanisation dünner Schichten bei der energischen Wirkung des Schwefelchlorürs auf Kautschuk nicht möglich ist. Trotzdem scheint es, dass die Vulcanisationsmethode der Zukunft für alle Artikel ein aus der Schwefelchlorürvulcanisation heraus entwickeltes Verfahren sein wird, dem gegenüber die Heissvulcanisation mit Schwefel sich nicht wird halten können, vermuthlich selbst nicht in der Hartgummifabrikation.

Hartgummi, Ebonit, ist eine von Goodyear entdeckte Abart des vulcanisirten Kautschuks, die sich durch schwarze Farbe, eine dem Horn fast gleichkommende Härte auszeichnet und deshalb zu Kämmen, Schirmgriffen und Stockknöpfen, zu Spazierstöcken, Federhaltern, Messerheften, Stethoskopen, Hörröhren, Flöten, Winkeln und Linealen, künstlichen Gebissen, Schmucksachen, Wassermessern, Säurepumpen u. dgl. dient.

Die Herstellung ist wesentlich die gleiche, wie die des Weichgummis, nur setzt man 25 bis 40 Proc. Schwefel, sehr oft auch Schwerspath, Thon und sonstige Füllstoffe zu. Die zwischen heissen Walzen hergestellte Mischung wird in Formen gepresst und in Kesseln durch Einlassen von Dampf auf etwa 135° erwärmt, wodurch sich der Schwefel mit dem Kautschuk vereinigt.

Zur Herstellung wasserdichter Stoffe wird nach Weber (J. 1893 u. 1898) mit Farbstoffen u. dgl. gemischter Kautschuk unter Anwendung von Lösungsmitteln in eine teigige Masse verwandelt. Diese wird durch Maschinen auf die Rückseite der Gewebe aufgestrichen und sodann entweder durch Behandlung mit Chlorschwefel oder durch Trockenvulcanisation bei höherer Temperatur vulcanisirt. Werden die Stücke kalt, mit Schwefelchlorür, vulcanisirt, so ist jede an und für sich zulässige Kautschukmischung anwendbar, doch werden in diesem Falle mit Vorliebe die aus Oel mittels Schwefelchlorür dargestellten Surrogate verwendet. Schwefel, Schwefelmetalle oder Thiosulfate werden diesen Mischungen natürlich nie zugesetzt, da dieselben nur schaden können. Andererseits wird für Kautschukmischungen, die in der Folge bei höherer Temperatur vulcanisirt werden sollen, fast ausschliesslich das durch Erhitzen von Ricinusöl mit Schwefel erhaltene Surrogat verwandt und diesen Mischungen wird stets auch noch die zur Vulcanisirung erforderliche Menge Schwefel zugefügt, häufig auch noch Schwefelüberträger, wie Antimonsulfid oder Bleithiosulfat. Die Kautschukmasse wird in 3 bis 4, unter Umständen auch 5 dünnen Schichten auf die Stoffe aufgetragen und es ist oft zweckmässig, aber durchaus nicht nothwendig, für die verschiedenen Schichten verschiedene Mischungen anzuwenden. Bei der kalten Vulcanisirung wird Schwefelchlorür in 40 bis 200 Th. Schwefelkohlenstoff oder Benzol gelöst, dann werden die Stoffe rasch durchgezogen. Hierbei benetzen sie sich mit der Lösung, das Lösungsmittel dringt in den

Kautschuk ein, verdunstet in wenigen Secunden, eine ausserordentlich geringe Menge Chlorür in dem Kautschuk zurücklassend, und diese zurückgelassene Menge Chlorür wird sodann von dem Kautschuk gebunden unter Vulcanisation desselben.

Kautschukersatz wird seit Jahren eifrig gesucht. Nach Altschul (J. 1896) werden werthvolle schwefelreiche, aber chlorarme Surrogate dadurch erhalten, dass man vor der Behandlung der Oele mit Chlorschwefel ihre Schwefeladditionsproducte durch Erhitzen mit Schwefel auf 140 bis 160° bildet. Man erhitzt 1 k Leinöl mit 100 g Schwefel $1^1/_2$ Stunde auf 140 bis 160°, verrührt das so erhaltene Schwefelleinöl mit 100 bis 120 g Chlorschwefel, S_2Cl_2, unter Zusatz eines Verdünnungsmittels wie Benzin oder Schwefelkohlenstoff, zerreibt das Product und verdunstet das Verdünnungsmittel und die gebildete Salzsäure.

