

des Apparates auf 70—80° vorgewärmtes Wasser eingefüllt. Unter den Apparat kommt ein Bunsen-



brenner oder eine Spirituslampe. Nach einiger Zeit wird das Wasser verdampfen. Der Dampf dringt durch die oberen Löcher des Mantels in das Einsatz-

gefäß und sterilisiert die darin enthaltenen Gegenstände. Nach 20—30 Minuten ist die Sterilisation beendet.

Will man unmittelbar nach der Sterilisation den Apparat als Brutschrank benutzen, so läßt man das Wasser, daß sich zwischen Mantel und innerem Einsatzgefäß befindet, auf 37° abkühlen, reguliert sodann die Flamme so, daß diese Temperatur konstant bleibt. Bei Benutzung eines Quecksilberthermostaten reguliert sich der Apparat von selbst.

Die vortreffliche Isolation macht die Regulierung des Apparates äußerst leicht.

Soll der Apparat als Eisschrank benutzt werden, so bringt man auf den Boden des äußeren Mantels durch Entfernen des inneren Einsatzgefäßes eine Kühlmischung. Die gute Isolation des Apparates ermöglicht eine rationelle Ausnutzung der Kältemischung.

Der Apparat eignet sich in erster Linie für die Betriebe, welche zur Anstellung von mykologischen Versuchen einen Brutapparat brauchen. Da mykologische Versuche nur dann einwandfrei ausgeführt werden können, wenn die Gläser, Schalen usw., in denen das Untersuchungsmaterial aufgenommen wird, steril sind, so ist es leicht einzusehen, welcher Vorteil es ist, wenn man mit dem Brutschrank auch sterilisieren kann.

Der Apparat kann als bakteriologischer Milchuntersuchungsapparat benutzt werden, und zur Anstellung der Hargärprobe bei quantitativer Bestimmung des Zuckers dienen. In Bierbrauereien, in kleinen Laboratorien, die sich mit bakteriologischen Untersuchungen abgeben, wird der Apparat sicherlich gern benutzt werden¹⁾.

¹⁾ Der Apparat kostet komplett 60 M. Der Vertrieb des Apparates ist der Firma F. Mollenkopf, Stuttgart, übergeben worden.

Referate.

I. 8. Elektrochemie.

Oliver P. Watts. Ein elektrischer Ofen zum Erwärmen von Tiegeln. (Elektrochemical and Metallurgical Industry 4, 273—275. Madison, Wisconsin.)

Der in dem Laboratorium für angewandte Elektrochemie der Universität von Wisconsin zum Schmelzen von Metallen, wie Eisen und Chrom, in erheblichen Mengen benutzte Widerstandsofen wird aus Chamotteziegeln ohne Zementierung aufgeführt, die durch eine einfache Schicht Magnesiaziegel geschützt werden. Nachdem der Boden des Ofens mit einer Schicht des Widerstandsmaterials (Koks, Kohlelektroden und Graphit) bedeckt ist, werden die Tiegel reihenweise eingestellt und mit weiterem Widerstandsmaterial umgeben und bedeckt. Darüber wird eine Schicht Magnesiazementplatten, über diese eine Schicht Chamottesteine und schließlich mehrere Lagen Asbestpapier gelegt, worauf der Strom einge-

schaltet wird. Die Arbeit eines solchen Ofens stellt sich durchschnittlich, wie folgt: Zeit 5 Stunden 33 Minuten, KW.-Stunden 248, durchschnittliche KW. 45, durchschnittliche Watt für 1 Kubikzoll 10, — für 1 Kubikzoll am Schlusse der Operation 0,538. Die Wärme war genügend, um Eisen reiner Qualität zu schmelzen. Der Zweck des Ofens bestand darin z. B. Eisen zu schmelzen unter tunlichster Verhütung von Verunreinigungen. Das angegebene Verfahren läßt dies auf den ersten Blick als wenig aussichtsvoll erscheinen, indessen beweisen die Versuche, daß sich Eisen und viele Legierungen auf diese Weise schmelzen lassen, ohne mehr als 0,01 bis 0,05% C aufzuweisen. Nach dem Verf. bieten diese Öfen folgende Vorzüge: 1. Geringe Kosten und einfache Konstruktion bei der Möglichkeit, eine beliebig große Anzahl von Tiegeln gleichzeitig zu erhitzen. 2. Indem man die Größe des Ofens der verfügbaren Kraftmenge anpaßt, läßt sich eine beliebige Temperatur bis zur Zerstörung der Ofen-

wände erzielen; bei der Verwendung von gefütterten Tiegeln bildet der Schmelz- oder Verdampfungspunkt des Futters die Maximalgrenze der erreichbaren Temperatur. 3. Die Tiegel sind in der Kraftquelle vergraben und werden daher schneller, stärker und wahrscheinlich auch gleichförmiger als in einigen anderen Ofenarten, wie z. B. im Bogenofen, erwärmt. 4. Für die schnelle Erwärmung von 6 Tiegeln wird weniger Kraft verbraucht als in dem Bogenofen. An Nachteilen sind anzuführen 1. die Notwendigkeit eines veränderlichen Stroms; 2. der Ofen arbeitet mit Unterbrechung und verursacht dadurch Kraftverlust; 3. außer dem Tiegel und den Chargen muß auch der Resistor auf die Maximaltemperatur erwärmt werden. D.

George J. Kemmeler. Zersetzung von Kohlelektroden bei der Elektrolyse von Natriumchlorid. (Transactions Am. Electrochemical Society, Ithaca, N. Y., 1.—3./5. 1906, advance sheet.)

Während Graphit- und Kohleanoden bei der Elektrolyse von Chlornatrium nicht bzw. wenig angegriffen werden, eignen sich die Materialien, wie Prof. C. F. Burgers vor einigen Jahren festgestellt hat, nicht zur Verwendung als Kathoden. Verf. hat den Verlust von Acheson'schen Graphit- und Kohlekathoden gemessen und folgende Resultate erhalten:

Graphitkathode: Strom 27 Ampère — 24 Volt;
Zeit 10 Minuten

ursprüngliches Gewicht	29,792 g
nachheriges Gewicht	29,658 g
Verlust	0,134 g

Kohlekathode: Strom 27 Ampère — 24 Volt;
Zeit 1½ Minuten

ursprüngliches Gewicht	39,215 g
nachheriges Gewicht	32,48 g
Verlust	6,735 g

D.

Otto Ruff und Otto Johannsen. Über die Gewinnung von metallischem Lithium. (Z. f. Elektrochem. 12, 186—188. 9./3. [12./2.] 1906. Danzig.)

Die bisher beschriebenen Methoden der elektrolytischen Lithiumdarstellung eignen sich zwar für die Herstellung kleiner Mengen, befriedigen aber nicht, wenn es sich um die Bereitung größerer Mengen des reinen Metalls handelt. Folgendes Verfahren hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen. Man benutzt ein kupfernes Muthmann'sches Elektrolysiergefäß, das ein bequemes Einschmelzen des Lithiumsalzes im Lichtbogen gestattet; Anode ist ein Retortengraphitstab, Kathode zwei 4 mm starke Eisendrähte. Elektrolysiert wird bei 10 Volt Klemmspannung mit 100 Amp. Stromstärke. Als Elektrolyt dient Lithiumbromid mit 10—15% Lithiumchlorid. Ein solches Gemisch (mit 13% LiCl) besitzt nämlich den niedrigsten Erstarrungspunkt auf der Linie Lithiumbromid-Lithiumchlorid; es schmilzt bei 520°, dagegen LiCl bei 606°, LiBr bei 546°. Parallel mit der Erniedrigung der Schmelztemperatur geht auch eine Erniedrigung des Übergangswiderstandes von Kohle zu Schmelze. Die bei der Elektrolyse entstehenden Lithiumkugeln hebt man von Zeit zu Zeit mit einem Eisenlöffel heraus und gießt das Metall auf eine kalte Steinplatte. Stromsaure heute 80% d. Th. Das Metall ist sehr rein; es konnten nur 0,17% Na (dem Ausgangsmaterial entstam-

mend) darin nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt des reinen Lithiums wurde zu 180° bestimmt.

Dr—

L. Dörmer. Beobachtungen über die Struktur des elektrolytischen Calciums. (Z. anorg. Chem. 49, 362—364. 31./5. [14./4.] 1906. Hamburg. Labor. d. Oberrealschule v. d. Holstentore.)

Das stangenförmige Calcium der Elektrochemischen Werke, Bitterfeld, enthält zwei Gefügebestandteile. Die bei weitem vorwiegende Grundmasse erscheint an der frischen Bruchstelle schwach gelblich, sie wird durchsetzt von kleinen, eisblumenartig verästelten Aggregaten. Letztere werden von der Luftfeuchtigkeit zuerst angegriffen, sie werden zuerst dunkler als die Grundmasse; erst wenn auch diese oxydiert wird, erscheinen sie hellgrau auf dunklem Grunde. Beim Ätzen mit 2- bis 3% iger alkoholischer Salzsäure entsteht ein schon mit der Lupe erkennbares Netzwerk erhabener Äderchen, die von der Salzsäure weniger angegriffen sind als die übrige Masse. Sie sind identisch mit dem eisblumenartigen Gefügebestandteil. Unter dem Mikroskop sind die Adern sehr deutlich zu sehen, die Grundmasse aber zeigt eine feine Parallel-Lamellierung, wie sie für eutektische Gemische bezeichnend ist. Außerdem sieht man zahlreiche aus der Anode stammende Kohlenstoffpartikeln. Außerdem scheint noch ein homogener Bestandteil hier und da eingelagert zu sein. Am umgeschmolzenen Calcium und zusammengeschmolzenen Calciumgries lassen sich diese Strukturerscheinungen nicht erkennen. Das Gefüge des umgeschmolzenen Calciums ist verschieden je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung. Es ist dichter und härter als das elektrolytische Calcium. Die Eigenschaften des elektrolytischen Calciums werden jedenfalls durch Verunreinigungen (Nitrid, Carbid u. a.) bedingt. Sieverts.

Die Mac Donald'sche Zelle als Chlorentwickler. (Wochenblatt für Papierfabrikation 37, 1520 bis 1521 [1906].)

Diese Zelle arbeitet mit Gußeisenkathode und Kohleanode, als Diaphragma dient Asbestpappe. Das Chlor wird im Absorptionsturm durch Kalkmilch absorbiert. Die Zelle soll billiger als die bisher benutzten Systeme Chlorkalk liefern. z.

Elektrische Stromverteilungsanlage zur Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus Gasgemischen. (Nr. 147 564. Kl. 12i. Vom 23./7. 1902 ab. Initiativkomitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten in Freiburg [Schweiz].)

Patentansprüche: 1. Elektrische Stromverteilungsanlage mit mehreren in einem Induktionsstromkreis parallel eingeschalteten Entladungsstrecken zur Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus Gasgemischen durch Entladungen hochgespannter Wechselströme in letzteren, dadurch gekennzeichnet, daß mit jeder dieser Entladungsstrecken je ein Kondensator und eine Drosselspule in Serie geschaltet ist.

2. Eine Ausführungsform der unter 1. gekennzeichneten elektrischen Stromverteilungsanlage, bei welcher je eine Gruppe von Entladungsstrecken mit zugehörigen Kondensatoren und kleinen Drosselspulen an eine gemeinsame Drosselspule ange-

geschlossen ist, welche durch ihren großen induktiven Widerstand verhindert, daß die Oszillationen hoher Frequenz, welche in den durch je zwei Entladungsstrecken nebst zugehörigen Kondensatoren und kleinen Drosselspulen gebildeten Schließungskreisen entstehen, sich außerhalb der letzteren fortpflanzen.

