

schwerer löslicher Anteil erhalten. Die Molekular-drehung des aktiven Kations ergibt sich zu  $-11,1^\circ$ , während das Jodid in Chloroformlösung  $[M]_D = -6,6^\circ$  zeigt. Die entsprechende o-Anisidinbase ließ sich bisher nicht spalten; dagegen konnte E. Fröhlich, welcher auch die ebengenannten Versuche ausgeführt hat, ein aktives Äthyl-methyl-phenyl-benzylammoniumjodid darstellen, welches viel höhere Drehwerte ( $[M]_D$  in  $\text{CHCl}_3 = +189,2^\circ$ ) aufweist, als H. O. Jones<sup>2)</sup> für dasselbe Salz gefunden hat; für die zahlreichen Fraktionierungen, die erforderlich waren, diente ein kaltes Gemisch von Chloroform und Äther. Die Größe des Drehungsvermögens ist in ausgesprochener Weise von der Natur des Lösungsmittels abhängig: Chloroformlösungen drehen stärker als alkoholische Lösungen; erstere zeigen die Erscheinung der Autoracemisation. Da jüngst auch die Isolierung des entsprechenden aktiven N-Butylsalzes gelang, so liegt jetzt eine vollständige Reihe von Homologen aktiver Ammoniumbasen vor. In Gemeinschaft mit Otto Wedekind ist dem Vortragenden nach vielen vergeblichen Bemühungen auch die Isolierung eines cyclischen aktiven Ammoniumsalzes gelungen; das optisch-aktive Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid ist optisch außerordentlich labil;

die Autoracemisation vollzieht sich schon in methyalkoholischer Lösung in 5—10 Minuten, also mit einer Geschwindigkeit, die etwa 100—150mal größer ist, als die in den bisherigen Fällen beobachteten Racemisationsgeschwindigkeiten.

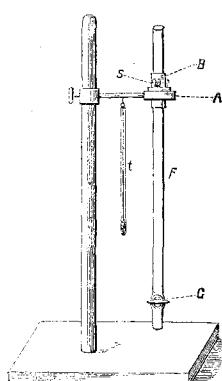
E. Wedekind: *Über kolloidales Zirkonium* (zum Teil nach Versuchen von S. J. Lewis). Bei der Reduktion von Zirkonkaliumpfluorid mit metallischem Kalium in einem besonderen zu diesem Zweck konstruierten Vakuumapparat erhält man einen Teil des Zirkoniums in kolloidaler Form. Die Lösung ist in der Durchsicht gelbgrau, im auffallenden Lichte grau-opaleszierend, kann durch Dialyse von Elektrolyten befreit werden und ist gegen gewisse Elektrolyte, welche ein Metall mit hohem Atomgewicht enthalten, sehr beständig. Das Hydrosol des Zirkoniums wird durch kolloidales Silber gefällt und wandert im elektrischen Potentialgefälle zur Kathode; die Partikelchen sind also positiv geladen. Die von H. Siedentopf ausgeführte ultramikroskopische Untersuchung ergab die Anwesenheit von zwei Sorten von Teilchen (etwa 14 Mill. im Kubikmillimeter), die sich durch verschiedene Größe und Beweglichkeit unterscheiden; im übrigen erinnert das ultramikroskopische Bild an das des Bredigischen Platinhydrosols.

## Referate.

### II. 9. Firnisse, Lacke, Harze, Klebmittel, Anstrichmittel.

E. Valenta. Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Firnissen. (Chem.-Ztg. 30, 583 [1906].)

Der Apparat besteht aus einem 63 cm langen zylindrischen Glasrohre F, dessen innerer Durchmesser etwa 13 mm beträgt. An das Rohr, welches am oberen Ende offen ist, ist ein Glashahn G, dessen Bohrung 10—11 mm Durchmesser beträgt, angeschmolzen. Das Rohr ist am obersten Teile in einer federnden Messinghülse H festgeklemmt, welche zwei senkrecht, zur Rohrachse angeordnete Stahlschneiden S trägt. Mit diesen Schneiden ist das Glasrohr in einer aus zwei beweglichen Ringen bestehenden Aufhängevorrichtung so aufgehängt, daß die Rohrachse stets eine lotrechte Lage annimmt. Zur Eichung des Apparates wird die Fallzeit einer Kugel in Wasser und dann in Rizinusöl von  $20^\circ$  durch mehrere Versuche ermittelt. Zu diesem Zwecke wird das Fallrohr mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und die 9 mm im Durchmesser



so aufgehängt, daß die Rohrachse stets eine lotrechte Lage annimmt. Zur Eichung des Apparates wird die Fallzeit einer Kugel in Wasser und dann in Rizinusöl von  $20^\circ$  durch mehrere Versuche ermittelt. Zu diesem Zwecke wird das Fallrohr mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und die 9 mm im Durchmesser

haltende Silberkugel fallen gelassen. Als Zeitmesser bei Ermittlung der Fallzeit dient ein Metronom, welches in der Minute auf 120 Schläge gestellt ist. Nachdem die Kugel das Rohr passiert hat, wird dieselbe durch Drehung des Hahnes bei oben mit dem Daumen geschlossenen gehaltener Öffnung des Fallrohres, in eine untergestellte Schale fallen gelassen, das Rohr mit der betreffenden Flüssigkeit aufgefüllt usw. und der Versuch einige Male wiederholt. Als Durchschnittsfallzeit ergab sich für Wasser 1", für Rizinusöl 33". Auf Rizinusöl = 1 bezogen, wurden mit reinen Leinölfirnissen folgende Resultate erhalten:

	Fallzeit bei $20^\circ$ C.	Rizinusöl = 1
Rizinusöl .....	1	
Firnis für Kupferdruck, dünn geblasen .....	1,45	
Firnis für Kupferdruck, gekocht .....	1,64	
Lithographenfirnis, dünn .....	2,06	
"      mittel .....	10,33	
"      stärker .....	11,81	
"      strengh .....	60,00	
"      strengh, andere Sorte .....	61,21	
Blattgoldfirnis .....	80,00	

Der Apparat soll besonders den Bedürfnissen der graphischen Gewerbe entgegenkommen, in denen die Zähflüssigkeit der verwendeten Leinölfirnisse bei gewöhnlicher Temperatur eine große Rolle spielt. Übrigens eignet er sich auch zur Bestimmung bei anderen Temperaturen, wenn man das Fallrohr F mit einem Heizmantel umgibt. — Der Apparat wird von der Firma J. Rohrbeck in Wien I, Kärntnerstraße 59, angefertigt.

Liesche.

<sup>2)</sup> J. chem. soc. 85, 225 (1904).

**J. C. Umney. Schellack.** (Nach Oil and Colourmans Journ. 1905, 1403. 11./2. 1905.) Der Nachweis von Harzsäuren im Schellack gelingt am besten nach der Methode von Parry. Man löst eine Probe in Alkohol und gießt die Lösung in Wasser. Der gesammelte und getrocknete Niederschlag wird mit Petroläther ausgezogen; ist Harz auch nur in geringer Menge zugegen, so färbt sich die ätherische Lösung beim Schütteln mit verdünnter wässriger Kupferacetatlösung smaragdgrün. Die Kupfersalze sind nämlich in Harzsäure löslich, nicht aber in Schellacksäure. Die Storch-Morawskische Reaktion gibt viel weniger sichere Resultate. Nach einer neuesten Mitteilung von Parry kann man auch die Silbersalze der beiden Säuren zur quantitativen Scheidung benutzen. Das Silbersalz der Schellacksäure ist im Gegensatz zu dem der Harzsäure löslich in Petroläther.

Von andern Methoden ist die Bestimmung der Jodzahl nach Hübl wertvoll für den Nachweis von Harz. *Mü.*

**F. Ulzer. Das Studium des Schellacks.** (Chem. Revue 13, 55. März 1906.)

Bezüglich einer Methode der Schellackanalyse behauptet Verf. seine Priorität gegenüber den Angaben E. J. Parrys, er habe eine Methode ausgearbeitet, die auf der Differenz der Löslichkeit der Silbersalze der Harz- und Schellacksäuren in Äther basiert ist; die Silbersalze der Harzsäuren sind in Äther löslich, die der Schellacksäuren nicht. Verf. verweist auf seine Publikation (Z. anal. Chem. 24, [1897]). *Nn.*

**M. R. Namias. Über den Einfluß der Harze auf die Entfärbung der Alkohollacke im Licht.** (Moniteur Scient. (4) 20, 265 [1906].)