Nach Henriques (J. 1893) geben

100 Th.	Leinöl	mit	30 Th.	S_2Cl_2	ein	festes	Surrogat
„ „	Mohnöl	„	35	„	„	„	„	„
„ „	Rüböl	„	25	„	„	„	„	„
„ „	Cottonöl	„	45	„	„	„	„	„
„ „	Olivenöl	„	25	„	„	„	„	„
„ „	Ricinusöl	„	20	„	„	„	„	„

Das Verfahren von Henriques (J. 1894) unterscheidet sich von der bekannten Behandlung von trocknenden Oelen, wie Lein-, Rüb-, Mohn-, Hanf- und Cottonöl, mit Chlorschwefel dadurch, dass man die Oele vor dieser Behandlung oxydirt, um schwefel- und chlorarme, nicht klebrige Kautschuksurrogate zu erzielen, welche unter der Bezeichnung „Factis“ in den Handel gelangen.

Nach Zühl (J. 1901) werden Harze oder harzartige Körper, wie Pech, Asphalt, mit Holzöl unter Erwärmen gemischt, die Mischung wird mit Chlorschwefel behandelt und event. nachträglich noch mit Schwefel erhitzt. Soll ein Ersatz für Guttapercha hergestellt werden, so wird obiger Mischung noch Paraffin zugesetzt.

Zur Herstellung von weissem Factis mischt Höhn (J. 1900) Rüböl mit 17 Proc. Chlorschwefel.

Guttapercha.

Die Gewinnung der Guttapercha [1]), der eingetrocknete Milchsaft von *Isonandra Gutta*, eines besonders an den Ufern der Meerenge von Malacca, auf Borneo, in Singapore wachsenden Baumes, geschieht wie die des Kautschuks.

Gutta, $C_{10}H_{16}$, der nützlichste und an Menge vorwiegende (40 bis 85 Proc.) Bestandtheil der Guttapercha, kann durch Fällung seiner Lösung in Chloroform mit absolutem Alkohol in Form weisser Flocken erhalten werden und besteht nach Oudemans aus 88,24 Proc. C und 11,76 Proc. H, welcher Gehalt der Formel $C_{20}H_{32}$ entspricht. Seine Eigenschaften zeigen im Grossen und Ganzen Aehnlichkeit mit denen der Guttapercha selbst. — Fluavil stellt ein festes amorphes Harz dar und wird aus einer auf kaltem Wege hergestellten alkoholischen Guttaperchalösung durch Verdampfen dieser bei 100° im luftleeren Raum gewonnen. Seine Zusammensetzung ist aus der Formel $C_{20}H_{32}O$ oder $C_{10}H_{16}O$ ersichtlich. — Alban endlich ist durch Lösen in siedendem Alkohol und langsames Verdunsten dieser Lösung in Gestalt blätteriger Krystalle zu erhalten, welche in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind, die Formel $C_{20}H_{32}O_2$ oder $C_{10}H_{64}O_2$ besitzen und in ihren chemischen Eigenschaften sich dem Fluavil analog verhalten. — Die die Guttapercha verändernden und in seiner Verwendung schädigenden Einflüsse sind auf den Grad seiner Verunreinigungen und namentlich auf die Oxydation der Gutta zurückzuführen, welche diese in Fluavil und Alban spaltet und deren Grund einmal in der Einwirkung des Lichts und der Luft und ferner in dem wechselnden Wassergehalt der Guttapercha liegt (J. 1892 u. 1898).

1) E. Obach: Die Guttapercha (Dresden 1899).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Guttapercha zähe, steif, wenig elastisch und wenig dehnbar. Bei 50° wird die Guttapercha weich, bei 70 bis 80° leicht knetbar und formbar, so dass bei dieser Temperatur, zwei Stücke an einander gedrückt, sich vollkommen zu einem Stück vereinigen.

Die Reinigung und Verarbeitung der Guttapercha zu Platten geschieht wie beim Kautschuk zwischen kalten und heissen Walzen.

Die Unveränderlichkeit der Guttapercha in feuchter Luft und die Unempfindlichkeit gegen Säuren und Laugen machen sie geeignet zu Riemen zum Maschinenbetriebe, zu Pumpen, Schläuchen, Spritzen, Liederungen, Sohlen u. s. w. Zu chirurgischen Zwecken haben die hieraus gefertigten Sonden, Bougies, Katheter u. s. w. Vorzüge. Durch Formen, Prägen, Treiben, Giessen u. s. w. verfertigt man aus der Guttapercha Leisten, Täfelwerk, Rahmen, Messerhefte, Spazierstöcke, Peitschen, Knöpfe, Tabakdosen, Flaschen und Gefässe aller Art, Hähne, Heber, Trichter, Ueberzüge für Walzen zum Pressen und Appretiren, Büsten, Matrizen zur Galvanoplastik u. s. w. Als Nichtleiter der Elektricität eignet sich die Guttapercha zum Ueberziehen der Telegraphendrähte in unterirdischen und submarinen Leitungen.