Die Erfindung beruht darauf, daß nicht nur eine bestimmte hohe Frequenz der elektrischen Oszillationen, sondern außerdem eine geringe Stromstärke und eine sehr hohe Spannung erforderlich sind, um eine lohnende Ausbeute an Stickstoffverbindungen zu erreichen. Je höher die Stromspannung, um so besser wird die Ausbeute; bei 25 000 Volt entsteht ein Flammenbogen von 8 cm Bogenlänge, bei 50 000 Volt ein solcher von 24 cm und bei 75 000 Volt ein Bogen von 48 cm Bogenlänge. *Wiegand.*

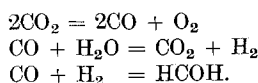
Georg Buchner. Verbesserungen und Neuerungen auf dem Gebiete der Galvanoplastik und Galvanostegie. (Elektrochem. Z. 13, 1—3. April 1906. München.)

Sollen poröse Gegenstände (Gips, Holz) mit galvanischen Metallüberzügen versehen werden, so genügt es nicht, Harzlösungen aufzupinseln, um die Poren zu schließen, es ist vielmehr eine vollständige Durchtränkung mit schmelzendem Paraffin, Ceresin usw. nötig. Die so imprägnierten Gegenstände werden sodann mit Guttaperchalack überzogen und durch Aufpinseln von reiner Kupferbronze leitend gemacht. Um auf Glas oder Porzellan festhaftende Metallüberzüge zu erzielen, trägt man am besten eine ätherische Gold- oder Platinlösung, die mit einer Lösung von Schwefel in einem schweren Öl versetzt ist, mit einem Pinsel auf und erhitzt dann bis zur Verflüchtigung des Schwefels und Chlors. Das Gold oder Platin bildet dann eine festhaftende zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche, und die weitere Behandlung im galvanoplastischen Bade erfolgt dann leicht in üblicher Weise. Zum Schluß werden noch Angaben über zweckmäßige Zusammensetzung der galvanischen Bäder gemacht. *Dr—*

Walther Löb. Studien über die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladung. (Z. f. Elektrochem. 12, 282—312. 13./4. [28./2.] 1906. Bonn.)

Alle Versuche, durch direkte Lichtwirkung eine synthetische Reaktion zwischen Kohlensäure und Wasser außerhalb der lebenden Pflanze zu erzielen, sind bisher fehlgeschlagen. Dagegen ist es dem Verf. gelungen, mittels der stillen elektrischen Entladung die Bildung von Zucker aus CO_2 und H_2O zu bewirken. Der hierzu dienende Elektrisorator von Röhrenform besitzt eine innere und eine äußere Belegung von verd. Schwefelsäure; verwandt wurde für die Versuche meist Gleichstrom von 10 Volt und 2—3 Amp., das Induktorium besaß eine Maximalfunkenlänge von etwa 15 cm. Von den bei der stillen Entladung freiwerdenden Energieformen kommen nur die elektrische und die strahlende in Betracht, die thermische dürfte für die Reaktionen ohne Bedeutung sein, da die Temperatur in dem Entladungsraum nie 40° überstieg. Als wichtigstes Ergebnis der mit dem Apparat angestellten Versuche ist zunächst die Bildung von Formaldehyd

aus feuchter Kohlensäure hervorzuheben, die jedenfalls in drei Phasen verläuft:



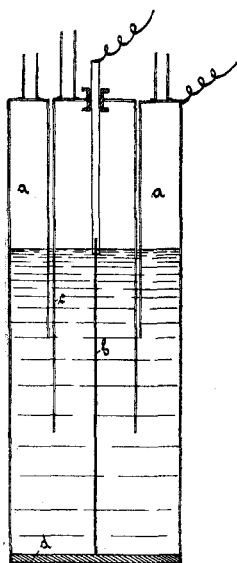
Daneben beobachtet man die Bildung von Ozon, Wasserstoffperoxyd, Ameisensäure und Methan (in geringer Menge). Die Ausbeute an Formaldehyd und Ameisensäure wird erhöht, wenn man die Reaktion bei Gegenwart von Sauerstoffdepolarisatoren (z. B. Wasserstoff) vor sich gehen läßt. Als Polymerisationsprodukt des Formaldehyds wird bei genügend langer Dauer des Versuchs, wenn man für Entfernung des Sauerstoffs Sorge trägt, Glykolaldehyd beobachtet, der dann weiter in Zucker übergeht. Aus Methan und CO entsteht Acetaldehyd, daraus durch Reduktion Alkohol, und letzterer gibt mit CO_2 gleichfalls Zucker — möglicherweise auch hier auf dem Umwege über den Glykolaldehyd. Der Zucker wurde als Osazon (β -Acrosazon) isoliert. — Bezüglich der Einzelheiten der interessanten Versuche muß auf das Original verwiesen werden. *Dr—*

V. Kohlschütter und Rud. Müller. Über kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. (Z. f. Elektrochem. 12, 365—377. 18./5. [27./3.] 1906. Straßburg.)

Bisher hat man die kathodische Zerstäubung der Metalle in Vakuumröhren stets als eine physikalische Erscheinung aufgefaßt. Die Verf. beobachteten nun, das Aluminiumkathoden, die man bisher für praktisch unverstäubbar gehalten und daher für die Herstellung der Plückerröhren mit Vorliebe verwandt hatte, in Argon lebhaft verstäubten. Da diese Erscheinung in anderen Gasen nicht beobachtet werden konnte, so wurde die Verstäubung verschiedener Metalle in verschiedenen Gasen genauer untersucht und festgestellt, daß die chemische Natur des Gases von großem Einflusse ist. In chemisch aktiven Gasen, wie Luft und Stickstoff, nimmt die Verstäubung zu in der Reihenfolge Al, Fe, Cu, Pt, Ag, Cd, Au. Alle Metalle verstäuben sehr leicht in Argon. Daß chemische Reaktionen eine Rolle spielen, kann durch die während der Versuche eintretenden Druckänderungen bewiesen werden. So nimmt in O und N der Druck bei allen Metallen stark ab, ebenso in Ar bei Aluminium. Bei Al, Fe und Cd zeigt sich in H eine Druckzunahme, die als Folge einer elektrolytischen Zerlegung von Hydroxyden, die den Metalloberflächen anhaften, betrachtet werden kann. Konstanz des Druckes nach kurzer Zeit tritt hauptsächlich bei den edlen Metallen in edlen Gasen oder in Wasserstoff ein; sie erweckt den Eindruck eines Gleichgewichtszustandes. Über die Natur des Verstäubungsprozesses lassen sich vorläufig noch keine bestimmten Ansichten äußern, nur so viel scheint festzustehen, daß chemische Vorgänge im Spiele sind. Vielleicht wird die Fortsetzung der Versuche die Möglichkeit zur Darstellung oder zum Nachweise von Verbindungen der Edelgase bieten. *Dr—*

Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von Gasen. (Nr. 174 845. Kl. 12h. Vom 4./5. 1905 ab. Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg.)

Patentanspruch: Apparat zur elektrolytischen Herstellung und getrennten Auffangung von Gasen,



und dadurch an diesem Teil der Gefäßelektrode eine Gasentwicklung verhindert wird. —

Die Entwicklung von Gas am Boden des Gefäßes wird durch Auflegen einer Isolierschicht d (Glas, Hartgummiplatte usw.) verhindert. Auf diese Weise wirkt also nur ein gewisser Teil der Seitenwände des Gefäßes als Elektrode, von welchem aus das Gas in den glockenförmigen Teil hineinsteigt. Der Apparat kann zur Herstellung von Wasserstoff und Chlor oder Wasserstoff und Sauerstoff dienen.

Wiegand.

Verfahren zur Überführung des bei der Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden Gasgemisches in Ammoniak. (Nr. 175 480. Kl. 12k. Vom 2./9. 1904 ab. Gunnar Elias Cassel in Stockholm.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Überführung des bei der Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen entstehenden Gasgemisches in Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Einleiten des Gasgemisches in kaustisches Alkali gewonnene Lösung von Nitrat und Nitrit der elektrolytischen Reduktion unterworfen wird, zu dem Zwecke, neben Ammoniak wieder verwendbares kaustisches Alkali zu erhalten.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zu der Lösung von Nitrat und Nitrit eine geringe Menge von einem löslichen Bleisalz oder (bei Vorhandensein von zu wenig Nitrit in der Lösung) von einem Nitrit oder von diesen beiden Salzen zugesetzt wird, zu dem Zwecke, die Ausbeute zu erhöhen. —

Nach dem Verfahren wird das durch elektrische Ladung erhaltene Gasgemisch in eine Lösung von kaustischem Alkali eingeführt, darauf wird die erhaltene Lösung von Alkalinitrat und Alkalinitrit in einem elektrolytischen Apparat mit unlöslichen durch kein Diaphragma getrennten Elektroden zersetzt. Die Salze werden dabei zu Ammoniak reduziert, welches in Gasform entweicht

und aufgefangen wird. Das wieder gewonnene kaustische Alkali wird wieder benutzt. Wiegand.

Verfahren zur Behandlung von Luft, Gasen oder Dämpfen mit elektrischen zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindenden Entladungen. (Nr. 174 177. Kl. 12h. Vom 23./9. 1904 ab. Frédéric de Mare in Brüssel.)

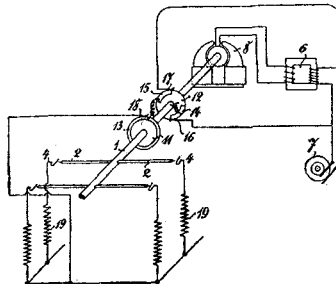
Patentanspruch: Verfahren zur Behandlung von Luft, Gasen oder Dämpfen mittels elektrischer, zwischen den Flügeln eines Ventilators stattfindender Entladungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft, Gase oder Dämpfe zwecks Ersparung der sonst notwendigen besonderen Kühleinrichtung unter Druck in den Ventilator eingeführt werden und diesen bewegen. —

Bei den bisherigen Vorrichtungen, bei denen die Elektroden von den Flügeln eines Ventilators gebildet oder an ihnen angeordnet sind, wurden die Gase oder Dämpfe durch den Ventilator angesaugt und mußten stark gekühlt werden, um eine vorteilhafte Zersetzung durch die elektrischen Entladungen zu erzielen. Bei vorliegendem Verfahren erfolgt die Abkühlung durch die Expansion der unter Druck eintretenden Dämpfe. Eine geeignete Vorrichtung, bei der in zwei durch eine isolierende Wand getrennte Gehäusekammern je ein Ventilator läuft, dessen Flügel mit der Stromquelle in Verbindung stehen, ist in der Patentschrift dargestellt.

Karsten.

Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf elektrischem Wege. (Nr. 179 288. Kl. 12k. Vom 10./7. 1902 ab. Atmospheric-Products Co. in Niagara-Falls [V. St. A.])

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen auf elektrischem Wege, bei welcher zur Bildung lang gezogener dünner Lichtbogen die Elektroden des einen Zeichens an den Elektroden des entgegengesetzten Zeichens vorbeigedreht werden und jedem Elektrodenpaar eine Drosselspule vorgeschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenwelle



mittels Synchronmaschine von der Wechselstromquelle in Drehung versetzt wird, und daß auf dieser Elektrodenwelle ein Gleichrichter derartig angebracht ist, daß die rotierenden Elektroden beim Maximum der Stromintensität der Halbwellen in Gegenüberstellung zu den ruhenden Elektroden kommen, wobei der Gleichrichter erst Strom erhält bzw. erst außer Kontakt kommt, nachdem die Elektroden in Bogenbildungsnähe gelangt sind bzw. dieselbe bereits überschritten haben.