Die mit alkohollöslichen Anilinfarbstoffen gefärbten Spirituslacke werden durch den Einfluß des Lichtes mehr oder weniger schnell entfärbt; beständig ist jedoch Pikrinsäure und Nigrosin. Verf. hat gefunden, daß die Entfärbung durch die Gegenwart gewisser Harze bedingt bzw. beschleunigt wird, und daß die verschiedenen Harze in der Wirkung sich verschieden verhalten. Gummilack und Myrrhe zeigen die geringste, Elemi und Mastix die energischste Wirkung. Dazwischen liegen Sandarac, Kolophon und Dammar. Die Erscheinung ist auf physikalische und chemische Einflüsse zurückzuführen. In chemischer Beziehung kann man sich denken, daß die größere oder geringere Entwicklung von Ozon — wie sie für das Terpentin nachgewiesen ist — schneller oder langsamer die Entfärbung hervorruft. Andererseits ist die chemische Veränderung der Farbstoffe eng verknüpft mit der Absorption der Lichtstrahlen und diese mit dem Grade der Verteilung der Farbstoffteilchen. In der Lackschicht, wo sich der Farbstoff wahrscheinlich in kolloidalem Zustand befindet, könnten die Bedingungen der Absorption der Lichtstrahlen besonders günstige sein. Die Entfärbung der verschiedenen Anilinfarben im Lack geht nicht mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich, aber der Einfluß jedes Lackes scheint für alle Farben der gleiche zu sein. Das Absorptionsspektrum der Farben steht in keiner direkten Beziehung zu der Geschwindigkeit der Entfärbung. *Nn.*

**L. E. Andés. Chlorbenzole als Lösungsmittel für Harze.** (Chem. Revue 13, 32. Febr. 1906.)

Die von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in den Handel gebrachten Chlorprodukte des Benzols, das Mono- und Dichlorbenzol, eignen sich nach Verf. vorzüglich als Lösungsmittel für Harze, da sie neben hohem Lösungsvermögen bedeutend geringere Flüchtigkeit und Entzündbarkeit als Benzol, Toluol und Xylol zeigen. Für das Lösungsvermögen gibt Verf. auf Grund praktischer Versuche folgende Daten: löslich: Galipot, dicker Terpentin, Lärchenterpentin, Kolophonium, harzsäure Metall- und Erdalkaliverbindungen, Mastix Asphalt; teilweise löslich: Toluubalsam, geschmolzener Manilakopal, Elemi; unlöslich: Benzoe, gelbes Akaroidharz, Schellack, Sandarak, Manilakopal, westafrikanischer Kopal, Bernstein. — Dammarharz ist in Monochlorbenzol löslich, in Dichlorbenzol unlöslich. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der spirituslöslichen Harze, die an und für sich in den Chlorbenzolen unlöslich sind, in Gemischen von Spiritus und Chlorbenzol aber klare Lösungen geben, die bei Verwendung von Monochlorbenzol gleichmäßig matt trocknen. *Nn.*

**Utz. Beiträge zur Bestimmung der Verseifungszahl von Balsamen.** (Apothekerztg. 21, 205. 14./3. 1906. Würzburg.)

**1. Peru balsam.** Vergleichende Bestimmungen zwischen der Verseifungszahl auf heißem und kaltem Wege, nach Vorschrift des deutschen Apothekerbuches und nach K. Dieterich<sup>1</sup> , zeigen, daß die erstere Methode stets niedrigere Werte, z. B. 266,76 gegen 273,37, liefert. Zur Dieterichschen Verseifung gehört Benzin; das läßt sich nicht durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzen. Auch darf die Konzentration der Lauge in beiden Fällen keine Verringerung erfahren.

**2. Kopaiva balsam.** Die Verseifungszahlen der kalten und heißen Verseifung sind voneinander verschieden. Die untersuchten Maracaibobalsame, Pharm. G. IV usw., lieferten — bis auf 2 — normale Säurezahlen, nach Dieterich 75—85, dagegen lagen Esterzahlen und Verseifungszahlen weit oberhalb der Dieterichschen Befunde — über 3—6 bzw. 80—90 —, wonach die betreffenden Präparate als verfälscht zu bezeichnen sind. Angosturabalsam lieferte normale, Parabalsam dagegen zu hohe Werte.

In Anbetracht der häufigen Verfälschung des Kopaivabalsams tritt Verf. für noch zu schaffende Grenzzahlen zur Beurteilung dieses Balsams ein. *Fr.*  
**Utz. Beiträge zur Untersuchung von Harzöl.** (Chem. Revue 13, 48. März 1906. Würzburg.)

Von den Methoden zum Nachweis von Mineralöl im Harzöl fand Verf. als brauchbarste die Bestimmung des Brechungsexponenten nach den Angaben von Hölde. Da jedoch bisweilen Harzöle vorkommen, die sich durch Schwerlöslichkeit in Alkohol auszeichnen, versuchte Verf. die Abscheidung etwa zugesetzten Mineralöles mit konz. Schwefelsäure und erhielt nach seiner Methode brauchbare Resultate. Die Arbeitsweise ist folgende: In die Bürette des Herzfeldschen Apparates zur Untersuchung von Terpentinöl gibt man 20—30 ccm

<sup>1</sup>) K. Dieterich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze S. 80.

rauchende Schwefelsäure, schichtet darüber 10 ccm des zu untersuchenden Harzöles und mischt langsam und vorsichtig — ohne den Stöpsel aufzusetzen — Öl und Säure. Hat sich das Gemisch abgekühlt, so schüttelt man einmal kräftig durcheinander und stellt 24 Stunden beiseite. Nach dieser Zeit liest man die Menge des von der rauchenden Schwefelsäure nicht angegriffenen Öles ab und bestimmt seine Refraktion. Verf. fordert zur Prüfung dieses Verfahrens auf. *Nn.*

**A. W. K. de Jong. Das Vorkommen von Quebrachit im Milchsaft von Hevea brasiliensis.** (Recueil trav. chim. Pays-Bas 25, 48 [1906]. Buitenzorg, September 1905.)

Durch Alkohol wird genannter Milchsaft koaguliert. Dampft man die alkoholische Lösung zum Teil ein, löst man die erhaltenen Kristalle in Wasser um, fällt mit Aceton und reinigt durch langsames Verdunsten der heißen wässerigen Lösung über  $H_2SO_4$ , so erhält man große, schöne Kristalle von F. 190—191°. Die deshalb vermutete Identität mit Tanret's Quebrachit vom F. 186—187° wurde bewiesen durch die Analyse  $C_7H_{14}O_6$ , durch die Drehung  $[\alpha]_D^{200} - 80,2^\circ$  (Tanret:  $-80,0^\circ$ ), durch die Abspaltung von  $CH_3J$  mit HJ unter Bildung von Inositol vom F. 236°,  $[\alpha]_D^{200} - 64,8^\circ$  (Tanret: F. 238°,  $[\alpha]_D - 65^\circ$ ). Im Einklang damit stand die Methoxylbestimmung nach Zeisel ( $CH_3$  ber. 7,6%, gef. 7,1%).