Balata. Die der Guttapercha ähnliche Balata wird aus dem eingetrockneten Milchsafte der *Bully-tree (Sapota Muelleri)*, einer über ganz Guyana verbreiteten Sapotacee, gewonnen. Man verwendet sie zur Anfertigung von Treibriemen, Sohlen und Absätzen, ferner als Isolator für Telegraphendrähte und in der Zahnarzneikunde (J. 1900).

Celluloid. Unter dem Namen Celluloid wird zur Herstellung von Schmucksachen und dergleichen vielfach ein Gemisch von Nitrocellulose und Campher verwendet.

In deutschem Celluloid sind enthalten:

Nitrocellulose (Collodiumwolle) .	64,89	Theile
Campher	32,86	„
Farbstoff	2,25	„

Man bereitet Nitrocellulose für die Zwecke der Celluloidfabrikation aus Papier, Baumwolle und sogar aus Hobelspänen, indem man dieselben in ein Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Salpetersäure, dessen Temperatur 22° nicht übersteigen darf, allmählich einträgt, kurze Zeit darin verbleiben lässt, dann herausnimmt, in fliessendem Wasser wäscht und dann die letzten Spuren anhaftender Säure durch schwaches Ammoniak oder Sodalösung neutralisirt. Das so bereitete Product wird weiter gereinigt durch Behandlung mit einer 2proc. Lösung von Kaliumpermanganat, der man noch etwas Säure zusetzt. Nach einstündiger Wirkung dieser Flüssigkeit wird das Product abermals gründlich gewaschen, dann sorgfältig getrocknet und mit Campher vermengt. Die Wirkung des Camphers auf die Nitrocellulose besteht darin, dass das entstehende Gemisch nicht mehr hornig und hart, wie die aus Lösungsmitteln abgeschiedene reine Nitrocellulose (das sog. Celloidin), sondern in erhöhter Temperatur plastisch ist. Man kann das durch Wärme erweichte Celluloid ganz ähnlich wie Guttapercha in jede beliebige Form pressen, nach dem Erkalten behält der Gegenstand die ihm in der Wärme gegebene Gestalt bei und zeigt Zähigkeit und Elasticität. Das Celluloid besitzt seine höchste Elasticität bei etwa 90°, bei 140° beginnt es sich zu zersetzen und bei 195° ist diese Zersetzung eine plötzliche. Erhitzte Celluloidmassen vereinigen sich so vollkommen miteinander, dass die Berührungsstellen gänzlich verschwinden. Von dieser Eigenschaft wird in der Verarbeitung des Celluloids eine sehr ausgiebige Verwendung gemacht, auch hat dieselbe zu ausserordentlich zierlichen Arbeitsmethoden Veranlassung gegeben. So kann man z. B. auf Grund derselben Schildpatt, Malachit und andere gemaserte Naturproducte täuschend nachahmen, indem man Celluloidmassen von verschiedener Farbe so durcheinander knetet, dass die verschiedenen Farben nicht vollständig durchmischt werden, sondern streifenweise nebeneinander liegen. — Neuerdings wird der Campher durch andere organische Stoffe ersetzt (J. 1901, 609).

Conservirung des Holzes.

Der Widerstand des Holzes gegen zerstörende Einflüsse ist verschieden, je nach Ursprung, Alter, Splint und Kern, Feuchtigkeitszustand u. dgl. Buchenholz und Eichenholz dauern, wenn sie fortwährend unter Wasser stehen, Jahrhunderte lang. Erlenholz dauert im Trocknen nur kurze Zeit, unter Wasser hat es dagegen grosse Beständigkeit. Andere Holzarten werden im Wasser rasch zerstört. Am längsten widersteht allgemein sehr harzreiches Holz, da der Harzgehalt das Eindringen der Feuchtigkeit verhindert. Darauf folgen die Hölzer, welche sehr dichte Holzlagen haben und die fäulnisswidrige Stoffe (Gerbsäure) enthalten wie die Eiche. Besonders gefürchtet wird der Hausschwamm. Die Lebenselemente des Schwammes sind Feuchtigkeit, Mangel an Luft und Licht. Hieraus folgt unmittelbar das Heilverfahren, welches darin besteht, die Feuchtigkeit zu entfernen und eine ununterbrochene Luftbewegung herbeizuführen. Von den chemisch wirkenden Mitteln, die zur Vertilgung und Verhütung des Hausschwammes angewendet werden, ist Carbolsäure zu empfehlen.