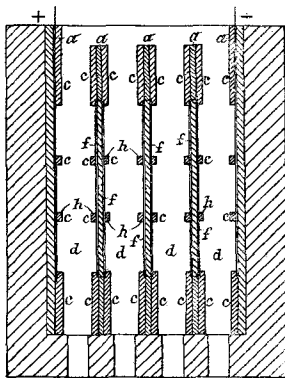
2. Eine Ausführungsform der unter 1. geschützten Vorrichtung, bei welcher das Feld der Synchronmaschine verstellbar ist, um die Bogen-

bildung vor oder nach Erreichung des Strommaximums veranlassen zu können. —

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung, bei der der Betrieb durch Wechselstrom ohne die Aufgabe der Vorteile des Gleichstroms ausgeführt wird. Das Verfahren verlangt eine sehr hohe Spannung des elektrischen Stromes und macht infolgedessen das Eingreifen von Selbstinduktion erforderlich, um den Energieausgleich statt durch Funkenbildung durch Lichtbogenbildung zu sichern. *Wiegand.*

Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge. (Nr. 174 555. Kl. 12i. Vom 22./5. 1904 ab. *Alfred Vogelsang* in Dresden-Alttadt.)

Patentsprüche: 1. Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge, bestehend aus einem oben offenen Kasten mit diesen in mehrere Elektrodenzellen teilenden Zwischenwänden aus nicht-



leitendem Material, welche zugleich als Träger für die aus Platinfolien bestehenden Elektroden dienen, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Platinfolien im wesentlichen horizontal verlaufende, die wirksamen Elektrodenflächen überragende Stäbe, Leisten oder dgl. angeordnet sind,

zu dem Zwecke, eine Reinigung der Elektrodenzellen von oben durch Einführen eines festen Gegenstandes ohne Verletzung des Elektrodenmaterials vornehmen zu können.

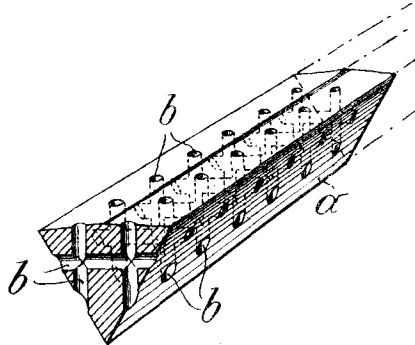
2. Elektrolytischer Apparat gemäß Anspruch 1 mit doppelpoligen, durch die nichtleitenden Scheidewände hindurchgesteckten Elektroden aus Platinblech, dadurch gekennzeichnet, daß die überragenden Schutzstäbe u. dgl. zwischen den einzelnen in einem Träger befestigten Platinblechen angebracht sind. —

Bei elektrolytischen Apparaten zur Erzeugung von Bleichlauge aus wässrigen Steinsalzlösungen werden Elektroden aus Platinfolien benutzt. Die häufig notwendig werdende Reinigung der Zwischenwände der elektrolytischen Apparate von festgesetztem Schmutz und Kalk bringt leicht eine Verletzung der dünnen Platinelektroden mit sich. Um dies zu vermeiden, ist die vorliegende Einrichtung getroffen worden. *Wiegand.*

II. 5. Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung.

Mit breiter Auflagefläche für die Gasreinigungsmasse versehener und auf der entgegengesetzten Seite zugespitzter Hordenstab für trockene Gasreiniger. (Nr. 172 658. Kl. 26d. Gr. 6. Vom 23./9. 1904 ab. *Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G.* in Berlin.)

Patentsprüche: 1. Mit breiter Auflagefläche für die Gasreinigungsmasse versehener und auf der entgegengesetzten Seite zugespitzter Hordenstab für trockene Gasreiniger, gekennzeichnet durch quer zur Längsrichtung verlaufende, kanalartige Durchbrechungen (b), welche auf der von der Reinigungsmasse belegten Seite münden und den Zutritt des Gases auch nach den in der Strömungsrichtung



hinter dem Stab liegenden Teilen der Reinigungsmasse vermitteln.

2. Ausführungsform des Hordenstabes nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch sich kreuzende Querkanaile (b), welche die Gase nach verschiedenen Seiten des Stabes leiten. —

Gegenüber den vollen Einlegestäben wird der Durchlaßquerschnitt des Reinigerraumes bei den neuen Stäben weniger verringert und das Gas kann auch an die der Strömungsrichtung abgewendeten Flächen gelangen. Hierdurch wird eine bessere Ausnutzung der Reinigungsmasse erzielt. *Karsten.*

Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen. (Nr. 170 134. Kl. 26d. Vom 18./6. 1905 ab. *Dr. Ernst Burschell* in Landau, Pfalz.)

Patentspruch: Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gas mit alkalischen Eisenoxysalzlösungen wäscht. —

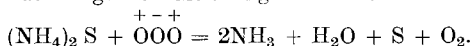
Leitet man schwefelwasserstoffhaltige Gase durch wässrige Eisenoxysalzlösungen, so findet nur eine ganz geringe Umsetzung statt, da die entstehende Säure hindern auf die Reaktion wirkt. Eine Bildung von Schwefeleisen findet nicht statt. Nach vorliegender Erfindung wird unter Verwendung von Weinsäure, Zucker oder dgl. und ätzenden oder kohlensauen Alkalien oder Ammoniak eine alkalische Eisenoxydldlösung hergestellt und zum Waschen des Gases benutzt. Dabei wird Schwefeleisen ausgefällt, welches sich leicht an der Luft oxydiert. Hierdurch wird Schwefel ausgeschieden und Eisenoxydhydrat gebildet, welches in der Waschflüssigkeit löslich ist. *Wiegand.*

Verfahren zur Regenerierung von zur Reinigung von Leuchtgas benutztem Ammoniakwasser. (Nr. 170 409. Kl. 26d. Vom 14./1. 1905 ab. *Jean Marechal* in Brüssel.)

Patentspruch: Verfahren zur Regenerierung von zur Reinigung von Leuchtgas benutztem Ammoniakwasser, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniakwasser behufs Entschwefelung mit ozonisierter Luft behandelt und dann geklärt wird.

Die Zersetzung des im Ammoniakwasser ent-

haltenen Schwefelammoniums durch Ozon geht nach folgender Gleichung vor sich:



Das regenerierte Ammoniakwasser kann wieder zur Reinigung neuer Gasmenngen dienen. Der abgeschiedene Schwefel wird in Formen gepreßt und kommt so in den Handel. *Wiegand.*

Verfahren, in Generatoren erzeugte Gase von schwefliger Säure zu befreien. (Nr. 172 041. Kl. 26d. Gr. 8. Vom 1./11 1904 ab. Deutsche Bauke-Gasgesellschaft m. b. H. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren, in Generatoren erzeugte Gase von schwefliger Säure zu befreien, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas bei Gegenwart von Wasser über stückiges Magandioxyd geleitet wird. —

Die schweflige Säure soll vom Wasser absorbiert und durch den Braunstein in das Mangansalz der Dithionsäure übergeführt werden, und zwar nach der Formel: $2\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{aq} = \text{S}_2\text{O}_6\text{Mn} + \text{aq}.$

Wiegand.

Verfahren und Vorrichtung zum Entzünden der Dämpfe an Platinmohrfeuerzeugen. (Nr. 171 882. Kl. 44b. Vom 28./2. 1905 ab. Jacques Kellermann in Berlin.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Entzünden der Dämpfe an Platinmohrfeuerzeugen, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise aus einer Platinmohrpille und Zünddrähten bestehende Zündvorrichtung über die Vergasungsstelle derart geführt wird, daß zuerst die Platinpille und dann die Zünddrähte mit den Dämpfen in Berührung kommen.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Zünddrähten (m) versehene Platinmohrpille (l) auf einem über dem Dochtbehälter (a) angeordneten Schieber (b) derart befestigt ist, daß beim Ausziehen des Schiebers zuerst die Platinmohrpille und dann die Zünddrähte über die Vergasungsstelle gleiten. —

Durch die Benutzung einer in Bewegung befindlichen Zündvorrichtung soll die Entzündung schneller erfolgen als bei unbeweglichen, weil an der Vergasungsstelle eine innigere Mischung des Dampf- oder Gasgemisches mit Luft stattfinden soll.

Karsten.

II. 17. Farbenchemie.

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen. (Nr. 179 829. Kl. 22a. Vom 27./4. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man die 1-Arylamino-8-naphtolsulfosäuren mit Diazoverbindungen kuppelt. —

Die nach dem Verfahren erhaltenen Azofarbstoffe unterscheiden sich von den entsprechenden Farbstoffen aus den 1,8-Aminonaphtolsulfosäuren

selbst und den im allgemeinen noch nicht beschriebenen 1-Alkylamino-8-naphtolsulfosäuren dadurch, daß sie wesentlich tiefere, nach Blau bzw. Schwarz hin verschobene Nuancen liefern. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung eines für die Gewinnung von Farblacken wertvollen roten Monoazofarbstoffes. (Nr. 175 828. Kl. 22a. Vom 13./7. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines für die Gewinnung von Lacken wertvollen roten Monoazofarbstoffs, darin bestehend, daß diazotierte Anthranilsäure mit 2.6-Naphtolsulfosäure kombiniert wird. —

Die aus den Farbstoffen erhaltenen Lacke haben eine schöne rote Nuance und sind sehr lichtecht. Von dem analogen Farbstoff aus 2.3.6-Naphtoldisulfosäure (Patent 141 257), der blaurote Lacke liefert, ist der vorliegende durch die gelbrote Färbung der Lacke unterschieden. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen. (Nr. 175 625. Kl. 22a. Vom 27./10. 1905 ab. Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von 4-Nitro-2-aminophenol, 4-Chlor-2-aminophenol, 4.6-Dichlor-2-aminophenol, 4-Chlor-6-nitro-2-aminophenol, 6-Chlor-4-nitro-2-aminophenol, Pikraminsäure, 6-Nitro-2-amino-4-kresol, 6-Amino-4-nitro-2-kresol mit Aryl-1.8-naphtylaminsulfosäuren vereinigt. —

Aus diazotierten o-Aminophenolderivaten sind bisher schwarze, nachchromierbare Monoazofarbstoffe nur mit Naphtolderivaten erhalten worden, während Naphtylaminsulfosäurefarbstoffe nur ein Olivegrün ergaben. Demgegenüber besitzen die vorliegenden Farbstoffe nach dem Nachchromieren eine sehr widerstandsfähige, blauschwarze bis tief-schwarze Nuance. Durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen werden ähnliche nur etwas blauschichtigere Färbungen erhalten. Analoge Farbstoffe aus p-Diazophenol haben keine Nachchromierungsfähigkeit, und auch das o-Aminophenol selbst liefert, mit Aryl-1.8-naphtylaminsulfosäuren kombiniert, beim Nachchromieren nur braunviolette Färbungen. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von o-Oxymonoazofarbstoffen. (Nr. 175 827. Kl. 22a. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

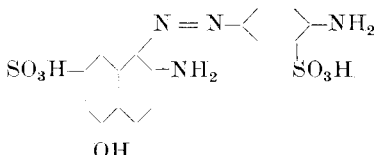
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Orthooxymonoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von nicht nitrierten und nicht sulfurierten Derivaten des o-Aminophenols und seiner Homologen in Gegenwart von Kalkhydrat mit 1.8.3.6-Dioxynaphtalindisulfosäure (Chromotropsäure) kombiniert. —

Bisher sind von o-Aminophenolderivaten nur solche mit Nitro- und Sulfogruppen zur Farbstoffdarstellung verwendet worden, mit Ausnahme des o-p-Dichloraminophenols und des p-Acetamino-o-aminophenols, die beide in sodaalkalischer Lösung mit Chromotropsäure kombiniert worden sind (Patent 77 551 bzw. 162 069). In beiden Fällen verläuft aber die Farbstoffbildung nicht glatt, während das vorliegende Verfahren glatt in vorzüglicher Rein-

des Hydrolverfahrens nicht benutzt werden konnten, verhält sich m-Xylol. Trotzdem es zwei gleichwertig leicht substituierbare Wasserstoffatome besitzt, läßt es sich auffallenderweise unter gewissen Bedingungen in einheitlicher Reaktion im Verhältnis gleicher Moleküle mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen zu Leukobasen kondensieren, die durch Oxydation in wertvolle alkalische, rein grüne Farbstoffe übergehen. Vorteilhafter als reines m-Xylol verwendet man das billige Rohxylol. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Polyazofarbstoffe. (Nr. 180 147.) Kl. 22a. Vom 9./11. 1905 ab. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kombination von 1 Mol. der tetrazotierten p-Diamine mit 1 Mol. 2:8:6-Aminonaphtolsulfosäure oder 2:8:6:3-Aminonaphtoldisulfosäure erhältlichen Zwischenprodukte weiter diazotiert und die erhaltenen Tetrazoverbindungen (gemäß Patentschrift 126 802) mit 1 Mol. des Aminoazofarbstoffes der Konstitution



zu neuen Zwischenprodukten, und diese wieder mit den m-Diaminen der Benzolreihe vereinigt.