*Rochussen.*

**Verfahren zur Herstellung eines dem Schellack ähnlichen harzartigen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehydlösung.** Nr. 172 877. Kl. 12o. Gr. 26. Vom 13./4. 1902 ab. *Louis Blumer in Zwickau i. S.*

**Patentspruch:** Verfahren zur Herstellung eines harzartigen Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehydlösung unter Anwendung von Säuren als Kondensationsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zweck der Herstellung eines dem Schellack ähnlichen Harzes Formaldehyd auf Phenol in molekularen Verhältnissen (d. h. 1 Mol. Phenol auf 1 Mol. Formaldehyd) bei Temperaturen, die bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches erhöht werden, einwirken läßt, unter Anwendung von in der wässerigen Formaldehydlösung gelösten organischen Oxysäuren als Kondensationsmittel. —

Die bisher bekannten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd sind nicht als Harzersatz verwendbar, insbesondere sind die mittels wenig konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel erhaltenen harzartigen Körper in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht oder schwer löslich und deshalb unverwendbar. Die vorliegenden Produkte sind dagegen in den für die Lack- und Politurbereitung üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und ergeben glasige Polituren, welche die natürlichen Farben der Hölzer erhalten und nicht nur mit Seife, sondern auch mit Soda waschbar sind. Deshalb sind sie sogar dem natürlichen Schellack vorzuziehen, ferner auch deshalb, weil sie sich ohne Rückstand lösen. Als Kondensationsmittel dient in erster Linie Weinsäure.

*Karsten.*

**Harzfarben aus Pigmenten und Elemiharz.** (Nr. 170 646. Kl. 22g. Vom 27./4. 1904 ab. *Dr. Franz Büttner in München.*)

**Patentspruch:** Harzfarben aus Pigmenten und Elemiharz, dadurch gekennzeichnet, daß sie kein verflüssigendes Lösungs- oder Bindemittel enthalten, zu dem Zwecke, ihre Homogenität und chemische Zusammensetzung bis zur Verwendung unverändert zu bewahren. —

Die vorliegenden Farben gestatten unter Benutzung flüchtiger Harzlösungsmittel eine ähnliche Anwendungsweise wie die festen Aquarellfarben unter Benutzung von Wasser. Sie halten sich Jahrzehnte lang geschmeidig und gebrauchsfähig in der Masse, und trocknen andererseits, wenn man sie beim Gebrauch mit Alkohol, Terpentinöl usw. mischt, in kurzer Zeit und zu einer glasigen Schicht amorph auf und erhärten schnell, ohne spröde und brüchig zu werden.

*Wiegand.*

**Glycerin und Firnis enthaltende Zusatzpaste für gewöhnliche Flachdruckfarben.** (Nr. 170 983. Kl. 15l. Vom 27./11. 1904 ab. *Charlottenburger Farbwerke Aktiengesellschaft in Charlottenburg.*)

**Patentspruch:** Glycerin und Firnis enthaltende Zusatzpaste für gewöhnliche Flachdruckfarben, bestehend aus 100—160 T. Harz, insbesondere Damarharz, 25—30 T. Mineralöl, insbesondere Petroleum, 290—430 T. Glycerin, 120—260 T. Firnisprodukten, insbesondere Leinölfirnis. —

Die Paste ist längere Zeit haltbar und kann jederzeit mit gewöhnlichen Druckfarben gemischt werden. Die mit dieser Paste hergestellten Farben eignen sich auch für den Druck auf Rotationsmaschinen.

*Wiegand.*

**Verfahren zur Mazeration der Knochen und anderer leimgebenden Substanzen für die Leimfabrikation.** (Nr. 167 299. Kl. 22i. Vom 9./5. 1903 ab. *Otto Schneider in Nürnberg.*)

**Patentspruch:** Verfahren zur Mazeration der Knochen und anderer leimgebenden Substanzen für die Leimfabrikation, darin bestehend, daß die zerkleinerten Knochen und anderen Rohmaterialien mit Lösungen Sauerstoff abgebender Salze, hauptsächlich mit übermangansauren Salzen, Baryumsperoxyd, Natriumsperoxyd oder deren Hydraten, ferner mit Sauerstoff in Gasform, wässriger Lösung, nach vorhergehender oder bei nachfolgender Behandlung mit schwefliger Säure in irgend einer Form, ohne oder mit Hochdruck bzw. Luftleere, behandelt werden, und der löslich gemachte phosphorsaure Kalk mit Säure extrahiert wird. —

Die Imprägnierung kann ohne oder mit Hochdruck bis zu 10 Atm. bzw. bei Luftleere vor sich gehen, so daß alle Poren der Knochen mit den Lösungen stark durchtränkt werden. Bei Anwendung der sauerstoffreichen Salze kommen 2 T. Salz auf 1000 T. der zerkleinerten Knochen, und es wird durch die Vorbehandlung eine ganz erhebliche Menge an Säure erspart.

*Wiegand.*

**Verfahren zur Gewinnung von Leim.** (Nr. 168 872. Kl. 22i. Vom 10./7. 1904 ab. *Dr. W. Sadićhoff in St. Petersburg.*)

**Patentsprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von Leim, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung der leimgebenden Substanzen in Leim durch Kochen mittels verdünnter Monochloressigsäure oder Monobromessigsäure ausgeführt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die entfetteten eventuell demineralisierten leimgebenden Stoffe behufs Entfernung von Beimengungen vor der Glutinierung mit verdünnter Ätzalkalilauge behandelt werden, worauf die Masse kurze Zeit mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Monochloressigsäure oder Monobromessigsäure gekocht und der Leimstoff aus der sauren Lösung in bekannter Weise ausgesalzen und gewaschen wird. —

Das Verfahren beruht darauf, daß die Halogenessigsäure beim Erwärmen mit Wasser langsam Oxyessigsäure und Halogenwasserstoff bildet. Diese in Spuren sich entwickelnde Säure bewirkt die Verwandlung der leimgebenden Substanzen in Leim, ohne daß, wie bei freier siedender Mineralsäure, eine Zersetzung eintritt, so daß ein vollkommen normaler Leim entsteht. Das Verfahren verläuft auch schneller als mit Mineralsäure. Außerdem ermöglicht es eine erschöpfende Alkalivorbehandlung nach Anspruch 2, wodurch auf andere Weise schwer zu entfernende Beimengungen beseitigt werden.

*Karsten.*

**Verfahren zur Gewinnung von Leim aus Knochen durch Kochen von Knochen bei Gegenwart eines Bleichmittels.** (Nr. 167 276. Kl. 22i.

Vom 9./6. 1903 ab. Dr. Hermann Hilbert und Bayerische A.-G. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate in Heufeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung von Leim aus Knochen durch Kochen von Knochen bei Gegenwart eines Bleichmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man schweflige Säure (oder ein anderes geeignetes Bleichmittel, z. B. Bisulfite oder sonstige schwefligsaure und hydro-schwefligsaure Verbindungen, Wasserstoff in statu nascendi, Wasserstoffsuperoxyd) zu dem in Mehlform gebrachten Knochengute dem Verbrauche entsprechend allmählich unter Umrühren einleitet bzw. zufügt, während sich dasselbe im Zustande des Entleimens durch Kochen bei gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke befindet, wodurch man eine fast absolut farblose Leim- bzw. Gelatinebrühe erhält. —

Bei dem Verfahren wird die Leimsubstanz in dem Momente, wo sie in Lösung geht, auch gebleicht und andererseits das Bleichmittel sofort verbraucht, so daß die Leimsubstanz durch einen Überschuß nicht geschädigt wird. Das Verfahren verläuft schnell und kann bei wesentlich niedrigerer Temperatur als die älteren ausgeführt werden.