Ausgetrocknetes Holz erhält sich an einem trocknen Orte unverändert; soll es aber einem feuchten Raume übergeben werden, so muss es vor seiner Verwendung lufttrocken und sodann mit Stoffen überzogen werden, welche das Eindringen der Feuchtigkeit in das Holz verhindern. In diesem Sinne wirkt das Bestreichen und Tränken des Holzes mit Firniss, Theer u. dgl. Die Saftbestandtheile bedingen hauptsächlich die Fäulniss des Holzes, für manche Zwecke empfiehlt sich daher das Auslaugen (Auslohen) in kaltem oder heissem Wasser oder durch Dämpfen oder die Ankohlung.

Wichtig ist die Tränkung des Holzes mit chemisch wirkenden Stoffen, besonders mit Sublimat, Chlorzink, Chloraluminium (J. 1887) und Kreosot.

Kyan's conservirende Flüssigkeit ist Quecksilberchloridlösung. Für die Eisenbahnschwellen der englischen Bahnen besteht die Lösung aus 1 k Sublimat und 46 *l* Wasser, auf anderen Bahnen aus 1 k Sublimat und 80 bis 180 *l* Wasser. Man legt die Schwellen in lange wasserdichte, hölzerne Tröge, welche die Lösung enthalten. Nach Erfahrungen bei dem Kyanisiren von Eisenbahnschwellen auf der badischen Bahn soll man

Hölzer	von		82 mm	Stärke	4	Tage
„	„	55 bis	150	„	„	7	„
„	„	150 „	180	„	„	10	„
„	„	180 „	240	„	„	14	„
„	„	240 „	300	„	„	18	„

in die Lösung einlegen, welche 1 k Sublimat auf 2 hl Wasser enthält. Die herausgenommenen Hölzer werden mit Wasser abgewaschen, und vor Regen und Sonne geschützt zum Trocknen aufgebaut. — Die Wirksamkeit des Quecksilberchlorids beruht hauptsächlich darauf, dass es mit den Eiweissstoffen des Saftes unlösliche Verbindungen bildet, welche der Fäulniss widerstehen; es wird nach und nach dabei zu Quecksilberchlorür (Calomel) reducirt, welches allmählich zum Theil als weisse Auswitterung an der Oberfläche des Holzes erscheint.

Nach Burnett (1840) wird Holz mit einer Lösung von 1 k Chlorzink auf 90 *l* Wasser unter Anwendung von Hochdruck getränkt. Das Chlorzink wird zur Tränkung der Bahnschwellen auf vielen deutschen Eisenbahnen angewendet. — Neben dem Chlorzink wird auch Kupfervitriol und holzessigsaures Zink angewendet.

Für Eisenbahnschwellen hat sich ferner das Kreosotiren auf vielen Bahnen als vorzüglich bewährt. Auch Harzkreosotseife wird empfohlen (J. 1890).

Carbonileum von Avenarius ist schweres Steinkohlentheeröl, welches zu hohem Preise verkauft wird; neuerdings soll dasselbe gechlort werden (J. 1889, 1206).

Versuche von Seidenschnur (J. 1901) ergaben, dass die desinfectorische Kraft des Theeröls wenigstens 3mal so gross ist als die des Chlorzinks. Wie die mit Mucor mucedo und dem schwarzen Bacillus angestellten Culturversuche zeigten, ist dies Verhältniss für das Theeröl in vielen Fällen indess noch günstiger. In der Praxis wird

zum Schutze einer kiefernen Schwelle eine Menge von etwa 35 k einer wässerigen Chlorzinklauge mit einem Gehalt von 0,85 k festen Chlorzinks als genügend angenommen, selbst unter Berücksichtigung der Auswaschbarkeit desselben. Das mittels Harz-Natronseife in Form einer feinen Emulsion in Kiefernholz eingebrachte Theeröl lässt sich durch oft abwechselndes Einlegen und Wiedertrocknen nur in verschwindender Menge aus dem Holz entfernen, und nach Feststellung in den Tropen verdunstet aus einer Schwelle, wenn sie jahrelang der stärksten Sonnenglut ausgesetzt ist, der leicht verdunstbare Theil des in der äussersten Holzschicht enthaltenen Theeröls, während im Innern der Schwelle das dort vorhandene Theeröl unverändert bleibt. Da gerade hier aber bei den nach dem Emulsionsverfahren getränkten Schwellen reichlich Theeröl vorhanden ist, so ist nicht zu befürchten, dass das Theeröl aus der oberen Schicht gänzlich verschwunden ist, ehe die Schwelle der mechanischen Abnutzung anheimgefallen ist.