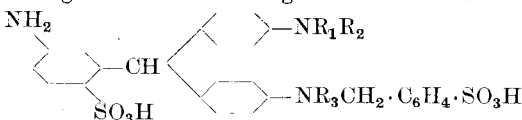
2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man p-Acetdiamine bzw. p-Nitroamine diazotiert mit 2:8:6-Aminonaphtolsulfosäure bzw. 2:8:6:3-Aminonaphtoldisulfosäure zum Monoazofarbstoff vereinigt, sodann verseift oder reduziert mit 2 Mol. Nitrit tetrazotiert und die erhaltenen Tetrazoverbindungen gemäß Anspruch 1 weiter behandelt.

3. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man die fertigen Polyazofarbstoffe, welche im p-Phenyldiaminrest an Stelle der Aminogruppe eine Acidylamino- oder Nitrogruppe enthalten, verseift oder mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt. —

Alle nach dem vorliegenden Verfahren dargestellten Farbstoffe besitzen neben gutem, teilweise vorzüglichem Egalisierungsvermögen eine ausgezeichnete Waschechtheit. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe. (Nr. 175 825. Kl. 22a. Vom 18./3. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe, darin bestehend, daß man die Leukodisulfosäuren der Malachitgrünreihe von der allgemeinen Formel:



nach vorangegangener Diazotierung mit Salicylsäure oder Kresotinsäure kuppelt und diese Kombinationen mit PbO₂, MnO₂ usw. oxydiert.

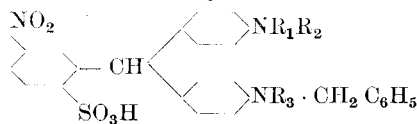
2. Abänderung des unter 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der dort genannten Leukodisulfosäuren zuerst mit PbO₂, MnO₂ usw. oxydiert und dann mit Salicylsäure oder Kresotinsäure vereinigt. —

In der Formel bezeichnet R₁, R₂ und R₃ die Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe. Gegenüber den Triphenylmethanazofarbstoffen der Patente 57 452, 58 572, 58 573 und 58 574 sind die neuen Farbstoffe durch ihre Leichtlöslichkeit ausgezeichnet, ferner sind sie wasch- und walkechter, was besonders bei den Färbungen hervortritt, die einer alkalischen Nachbehandlung unterworfen werden. Die Farbstoffe können sowohl auf chromierter Wolle gefärbt, als nachchromiert werden und sind auch für chromgebeizten Kattun geeignet. *Karsten.*

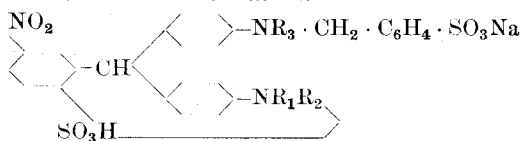
Verfahren zur Darstellung grüner beizenziehender Säurefarbstoffe. (Nr. 175 826. Kl. 22a. Vom 22./6. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.)
Zusatz zum Patente 175 825 vom 18./3. 1905.

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung grüner beizenziehender Säurefarbstoffe, darin bestehend, daß man im Verfahren des Patentes 175 825¹⁾ die dort erwähnten Disulfosäuren der Malachitgrünreihe durch die inneren Sulfosalze ersetzt. —

Bei der Sulfonierung der Nitrobasen



bilden sich zunächst innere Sulfosalze



Die erhaltenen Farbstoffe stimmen mit denen des Hauptpatentes im wesentlichen überein, haben aber den Vorteil, daß ihre Färbungen beim Nachchromieren tiefere Töne geben. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe. (Nr. 180 162. Kl. 22d. Vom 6./2. 1906 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung gelber Sulfinfarbstoffe durch Erhitzen von Dihydrothiop-toluidin (oder dessen höher geschwefelten Derivaten) und Benzidin (oder Thiobenzidin) zusammen mit Schwefel auf 180° überschreitende Temperaturen und Überführung der Schmelzprodukte in lösliche Farbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Alkalisulfiden oder Ätzalkalien. —

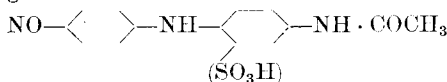
Die neuen Farbstoffe sind durch prachtvolle grüngelbe Nuancen und hervorragende Waschechtheit ausgezeichnet. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung von p-Nitroso-p-acetylaminodiphenylamin und dessen o-Sulfosäure. (Nr. 176 046. Kl. 12o. Vom 15./11. 1904 ab. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

1) Siehe vorstehendes Referat.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von p-Nitroso-p-acetylamindiphenylamin und dessen o-Sulfosäuren, darin bestehend, daß man die Acetylverbindung von p-Aminodiphenylamin oder dessen o-Sulfosäure bei Gegenwart starker Mineralsäuren mit salpetriger Säure behandelt. —

Die Acetylverbindungen werden durch Erhitzen des p-Aminodiphenylamins oder seiner o-Sulfosäure mit Eisessig erhalten. Den Nitrosoverbindungen kommt die Konstitution



zu. Sie sind zur Darstellung von Farbstoffen der Azin-, Safranin- und Methylenblaurreihe u. dgl. verwendbar, insbesondere kann man Safraninderivate herstellen, welche durch p-Phenylendiaminreste substituiert sind, was bisher nur durch Kondensation der fertigen Azinfarbstoffe mit p-Phenylendiaminen möglich war, während bei den neuen Nitrosokörpern die p-Aminogruppe durch die Acetylgruppe geschützt ist, so daß die Verbindungen in normaler Weise reagieren. Die glatte Bildung der p-Nitrosoverbindungen bei den vorliegenden sekundären Basen war nicht ohne weiteres vorauszusehen.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung roter Farblacke. (Nr. 175 630. Kl. 22f. Vom 5./12. 1905 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 112 833 vom 17./12. 1899¹⁾.)

Patentanspruch: Abänderung des in den Patenten 112 833 und 120 322 beschriebenen Verfahrens zur Überführung der dort genannten Azofarbstoffe in ihre Metallacke, darin bestehend, daß die Lackbildung anstatt in wässriger Suspension hier durch Zusammenmahlen der Komponenten und eventuell des Substrats in mahlrockener Form erfolgt. —

Die Möglichkeit der Lackbildung auf fast vollständig trockenem Wege war nicht vorauszusehen. Die neue Arbeitsweise ist ein wesentlicher Fortschritt, da das Filtrieren und Trocknen wegfällt, und nur der ohnehin erforderliche Mahlprozeß benutzt wird. Der Farbstoff ist das sogen. Litholrot R aus diaz. 2-Naphtylamin-1-sulfosäure und β-Naphtol.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte der Naphtalinreihe. Nr. (179 020. Kl. 22b. Vom 21./10. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gefärbter Kondensationsprodukte der Naphtalinreihe darin bestehend, daß man auf 1,3-Naphtylamin- bzw. 1,3-Naphtolsulfosäure oder Derivate dieser Säuren Formaldehyd einwirken läßt, wobei die Einwirkung auf die Naphtolderivate in alkalischer, diejenige auf die Naphtylaminderivate in saurer Lösung vorgenommen wird. —

Nach dem Verfahren gelangt man zu einer neuen Klasse von gefärbten Produkten, die entweder selbst Farbstoffe sind oder zur Erzeugung von Farbstoffen benutzt werden können. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß

sich zunächst 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. des betreffenden Naphtalinderivates zu einem Zwischenprodukt vereinigt, das dann durch die weitere Einwirkung von Formaldehyd in den eigentlichen Farbkörper übergeht. Die Farbe der neuen Körper variiert von gelb, braun, orange, rot bis violett.

Oettinger.

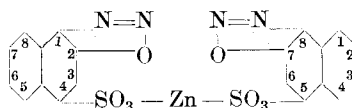
Verfahren zur Darstellung von 1. 2-Diazoxydnaphthalinsulfosäuren. (Nr. 175 593. Kl. 12q. Vom 18./10. 1904 ab. Kalle & Co., A.-G., in Biebrich a. Rh.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von 1. 2-Diazoxydnaphthalinsulfosäuren, darin bestehend, daß man auf die neutralen Salze der 1. 2-Aminonaphtolsulfosäuren Zinknitrit bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur einwirken läßt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man an Stelle des fertig gebildeten Zinknitrits wasserlösliche Zinksalze und die zur Umsetzung erforderliche äquivalente Menge von Alkalinitriten verwendet.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man auf die freien 1. 2-Aminonaphtolmonosulfosäuren oder die sauren Salze der 1. 2-Aminonaphtolpolysulfosäuren wasserlösliche Zinksalze neben Alkalinitriten einwirken läßt. —

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Diazoderivaten der o-Aminonaphtolsulfosäuren, die sich selbst unter Benutzung organischer Säuren sonst nicht glatt diazotieren lassen. Das Verfahren läßt sich nicht nur in Lösung, sondern auch in Suspensionen oder Paste durchführen. Die Zusammensetzung der Produkte dürfte der Formel



bzw. deren Analogen entsprechen. Die Produkte sind unmittelbar zur Kombination mit den üblichen Farbstoffkomponenten verwendbar, ohne daß das Zink störend wirkt.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung eines violetten Säurefarbstoffes der Anthracenreihe. (Nr. 176 641. Kl. 22b. Vom 18./2. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines violetten Säurefarbstoffes der Anthracenreihe, der beim Erwärmen, besonders in alkalischer Lösung, leicht in den grünen Farbstoff des Patentes 172 575 (siehe diese Z. 29, 333 [1907]) übergeht, darin bestehend, daß man den grünen Farbstoff des Patentes 172 575 oder das in der Patentschrift 176 955 beschriebene Umwandlungsprodukt oder endlich Salze der Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff im Überschuß behandelt. —

Durch Behandlung der genannten Körper mit überschüssigem Schwefelwasserstoff bildet sich offenbar eine lockere Verbindung des grünen Farbstoffs mit Schwefelwasserstoff. Diese Verbindung, welche kurz „Additionsprodukt“ genannt werden mag, wird auch gebildet, wenn man den isolierten grünen Farbstoff in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Umgekehrt

¹⁾ Früheres Zusatzpatent: 120 322.

geht das Additionsprodukt wieder leicht in den grünen Farbstoff über, z. B. durch längeres Erhitzen mit Wasser oder fast momentan durch Erwärmen mit Alkalien. Das aus den Salzen der Dinitroanthrarufindisulfosäure entstehende Produkt bildet zurzeit das letzte Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff aus dieser Nitrosulfosäure. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe. (Nr. 179 608. Kl. 22b. Vom 18./2. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man das in der Patentschrift 176 641 (siehe vorstehendes Referat) beschriebene Additionsprodukt durch Behandeln mit Wasser, Alkalien oder Säuren zerlegt. —

Es ist nicht notwendig, das Additionsprodukt zu isolieren, man kann vielmehr in sehr vorteilhafter Weise den grünen Farbstoff in einer zusammenhängenden Operation aus der Dinitroanthrarufindisulfosäure darstellen. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe. (Nr. 178 840. Kl. 22b. Vom 25./2. 1905 ab. Dieselben. Zusatz zum Patente 172 575 vom 12./2. 1905; siehe diese Z. 20, 333 [1907].)