*Karsten.*

**Verfahren zur Reinigung von Leim.** (Nr. 166 904.

Kl. 22i. Vom 30./8. 1904 ab. Dr. W. L. S. Sadićoff in St. Petersburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reinigung von Leim, dadurch gekennzeichnet, daß der Leim in gesättigter Neutralsalzlösung gelöst und daraus mit Säure gefällt wird, worauf die Fällung gewaschen, in saure alkoholische Lösung gebracht und daraus durch Neutralisation niedergeschlagen und gewaschen wird. —

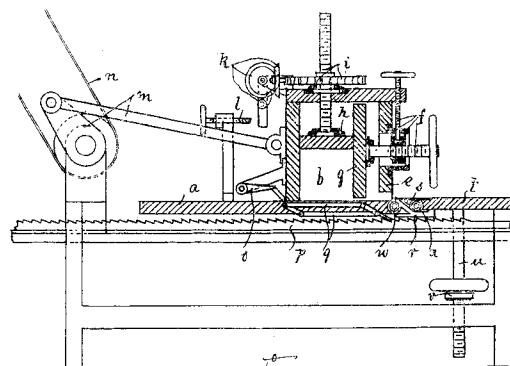
Bei Anwendung von Magnesiumsulfat wird die mit kaltem Wasser gefüllte, gequollene Leimmasse mit kalter 25%iger Salzlösung gewaschen, dann in einer solchen Lösung unter Erwärmen gelöst und

heiß filtriert. Die abgekühlte trübe Lösung wird mit 0,5%iger Salz- oder Schwefelsäure versetzt, welche in 25%iger Magnesiumsulfatlösung gelöst ist. Die Fällung, die nach dem Auswaschen eine schleimige, breiartige Masse bildet, wird in heißem Wasser gelöst, die abgekühlte Lösung ist mit so viel alkoholischer schwacher Salzsäure versetzt, daß eine 1%ige Lösung entsteht, worauf man 2—3 Raumteile starken Alkohols hinzufügt und die ganze Lösung eventuell über Tierkohle filtriert. Der Leim wird dann mittels Ammoniak niedergeschlagen und mit Alkohol oder Wasser gewaschen. *Wiegand.*

**Leimschneidemaschine.** (Nr. 168 555. Kl. 22i.

Vom 11./2. 1904 ab. F. r. K r e b s in Frankfurt a. M.)

**Patentanspruch:** Leimschneidevorrichtung, bei welcher die Tafeln von der Unterseite der Blöcke abgeschnitten und auf Horden und dgl. abgelegt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit dem Leimblock gefüllter, unten offener, mit der verstellbaren Führungswand (g) und dem automatisch nachgedrückten Kolben (h) ausgestatteter Kasten (b) über die keilförmigen Vertikalmesser (s) hin- und her-



geführt wird, so daß beim Hingang die Scheiben von der Unterseite des Leimblocks abgetrennt und mit bestimmten, seitlichen Abständen auf eine durch ein Schaltwerk (o p q) im gleichen Tempo vorgeschobene Horde gelegt werden, während beim Rückgang des Kastens (b) der Druckkolben (h) den Leimblock wieder um eine Schnittdicke nach unten schiebt. —

Gegenüber älteren Vorrichtungen werden mittels der vorliegenden gleichmäßige Tafeln erhalten, und außerdem findet ein gleichzeitiges Zerschneiden in zwei Richtungen statt. *Karsten.*

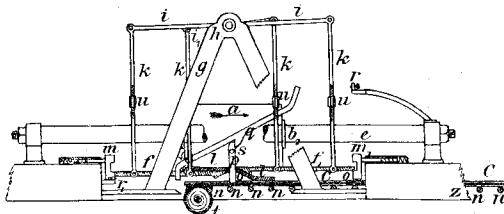
**Leimschneidemaschine mit selbstdäig weitergeschaltetem Trockennetz.** (Nr. 167 037. Kl. 22i.

Vom 12./12. 1903 ab. Albert Wolff in Koblenz.)

**Patentansprüche:** 1. Leimschneidemaschine mit selbstdäig weitergeschaltetem Trockennetz, dadurch gekennzeichnet, daß beliebig dicke Leimtafeln bei jedem Hin- und jedem Hergange der Blöcke einzeln abgeschnitten und unmittelbar auf das Trockennetz abgelegt werden.

2. Ausführungsform der Maschine nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine wägeartige Schneidvorrichtung (f f<sub>1</sub> i i<sub>1</sub> k), welche durch das Gewicht der durch die Maschine bewegten Leimblöcke und der Rahmen a in begrenzbarer Weite zum Steigen bzw. Sinken gebracht wird. —

Bei der Vorrichtung gelangen die abgeschnittenen Tafeln ohne jede mechanische Vorrichtung auf das Trockennetz, so daß sie weniger der Beschädigung ausgesetzt sind. Die Maschine liefert bei jedem Hin- und jedem Rückgang eine Tafel, während die bisher bekannten nur einseitig arbeiten. Die Arbeitsweise ist die, daß der Tisch f von dem im Kasten a enthaltenen Leimblock heruntergedrückt wird. Bei der Bewegung in der Pfeilrichtung schneidet die scharfe Kante des Tisches f eine



Platte I ab, die dann auf das Trockennetz C gleitet. Beim Rückgang wird der Tisch f' heruntergedrückt, und das Schneiden durch die scharfe Kante des Tisches f bewirkt. Die entsprechende Bewegung des Trockennetzes wird durch das unter dem Einfluß von Anschlägen r und r' stehende Hebel- system q, p bewirkt. *Karsten.*

**Anstrichmasse für Schiffsböden, Wasserbauten und andere der Fäulnis und Zerstörung unterliegende Gegenstände.** (Nr. 169 044. Kl. 22g.

Vom 27.11. 1904 ab. George Gustav Schobert in Birmingham.)

**Patentanspruch:** Anstrichmasse für Schiffsböden, Wasserbauten und andere, der Fäulnis und Zerstörung unterliegende Gegenstände, gekennzeichnet durch einen Gehalt an arsenigsaurem Kalk, der in Verbindung mit den üblichen Farbenbindemitteln, wie Leinöl, Harzen u. dgl., und mit oder ohne Zusatz von Farbenpigmenten und von Verdünnungsmitteln verwendet wird. —

35 T. Harz werden mit 10 T. Schellack geschmolzen und in die Schmelze 20 T. mit Leinöl verriebenes Zinkoxyd eingetragen. Die erkaltete Schmelze wird in etwa 50 T. Benzolin, Methylalkohol o. dgl. gelöst und der Lösung 20 T. ebenfalls mit Leinöl verriebenes Zinkoxyd zugesetzt. Mit der so erhaltenen Mischung werden 100 T. arsenigsaurer Kalk, welcher mit eingekochtem Leinöl zu einer Paste verrieben ist, innig verrührt und die Mischung 12 Stunden stehen gelassen, worauf sie verwendungsfertig ist. Arsenigsauren Kalk ist ein schwer löslicher Körper und wird durch das Meerwasser nicht ausgewaschen, verhält sich auch dem Eisen und Stahl gegenüber indifferent, so daß man mit einem einzigen Anstrich auskommt, ohne gezwungen zu sein, vor diesem Anstrich den zu schützenden Metallgegenstand mit einem besonderen Isolieranstrich zu versehen. *Wiegand.*

## II. 15. Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide).

**G. S. Fraps. Die Wirkung des Klimas auf die Zusammensetzung von Baumwollsamen.** (Transact. Amer. Chem. Society. 29/12. 1905. Neu-Orleans.)

Wie Beobachtungen während der letzten beiden Ernten ergeben haben, besitzt das Baumwollsaatmehl aus dem westlichen Teil des Staates Texas einen erheblich größeren Stickstoffgehalt als das im östlichen Teil produzierte. Das Klima im ersten ist „semi-acid“. Ein Einfluß des Regenfalles auf diese Erscheinung konnte nicht festgestellt werden. Texasmehl enthält durchschnittlich mehr Stickstoff als Mehl aus anderen Staaten. (Es ist dies eine den deutschen Importeuren wohlbekannte Tatsache, die daher auch mit Vorliebe Texasmehl beziehen und einen höheren Preis dafür zu zahlen geneigt sind. Der Ref.) *D.*

**Spiccolit ein neues Wollinfettungsmittel.** (Österr.

Woll- u. Lein.-Ind. 26, 25 [1905].)