Um Holz schwer verbrennlich zu machen, wird es mit Wasserglas, dann mit Kalkmilch bestrichen (J. 1882, 1136). Nach Schenkel (J. 1900) wird Holz mit einer Lösung von Chlorcalcium und mit Kalkhydrat in Wasser getränkt. Um Holz für Kriegsschiffe unverbrennlich zu machen, wird nach Hexamer (J. 1899) das lufttrockene, möglichst schon zugeschnittene Holz in einer starkwandigen, luftdicht verschliessbaren Metallkammer zunächst über den Siedepunkt des Wassers erhitzt. Dann lässt man auf 60° abkühlen, evacuirt die Kammer und spritzt eine vorgewärmte Lösung von Wasserglas hinein. Ist das Holz völlig damit getränkt, wendet man schliesslich einen Druck von 10 Atm. an, um die Lösung auch in die feinsten Poren zu pressen. Das Holz wird darnach in gleicher Weise mit einer Chlorammoniumlösung behandelt, wodurch in den Poren gelatinöse Kieselsäure niedergeschlagen wird. Das dabei entstehende Kochsalz wird durch Auslaugen entfernt. Auch schwefelsaure Ammonmagnesia ist empfohlen (J. 1901).

Anhang.

Handel des deutschen Zollgebiets im Jahre 1900. (Vgl. Bd. 1, S. 777.)
Specialhandel:
(hk = 100 k.)

	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 M.	hk	1000 M.
Lebende Thiere	1 922 339 Stück	178 443	158 340 Stück	21 114
Sämereien und Gewächse	2 176 191	66 925	878 251	43 268
Abfälle, Düngungsmittel und verschiedene thierische Producte	21 581 258	211 063	4 976 773	41 547
Brennstoffe	162 314 421	222 157	182 500 911	286 216
Nahrungs- und Genussmittel	72 541 318	1 584 429	26 435 332	496 467
A. Nahrungsmittel thierischen Ursprungs.				
1. Rohe und einfach zubereitete Verzehrungsgegenstände	4 204 968	239 998	218 777	16 942
2. Fabrikate	1 619 409	150 200	44 382	7 178
B. Getreide und andere mehlige Nahrungsstoffe.				
1. Rohstoffe	53 765 154	601 990	6 959 984	72 674
Darunter:				
Weizen	12 938 638	171 117	2 950 796	38 451
Roggen	8 933 333	96 049	760 916	8 409
Hafer	4 623 514	46 726	1 059 976	12 159
Gerste	7 814 579	92 484	303 407	4 821
Mais	13 841 573	128 868	444	6
2. Fabrikate	2 104 098	46 286	3 359 752	62 316
Darunter:				
Malz	1 098 526	24 708	100 213	2 572
Reis, geschälter	507 310	10 400	1 298 193	25 769
C. Obst, Früchte, Gemüse	5 997 447	128 874	1 275 975	14 467
D. Gewürze u. dgl.	446 917	24 772	2 551 532	29 322
Darunter:				
Hopfen	27 163	7 069	96 483	25 286
E. Kaffee und Kaffeesurrogate, Cacao, Thee.				
Rohstoffe	2 044 854	192 045	80 142	1 169
Fabrikate	26 015	1 986	25 933	1 379
F. Zucker, Sirup, Melasse	14 010	529	10 151 879	217 953
Darunter:				
Rohzucker (inländischer)	Nur für die Ausfuhr		5 629 955	111 192
Kandis und Zucker in Broten u. s. w. (inländischer)	Nur für die Ausfuhr		4 257 071	100 978
G. Gegohrene Getränke	1 655 236	74 562	1 662 620	55 130
Darunter:				
Bier in Fässern	731 434	10 468	724 940	9 408
„ „ Flaschen	1 456	55	388 850	12 820