Patentspruch: Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 172 575 zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man Dinitroanthrarufindisulfosäure statt mit Schwefelalkalien oder Sulphydraten hier mit Thioschwefelsäure oder deren Salzen in neutraler oder saurer Lösung mit oder ohne Zusatz von schwefliger Säure oder deren Salzen behandelt. —

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des grünen Farbstoffes auf einem Reduktionsvorgang unter gleichzeitigem Eintritt von Schwefel in das Molekül beruht. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe. (Nr. 179 671. Kl. 22b. Vom 16./2. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Patente 172 575 vom 12./2. 1905; siehe diese Z. 20, 333 [1907].)

Patentsprüche: 1. Weitere Ausbildung des durch das Patent 172 575 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines grünen Farbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die dort verwendete Dinitroanthrarufindisulfosäure hier durch das gemäß Patent 176 955 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhaltliche Umwandlungsprodukt ersetzt.

2. Besondere Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Darstellung des Umwandlungsproduktes und dessen Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen Operation vereinigt, indem man eine angesäuerte Lösung von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Schwefelalkalien oder Sulphydraten im Überschuß behandelt. Der nach dem Verfahren erhaltene grüne Farbstoff entsteht glatt und in guter Ausbeute. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe. (Nr. 180 016. Kl. 22b. Vom 18./2. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zusatz zum Zusatzpatente 179 671 (siehe vorstehendes Referat) des Patent 172 575 vom 16./2. 1905, (siehe diese Z. 20, 333 [1907].)

Patentsprüche: 1. Abänderung des in der Patentschrift 179 671 (Zusatz zum Patent 172 575) beschriebenen Verfahrens zur Darstellung eines grünen Säurefarbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitroanthrarufindisulfosäure erhaltliche rote Umwandlungsprodukt statt mit Schwefelalkalien oder Sulphydraten hier in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Bildung des grünen Farbstoffes behandelt.

2. Spezielle Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Darstellung des roten Umwandlungsproduktes und seine Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen zusammenhängenden Operation vereinigt, indem man Dinitroanthrarufindisulfosäure in neutraler oder saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Bildung des grünen Farbstoffes behandelt. —

Nach vorliegendem Verfahren kann man die Darstellung des Umwandlungsproduktes und seine Überführung in den grünen Farbstoff zu einer einzigen Operation vereinigen. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. (Nr. 175 626. Kl. 22b. Vom 14./6. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen und blaugrünen Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe bzw. der Leukoverbindungen dieser Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man α -Amidoanthrachinone mit Alkaliphenolaten bzw. mit Gemischen von Ätzalkalien und Phenolen, mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels, erhitzt.

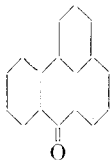
Während in Abwesenheit von Phenolen aus 1.5- und 1.8-Diaminoanthrachinon graue bis rotgraue Küpenfarbstoffe (Patent 157 685) erhalten werden, und auch Monoamidoanthrachinon nur einen Farbstoff von grauer Nuance liefert, ergibt das vorliegende Verfahren echte, blaue bis blaugüne Küpenfarbstoffe, wie sie bei β -Amidoanthrachinon auch mit Alkali allein entstehen (Patente 129 854 und 135 407). Es ist unwesentlich, ob das Phenol oder das Alkali im Überschuß ist. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten. (Nr. 176 018. Kl. 12o. Vom 29./6. 1904 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 171 939 vom 26./3. 1904; siehe diese Z. 20, 335 [1907].)

Patentspruch: Abänderung des durch Patent 171 939 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Anthracenderivaten, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Benzanthron und dessen Derivaten an Stelle der in Betastellung eine Amino-Gruppe enthaltenden Aminoanthrachinone hier Anthrachinon und dessen Sulfosäuren oder die ent-

sprechenden sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukte mit Glycerin kondensiert. —

Während nach dem Verfahren des Hauptpatentes nur stickstoffhaltige Anthrachinonderivate mit Glycerin unter Teilnahme eines Keton-sauerstoffatoms kondensiert werden, ermöglicht das vorliegende Verfahren auch die Kondensation stickstofffreier Derivate, wie Anthrachinon selbst, Anthranol, Anthrachinon- β -monosulfosäure, Anthranolsulfosäure. Dem Produkt aus Anthrachinon kommt wahrscheinlich die Formel



zu. Die erhaltenen Kondensationsprodukte liefern beim Verschmelzen mit Ätzalkali violette Küpenfarbstoffe.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von Benzanthronen. (Nr. 176 019. Kl. 12c. Vom 21./8. 1904 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 171 939 vom 26./3. 1904¹⁾; siehe diese Z. 20, 335 [1907].)

Patentspruch: Abänderung der durch Patent 171 939 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Anthracenderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von Benzanthronen an Stelle der in Betastellung amidierten Aminoanthrachinone hier Anthracen selbst mit Glycerin kondensiert. —

Das Kondensationsprodukt besteht aus einem wasserunlöslichen und einem wasserlöslichen Anteil. Ersterer ist mit dem Benzanthron aus Anthranol (vgl. Patent 176 018) identisch. Der wasserlösliche Teil liefert ebenfalls mit Ätzalkali verschmolzen einen violetten Küpenfarbstoff.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlich-blauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe. (Nr. 175 627. Kl. 22c. Vom 12./2. 1905 ab.

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co. in Basel und Hünningen i. Els.)

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe, darin bestehend, daß Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine in wässriger Lösung oder Suspension ohne Luftabschluß kondensiert werden. —

Die Farbstoffe färben in blauerer bzw. grüneren Nuancen als die Ausgangsmaterialien. Die Kondensation erfolgt in wässriger Lösung oder Suspension, auf 1 Mol. Farbstoff soll mindestens 1 Mol. Aminosulfosäure vorhanden sein. Als aminosulfosaure Salze können die Alkalisalze einer größeren Anzahl von Aminosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe verwendet werden, die in der Patentschrift einzeln aufgeführt sind. Die Salze der in o-Stellung zur Amidogruppe mit sauren Resten substituierten Amine reagieren dabei weniger leicht. Die Farbstoffe sind von den in Soda unlöslichen Ausgangsmaterialien durch die Löslichkeit in Soda verschie-

den, ferner durch die bereits erwähnte Nuance auf Chrombeize, sowie dadurch, daß solche Farbstoffe, die auf chromierter und ausgeätzter Baumwolle violette Färbungen mit schwach gefärbten Stellen liefern, in Farbstoffe übergehen, bei denen die Ätzstellen weiß bleiben.

Karsten.

Dasselbe. (Nr. 175 628. Kl. 22c. Vom 1./12. 1905 ab. Dieselben. Zusatz zum Patente 175 627 vom 12./2. 1905, (siehe vorst. Ref.)

Patentspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung von blauen und grünlichblauen Farbstoffen der Gallocyaninreihe durch Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit den Salzen der Sulfosäuren aromatischer Amine gemäß Patent 175 627, darin bestehend, daß die bei dieser Kondensation entstehenden Leukobasen entweder als solche abgeschieden und nach Oxydation von neuem mit den genannten Sulfosäuren kondensiert werden oder die Bildung der ersteren durch Zusatz geeigneter Oxydationsmittel bei der Kondensation verhindert wird, zum Zwecke, die Ausbeute an Farbstoffen zu erhöhen. —

Bei dem Verfahren des Hauptpatentes wird ein Teil des Ausgangsmaterials zum Leukoderivat reduziert, das sich nicht mehr mit dem Salz der Aminosulfosäure kondensieren läßt. Dieses Leukoderivat wird durch die Oxydation wieder für die Farbstoffbildung nutzbar gemacht, so daß die Farbstoffausbeute erhöht wird.

Karsten.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis grünlich-blauen Farbstoffen. (Nr. 178 841. Kl. 22c. Vom 12./2. 1905 ab. Dieselben.

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung blauer bis grünlichblauer Farbstoffe durch Kondensation der Gallocyaninfarbstoffe mit den Salzen der Carbonsäuren aromatischer Amine, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation in wässriger Lösung oder Suspension ausgeführt wird. —

Nach dem neuen Verfahren erhält man blauere bzw. grünere Färbungen als die als Ausgangsmaterial gebrauchten Farbstoffe. Es ist meistens zweckmäßig, die gebildete Säure durch ein Alkali oder durch ein Acetat nach und nach abzustumpfen.

Oettinger.

Verfahren zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo. (Nr. 179 351. Kl. 22e. Vom 24./12. 1905 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 148 114 vom 12./3. 1903.)

Patentspruch: Abänderung des durch Patent 148 114 geschützten Verfahrens zum Reinigen von auf synthetischem Wege hergestelltem Indigo, darin bestehend, daß man an Stelle trockenen Indigos hier Indigo in feuchtem Zustande anwendet und diesen auf Temperaturen von 150° und darüber erhitzt. —

Die Dauer des Erhitzens richtet sich nach der Temperatur und ist um so kürzer, je höher diese gewählt wird. Der Indigo behält bei dieser Behandlung seine Eigenschaften unverändert bei und ist nach dem Erhitzen sofort zur Verwendung in der Küpe geeignet.

Oettinger.

Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbindungen. (Nr. 178 842. Kl. 22e. Vom 30./11. 1905 ab. Badische

¹⁾ Früheres Zusatzpatent 176 018 (siehe vorstehendes Referat).

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbindungen, darin bestehend, daß man die letzteren in wässriger Lösung bei Gegenwart solcher Mengen von Salzen — mit Ausnahme der fettsauren oder harzsauren Salze — durch Luft oder Sauerstoff oxydiert, daß die erhaltenen Indigofarbstoffe in einer jeden Art von Küpe leicht löslich sind. —

Durch das Verfahren wird eine großkrystallinische Ausscheidung des Indigos vermieden und stets ein sehr fein verteiltes, in jeder Art von Küpen leicht lösliches Produkt erhalten. Der Salzzusatz darf nicht so groß sein, daß die Leukoverbindungen bei der gewählten Temperatur vollständig ausfallen. Er darf nicht mit dem nach Patent 149 638 (Einwirkung von Alkaliamiden auf Phenylglycin) vorgeschlagenen Zusatz von Alkalinitrat verwechselt werden, der zu gering ist, um einen Einfluß auf die Form der Ausscheidung des Indigos zu haben und nur die Bildung roter Nebenprodukte verhindern soll. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von violetten bis blauen schwefelhaltigen Farbstoffen aus Indophenolen. (Nr. 179 839. Kl. 22d. Vom 18./7. 1905 ab. Dr. Christoph Ris in Düsseldorf.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von violetten bis blauen, schwefelhaltigen Farbstoffen, darin bestehend, daß die von α -Naphthol und p-Diaminen sich ableitenden Indophenole bzw. deren Leukoverbindungen mit Alkalipolysulfiden in der Wärme behandelt werden. —

Die neuen Farbstoffe weisen noch zum Teil die Eigenschaften der ursprünglichen Indophenole auf, indem sie durch Mineralsäuren vollkommen gespalten werden, also wohl noch im wesentlichen den Indophenolrest als Chromophor enthalten. Alle Färbungen der neuen Farbstoffe sind sehr gut licht-, wasch- und alkaliecht; gegenüber Säuren verhalten sie sich noch ähnlich wie die Indophenole selbst. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung des ω -Chloracetanilids und seiner Homologen. (Nr. 175 586. Kl. 12o. Vom 5./4. 1905 ab. Alfred von Janson in Schloß Gerdauen [Öster.])