Die Beschaffenheit der Spick- oder Schmelzöle ist nicht nur auf das Verhalten der Wolle beim Krempehn und Feinspinnen und auf die Festigkeit und Glätte der Garne, sondern auch auf die Reinheit der Ware von wesentlichem Einfluß. Zwei Eigenschaften fordert man von einem guten Schmelzöle: erstens die Wolle nicht nur vorübergehend, sondern für die Dauer des Spinnprozesses geschmeidig und formbar zu erhalten; zweitens eine gute Verseifbarkeit, die ein gutes Auswaschen garantiert. Die Firma „Öl Union“, Gesellschaft zur Erzeugung von Ölen für die Industrie in Wien, bringt unter dem Namen Spiccolit ein Präparat in den Handel, welches allen genannten Anforderungen entsprechen soll. Spiccolit I scheint, nach Farbe und Geruch zu urteilen, ein reines Olivenölderivat zu sein, während Spiccolit IIa mit Olein resp. Ölsäure versetzt ist. Spiccolit IIIa enthält eine Beimischung von Mineralöl in nicht zu hohem Prozentsatz. Von besonderem Wert ist die absolute Wasserlöslichkeit des Spiccolits. Dadurch ist das Präparat befähigt, sich ohne jedes Bindemittel in jedem Verhältnis schnell und dauernd mit Wasser zu verbinden. Dadurch unterscheidet sich das Produkt ferner vorteilhaft von den seit einiger Zeit im Handel befindlichen sogenannten wasserlöslichen Ölen, die immer erst eines Zusatzes von Ammoniak bedürfen, um so auf dem Wege der Emulsion eine Verbindung mit Wasser einzugehen. Durch diese vollkommene Wasserlöslichkeit des Spiccolits wird zunächst eine gleichmäßige Verteilung im Spinnmaterial erreicht, weiter aber auch das Auswaschen aus Garn usw. ganz erheblich erleichtert.

Für manche Fabrikationszweige, vornehmlich für solche, wo völlig reine, d. h. weder mit Farbschmutz, noch mit Leim oder Schlüssele behaftete Gewebe in Frage kommen, bedeutet dieser Umstand die Entbehrlichkeit jeden Waschmittels, denn es genügt in diesem Falle einfaches Auswaschen zuerst mit warmem, dann mit kaltem Wasser. Auch bei der Hut- und Filzfabrikation kann Spiccolit als vollwertiger Ersatz für das dort viel gebrauchte Glycerin in Anwendung kommen. Ein unter dem Namen Turolit von der gleichen Firma in den Handel gebrachtes Öl ist ein wasserlösliches Webstuhöl, das gute Schmierfähigkeit besitzt, nicht verharzt und ebenfalls gut auswaschbar ist. *Massot.*

**Verfahren zur Herstellung von Kupferhydroxydzellulose.** (D. R. P. 174 508. Vom 23./2. 1905 ab.

J. P. Bemberg, A.-G. Barmen-Rittershausen. Zusatz zum Patente 162 866.)

Das Zellulosematerial soll nicht, wie im Hauptpatente angegeben, mit Kupfermetall, sondern mit Kupferhydroxyd gemischt der Einwirkung von Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lösung der Zellulose herbeiführenden Menge Wasser ausgesetzt werden. *Cl.*

**Herstellung zelluloidähnlicher Produkte.** (Französisches Patent 6292/363 846 vom 16./5. 1906 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Das Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen besteht darin, daß man symmetrisches Methylbenzoyltrichloranilid an Stelle des Kampfers mit Nitrozellulose verarbeitet.

*Beispiel:* 30 Teile sym. Methylbenzoyltrichloranilid werden mit 100 Gewichtsteilen Nitrozellulose unter Zusatz von Alkohol gemischt und in bekannter Weise weiter verarbeitet. *Cl.*

**Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.**  
(D. R. P. 172 941. Kl. 39b. Vom 7./4. 1905 ab.  
Dr. Claessen, Berlin.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Kampfer ganz oder teilweise durch Isobornylacetat ersetzt wird. Als Beispiele sind angegeben: 60 T. Kollodiumwolle, 30 T. Isobornylacetat, 30 T. Alkohol oder 60 T. Kollodiumwolle, 24 T. Isobornylacetat, 6 T. Kampfer, 30 T. Alkohol. *Cl.*

**Dasselbe.** (D. R. P. 172 966. Kl. 39b. Vom 22./6. 1904 ab. Derselbe.)

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Kampfer ganz oder teilweise durch Benzyliden-diacetessigester und Benzylidenacetessigester oder durch Mischungen beider ersetzt wird.

**Dasselbe.** (D. R. P. 172 967. Kl. 39b. Vom 2./7. 1904 ab. Derselbe. Zusatz zum Patent Nr. 172 966, vgl. vorstehendes Ref.)

Eine weitere Ausbildung des durch Patent Nr. 172 966 geschützten Verfahrens zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen, dadurch gekennzeichnet, daß der Kampfer ganz oder teilweise durch das durch Einwirkung von Salzsäuregas auf den Benzyliden-diacetessigester entstehende Kondensationsprodukt, das 3-Methyl-5-phenyl-4- $\beta$ -dicarboxäthyl-1-keto-R-hexen ersetzt wird. *Cl.*

**Dasselbe.** (Nr. 174 259. Kl. 39b. Gr. 6. Vom 29./10. 1904 ab. Derselbe. Zusatz zum Patente 172 966 vom 22./6. 1904; siehe obiges Ref.)

*Patentanspruch:* Eine weitere Ausbildung des durch Patent 172 966 geschützten Verfahrens zur Herstellung zelluloidartiger Massen, dadurch gekennzeichnet, daß der Kampfer ganz oder teilweise durch Äthylidendiacetessigester oder durch Mischungen von Äthylidendiacetessigester mit Benzylidenacetessigester oder Benzylidenacetessigester ersetzt wird. —

Der Äthylidendiacetessigester (erhalten durch Kondensation von Acetaldehyd mit Acetessigester in Gegenwart von Basen, wie Piperidin oder Diäthylamin) gelatiniert die Kollodiumwolle noch leichter als der Benzylidenacet- oder -acetessigester und ist daher besonders als Kampferersatz in der Zelluloidfabrikation geeignet. *Karsten.*

## II. 17. Farbenchemie.

### Verfahren zur Darstellung grüner bis blaugrüner

**Farbstoffe der Triarylmethanreihe.** (Nr. 169 929. Kl. 22b. Vom 4./9. 1904 ab. Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy in Basel.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung grüner bis blaugrüner Farbstoffe, darin bestehend, daß man p-Alkylamidobenzaldehyd mit 70—100%iger Schwefelsäure bei höherer Temperatur in gemischter Kondensation einerseits mit alkylierten aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren, andererseits mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Halogen-, Sulfo- oder Halogensulfoderivaten oder  $\beta$ -Naphtolsulfosäuren zu Leukokörpern der Diamidotriarylmethanreihe kondensiert und diese mit den gebräuchlichen Oxydationsmitteln in Farbstoffe überführt.

2. Besondere Ausführungsformen dieser Reaktion, indem man verwendet als Aldehyd: p-Dimethyl- und p-Diäthylamidobenzaldehyd, Monomethyl- (und -äthyl-) amido-m-tolylaldehyd; als Amine: Dimethyl- und Diäthylanilin, Monomethyl- (und -äthyl-) o-tuloidin, Methyl- und Äthylbenzylanilin und deren Monosulfosäuren; als Kohlenwasserstoffe und deren Derivate: Toluol, m-Xylol, o-Chlortoluol, m-Xyloisulfosäure, *a*-Chlor-naphthalin, 1,4-Chlornaphtalinsulfosäure, *a*- und  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure, 2,7-Naphtalindisulfosäure,  $\beta$ -Naphtol-R-Säure. —

Die Reaktion verläuft glatt in der Weise, daß sich der Aldehyd mit einem Mol. des Amins oder dessen Sulfosäure und einem Mol. des Kohlenwasserstoffes oder dessen Derivates verbindet. Nebenprodukte entstehen nur in untergeordnetem Maße. Beispielsweise liefert p-Dimethylamidobenzaldehyd mit Dimethylanilin und einer der im Anspruch genannten dritten Komponenten dasselbe Produkt, wie Tetramethyldiamidobenzhydrol mit der gleichen dritten Komponente. Das Verfahren ermöglicht also die Umgehung des Hydrols, wobei durch die Möglichkeit der Veränderung aller drei Komponenten eine erhöhte Mannigfaltigkeit der Produkte erzielt werden kann. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen erläutert.

*Karsten.*

### Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe.