	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 M.	hk	1000 M.
Spiritus in Fässern	28 363	682	142 681	3 532
Arrac, Cognac u. dgl. in Fässern	83 388	12 748	18 051	547
Wein und Most in Fässern	623 621	34 914	141 220	9 847
Schaumwein	42 083	9 469	20 450	2 188
Wein, ausser Schaumwein, in Flaschen	7 882	1 311	80 766	10 784
H. Confituren, Conserven	36 877	7 821	86 619	11 415
Industrie der Fette, Mineralöle	19 786 081	359 958	773 305	36 630
Rohstoffe	7 633 704	203 325	380 509	16 927
Fabrikate	12 152 377	156 633	392 796	19 703
Darunter:				
Petroleum, raffinirt	9 227 099	77 240	587	10
Schmieröle, mineralische	1 245 050	22 411	11 631	215
Rohstoffe und Fabrikate der chemischen Industrie und Pharmacie	22 502 816	331 365	14 762 948	397 617
1. Rohstoffe.				
A. Rohstoffe der chem. Industrie	12 650 231	113 546	5 282 685	16 654
Darunter:				
Chilisalpeter	4 845 438	77 527	141 585	2 407
Schwefel	406 893	3 662	11 459	115
Abraumsalze (sog. Stassfurter)	1 297	3	4 682 771	11 473
Kryolith	14 604	1 022	3 149	205
Bauxit, ungereinigt	293 831	1 175	436	2
Chromerz	187 276	1 405	4 269	32
Manganerze	2 044 202	9 845	24 544	178
Schwefelkies	4 576 792	15 923	249 358	565
B. Droguen zum Medicinalgebrauche und zu Parfümerien	168 116	20 570	40 236	6 448
C. Harze	2 090 179	36 410	715 666	9 998
D. Gähr- und Klärmittel	116 157	2 447	36 976	1 127
E. Rohe Farbematerialien	1 323 995	10 834	894 223	5 633
Darunter:				
Cochenille	594	113	260	55
Blauholz	368 677	3 871	56 813	653
Gelbholz	19 191	144	5 024	43
Rothholz	19 904	299	5 767	98
Krapp	958	43	519	26
Quercitron	9 363	103	517	6
F. Gerbstoffe	2 931 939	34 613	297 974	5 403
2. Fabrikate.				
Chemisch einfache Stoffe	1 141 231	35 549	4 859 949	107 541
Brom	1	0	1 909	716
Jod	2 362	5 433	294	706
Phosphor	3 810	1 048	1 702	494
Aetzkali	2 831	99	153 786	6 151
Aetznatron	47 110	989	19 130	430
Bleiglätte	4 443	160	35 769	1 270
Gerbsäure	458	22	7 864	2 123
Salicylsäure, salicylsaures Natron	106	30	4 871	1 461
Salzsäure	36 285	163	132 098	594
Schwefelsäure	206 342	1 238	377 378	2 264
Weinsäure	1 845	399	15 106	3 263
Oxalsäure, oxalsaures Kali	44	2	35 698	1 714
Borax, Borsäure	24 032	841	28 943	1 187
Alaun; Thonerde	1 213	13	293 721	2 526
Ammoniak	19 039	1 142	31 957	1 598