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung des ω -Chloracetanilids und seiner Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Chloressigsäure auf die Salze des Anilins und seiner Homologen in Gegenwart von Phosphorchloriden oder von Thionylchlorid einwirken läßt. —

Das Produkt dient zur Indigofabrikation. Es konnte bisher technisch kaum erhalten werden, weil die Ausgangsmaterialien (Chloracetylchlorid und Phosphorsäureanhydrid) unangenehme Eigenschaften besitzen, und die Ausbeuten mangelhaft waren. Nach vorliegendem Verfahren wird eine Ausbeute von 70–80% erhalten; das Produkt scheidet sich direkt als weißes Krystallpulver ab. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines gelben schwefelhaltigen Farbstoffes der Anthracenreihe. (Nr. 175 629. Kl. 22d. Vom 21./11. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines

gelben schwefelhaltigen Farbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man β -Methylanthrachinon mit Schwefel verschmilzt. —

Der erhaltene gelbe Küpenfarbstoff ist kein Schwefelfarbstoff im gewöhnlichen Sinne, da er sich nicht in Schwefelalkalien löst. Seine chemische Natur ist noch nicht ermittelt. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung gelber bis orangefarbener Schwefelfarbstoffe. (Nr. 170 476. Kl. 22d. Vom 15./3. 1905 ab. A.-G. für Anilin-Fabrikation in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung gelber bis orangefarbener Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man Gemenge von Diformylbenzidin und m-Toluyldiamin mit Schwefel auf höhere Temperatur erhitzt. —

Die Farbstoffe sind durch klare Nuance und gute Waschechtheit ausgezeichnet. Die Nuance wird umsomehr orangefarben, je höher die Temperatur, und je länger die Schmelzdauer ist, und je mehr sich das Mengenverhältnis von Toluyldiamin und Diformylbenzidin dem Verhältnis von 2 zu 1 Mol. nähert. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung von gelben bis grünen substantiven Schwefelfarbstoffen. (Nr. 175 829. Kl. 22d. Vom 22./2. 1905 ab. Dr. D. Maron in Charlottenburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis grünen substantiven Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Anhydroverbindungen, welche man durch Behandeln von o₁-p₁-Aminonitro-p-oxydiphenylamin mit aliphatischen oder aromatischen Säuren, deren Chloriden oder Anhydriden erhält, mit Schwefel und Benzidin auf 220–240° erhitzt. —

Die Anhydroverbindungen werden in üblicher Weise durch Einwirkung organischer Säuren, ihrer Anhydride oder Chloride auf o₁-p₁-Aminonitro-p-oxydiphenylamin erhalten. Die Farbstoffe besitzen klare und leuchtende Nuancen. Die Methenylverbindung färbt olivgrün, die Äthenylverbindung gelb und die Benzenylverbindung olivgrün. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe. (Nr. 179 225. Kl. 22d. Vom 30./5. 1905 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 167 012 vom 22./1. 1905; siehe diese Z. 20, 118 [1907].)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 167 012 und durch Zusatzpatent 178 940 geschützten Verfahrens zur Herstellung blauer bis blaugrüner schwefelhaltiger Farbstoffe, darin bestehend, daß man zum Zwecke der Darstellung von Farbstoffen, welche die Gruppe — S . R (worin R ein Säureradikal ist) enthalten, die Einwirkung der Reaktionsprodukte aus Chinonen und Thiosulfaten oder anderen zur Einführung von Schwefel geeigneten Mitteln, soweit dieselben die Gruppe — S . R enthalten, oder der gemäß Patent 175 070 erhältlichen fertigen Thioderivate der Hydrochinone auf mono- oder asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfonsäuren in Gegenwart von milde wirkenden Kondensationsmitteln vornimmt, wonach die entstandenen Farbstoffe ev. noch durch Behandlung mit Reduktions- oder Verseifungsmitteln in substantive Schwefelfarbstoffe übergeführt werden. —

Für das vorliegende Verfahren können sowohl die Rohprodukte Verwendung finden, welche gemäß dem Verfahren des Hauptpatentes durch Zusammenwirken der im Patentanspruch 1 und 2 genannten Verbindungen entstehen, soweit dieselben die Gruppen —S. R. enthalten, als auch die in dem Verfahren des Zusatzpatentes benutzten neuen Thioderivate der Hydrochinone. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe. (Nr. 178 940. Kl. 22d.

Vom 28./5. 1905 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 167 012 vom 22./1. 1905.)

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 167 012 geschützten Verfahrens zur Darstellung von blauen bis blaugrünen, schwefelhaltigen Farbstoffen, darin bestehend, daß man, anstatt die in dem Anspruch des Hauptpatentes unter 1. und 2. genannten Körper zunächst aufeinander und dann auf die dort unter 3. aufgeführten p-Diaminthiosulfosäuren einwirken zu lassen, hier die gemäß Patent 175 070 erhältlichen fertigen Thioderivate der Hydrochinone mit mono- und asymmetrisch dialkylierten p-Diaminthiosulfosäuren in Reaktion bringt. —

Indem man die p-Diaminthiosulfosäuren auf die nach Patent 175 070 als Hydrochinon mittels Thio-sulfat, Schwefelalkalien oder anderer Schwefelungsmittel erhältlichen Produkte, die entweder einen oder zwei schwefelhaltige Reste enthalten, einwirken läßt, hat man es in der Hand, bestimmte Komponenten aufeinander reagieren zu lassen und somit Farbstoffe von bestimmten Eigenschaften und bestimmter Nuance darzustellen, während bei dem Verfahren des Hauptpatentes die verschiedenen Schwefelungsprodukte der Hydrochinone nebeneinander entstehen konnten und daher die Versuchsbedingungen empirisch ermittelt werden mußten. *Karsten.*

Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffes. (Nr. 179 884. Kl. 22d. Vom 9./7. 1901 ab. Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs, darin bestehend, daß man p-Amino-p'-oxydiphenylamin mit viel Schwefel und Schwefelnatrium bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, die so erhaltene Schmelze längere Zeit hindurch auf der beim Eintritt der Reaktion vorhandenen und jedenfalls nicht über 130° zu steigenden Temperatur erhält und die entstehende Leukoverbindung durch geeignete Oxydationsmittel in den Farbstoff überführt. —

Die bisher bekannten Verfahren haben den gemeinsamen Nachteil, daß bei ihnen die Schmelze bei zu hoher Temperatur vorgenommen wird, wodurch die erzielten Farbstoffe eine mehr oder weniger schwärzliche bzw. trübe Nuance erhalten. *Oettinger.*

Verfahren zur Herstellung von violetten bis violett-blauen Schwefelfarbstoffen. (Nr. 178 982. Kl. 22d. Vom 29./6. 1904 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von violetten bis violettblauen Schwefelfarbstoffen, darin bestehend, daß man Phenosafranin mit

Schwefel und hochsiedenden, zur Schwefelfarbstoffbildung selbst nicht befähigten Aminen oder Phenolen bzw. deren Acidylderivaten, Thioderivaten auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Während im Gegensatz zu Safraninon das Safranin bisher der direkten Schwefelung unzugänglich schien, gelingt sie nach vorliegendem Verfahren. *Oettinger.*

Verfahren zur Herstellung rötlicher bis violett-rötlicher Schwefelfarbstoffe. (Nr. 179 021. Kl. 22d. Vom 16./1. 1906 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 171 177 vom 15./3. 1905; (siehe diese Z. 20, 548 ([1907].))

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 171 177 geschützten Verfahrens zur Herstellung rötlicher bis violett-rötlicher Schwefelfarbstoffe, darin bestehend, daß man die Kupferung der fertig gebildeten Schwefelfarbstoffe, erhalten durch Erhitzung der hydroxylierten Azine oder chinoid konstituierten alkalilöslichen Oxyazine bzw. deren Alkyl- und Arylderivate mit Alkalipolysulfid, im Gegensatz zu dem Verfahren des Hauptpatentes durch nachträgliches Erhitzen mit Alkalipolysulfiden unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen bewirkt. —

Das erzielte Resultat ist um so überraschender, als die nachträgliche Behandlung der ungekupferten Farbstoffe auf der Faser zu ganz anderen Farbstoffen führt, indem nämlich durch die letztere Behandlung die Nuance der Färbungen trüber wird und in den meisten Fällen nach Blau hin, also gerade in umgekehrter Richtung verändert wird. *Oettinger.*

Verfahren zur Herstellung eines rotvioletten Schwefelfarbstoffs. (Nr. 179 960. Kl. 22d. Vom 8./4. 1905 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Zusatz zum Patente 168 516 vom 9./7. 1904; siehe diese Z. 20, 119 [1907].)

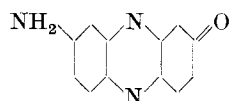
Patentanspruch: In weiterer Ausbildung des Verfahrens nach Patent 168 516 die Herstellung eines rotvioletten Schwefelfarbstoffs, darin bestehend, daß man die Schmelze gemäß Patent 177 493, aber unter Zusatz von Kupfer oder Kupferverbindungen ausführt. —

Der erhaltene rotviolette Schwefelfarbstoff zeichnet sich durch wesentlich röttere Nuance und auch größere Echtheit, besonders Lichtechtheit, vor den Farbstoffen der Patente 168 516 und 177 493 aus. *Oettinger.*

Verfahren zur Darstellung violetter Schwefelfarbstoffe. (Nr. 179 961. Kl. 22d. Vom 21./5. 1905 ab. Dieselben. Zusatz zum Patente 168 516 vom 9./6. 1904; siehe diese Z. 20, 119 [1907].)

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens nach Patent 168 516 und den Zusätzen 177 493 und 179 960 (s. o.), darin bestehend, daß man das dort benutzte Phenosafranin durch im Phenylkern substituierte Abkömmlinge ersetzt. —

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß auch andere Abkömmlinge des Phenosafraninons, die den Rest



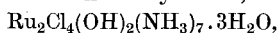
an welchem sich die Phenyl- bzw. die Arylgruppe befindet, als solchen, also in nicht substituierter Form, enthalten, gerade so wie das Phenosafranin selbst befähigt ist, mit Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt, in Schwefelfarbstoffe überzugehen. Die Ausführung des Verfahrens ist analog derjenigen des Hauptpatentes und der früheren Zusatzpatente.

Oettinger.

II. 18. Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Wilhelm Biltz. Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. a) Messungen über die Bildung anorganischer Analoga substantiver Färbungen. b) Über die Zustandsaffinität einiger Schwefelfarbstoffe. (Berl. Berichte 38, 2963—2977. 30./9. [29./7.] 1905. Göttingen und Clausen i. H.)

Zu a). Für die Verteilung substantiver Farbstoffe zwischen Faser und Flotte hatten verschiedene Forscher festgestellt, daß aus einer verd. Lösung verhältnismäßig mehr Farbstoff aufgenommen wird als aus einer konzentrierten. Es ist also, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, die Konzentration des Farbstoffs auf der Faser (C_{Faser}) nicht proportional der Konzentration des Farbstoffs in der Flotte (C_{Flotte}), sondern der Wert $\frac{C_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = K$ nimmt beständig ab mit wachsender Konzentration. Verf. hat in Gemeinschaft mit Utescher untersuchen wollen, 1. ob anorganische Kolloide sich den Textilfasern gegenüber ähnlich verhalten, und 2. ob anorganische Substanzen von physikalisch ähnlicher Beschaffenheit wie die Textilfasern ein diesen entsprechendes Verhalten gegen anorganische und organische Kolloide aufwiesen. Die erste Frage wurde am Molybdänblau (Mo_3O_8), Vanadinpentoxid und Rutheniumammoniumoxychlorid,



geprüft, die mit Benzopurpurin verglichen wurden; Frage 2 an den Kolloiden Molybdänblau und Collargol, verglichen mit Benzopurpurin einerseits und dem Hydrogel des Aluminiumoxyds als anorganisches Substrat andererseits. Da die Versuche ergaben, daß der gewöhnliche Färbevorgang, z. B. Benzopurpurin auf Baumwolle, sich mit rein anorganischem Material nachbilden läßt, so hält Verf. die Frage nach der Natur des Färbeprozesses für entschieden zugunsten der Adsorptionstheorie.

Zu b) Verf. hat in Gemeinschaft mit Paul Behre die Schwefelfarbstoffe Immedialdirektblau, Immedialbordeaux und Immedialschwarz auf ihr Verhalten untersucht und zwar ihre dialysierten Lösungen, die sich als ziemlich lange haltbar erwiesen. Durch Elektrolyse werden die Farbstoffe aus ihrer kolloidalen Lösung mehr oder minder wieder gefällt. Durch den elektrischen Strom werden sie an die Anode geführt, erweisen sich also als — geladen und werden daher von den + geladenen Hydrosolen ausgefällt, von den — geladenen unverändert gelassen. Die Ausfärberversuche führten, was das Verhalten sowohl gegen Baumwolle als gegen anorganische Hydrogele anlangt,

zu ähnlichen Ergebnissen, wie bereits unter a) erwähnt.