(Nr. 167 159. Kl. 22e. Vom 14./3. 1903 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von im Benzolkern methylierten, sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe, darin bestehend, daß man entweder die Halogenalkylate des m- oder p-Toluchinolins mit denen des Chinaldins bzw. des m- oder p-Toluchinaldins, oder die Halogenalkylate des Chinolins mit denen des m- oder p-Toluchinaldins in alkoholischer Lösung mit Ätzalkali erhitzt. —

Die Farbstoffe besitzen gegenüber dem bekannten Chinaldinchinolincyanin eine erheblich größere Empfindlichkeit für Rot. Die Ausführbarkeit der Reaktion mit den m- und p-substituierten Derivaten war nicht zu erwarten, da sie mit den o-Derivaten mißlingt.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung neuer von grünblau bis gelbgrün färbender Farbstoffe der Gallocyaninreihe.** (Nr. 167 805. Kl. 22c. Vom 25./1. 1905 ab. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Basel [Schweiz] und Hüningen i. E.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung neuer von blau bis gelbgrün färbender Farbstoffe darin bestehend, daß Gallocyaninfarbstoffe in geeignetem neutralen oder sauren Medium mit Formaldehyd behandelt werden.

2. Überführung der nach Anspruch 1 erhaltenen Produkte in wasserlöslichere und blauer (von blau bis grün) färbende Farbstoffe, indem diese Produkte mit Wasser — eventuell in Gegenwart von Säuren — bei Temperaturen von 100—200° behandelt werden.

Die verschiedenen Gallocyaninfarbstoffe reagieren nicht alle mit derselben Leichtigkeit und Geschwindigkeit. Befördert wird die Reaktion durch höhere Konzentration der anwesenden Säuren, sowie durch Erwärmen. Bei der Reaktion scheinen verschiedene Produkte von bisher noch nicht festgestellter Konstitution zu entstehen. Am schärfsten charakterisierte Produkte bilden sich bei der Verwendung äquimolekularer Mengen. Die Farbstoffe können in der Druckerei und Färberei Verwendung finden, sie liefern auf Chrombeizen grünblaue bis gelbgrüne licht- und walkechte Töne. Die aus nichtsulfonierten Gallocyaninen hergestellten Produkte haben sowohl sauren als basischen Charakter. Die nach Anspruch 2 erhältlichen Produkte sind ebenfalls in der Druckerei und Färberei verwendbar. Die Verfahren nach Anspruch 1 und 2 können vereinigt werden und dabei auch Mischungen der beiden Farbstoffarten erhalten werden, die in gewissen Fällen mit Vorteil verwendbar sind. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von grün bis blau färbenden Farbstoffen der Gallocyaninreihe.** (Nr. 171 459. Kl. 22c. Gruppe 4. Vom 25./1. 1905 ab. Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Basel und Hüningen.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von grün bis blau färbenden Farbstoffen, darin bestehend, daß die Einwirkungsprodukte des Formaldehyds auf Gallocyaninfarbstoffe bzw. die durch Behandlung derselben mit Wasser (eventuell in Gegenwart von Säuren bei Temperaturen von 100—200°) entstehenden Produkte mit sauren, neutralen oder basischen Reduktionsmitteln behandelt werden. —

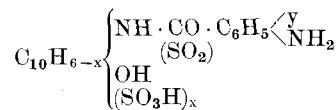
Die Farbstoffe haben gegenüber den als Ausgangsmaterial dienenden Formaldehydderivate (Patent 167 805) den Vorzug, löslicher zu sein, größeres Egalisierungsvermögen zu besitzen und in blauer und lebhafteren Nuancen zu färben, während sonst die Reduktion von Gallocyaninen zu grüneren Farbstoffen führt. Die Reduktion kann mit allen üblichen Mitteln erfolgen. Die Farbstoffe färben sowohl in saurem Bade als auf chromierter Faser. Die Darstellung kann ohne vorherige Isolierung der Formaldehydderivate geschehen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Amidoarylacidylamidonaphthsulfosäuren.** (Nr. 170 045. Kl. 12o. Vom 1./6. 1902 ab. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Amidoacidylamidonaphthsulfosäuren, darin bestehend, daß die durch Einwirkung von Nitro- bzw.

Acetamidoarylsäurechloriden auf Amidonaphthsulfosäuren erhältlichen Nitro- bzw. Acetamidoarylacidylamidonaphthsulfosäuren reduziert bzw. mit Verseifungsmitteln behandelt werden. —

Die erhaltenen Produkte der allgemeinen Formel



(wobei y = Wasserstoff, Methyl, Nitro, Methoxyl usw. bedeuten kann), unterscheiden sich von den bisher bekannten Acidyl- bzw. Arylacidylamidonaphthsulfosäuren und Amidoarylacidylamidonaphthsulfosäuren durch die diazotierbare Aminogruppe im Arylacidylrest. Durch Kombination mit Diazo-Verbindungen erhält man auf der Faser diazotierbare Farbstoffe, die beim Entwickeln mit  $\beta$ -Naphtol oder m-Toluylendiamin helle, klare Töne von orangefarbener bis blauroter Nuance liefern, während aus Amidonaphthsulfosäurefarbstoffen auf der Faser nur blaue bis schwarze Töne erzielt werden. Die roten Entwicklungsfarbstoffe füllen in dieser Gruppe eine Lücke aus. Das Verfahren ist an einer großen Anzahl von Beispielen eingehend erläutert.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin.** (Nr. 168 115. Kl. 12b. Vom 12./6. 1904 ab. Kalle & Co., A.-G. in Biebrich a. Rh. Zusatz zum Patent 158 077 vom 4./12. 1902<sup>1)</sup>; s. diese Z. 18, 551 [1905].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin, darin bestehend, daß man unter Abänderung des Verfahrens nach Patent 158 077 der Kl. 22c und seiner Zusätze 158 101 und 160 789 der Kl. 22c das Erhitzen des 1,4-Naphtylendiamins mit dem p-Aminophenol hier nur so lange fortsetzt, bis eine Probe der Schmelze sich in verdünnter Natronlauge mit blauer Farbe löst. —

Das Verfahren gestattet, die Reaktion des Hauptpatentes auf einer Zwischenstufe festzuhalten. Das Produkt scheidet sich in Form blauer, glänzender Kristallnadeln aus. Mit p-Aminophenol unter Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Nitrosophenol, erhitzt, liefert es das Trioxypyrenylrosindulin des Hauptpatentes. Der Eintritt des Oxyphenylrestes in beide Aminogruppen war nach älteren Beobachtungen bei ähnlichen Reaktionen nicht zu erwarten.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren.** (Nr. 167 169. Kl. 12o. Vom 23./8. 1903 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patent 164 292 vom 8./1. 1903; s. diese Z. 19, 450 [1906].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 164 292, Kl. 12o, geschützten Verfahrens zur Darstellung von Anthrachinon- $\alpha$ -sulfosäuren, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten  $\alpha$ -Nitroanthrachinone hier  $\alpha$ -Nitroanthrachinon-sulfosäuren oder  $\alpha$ -Nitroalizarin mit Sulfiten behandelt. —

<sup>1)</sup> Frühere Zusatzpatente: 158 100, 158 101, 160 789, 160 815, 163 239, Kl. 22c; s. diese Z. 18, 551, 583, 1077 (1905); 19, 69 (1906).