	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 M.	hk	1000 M.
Ammoniak, schwefelsaures	231 046	4 852	24 308	510
Barytsalze	1 271	32	29 030	871
Bleizucker, Bleiessig	290	12	13 954	558
Brechweinstein, Antimonpräparate	6 195	793	7 857	1 163
Brompräparate	111	39	2 553	1 111
Calciumcarbid	77 027	2 057	2 241	62
Chlorkalk	3 980	46	259 536	2 855
Chlorkalium	4 835	69	1 144 693	16 312
Chlormagnesium	127	—	133 745	528
Chlorsaures Kali und Natron	16 876	1 013	9 785	607
Chromsaures Kali	3 930	236	7 261	436
Chromsaures Natron	2 533	109	30 144	1 296
Cyankalium	16	3	13 382	2 609
Jodkalium und andere Jodpräparate	99	218	1 379	3 034
Kali, schwefelsaures	8 559	103	381 248	5 318
Kalk, holzessigsaurer	123 373	2 036	1 613	27
Kalisalpeter	20 469	778	147 437	5 603
Manganpräparate	3 147	236	7 750	775
Natron, doppelkohlensaures	2 031	22	13 142	329
„ schwefelsaures	94 500	284	369 353	1 108
„ schwefligsaures u. unterschwefligs.	1 978	20	46 362	464
Potasche	15 218	487	157 610	5 674
Silbersalze	25	150	146	876
Soda, calcinirte	3 729	37	443 163	4 432
Strontianpräparate	4 209	126	4 963	223
Vitriol, blauer	23 690	1 090	18 813	884
Zinnpräparate, Zinnsalze	1 179	147	3 739	486
Präparate, chemische, zu techn. Zwecken	59 127	7 095	113 353	17 003
B. Aether und ätherische Oele, Arzneien und Parfümerien	109 064	16 735	543 899	50 888
Darunter:				
Aetherische Oele, nicht namentl. aufgeführt	4 209	5 631	3 862	4 634
Chinin, Chininpräparate	50	225	1 848	8 316
Andere Alkaloide und deren Salze	261	2 534	356	4 272
Fabrikate und Präparate zu pharmaceutischen Zwecken	11 572	2 777	23 589	7 077
Mineralwasser	82 260	2 492	437 344	8 135
Süssstoffe, Saccharin u. dgl.	304	517	654	1 243
Seife	1 773	301	39 224	5 491
C. Harzöle, Firnisse, Lacke	336 455	24 962	215 806	13 235
D. Sprengstoffe und Zündwaaren	6 208	693	98 866	18 380
Darunter:				
Sprengstoffe, wie: Dynamit, Holzpulver, Schiessbaumwolle u. dgl.	290	46	28 079	4 493
Schiesspulver	395	55	21 349	6 405
Artilleriezündungen; Patronen aus Kupfer u. dgl., Zündhütchen	1 475	325	17 313	5 194
Zündhölzer, Zündkerzchen	2 800	140	20 241	850
E. Pech, Theer und Theerdestillate	1 246 940	16 484	675 727	18 667
Pech, ausser Asphalt	554 145	2 494	43 501	653
Theer	355 535	1 778	324 368	1 687
Steinkohlentheeröle, leichte	72 104	2 163	29 942	1 048
„ schwere	32 865	230	105 057	788
Anilinöl, Anilinsalze u. dgl.	12 410	1 117	126 132	11 352
Anthracen	38 940	1 168	5	—
Holzgeist	40 666	3 660	9 463	994
Carbolsäure	42 250	2 894	24 523	1 928
Naphtalin	98 025	980	12 736	217

	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 M.	hk	1000 M.
F. Farbewaaren	382 301	18 522	1 100 941	143 643
Darunter:				
Alizarin	386	41	85 907	11 167
Anilin- und andere Theerfarbstoffe	11 741	3 816	237 812	77 289
Berliner und anderes gemischtes Blau	819	49	5 685	569
Bleiweiss	6 976	265	151 260	6 353
Bronze- und Chromfarben	1 458	87	36 771	3 677
Farbholzextracte	32 939	2 372	11 277	857
Goldpräparate, Goldsalze	1,13	44	63,25	2 467
Indigo	5 643	4 091	18 728	9 364
Catechu	55 908	2 236	10 723	450
Lithopon	128	3	58 198	1 513
Malerfarben, Tusche	1 528	160	30 651	3 678
Mennige	6 319	253	66 034	2 707
Pikrinsäure	2	—	3 553	870
Russ und Russbutten	6 898	634	22 968	919
Ultramarin	976	50	42 046	2 186
Zinkasche, Zinkweiss	48 713	2 046	149 087	6 858
Zinnober, rother	96	52	1 987	1 113
Stein-, Thon- und Glasindustrie	25 832 049	90 715	30 935 708	201 635
A. Erden und Steine; Glasabfälle	23 044 387	66 057	24 859 347	67 791
Darunter:				
Cement, hydraulische Zuschläge	20 143	34	563 939	959
„ Cement u. dgl.	772 883	2 788	5 439 919	24 480
Kaolin, Feldspath, feuerfester Thon	2 652 885	11 527	1 598 551	3 764
Asbest, Asbestfilter	68 500	2 398	4 729	213
B. Asbestwaaren	1 520	232	16 638	1 886
C. Steinwaaren	315 720	4 076	420 736	11 594
D. Thon- und Porzellanwaaren	2 339 234	9 995	4 271 062	73 688
E. Glaswaaren	131 188	10 355	1 367 925	46 676
Rohstoffe und Fabrikate der Metallindustrie, mit Ausnahme von Maschinen, Instrumenten u. Apparaten	64 650 551	768 216	50 523 877	783 282
A. Erze	52 427 514	139 129	33 431 032	18 438
Darunter:				
Bleierze	513 380	10 876	13 091	230
Eisenerze	41 078 399	75 182	32 478 876	11 928
B. Rohe unedle Metalle, auch gemünzt	10 669 467	285 348	3 137 287	75 264
Aluminium, rein, roh	9 434	1 915	2 685	545
Antimon, metallisches	14 614	1 023	1 309	93
Blei	702 522	25 091	188 253	6 506
Nickel	17 124	4 880	2 682	939
Kupfer, rohes	835 026	127 568	55 046	8 363
Roheisen	7 267 119	58 417	1 294 086	10 242
Quecksilber	5 548	3 051	233	130
Zink, rohes	227 584	8 978	503 024	20 305
Zinn, rohes; Bruchzinn	124 538	33 501	16 258	4 406
Brucheisen und Abfälle von Eisen	1 003 832	8 609	610 956	4 999
Luppeneisen, Rohschienen, Ingots	27 776	464	336 270	4 038
Scheidemünzen, Kupferabfälle	46 025	6 697	54 549	7 994
Messing und Tombak	22 141	2 425	44 212	4 854
Unedle Metalle	8 680	1 285	8 156	1 289
C. Eisenwaaren.				
Einfach bearbeitete Gegenstände	750 896	19 471	7 358 770	117 757
Fertige Fabrikate	754 728	36 534	5 788 221	298 963