Bucherer.

E. Grandmougin. Zur Kenntnis der gechlorten Wolle. (Zeitschr. f. Farbenindustrie 5, 397 [1906].)

Das Chlorieren der Wolle ist eine Operation, welche 1865 von Lightfoot in die Praxis eingeführt, wohl hauptsächlich nur zum Vorbereiten der Wolle vor dem Drucken und dann zur Herstellung der sogen. Seidenwollen ausgeübt wird. Die praktische Ausführung geschieht fast ausschließlich mit Hilfe der unterchlorigsauren Salze und von Mineralsäuren. Bei der Untersuchung der gechlorten Wolle hat sich der Verf. vorwiegend mit den physikalischen Veränderungen befaßt, die die Wolle erleidet, da die Frage der chemischen Verwertung zurzeit wohl kaum zu lösen sein dürfte. Es zeigte sich nun, wie zu erwarten stand und auch von verschiedenen Seiten nachgewiesen wurde, daß die Hornschuppen losgelöst und die darunter liegende Rindensubstanz freigelegt wird. Diese Erscheinung ist unter dem Mikroskop leicht zu verfolgen. Der Grad der Lösung und Zerstörung hängt mit dem Grade der Chlorierung zusammen. Diese Tatsache liefert also eine genügend scharfe Erklärung für die erhöhte Netzbarkkeit und den Verlust der Filzfähigkeit, ebensowohl für den erhöhten Glanz, da die vorher rauhe Oberfläche glatt wird und das Licht gleichmäßiger zurückwirft. Man kann den Vorgang mit dem Mercerisieren der Baumwolle vergleichen. Auch die nachträgliche Behandlung mit Bisulfit verändert die erhöhte Affinität für Farbstoffe nicht, es handelt sich also anscheinend weniger um einen oxydativen Vorgang, sondern, wenn chemische Einwirkung stattfindet, eher um einen hydrolytischen Prozeß. Bei stärkerer Chlorierung wird die Wolle intensiv gelb. Die gelbe Farbe ist am Lichte wenig beständig und nimmt an Intensität ab. Bekanntlich wird die Färbung auch durch Reduktionsmittel vermindert. Nach den Beobachtungen des Verf. ist die Angabe verschiedener Handbücher, daß sich gechlorte Wolle unter Stickstoffentwicklung in Ammoniakflüssigkeit auflöst, zweifelhaft. Von einer Auflösung kann zunächst nicht die Rede sein, auch nach mehrstündigem Kochen wird die Wolle bloß zerfasert, aber nicht gelöst, während sie sich in siedender Chlorkalklösung tatsächlich auflöst. Ob bei dieser Aufaserung wirklich Stickstoff entweicht, konnte nicht mit Bestimmtheit erwiesen werden. Daß auch andere Substanzen wie Chlorkalk auf Wolle einzuwirken imstande sind, ist sehr wahrscheinlich, es sind auch einige Andeutungen darüber in der Literatur vorhanden. So wirken Brom, bromsaure Salze, Kaliumpermanganat, Baryumsuperoxyd zum Teil ähnlich. Diese Behandlungen haben sich aber nicht einführen können. Auch der Zusatz von Oxydationsmitteln zur Druckfarbe oder auch Phenol haben nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Von diesem letzteren ist das Vorauszusehen und auf Grund der obenerwähnten physikalischen Veränderungen der gechlorten Faser auch erklärlich. Denn wenn auch Phenol die Netzbarkkeit der Wolle erhöht, so wird es kaum die Loslösung der Hornschuppen bewirken können und daher nicht den Effekt bewirken wie die Chlorierung.

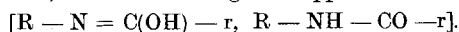
Massot.

P. Gelmo und W. Suida. Studien über die Vorgänge

beim Färben animalischer Textilfasern. (Wiener Monatshfte für Chemie 27, 225 [1906].)

Um den Hydratationsvorgang der Wolle näher zu verfolgen wurden je 40 g gleicher Wollproben, deren ursprünglicher basischer und saurer Titer vorher festgestellt war, am Rückflußkühler 1, 21 und 60 Stunden lang gekocht, und zwar mit 1500 ccm destilliertem Wasser, 2. mit Salzsäure, 1% vom Wollengewicht, verdünnt mit 1500 ccm destillierten Wassers, 3. mit Ammoniak und 4. mit Natriumcarbonat in gleicher Konzentration. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur bis zu einem möglichst konstanten Gewicht wurde die Wolle mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak unter Zusatz von Methylorange titriert. Bei beginnendem Kochen mit destilliertem Wasser trat deutlicher Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgeruch auf, und im Rückflußkühler zeigten sich nach einiger Zeit geringe Mengen einer öartigen Substanz. Das untersuchte Wasser enthielt schon nach einstündigem Kochen, in ziemlicher Menge nach 21- bzw. 60stündigem Kochen peptonartige organische Substanzen und zeigte deutliche Biuretreaktion; die Wolle hatte beim Kochen eine braune Färbung angenommen. Beim Kochen mit verd. Salzsäure trat nur H_2S -Geruch auf; die Wolle war weiß geblieben, jedoch hatte bei 60stündiger Behandlung ihre Festigkeit schon sehr gelitten; beträchtliche Mengen organischer Substanzen waren in Lösung gegangen. Eine 60stündige Behandlung mit Wasser oder Salzsäure erwies sich als überflüssig. Beim Kochen mit Ammoniak blieb selbstverständlich der Schwefel als Schwefelammonium in Lösung und konnte wie üblich nachgewiesen werden; hier und auch beim Kochen mit Na_2CO_3 hatte die Wolle gleichfalls eine bräunliche Färbung angenommen. Gleich in der ersten Zeit (1 Stunde) der Behandlung der Wolle, gleichgültig ob dies mit neutralen, sauren oder basischen Mitteln geschieht, ist eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle bei nahezu gleichbleibendem, basischem Charakter eingetreten. Bei längerer Behandlung mit den angeführten Mitteln tritt dann eine langsame weitere Zunahme der sauren Eigenschaften ein; davon ausgenommen ist die mit Natriumcarbonatlösung behandelte Wolle. Die Hydratation ist also kein gleichmäßig verlaufender Vorgang, sondern geht anfangs intensiv, später aber langsamer vor sich. Bei der Behandlung mit Wasser allein zeigt sich schon eine merkliche Lösung von Wollsubstanz und eine ungleichmäßig fortschreitende Steigerung der sauren Natur der Wolle. Vergleicht man die absolute Aufnahme der Säuren, so ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß sich dieselbe bei längerem Kochen der Wolle mit Wasser und bei der dadurch bedingten Lösung von Wollsubstanz nicht wesentlich ändert. Die zurückgebliebene Wolle hat also bei gleichbleibender basischer Natur nur eine Zunahme der sauren Eigenschaften erfahren, wie am stärksten bei Behandlung der Wolle mit verd. Salzsäure hervortritt. Ammoniak bewirkt im Vergleich zu destilliertem Wasser nur eine größere Löslichkeit der Wollsubstanz nach einer Stunde. Die Behandlung mit Natriumcarbonat dagegen ergab, daß sich trotz starker Lösung von Wollsubstanz das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle zueinander nur in der

ersten Zeit der Behandlung verändert. Eine denkbare Erklärung dieser verschiedenen Resultate könnte in der Annahme gefunden werden, daß bei der Behandlung der Wolle mit Natriumcarbonatlösung eine Hydratation unter gleichzeitiger Lösung der Spaltungsprodukte zustande kommt, so daß in der rückständigen ungelösten Wolle das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften später nicht gestört erscheint. In den ersten Fällen dagegen ist eine Hydratation derart möglich, daß entweder später nur basische, in Lösung gehende Bestandteile der Wolle abgespalten werden, wodurch die sauren Eigenschaften des Rückstands erhöht werden, oder daß hier überhaupt nicht die Hydratisierung von laktim-, bzw. laktamartigen Gruppen



sondern eine Lösung laktanartiger Bindungen ($\text{R} - \text{CO} - \text{O} - \text{r}$) unter Wasseraufnahme erfolgt. Dies ist immer wahrscheinlicher, da unter der Annahme der Abspaltung von rein basischen löslichen Gruppen aus der Wolle die Ergebnisse der Säuretitration selbst nach 60stündiger Behandlung nahezu die gleichen geblieben sind wie in der ursprünglichen Wolle. Allerdings sind andererseits bis jetzt laktanartige Bindungen in Eiweißkörpern nicht angenommen worden. Ausführungsversuche mit der in beschriebener Weise behandelten Wolle bestätigten die in der Praxis gemachten Erfahrungen. Längeres Kochen der Wolle befördert die Aufnahme von basischen Farbstoffen, setzt indessen die Echtheit der erzielten Färbungen herab. Weitere Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure haben gezeigt, daß die Wolle zur Bindung dieser Säure befähigt ist, die durch einfaches Auswaschen mit kaltem Wasser nicht mehr entfernt werden kann.

Man kann also von einer einfachen Salzbildung, der Bildung schwefelsaurer Wolle, sprechen und könnte das merkwürdige Verhalten solcher Wolle gegenüber den Farbstoffen als einfache Säurewirkung auffassen, wenn nicht das Verhalten der mit Essigsäureanhydrid behandelten¹⁾ Wolle dagegen spräche. Immerhin kann die Existenz eines relativ beständigen Salzes der Wolle durch diese Versuche für nachgewiesen gelten.

Nach Binz und Pauli (Zeitschr. f. Farben- und Textilindustrie 3, 373) besitzen das Tyrosin und das Histidin sowie alle diese Substanzen enthaltenden Eiweißkörper die Fähigkeit, mit Diazoniumverbindungen intensive rotbraune Färbungen zu geben. Da nun bei den verschiedenen Spaltungsversuchen ein Teil der Eiweißkörper sich stets leichter zerlegt (Hemigruppe), ein anderer aber der hydrolytischen Spaltung größeren Widerstand entgegensetzt (Antigruppe), in dem ersten Teile sich aber stets sehr viel Tyrosin vorfindet, erschien es von Interesse, das Färbevermögen des zurückbleibenden widerstandsfähigen Teiles der Wolle bei der Hydratation derselben mit Diazoniumsalzen zu verfolgen. Zu diesem Behufe wurden ursprüngliche Wolle und die wie oben präparierten Wollproben unter gleichen Bedingungen mit Lösungen

¹⁾ W. Suida, Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. 114, Abt. IIb, Januar 1905 (siehe diese Z. 19, 1474 [1906]).

von Diazobenzolsulfosäure²⁾ behandelt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sämtliche behandelte Wollproben waren bedeutend intensiver gefärbt als die ursprüngliche Wolle. Eine ganz besonders kräftige Färbung zeigte die mit Natriumcarbonat behandelte Wolle.

Dasselbe Resultat zeigte die vergleichsweise Behandlung mit Millonschem Reagens. Die Million'sche Reaktion ist bedingt durch das Vorhandensein einer Phenolhydroxylgruppe; die Binz- und Paulische Reaktion durch die Anwesenheit einer Phenolhydroxylgruppe (Tyrosin) oder durch einen Imidazolring (Histidin). Läßt man einstweilen das Histidin außer Betracht, so ergeben die vorgenannten Färbungen mit Millonschem Reagens und Reagens von Binz und Pauli, daß die behandelten Wollen von Phenolhydroxylgruppen angereichert erscheinen. Dies würde nun mit dem Befunde der Titration insofern in Übereinstimmung zu bringen sein, als ja dort schon der Schluß gezogen wurde, daß bei den beschriebenen Hydratationsvorgängen laktonartige Bindungen gelöst werden. Es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, daß bei diesen Hydratationsvorgängen Anhydridbindungen zwischen Carboxylgruppen und Phenolhydroxylgruppen unter Wasseraufnahme gelöst werden. L.