Die Überführung der  $\alpha$ -Nitrogruppen in Sulfo-gruppen gelingt ebenso wie im Verfahren des Haupt-patents; die anwesenden negativen Gruppen hindern also die Reaktion nicht. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates.** (Nr. 167 461. Kl. 12q. Vom 10./12. 1904 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates, darin bestehend, daß man Erythrooxyanthrachinon mit Ätzkali oder einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron verschmilzt und aus den erhaltenen Schmelzprodukten das vorhandene Alizarin entfernt. —

Nach den bisherigen Angaben bildet sich aus Erythrooxyanthrachinon beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Tatsächlich entsteht aber als Hauptprodukt die vorliegende, bisher unbekannte Verbindung, die wahrscheinlich durch Verkettung von 2 Mol. Erythrooxyanthrachinon entstanden ist und noch eine Hydroxylgruppe enthalten muß, da sie mit Alkalien Salze bildet. Die Verbindung kann z. B. sulfonierte, nitriert und hydroxyliert werden und bildet somit ein wertvolles Ausgangsmaterial für Farbstoffe. Die Entfernung des Alizarins geschieht, indem man die mit Wasser verdünnte Schmelze bei Luftzutritt so lange kocht, bis die vorhandene Leukoverbindung des Alizarins zu diesem oxydiert ist, worauf man den abgeschiedenen Körper abfiltriert und auswäscht. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Anthrarufin und Chrysazin.** (Nr. 170 108. Kl. 12b. Vom 12./4. 1903 ab. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonen durch Erhitzen von Anthrachinonsulfosäuren mit Erdalkalien unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthrachinon-1,5- oder -1,8-disulfosäure mit Erdalkalien oder mit Gemischen von Erdalkalien und Ätzalkalien erhitzt. —

Die Schmelze verläuft vollständig glatt, während beim Verschmelzen mit Ätzalkali allein entgegen früheren Angaben keine normale Ausbeute erhalten wird, sondern ein Teil der Dioxyanthrachinone in Oxybenzoësäuren gespalten wird. Die Schmelze mit Erdalkalien ist zwar schon für gewisse Anthrachinonsulfosäuren beschrieben worden, aber nur für  $\beta$ -Derivate. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen.** (Nr. 168 948. Kl. 22e. Vom 12./1. 1905 ab. Dr. Emil Beuthorn in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen, darin bestehend, daß man Chloride von Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren in indifferenten Lösungsmitteln mit Chinolinkörpern zusammenbringt. —

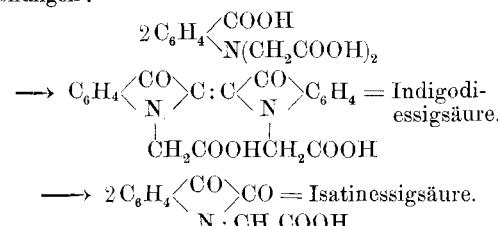
Die Farbstoffe entsprechen den aus Chinolin- $\alpha$ -carbonsäuren mittels Essigsäureanhydrid erhältlichen (Berl. Berichte 37, 1236 [1904]). Das Verfahren ermöglicht aber eine größere Mannigfaltigkeit der Kombinationen, indem man verschiedene  $\alpha$ -Carbonsäurechloride mit einem der zahlreichen Chinolinkörper vereinigt. Es wird zweckmäßig 1 Mol. Säurechlorid auf 2 Mol. Chinolinkörper verwendet. Das zweite Molekül dient zur Bindung der Salzsäure. Die Farbstoffe sind von speziellem Interesse für die Aktinometrie, da sie für die nach dem

Rot hin, hauptsächlich im Grün liegenden Lichtstrahlen empfindlich sind, während die violetten und ultravioletten Strahlen nicht verändernd wirken. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Indoxyl.** (Nr. 168 292. Kl. 12p. Vom 14./4. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Indoxyl, darin bestehend, daß man die durch Oxydation von Indigodessigsäure (vgl. Pat. 128 955) mittels Luft oder anderer oxydierender Agentien erhältliche Isatinessigsäure entweder direkt mit Ätzalkalien, eventuell unter Zusatz von Erdalkalioxyden, oder nach ihrer Überführung durch Ein dampfen ihrer alkalischen Lösungen in Phenylglycin- $\alpha$ -carbonsäure mit den für die Umwandlung der letzteren in Indoxyl bekannten Mitteln behandelt.

Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



Die Oxydation der Indigodessigsäure kann außer mit Luft z. B. mit Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat usw. erfolgen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole.** (Nr. 168 229. Kl. 12o. Vom 16./10. 1904 ab. A. G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole, darin bestehend, daß man Acet- $p$ -phenylendiamin in Gegenwart von Phenol oder dessen Substitutionsprodukten mit freier Parstellung in alkalischer Lösung oxydiert. —

Während die gemeinsame Oxydation von  $p$ -Phenylendiamin und Phenolen zu Indophenolen nicht glatt verläuft, entsteht bei dem vorliegenden Verfahren das Indophenol in guter Ausbeute. Die Oxydation erfolgt z. B. mittels Hypochloritlösung oder Ferricyankalium. Beschrieben ist die Oxydation von Acet- $p$ -phenylendiamin mit  $\alpha$ -Kresol und Phenol. Die erhaltenen Indophenole können durch Erwärmen mit Schwefelnatrium in die Leukoverbindungen übergeführt bzw. gleichzeitig entacetyliert werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung konzentrierter salzfreier Indigeweißalkalilösungen.** (Nr. 166 835. Kl. 8m. Vom 18./11. 1904 ab. Badische Anilin und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von konzentrierten Indigeweißalkalilösungen aus verdünnten Indigoküpen, dadurch gekennzeichnet, daß man die salzhaltigen Küpen unmittelbar oder die salzfreien Küpen nach Zusatz wasserlöslicher Salze mit Äther behandelt, die entstandenen Schichten trennt und die abgeschiedene ätherhaltige Indigeweißalkalilösung vom Äther befreit. —

Beim Durchschütteln mit einer genügenden Menge Äther bilden sich drei Schichten, nämlich

der überschüssige Äther, eine salzhaltige Unterlauge, die nur sehr geringe Mengen Indigweiß enthält, und zwischen beiden eine braune, klare, salzfreie, ätherhaltige Schicht, die nahezu alles Indigweiß als Alkaliverbindung enthält. Die Konzentration hängt nur von der Menge der in der Stammküpe enthalten gewesenen bzw. hinzugefügten Salze ab.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Indigo bzw. dessen Leukoverbindungen.** (Nr. 168 302. Kl. 22e.

Vom 19./5. 1905 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung von Indigo bzw. dessen Leukoverbindungen, darin bestehend, daß man Indigosulfosäuren in Gegenwart von reduzierenden Substanzen mit Alkalien erhitzt und die erhaltene Leukoverbindung eventuell nach den gebräuchlichen Methoden in Indigo überführt. —

Bei den bisherigen Versuchen, die Sulfogruppen aus Indigosulfosäuren abzuspalten, fand stets völlige Zersetzung statt. Nach vorliegendem Verfahren dagegen gelingt die Darstellung von Leukoverbindungen des Indigos; die Schmelze wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, für die**

**Gärungsküpe unmittelbar verwendbaren Indigopaste.** (Nr. 168 395. Kl. 8m. Vom 14./1. 1904 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Herstellung einer dauernd haltbaren, ohne weitere Zusätze direkt zur Führung der Gärungsküpen verwendbaren Indigopaste, dadurch gekennzeichnet, daß man Indigo mit den gebräuchlichen Küpengärungsmitteln und alkalisch wirkenden Substanzen, wie Alkalien und Erdalkalien, anteigt. —

Die aus künstlichem Indigo oder hochprozentigem Naturindigo durch Beimengung von Mehl und dgl. erhaltenen gärungsfähigen Produkte sind in angeteigtem Zustande nicht haltbar. Auch mußte der Indigo einem besonderen Trocknungsprozeß mit nachfolgendem Mahlen unterworfen werden. Der Zusatz von antiseptischen Mitteln hinderte die Gärung. Das nach vorliegendem Verfahren zugesetzte Alkali macht dagegen die Pasten zwar haltbar, hindert aber die Gärung nicht, was um so überraschender ist, als im allgemeinen die Gärungsküpe gegen Alkali sehr empfindlich ist. Besonders geeignet als Zusatz ist Ätzkalk.

Karsten.