	Einfuhr		Ausfuhr	
	hk	1000 M.	hk	1000 M.
D. Waaren aus anderen unedlen Metallen.				
Einfach bearbeitete Gegenstände	12 278	1 932	530 007	57 004
Fertige Fabrikate	23 624	8 424	274 927	74 636
E. Edelmetalle, auch gemünzt	12 044	277 378	3 633	141 220
Gold, roh	370,94	103 492	55,87	15 610
„ gemünzt	548,59	137 751	390,72	98 250
Silber, roh	1674,32	13 955	2848,53	23 885
„ gemünzt	368,57	2 764	317,99	2 973
Pagament, Bruchgold, Bruchsilber	457,74	15 792	1,49	52
Rohstoffe und Fabrikate der Holz-, Schnitz- und Flechtindustrie	51 493 171	337 275	4 412 089	169 582
Rohstoffe und Fabrikate der Papierindustrie	2 551 616	31 290	3 027 446	131 350
A. Rohstoffe und Halbzeug (Halbstoff)	2 387 767	20 663	1 627 757	31 333
B. Papier und Pappen	145 438	7 198	1 197 229	74 128
C. Papier- und Pappwaaren	18 411	3 429	202 460	25 889
Rohstoffe und Fabrikate der Leder-, Wachstuch- u. Rauchwaarenindustrie	1 446 342	281 544	702 378	266 293
A. Rohe Häute und Felle	1 288 271	163 932	463 629	60 433
B. Bearbeitete Felle; Leder; Wachstuch	133 165	89 811	156 176	117 335
C. Leder-, Riemer- und Täschnerwaaren	18 884	25 420	75 538	80 077
D. Pelzwerk	6 022	2 381	7 035	8 448
Rohstoffe und Fabrikate der Textilindustrie; Kleider	8 600 771	1 273 311	2 909 431	1 098 750
Darunter:				
Haare, Federn u. sonstige Polstermaterialien	232 385	35 823	53 967	16 264
Spinnstoffe	7 593 727	778 672	1 510 391	145 780
Garne und Watten	644 262	332 555	279 579	119 961
Seilerwaaren	1 901	226	64 592	7 456
Zeugwaaren	102 468	79 963	632 697	433 495
Strumpfwaaren	969	997	134 046	97 238
Posamentier- und Knopfmacherwaaren	2 149	2 281	67 778	66 882
Spitzen, Stickereien, Blonden	2 767	13 434	14 630	48 411
Kleider; fertige Leibwäsche; Putzwaaren	2 758	5 122	104 715	131 668
Kautschukindustrie	159 979	86 368	130 320	64 775
Kautschuk und Guttapercha	134 214	73 818	47 697	21 464
Fabrikate	25 765	12 550	82 623	43 311
Eisenbahnfahrzeuge; Schiffe; Möbel	463 644	9 615	439 309	37 855
Maschinen, Instrumente u. Apparate	1 022 302	138 313	2 660 095	344 294
Kurzwaaren und Schmuck	9 290	27 713	341 968	163 305
Gegenstände der Literatur und bildenden Kunst	63 854	44 292	209 038	157 875
Summe	459 117 993	6 042 992	326 817 468	4 752 601
Darunter Edelmetalle, auch gemünzt	12 044	277 378	3 633	141 220
Bleiben für alle übrigen Artikel	459 105 949	5 765 614	326 813 835	4 611 381

Sachregister.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

Leipzig,
Walter Wigand's Buchdruckerei.