Fortsetzung. (Wiener Monatshefte 27, 1193.)

In Fortsetzung ihrer im Januar 1906 veröffentlichten Arbeiten über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern untersuchten Verff. vergleichsweise das Verhalten der Wolle gegenüber alkoholischer Schwefelsäure, alkoholischer Salzsäure und alkoholischer Phosphorsäure. 80 g Wolle wurden mit 10% (ihres Gewichts) englischer Schwefelsäure, konz. Salzsäure oder sirupförmiger Phosphorsäure (1,70 spez. Gew.) und 31 95%igem Alkohol in einem Kolben am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur eine Stunde lang erhitzt. Nach gründlichem Waschen und Trocknen wurde die eine Hälfte der Wollproben direkt einer Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak unterworfen. Die zweite Hälfte wurde mit einer wässrigen Lösung von 8,5 g Ammoniumcarbonat in 3 l Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gewaschen und dann erst titriert. Wie aus den übersichtlichen Tabellen zu ersehen ist, hat durch alle drei Säuren eine starke Absättigung der basischen Eigenschaften der Wolle stattgefunden. Entsprechend der hierdurch konstatierten Aufnahme von Säure fällt auch die Titration der sauren Eigenschaften der behandelten Wolle mit Ammoniak höher aus. Salzsäure und Phosphorsäure wurden in annähernd äquivalenter Menge aufgenommen, sie wurden aber auch bei dem Verseifen mit Ammoniumcarbonatlösung viel schwerer entfernt als die Schwefelsäure.

Vergleichende Ausfärbungen derartig behandelte Wollproben mit unbehandelter Wolle zeigten, daß die mit alkoholischen Säuren behandelten Wollen von basischen Farbstoffen sehr schlecht,

von sauren Farbstoffen sehr intensiv angefärbt wurden. Den geringsten Einfluß auf die Intensität der Färbungen übte unter den drei Säuren die Phosphorsäure aus. Weiterhin wurden 10 g bei 100° getrockneter Wolle noch warm in 1 l absoluten Alkohol eingelegt und in das verschlossene Gefäß Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung (etwa 25 Stunden lang) eingeleitet. Die erst fünfmal mit absolutem Alkohol, dann mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschene Wolle wurde hierauf in neutralem Bade ausgefärbt. Die so behandelte Wolle wurde von basischen Farbstoffen gar nicht, von sauren Farbstoffen in neutralem Bade intensiv angefärbt. Diese Färbung wurde durch viertelstündigen leichten Seifprozeß nicht verändert. Ein anderer Teil dieser Wolle wurde nach dem Waschen etwa 15 Stunden lang mit kalter Ammoniumcarbonatlösung behandelt, gründlich gewaschen und dann erst ausgefärbt. Die Wolle wurde von basischen Farbstoffen äußerst schwach, von sauren Farbstoffen jedoch sehr intensiv angefärbt. Bei folgendem Seifprozeß verschwanden aber sämtliche Färbungen, besonders die der sauren Farbstoffe fast gänzlich. Durch diesen Prozeß ist also die Wolle derartig verändert worden, daß sie ihre sauren Eigenschaften nahezu ganz eingebüßt hat, daß hingegen ihre basischen Eigenschaften derart modifiziert worden sind, daß ihre Salze mit Farbsäuren die Seifenechtheit verloren haben.

Beim Behandeln von Wolle mit salpetriger Säure (in verschiedener Konzentration und Menge) zeigte es sich, daß auch durch diese Säure die basischen Eigenschaften der Wolle stark herabgesetzt, die sauren Eigenschaften derselben erhöht werden. Über die dabei gleichfalls beobachtete starke Lichtempfindlichkeit der mit salpetriger Säure behandelten Wolle schreiben Verff.: Diese keineswegs neue Tatsache, welche durch einen Diazotierungsprozeß zu erklären gesucht wurde, ist als ein primärer Prozeß aufzufassen, indem durch eine Versuchsreihe festgestellt werden konnte, daß schon die geringste Menge von salpetriger Säure, selbst in höchster Verdünnung, eine Lichtempfindlichkeit der Wolle bewirkte, welche bei Verwendung größerer Mengen salpetriger Säure so deutlich durch die Farbenveränderung der Wolle zum Ausdruck kommt, daß Färbungen mit Teerfarbstoffen mitunter gar nicht mehr zur Wirkung kommen. Dabei wird die Wolle je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure durch das Licht vom blassesten Gelb bis zum intensivsten Braunorange gefärbt, welche Färbungen durch Alkalien noch viel intensiver wurden.

Phosphortrichlorid scheint auf vorgetrocknete Wolle keinen Einfluß auszuüben, da derartig behandelte Wolle Farbstoffen gegenüber sich nicht wesentlich anders verhielt als unbehandelte Wolle.

Im Anschlusse an diese Arbeiten möchte Ref. auf zwei Patente hinweisen, welche dies Verhalten der Wolle Säuren gegenüber praktisch auszunützen trachten. Im D. R. P. Nr. 170 228, Kl. 8m, Dr. G. B e t h m a n n, Leipzig, Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle und wolleführenden Fasergemischen, wird angegeben: Zur praktischen Durchführung des Verfahrens wird die gut gewaschene und genetzte Wolle zur Neutra-

²⁾ Nach Vorschriften von Binz und Pauli bereitet.

lisation ihrer alkalischen Eigenschaften gründlich mit 15—20%iger Salzsäure, 20° B \acute{e} ., und der üblichen Wassermenge 1—2 Stunden lang gesäuert, ev. mit Wasser nachgespült, schließlich mit einer Klotzmischung imprägniert und in bekannter Weise zur Entwicklung des Oxydationschwarz weiterbehandelt. Als eine geeignete Klotzmischung hat sich eine solche erwiesen, welche im Liter 100 g Anilinsalz, 25 g Natriumchlorat, 5 g Kupfersulfat und 5 g Salmiak enthält. Das vorliegende Verfahren erreicht eine Färbung der tierischen Faser mit Anilinsalz, ohne daß vorher oder gleichzeitig eine Chlorierung oder Oxydation notwendig ist; hierdurch wird für eine erhebliche Schonung des Materials Gewähr geleistet (Färber-Ztg. [Lehne] 1906, 277 u. 278). In einem Zusatzpatent empfiehlt Bethmann, die Wolle nicht mit Salzsäure zu behandeln, sondern mit Lösungen leicht durch Wasser hydrolysierbarer und mit Wolle reaktionsfähiger Salze (z. B. Chlormagnesium, Chloraluminium usw.) zu netzen und dann wie oben weiterzubehandeln. Während Wolle durch zu gründliche Wäsche, durch langes Laugen mit Alkalien oder Kochen mit Wasser an Qualität verliert und strohig wird, indem wertvolle Bestandteile der Wolle (z. B. das lanugin-saure Natrium) dadurch entzogen werden, erfolgt während der Netzung der Wolle mit Lösungen der oben erwähnten Salze eine Umsetzung und Fixie-

rung unlöslicher Metallsalze in der Faser, und es wird so die Extraktion der Begleittörper der Wolle aus der Faser tunlichst vermieden.

Eine in der Zeitschrift für Farben-Ind. 1906, 194 wiedergegebene deutsche Patentanmeldung, B. 40 699 der Basler Chemischen Fabrik: Darstellung schwarzer bis brauner Diazofarbstoffe auf der Wollfaser, bringt folgendes Ausführungsbeispiel: 500 g Wolle werden in einer Dunkelkammer 27 Tage lang mit einer verdünnten, angesäuerten Lösung von 35 g Natriumnitrit bei 10—15° digeriert. Die Wolle färbt sich dabei langsam gelb. Nach mehrmaligem Spülen mit kaltem Wasser bringt man die Wolle in eine verdünnte Lösung von 90 g salzsaurem α -Naphthylamin, worin man sie etwa zwölf Stunden unter zeitweisem Umziehen beläßt. Die Wolle nimmt dann eine dunkelbraunviolette Färbung an. Von da ab vollzieht sich die weitere Behandlung im Tageslichte. Die gut gespülte Wolle wird dann mit einer angesäuerten Lösung von 35 g Nitrit bei 10—15° behandelt, um den entstandenen Amidoazokörper weiter zu diazotieren. Nach etwa zwölf Stunden ist die Reaktion beendet, wobei die Färbung in ein reines Braun übergeht. Nach gutem Spülen bringt man die Wolle in eine verdünnte Lösung von 70 g β -Naphthol, wobei sie tiefschwarze Färbung von hervorragender Echtheit annimmt.

L.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Tagesgeschichtliche und Handels-rundschau.

Die Roheisenerzeugung in den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahre 1906 betrug nach den statistischen Angaben der American Iron and Steel Association 25 307 191 long tons, und zwar verteilt sich diese folgendermaßen:

	1906		1905	
Gießerei- und	tons	%	tons	%
Schmiedeeisen	5 714 492	22,6	5 837 174	25,4
Bessemer . . .	13 840 518	54,7	12 407 116	54,0
Basisches. . . .	5 018 674	19,8	4 105 179	17,9
Holzkohleneisen .	433 007	1,7	352 928	1,5
Spiegeleisen . .	300 500	1,2	289 983	1,2

Die amerikanische Roheisenerzeugung hat sich gegen 1896 (8 623 127 tons) verdreifacht. Beachtenswert ist der Fortschritt, den das basische Offenherdverfahren gemacht hat, nach dem vor fünf Jahren kaum 10% der Gesamtproduktion, 1906 aber beinahe 20% hergestellt wurden. (Nach Engineering and Mining Journal 83, 293 [1907].)

Wth.

Kanada. Beabsichtigte Einführung einer Abgabe für Heilmittel. Nach einer Auslassung der kanadischen Regierung wird dem Parlament demnächst ein Gesetzentwurf vorgelegt werden, der Bestimmungen über die Herstellung und den Verkauf von *Patentmedizinen* enthält. Voraussichtlich wird eine Stempelgebühr oder eine Konzessionssteuer für jede Zubereitung eingeführt werden. (Nach Daily Consular and Trade Reports.) Wth.

Argentinische Republik. Innere Abgabe auf Quebrachoholz in der Provinz Santa Fé. Der Gouverneur der Provinz Santa Fé hat in Übereinstimmung mit den Ministern das Gesetz, wodurch die Abgabe für die Tonne Quebrachoholz auf 1 Peso Papier vom 1./1. 1907 ab erhöht werden sollte¹⁾, aufgehoben. Demnach wird, wie bisher, von Quebrachoholz im allgemeinen eine innere Abgabe von 0,40 Peso Papier und für das zur Herstellung von Tannin bestimmte Holz eine solche von 0,35 Peso Papier für die Tonne erhoben.

Die Kautschukausfuhr aus Ceylon im Jahre 1906 stellte sich nach den vorläufigen Ziffern der Handelskammer auf 417 661 Pfund gegen 147 132 Pfund im Jahre 1905, sie hat sich also gegen das Vorjahr beinahe verdreifacht. Die Ausfuhr nach Deutschland steht an dritter Stelle, sie ist mit 12 552 Pfund gegen das Vorjahr zurückgeblieben. — Die Pflanzler sind unter Leitung der wissenschaftlichen Kräfte in Paradeniya fortwährend mit Versuchen über die geeignetste Form der Herstellung und Verpackung des Kautschuks beschäftigt. Es darf als sicher angenommen werden, daß die Biskuitform bald verschwinden und der Block an ihre Stelle treten wird. (Nach einem Bericht der Kais. Generalkonsulates in Kalkutta.)

Außenhandel Spaniens im Jahre 1906. Die Einfuhr betrug für das spanische Festland und die Balearen nach der Statistik der spanischen Zollverwaltung im Jahre 1906 zusammen 884 808 644 Pesetas

¹⁾ Vgl. diese Z. 20, 471 (1907).