**Verfahren zur Chlorierung von Indigo und dessen**

**Homologen.** (Nr. 167 771. Kl. 22e. Vom 23./3. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß man Indigosalze (Hydrochloride, Sulfate) bzw. Salze der Homologen des Indigos unter Ausschluß von Wasser, zweckmäßig unter Anwendung wasserfreier Verdünnungsmittel und bei Anwesenheit überschüssiger trockener Mineralsäure, mit Chlor unter Kühlung bei gewöhnlichem Druck oder unter Druck chloriert. —

Die Chlorierung gelingt, während Chlor auf trockenen Indigo selbst nach früheren Angaben nicht einwirkt, wenigstens keinen Farbstoff liefert,

auch wenn verdichtetes Chlor benutzt wird, das nach einer Angabe Chlorindigo liefern sollte. Als Verdünnungsmittel dienen zweckmäßig Nitrobenzol, Chloroform, Eisessig und dgl.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen.** (Nr. 168 683. Kl. 22e. Vom 7./10.

1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Herstellung von chlorierten Indigofarbstoffen, darin bestehend, daß man Indigweiß oder Indigo mit Sulfurylchlorid behandelt. —

Die chlorierende Wirkung des Sulfurylchlorids war nicht zu erwarten, da z. B. durch Einwirkung von Chlor auf Indigo unter gleichen Bedingungen, z. B. in einer Suspension in Tetrachlorkohlenstoff, kein chlorierter Indigo entsteht.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines grünen Kupenfarbstoffs.** (Nr. 168 301. Kl. 22e. Vom 31./1. 1905

ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Kupenfarbstoffs, darin bestehend, daß man das Glycin der Dianthransäure der Alkalischmelze mit oder ohne Zusatz von wasserbindenden Mitteln unterwirft. —

Das Glycin wird durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Dianthransäure (Pat. 43 524) erhalten. Die Alkalischmelze enthält ein Indoxyl-derivat, das durch Oxydation in einen unlöslichen grünen Farbstoff übergeht, der sich leicht verküpen läßt und Baumwolle intensiv und echt grün färbt.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 167 012. Kl. 22d.

Vom 22./1. 1905 ab. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

**Patentspruch:** Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner, substantiver schwefelhaltiger Farbstoffe, darin bestehend, daß man

1. Benzochinon oder Halogenderivate desselben,
2. Thiosulfate, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkali oder andere zur Einführung von Schwefel geeignete Mittel,
3. mono- und asymmetrisch dialkylierte p-Diaminothiosulfonsäuren bzw. die entsprechenden Merkaptane oder Disulfide oder im Fall der Anwesenheit von Thiosulfaten die korrespondierenden Paradiamine

in verschiedenartiger Reihenfolge aufeinander einwirken läßt und die intermediären Produkte durch Behandeln mit Alkalien oder Schwefelalkalien in die Farbstoffe bzw. deren Leukoverbindungen überführt. —

Während bisher zur Darstellung blauer Farbstoffe von Diphenylaminderivaten, Indophenolen oder Thiazinen ausgegangen worden ist, wird bei vorliegendem Verfahren in grundsätzlich anderer Weise der Farbstoff aus zwei heterogenen Molekülgruppen aufgebaut, die beide bereits den zur Bildung des Farbstoffmoleküls erforderlichen Schwefel enthalten. Wegen der Einzelheiten ist auf die ausführlichen Angaben der Patentschrift zu verweisen. Die Farbstoffe liefern auf ungebeizter Baumwolle im schwefelalkalischen Bade blaue bis blaugrüne Nuancen von hervorragender Waschechtheit, Säure-

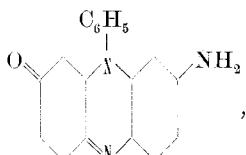
kochechtheit und Lichtechnheit und sind für Farbstoffe dieser Klasse bemerkenswert chlorecht.

*Karsten.*

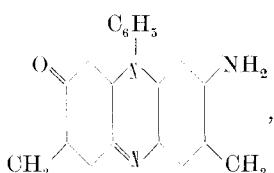
**Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs.** (Nr. 168 516. Kl. 22d. Vom 9./6. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines violetten Schwefelfarbstoffs, darin bestehend, daß man Phenosafraninon mit Schwefel bei höheren Temperaturen verschmilzt. —

Das Phenosafraninon



verhält sich beim Erhitzen mit Schwefel abweichend von analog konstituierten Indophenolderivaten, z. B. dem Tolusafraninon



welche nur mittels Alkalipolysulfid durch die Leukoverbindungen hindurch in Schwefelfarbstoffe überführbar sind. Auch verläuft die Reaktion wesentlich glatter als die Einführung von Schwefel mittels der Alkalipolysulfidschmelzen in das Phenosafraninon.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs.** (Nr. 169 856. Kl. 22d. Vom 6./10. 1905 ab. Gustav Eduard Julius in Asnières [Frankr.] und Raymond Vidal in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines direkt färbenden Baumwollfarbstoffes, darin bestehend, daß der rotbraune Farbstoff, welcher durch Behandlung von p-Nitrosophenol, p-Nitrophenol oder Oxyazobenzol mit etwa der Hälfte der zur Umwandlung in Aminophenol erforderliche Menge Schwefelnatrium entsteht, mit Schwefel allein oder mit Schwefel und Schwefelnatrium oder Schwefel und Natriumhydroxyd erhitzt wird. —

Der Farbstoff unterscheidet sich von früher bekannten ähnlichen dadurch, daß er keine Leu-

koderivate im Reduktionsbade bildet, daher nicht durch die oxydierende Wirkung der Luft ausgefällt wird und Baumwolle in Nuancen färbt, die durch Oxydationsmittel nicht verändert werden. Die Färbungen sind daher gegen Seife und kochende alkalische Laugen außerordentlich widerstandsfähig.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung grüner bis graublauer Schwefelfarbstoffe.** (Nr. 170 132. Kl. 22d. Vom 4./8. 1905 ab. Dr. Karl von Fischner in München.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von grünen bzw. graublauen Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Resorcin mit Schwefel und Nitrobenzol oder *a*-Nitronaphthalin oder einem der 3 Chlornitrobenzole im offenen oder geschlossenen Gefäß auf höhere Temperatur erhitzt wird. —

Je nach den Mengenverhältnissen und den Temperaturen wird die Nuance der Produkte etwas verschoben.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von lithographischen Druckfarben aus Firnis und Glycerin.** (Nr. 169 947. Kl. 15l. Vom 14./10. 1904 ab. Charlottenburger Farbwerke Aktiengesellschaft in Charlottenburg.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung von lithographischen Druckfarben aus Firnis und Glycerin zur Verwendung ohne Wischen und Feuchten, dadurch gekennzeichnet, daß dem zwecks Zuführung von Luft geschlagenen oder gerührten Firnis ein aus Glycerin und einem Balsam, weichem Harz oder natürlichem Terpentin bestehendes Gemenge in kleiner Menge zugesetzt wird, und daß zum Schluß eine kleine Menge Ammoniak zugefügt wird.

2. Eine Ausführungsform des nach Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, bei welcher

200—360 Teile Glycerin,
80—200 „ Kopalivabalsam,
80—200 „ Firnis schwach,
20—100 „ Firnis mittelstark,
1—5 „ Ammoniak

zur Anwendung gelangen. —

Das Verfahren, bei dem die Reihenfolge der einzelnen Operationen wesentliche Bedingung ist, hat den Zweck, eine Ausscheidung des Glycerins zu vermeiden, wie sie bei den ähnlich zusammengesetzten gleichartigen Farben vorkommt.

*Karsten.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handels-rundschau.

**Washington.** Konsul Herg in Gothenburg berichtet über die Errichtung einer Kunstseidefabrik in Schweden. Bei den kolossalen Holzbeständen und Wasserkräften Schwedens muß man die Textilwelt auf diese Neugründung besonders aufmerksam machen. Die Gesellschaft hat den Namen „Silkesfabriks-Aktiebolagot“ mit einem

Kapital von 161 000 S. erhöhbar auf 482 000 S. Die Industrie ist für Schweden vollständig neu, und die nach dem Verfahren eines Ingenieurs Strehlen erzeugte Seide soll mindestens so gut sein wie natürliche Seide, wenn nicht besser. Sie soll bereits in Deutschland und Schweden praktisch erprobt worden sein.

*Rshg.*

Über den **Anteil fremder Länder am Einfuhr- und Ausfuhrhandel Japans** im Jahre 1905 entnehmen wir dem unlängst vom japanischen Finanzdeparte-